



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
NATIONAL TECHNICAL UNIVERSITY OF ATHENS

ΣΧΟΛΗ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΥΓΕΙΟΝΟΜΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

**«ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΤΗΣ ΤΥΧΗΣ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ  
ΜΙΚΡΟΥΡΥΠΑΝΤΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ ΤΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΚΑΤΑ  
ΤΗ ΔΙΑΘΕΣΗ ΤΟΥΣ ΣΤΟ ΥΔΑΤΙΝΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ»**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΚΟΥΜΑΚΗ ΕΛΕΝΗ

Περιβαλλοντολόγος, ΜΔΕ ΕΜΠ

Αθήνα, Απρίλιος 2018



Copyright © Koumaki Eleni, 2018.

All rights reserved.



## Εκτεταμένη Περίληψη

Στο πλαίσιο της παρούσας διδακτορικής διατριβής μελετήθηκε η συμπεριφορά δύο κατηγοριών συνθετικών οργανικών ενώσεων κατά την απολύμανση των δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων και η τύχη τους μετά τη διάθεση των αποβλήτων στο υδάτινο περιβάλλον. Λαμβάνοντας υπόψιν την ευρεία χρήση, τη συχνή ανίχνευση και την οιστρογονική δραστηριότητα, οι ενώσεις που επιλέχθηκαν για τη μελέτη ανήκουν σε δύο διαφορετικές ομάδες μικρορύπων, τους ενδοκρινικούς διαταράκτες (*endocrine disruptors*, *EDCs*), οι οποίοι περιλαμβάνουν προϊόντα καθημερινής χρήσης και προσωπικής φροντίδας, και τα μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα (*non-steroidal anti-inflammatory drugs*, *NSAIDs*) τα οποία αποτελούν μια σημαντική ομάδα φαρμακευτικών προϊόντων. Πιο συγκεκριμένα, οι πέντε (5) ενώσεις που επιλέχθηκαν ως εκπρόσωποι των EDCs είναι: η εννεϋλοφαινόλη (*nonylphenol*, *NP*), οι μονο και δι-αιθοξυλιωμένες εννεϋλοφαινόλες (*nonylphenol mono-ethoxylate & nonylphenol di-ethoxylate*, *NP1EO & NP2EO*), η βισφαινόλη (*bisphenol A*, *BPA*) και η τρικλοζάνη (*triclosan*, *TCS*) ενώ για την κατηγορία των NSAIDs οι τέσσερις (4) ενώσεις που επιλέχθηκαν ήταν: η ιμπουπροφένη (*ibuprofen*, *IBU*), η κετοπροφένη (*ketoprofen*, *KTP*), η ναπροξένη (*naproxen*, *NPX*) και η δικλοφενάκη (*diclofenac*, *DCF*).

Στο πρώτο μέρος της διατριβής μελετήθηκε η τύχη και η συμπεριφορά των υπό εξέταση ουσιών κατά τη διάρκεια της απολύμανσης των δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων. Η διερεύνηση περιελάμβανε τη βελτιστοποίηση των πλέον χρησιμοποιούμενων φυσικοχημικών τεχνολογιών απολύμανσης (χλωρίωση και υπεριώδης ακτινοβολία) προκειμένου να επιτευχθεί η μέγιστη αποτελεσματικότητα των μεθόδων ως προς την απομάκρυνση των ενώσεων-στόχων με ταυτόχρονη απομάκρυνση των συμβατικών ρύπων και παθογόνων μικροοργανισμών. Παράλληλα, διερευνήθηκε η επίδραση διάφορων χαρακτηριστικών των λυμάτων και λειτουργικών παραμέτρων στην αποδοτικότητα των διεργασιών, όπως είναι ο χρόνος επαφής και η δόση του απολυμαντικού, το pH των λυμάτων, τα αιωρούμενα στερεά (TSS) και η διαλυμένη οργανική ύλη (DOM), ενώ ταυτοποιήθηκαν παραπροϊόντα των διεργασιών για συγκεκριμένα EDCs (BPA και NP) και NSAIDs (DCF) και αξιολογήθηκε η εξάρτησή τους από το χρόνο επαφής της αντίδρασης. Από τα πειράματα διαπιστώθηκε ότι καμία από τις δύο μεθόδους δεν μπορεί να αποτελέσει αξιόπιστη λύση για την πλήρη απομάκρυνση των υπό εξέταση ουσιών από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (ΕΕΛ).

Σε ότι αφορά στη χλωρίωση, από τα αποτελέσματα φάνηκε ότι αν και κάποιες από τις ενώσεις παρουσίασαν ικανοποιητική απομάκρυνση για τις συνήθεις χρησιμοποιούμενες δόσεις χλωρίου ( $30 - 150 \text{ mg Cl}_2 \text{ L}^{-1}$ ), ωστόσο αρκετές εμφάνισαν μέτρια ή και χαμηλή αντιδραστικότητα. Οι ενώσεις, BPA, TCS, NPX και DCF, κατέγραψαν υψηλή απομάκρυνση (>70%) σε όλες τις συνθήκες που μελετήθηκαν (χρόνου επαφής και συγκέντρωσης υπολειμματικού χλωρίου), ενώ χαμηλή αποτελεσματικότητα είχε η χλωρίωση στην απομάκρυνση της IBU, της KTP και των NP<sub>n</sub>EOs. Στην περίπτωση της NP, αξίζει να σημειωθεί ότι σε δόσεις χλωρίωσης που συνήθως χρησιμοποιούνται στις ΕΕΛ φαίνεται ότι με την εφαρμογή της χλωρίωσης ως μέθοδο απολύμανσης, επιτυγχάνονται τα επιτρεπτά όρια απόρριψης όπως αυτά έχουν θεσπιστεί μέσω ευρωπαϊκών οδηγιών. Από τα επιμέρους πειράματα που πραγματοποιήθηκαν προέκυψε ότι κρίσιμος παράγοντας που επιδρά στην αποτελεσματικότητα της χλωρίωσης στην απομάκρυνση των ενώσεων είναι ο χρόνος επαφής τους με το χλώριο και όχι η αρχική δόση οξειδωτικού που εφαρμόζεται, ενώ σημαντικό ρόλο φαίνεται ότι παίζουν και τα χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων, και πιο συγκεκριμένα το pH, το οποίο καθορίζει τόσο την κυρίαρχη μορφή των ουσιών στο διάλυμα όσο και την κυρίαρχη μορφή του χλωρίου σε αυτό. Η παρουσία των TSS και της οργανικής ύλης, για τις συγκεντρώσεις που μελετήθηκαν και συνήθως συναντώνται στα δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα (TSS: 0, 10 και  $70 \text{ mg L}^{-1}$  – DOM: 0, και  $20 \text{ mg L}^{-1}$ ), έδειξαν ότι δεν δρουν ανταγωνιστικά προς τις υπό εξέταση ουσίες για την κατανάλωση του χλωρίου, ενώ παρατηρήθηκε ότι η επίδραση των αιωρούμενων στερεών στην απόδοση της διεργασίας εξαρτάται από τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των ενώσεων και πιο συγκεκριμένα από την τάση που αυτές παρουσιάζουν να συσσωρεύονται στη σωματιδιακή φάση. Μεταξύ των υπό εξέταση ουσιών, η τύχη των φαινολών BPA και TCS φάνηκε ότι είναι πρακτικά ανεξάρτητη τόσο από τα χαρακτηριστικά της χλωρίωσης όσο και από τα χαρακτηριστικά των λυμάτων, καταγράφοντας ποσοστά απομάκρυνσης μεγαλύτερα του 80%. Η μελέτη των παραπροϊόντων χλωρίωσης των NP, BPA και DCF έδειξε ότι ο σχηματισμός τους εξαρτάται από το χρόνο αντίδρασης με το οξειδωτικό ενώ παρατηρήθηκε ότι αν και το μεγαλύτερο μέρος της οξείδωσης των μητρικών ενώσεων ολοκληρώνεται από τα πρώτα κίβλας λεπτά της αντίδρασης, εντούτοις συνεχίζονται να παράγονται μια σειρά από προϊόντα χλωρίωσης ακόμα πέρα από αυτό το χρονικό πλαίσιο, κυρίως λόγω του περαιτέρω μετασχηματισμού των ίδιων των παραπροϊόντων σε άλλες ενώσεις.

Από τα πειράματα που διεξήχθησαν για τη μελέτη της επίδρασης της απολύμανσης με υπεριώδη ακτινοβολία (UV) διαπιστώθηκε ότι οι δόσεις που συνήθως υιοθετούνται για την καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών στα δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα

(10-80 mW sec cm<sup>-2</sup>), δεν επιφέρουν αποτελεσματική απομάκρυνση στην πλειοψηφία των ενώσεων-στόχων. Μοναδικές εξαιρέσεις αποτέλεσαν οι φαρμακευτικές ουσίες DCF και KTP, ενώ ακόμη και μετά την εφαρμογή πολύ υψηλών δόσεων ακτινοβολίας, τέτοιες που δεν εφαρμόζονται στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων (1000 mW sec cm<sup>-2</sup>), η μείωση για τις περισσότερες από τις μελετώμενες ενώσεις παρέμεινε ελάχιστη. Επιπλέον, τα διαφορετικά χαρακτηριστικά των λυμάτων (η παρουσία αιωρούμενων στερεών και διαλυμένης οργανικής ύλης), σε εύρος συγκεντρώσεων που είναι πιθανό να ανιχνευθούν σε δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα, δεν φάνηκε να επηρεάζουν σημαντικά το βαθμό αποτελεσματικότητας της διεργασίας τόσο για τις, έτσι κι αλλιώς, έντονα φωτοασταθείς (KTP) όσο και για τις σταθερές ενώσεις (IBU, NPX, BPA, NP<sub>n</sub>EOs), ενώ παρατηρήθηκε ότι ο ρυθμός απομάκρυνσης ήταν πρακτικά ανεξάρτητος από το pH (για pH=6, 7.5 και 10). Η μελέτη σχηματισμού των παραπροϊόντων της DCF συναρτήσε του χρόνου ακτινοβολήσε έδειξε ότι με την αύξηση του χρόνου αντίδρασης δημιουργούνται μια σειρά από προϊόντα άμεσης φωτόλυσε τα οποία ενδεχομένως οφείλονται στη διάσπαση τόσο της ίδιας της ουσίας όσο και στην περαιτέρω διάσπαση των παραπροϊόντων της.

Στο δεύτερο μέρος της διατριβής μελετήθηκε η συμπεριφορά των επιλεγμένων EDCs και NSAIDs κατά τη διάθεση επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων στο υδάτινο περιβάλλον. Πιο συγκεκριμένα μελετήθηκε ο μηχανισμός της φωτοδιάσπασης υπό φυσική ηλιακή ακτινοβολία και άλλων αβιοτικών και βιοτικών μηχανισμών (προσρόφηση/βιοαπομάκρυνση) που ενδέχεται να λαμβάνουν χώρα σε ένα φυσικό αποδέκτη. Ειδικότερα, εκτιμήθηκε η επίδραση κρίσιμων παραμέτρων όπως, είναι η εποχικότητα της προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας (θερινή-χειμερινή περίοδος), το pH του νερού (για pH=6, 7 και 8) και η παρουσία χουμικών οξέων (20 mg L<sup>-1</sup>) και νιτρικών ιόντων (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>= 1 και 10 mg L<sup>-1</sup>), τα οποία ενδέχεται να δρουν ως φωτοευαισθητοποιητές ή/και ως φίλτρα. Αναφορικά με τους μηχανισμούς της βιοαπομάκρυνσε και της προσρόφησης, πειράματα μικρόκοσμων διενεργήθηκαν χρησιμοποιώντας δείγματα νερού ποταμού, ιζήματος και μικροοργανισμών που συλλέχθηκαν από το Σπερχειό ποταμό (Κεντρική Ελλάδα) κοντά στο σημείο διάθεσε της μονάδας επεξεργασίας λυμάτων της πόλης της Λαμίας, τα οποία εγκλιματίστηκαν στις εκάστοτε συνθήκες των μικρόκοσμων. Μέσω αυτών των πειραμάτων μελετήθηκε η συνεισφορά των διεργασιών στη μείωση των μητρικών ενώσεων-στόχων από την υδάτινη στήλη υπό την παρουσία διαφορετικών συνθήκων οξειδοαναγωγής (αερόβιες, αναερόβιες, ανοξικές και θεικοαναγωγικές συνθήκες).

Σε ότι αφορά στη φωτοδιάσπαση των ενώσεων παρατηρήθηκε η απομάκρυνση με υψηλούς ρυθμούς των KTP, DCF, NPX και TCS, οι οποίες είναι έντονα φωτοασταθείς ενώσεις

ενώ, αντιθέτως, μεγάλη σταθερότητα στη διεργασία παρουσίασαν οι ενώσεις IBU, BPA, NP1EO και NP2EO. Πιο αναλυτικά, η KTP μετά τα 15 min (0.25 h) συνεχούς έκθεσης στο φως μειώθηκε κατά 90% και στις δυο εποχές, ενώ και η DCF παρουσίασε γρήγορη φωτοδιάσπαση με τη συγκέντρωσή της στο διάλυμα να μειώνεται στο 10% της αρχικής μετά από 2.5 h και 20 h έκθεσης κατά τη θερινή και τη χειμερινή πειραματική περίοδο, αντίστοιχα. Αντιθέτως, η απομάκρυνση της IBU δεν ξεπέρασε το 50% για καμία από τις πειραματικές περιόδους, ενώ και για την BPA δεν παρατηρήθηκε μείωση μεγαλύτερη του 60% και 30% μετά από έκθεση σε ηλιακή ακτινοβολία διάρκειας 110 h και 163 h, κατά τη θερινή και χειμερινή πειραματική περίοδο, αντίστοιχα. Η αποτελεσματικότητα της φωτόλυσης και ο χρόνος ημιζωής των υπό μελέτη ενώσεων εξαρτώνται σημαντικά τόσο από το φάσμα απορρόφησης των ουσιών, δηλαδή την ικανότητά τους να απορροφούν ενέργεια στο μήκος κύματος του ηλιακού φωτός, όσο και από την ένταση της προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας. Από τα επιμέρους πειράματα που πραγματοποιήθηκαν προέκυψε ότι η παρουσία χουμικών οξέων αύξησε το ρυθμό φωτοδιάσπασης των περισσότερων φαινολικών ενώσεων, και μοναδική εξαίρεση αποτέλεσε η TCS. Συγκεκριμένα, στα πειράματα όπου είχε προστεθεί διαλυμένη οργανική ύλη, η απομάκρυνση της NP, των NP<sub>n</sub>EOs και της BPA έπειτα από 15 h έκθεσης αυξήθηκε κατά 25%, 15% και 25% φτάνοντας το 70%, 15% και 55% αντίστοιχα, συγκριτικά με τα πειράματα που διεξήχθησαν χωρίς προσθήκη χουμικών οξέων. Αντιθέτως, για τις ουσίες NPX, DCF και TCS ο ρυθμός μειώνεται και αυτό πιθανότατα οφείλεται στον ανταγωνισμό των ενώσεων με τα χρωμοφόρα τμήματα των χουμικών οξέων για την απορρόφηση της ακτινοβολίας, λόγω της αλληλοεπικάλυψης των φασμάτων τους, αναστέλλοντας έτσι την άμεση φωτόλυση. Η φωτοδιάσπαση σε παρουσία συγκεντρώσεων νιτρικών ιόντων φάνηκε να ενισχύεται για την NP, την BPA και την IBU, οι οποίες μετά από 15 h έκθεσης, αυξήθηκε από το 45%, το 30% και το 12%, απουσία νιτρικών, στο 65%, 90% και 40%, παρουσία 10 mg L<sup>-1</sup> NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, αντίστοιχα. Από την άλλη πλευρά, η παρουσία νιτρικών ιόντων στο διάλυμα δεν επηρέασε το ρυθμό διάσπασης των έντονα φωτοασταθών ουσιών (DCF, KTP, NPX και TCS) και τα ποσοστά απομάκρυνσής τους ήταν όμοια σε όλες τις εξεταζόμενες συγκεντρώσεις νιτρικών μετά από 15 h έκθεσης σε ηλιακή ακτινοβολία. Η NP2EO έδειξε αμελητέα απομάκρυνση (<20%) σε όλα τα πειράματα φωτόλυσης που πραγματοποιήθηκαν.

Από τα πειράματα μικρόκοσμων που διεξήχθησαν για τη μελέτη των επιμέρους μηχανισμών που λαμβάνουν χώρα (αποκλείοντας το μηχανισμό της φωτοδιάσπασης) διαπιστώθηκε ότι η υδρόλυση ή/και η πηττικοποίηση για όλες τις ενώσεις-στόχους ήταν αμελητέες ως διεργασίες υπό όλες τις οξειδοαναγωγικές συνθήκες που εξετάστηκαν. Πιο συγκεκριμένα, όσον αφορά στα EDCs παρουσίασαν μέτρια έως υψηλή προσρόφηση στο



ίζημα και στα αιωρούμενα στερεά, εν αντιθέσει με τα NSAIDs των οποίων η προσρόφηση ήταν σχετικά χαμηλή και το μεγαλύτερο μέρος τους παρέμεινε στην υδατική φάση. Εντούτοις, από τους βιολογικά ενεργούς μικρόκοσμους μέσω των οποίων προσδιορίστηκε η βιοαπομάκρυνση υπό αερόβιες συνθήκες φάνηκε ότι οι ενώσεις-στόχοι μετασχηματίζονται μέσω βιολογικής δραστηριότητας και ότι οι αερόβιοι μικροοργανισμοί που παρουσιάζουν την ικανότητα αποικοδόμησής τους ενδημούν ευρέως σε ιζήματα ποταμών. Αυτό αντανακλάται στους υψηλούς ρυθμούς μείωσης και συνεπώς από τις χαμηλές τιμές χρόνου υποδιπλασιασμού ( $DT_{50}$ ) που υπολογίστηκαν για τα EDCs και τα NSAIDs, των οποίων η αύξουσα σειρά είναι: *TCS* → *NP* → *NP2EO* → *NP1EO* → *BPA* και *DCF* → *KTP* → *NPX* → *IBU*, αντίστοιχα. Με την ίδια σειρά, οι αντίστοιχοι ρυθμοί μετασχηματισμού μετρήθηκαν σε  $0.064 \pm 0.004 \text{ d}^{-1}$  (*TCS*),  $0.067 \pm 0.006 \text{ d}^{-1}$  (*NP*),  $0.076 \pm 0.009 \text{ d}^{-1}$  (*NP2EO*),  $0.081 \pm 0.007 \text{ d}^{-1}$  (*NP1EO*),  $0.103 \pm 0.011 \text{ d}^{-1}$  (*BPA*) με  $DT_{50}$   $10.9 \pm 0.6 \text{ d}$ ,  $10.4 \pm 0.9 \text{ d}$ ,  $9.2 \pm 1.0 \text{ d}$ ,  $8.6 \pm 0.7 \text{ d}$ ,  $6.8 \pm 0.8 \text{ d}$  για τα EDCs, και σε  $0.028 \pm 0.010 \text{ d}^{-1}$  (*DCF*),  $0.055 \pm 0.011 \text{ d}^{-1}$  (*KTP*),  $0.088 \pm 0.005 \text{ d}^{-1}$  (*NPX*),  $0.126 \pm 0.011 \text{ d}^{-1}$  (*IBU*) με  $DT_{50}$   $26.5 \pm 7.5 \text{ d}$ ,  $13.0 \pm 2.7 \text{ d}$ ,  $7.9 \pm 0.4 \text{ d}$ ,  $5.5 \pm 0.5 \text{ d}$  για τα NSAIDs. Ωστόσο, θα πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στην παρατηρούμενη μείωση και την εκτιμώμενη κινητική των *NP*, *NP1EO* και *NP2EO*, αφού είναι γνωστό ότι οι *NPEs* μικρής αλυσίδας και η *NP* αποτελούν συχνά παραπροϊόντα των *NPEs* μεγαλύτερης αλυσίδας. Αναφορικά με τα επιμέρους πειράματα που διεξήχθησαν προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση των διαφορετικών συνθηκών οξειδοαναγωγής που ενδέχεται να επικρατούν σε ένα φυσικό υδάτινο σώμα ή/και στα διαφορετικά στρώματα του ιζήματος, παρατηρήθηκε ότι η βιοαπομάκρυνση των υπό μελέτη ενώσεων μειώνεται δραματικά όταν εδραιώνονται συνθήκες μειωμένου οξυγόνου συγκριτικά με τις αερόβιες, υποδεικνύοντας τη μειωμένη ικανότητα της μικροβιακής κοινότητας που αναπτύσσεται στο ίζημα κάτω από αυτές τις συνθήκες να διασπά την πλειοψηφία των υπό μελέτη ενώσεων. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο ρυθμός βιοαπομάκρυνσης στο ίζημα μπορεί να ενισχυθεί κυρίως με την επικράτηση αερόβιων συνθηκών στον πυθμένα του υδάτινου σώματος.

Εν κατακλείδι, συνδυάζοντας τα αποτελέσματα από τα διαφορετικά και ξεχωριστά πειράματα που πραγματοποιήθηκαν για τη μελέτη της συνεισφοράς των βιοτικών και αβιοτικών διεργασιών, προκύπτει ότι, η παρουσία οξυγόνου στο υδάτινο σώμα και η επικράτηση αερόβιων ή αναερόβιων συνθηκών στη διεπιφάνεια του συστήματος νερού/ιζήματος παίζει σημαντικό ρόλο στην οδό αποδόμησης των μικρορύπων σε έναν φυσικό αποδέκτη, αφού όπως φάνηκε από τα πειράματα, οι οξειδοαναγωγικές συνθήκες που επικρατούν ενδέχεται να μεταβάλλουν τη συνολική συνεισφορά κάθε μηχανισμού απομάκρυνσης των ενώσεων από την υδάτινη στήλη, επηρεάζοντας το εάν οι κυρίαρχες

διεργασίες μείωσης είναι οι βιοτικές (βιοαπομάκρυνση) ή οι αβιοτικές (προσρόφηση, φωτόλυση). Πιο αναλυτικά, οι ενώσεις που εμφάνισαν μέτρια έως χαμηλή φωτοαντιδραστικότητα (EDCs: NP1EO-NP2EO-BPA, NSAIDS: IBU) αποδείχθηκε ότι μειώνονται από την υδάτινη στήλη κυρίως μέσω του βιολογικού μετασχηματισμού και της προσρόφησης (εκτός από την IBU) όταν επικρατούσαν αερόβιες συνθήκες, ενώ αυτό αντιστράφηκε όταν οι επικρατούσες συνθήκες οξειδοαναγωγής ήταν αναγωγικές καθιστώντας τους αβιοτικούς μηχανισμούς κυρίαρχους μηχανισμούς μείωσής τους. Εν αντιθέσει, για τις ενώσεις που φάνηκαν ότι είναι έντονα φωτοασταθείς (NSAIDS: NPX-DFC-KTP) αποδεικνύεται ότι η κυρίαρχη διεργασία απομάκρυνσης είναι η φωτοδιάσπαση είτε παρουσία είτε απουσία οξυγόνου, ενώ για τις φωτοευαίσθητες ενώσεις οι οποίες ωστόσο παρουσίασαν παράλληλα υψηλή ικανότητα προσρόφησης στο ίζημα (EDCs: NP-TCS), η φωτόλυση μαζί με την προσρόφηση αποτέλεσαν τις επικρατούσες διεργασίες απομάκρυνσης, θεωρώντας ότι στις πραγματικές συνθήκες πεδίου τα επιφανειακά ύδατα εκτίθενται στην ηλιακή ακτινοβολία για ικανοποιητικό χρόνο.

# Extended Abstract

**Experimental simulation of organic micropollutants fate during disinfection of treated wastewater and study of their behavior during wastewater disposal to the aquatic environment**

Koumaki Eleni

National Technical University of Athens (NTUA)

School of Civil Engineering

Department of Water Resources and Environmental Engineering

Sanitary Engineering Laboratory

The aim of the PhD thesis was to study the fate of selected endocrine disruptors (EDCs) and non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) during wastewater disinfection and also to study their behavior during treated wastewater disposal to the aquatic environment. Based on the wide use, the frequent detection and the estrogenic activity, the compounds chosen in the study, belong to two different groups of micropollutants, endocrine disruptors (EDCs) containing in everyday use products and non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) which are a significant group of pharmaceuticals. More specifically, the compounds selected as representatives of the EDCs are: Nonylphenol (NP), Nonylphenol monoethoxylate (NP1EO), Nonylphenol diethoxylate (NP2EO), Bisphenol A (BPA), Triclosan (TCS) and of the NSAIDs are: Naproxen (NPX), Ketoprofen (KTP), Diclofenac (DCF) and Ibuprofen (IBU).

The purpose of the first part of the dissertation was to optimize the most used disinfection technologies (chlorination and UV radiation) in order to achieve maximum removal of target compounds with simultaneous removal of pathogens. In parallel, the effect of various wastewater characteristics and operational parameters, such as contact time and dose of disinfectant, pH of sewage, total suspended solids (TSS) and dissolved organic matter (DOM) concentration, on the efficiency of the processes on the removal of EDCs and NSAIDs

was evaluated, while identification of disinfection by-products for specific EDCs (BPA και NP) and NSAIDs (DCF) was performed and the dependence of these by-products on contact time was assessed. From these experiments, it was found that neither chlorination nor UV-radiation can be a reliable solution for the complete removal of the selected substances from secondary treated wastewater.

Regarding chlorination process, the results showed that although some of the target compounds presented satisfactory removal for the typical chlorine doses used in treatment plants (30-150 mg Cl<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>), several substances showed moderate to low reactivity. BPA, TCS, NPX and DCF presented high removal (>70%) under all different conditions studied (contact time and residual chlorine concentration), while low removal efficiency was recorded for IBU, KTP and NP<sub>r</sub>Eos. In the case of NP, it is worth mentioning that for chlorination doses commonly used in wastewater treatment plants, it achieves the permissible limits of discharge established by European directives. Based on the individual experiments carried out, it was found that the critical factor which guides compounds removal through chlorination was chlorine contact time rather than initial chlorine concentration applied. Moreover, it is concluded that degradation of target compounds through chlorination is also affected by wastewater pH which determines both the predominant form of the substances in the solution and the predominant form of chlorine in it. Furthermore, based on the experimental results it can be stated that the effect of TSS on the performance of the process, for the concentrations studied and usually can be found in secondary treated wastewater (TSS: 0, 10 and 70 mg L<sup>-1</sup>), is dependent on the physicochemical characteristics of the compounds and more particularly on the tendency they present to accumulate in the particulate phase. Among the target compounds the removal of BPA and TCS through chlorination is practically independent on the initial chlorine dose and the physicochemical characteristics of wastewater and showed removal greater than 80%. Finally, several chlorination by-products were identified for NP, BPA and DCF and their dependence on chlorination contact time was demonstrated. Although the degradation of the target compounds seems to be completed in the first minutes of the reaction, a series of degradation products are produced beyond this time frame, mainly due to the transformation of the by-products themselves to other compounds.

From the experiments carried out to study the effect of UV radiation, it can be stated that for doses which are typically used to reduce the pathogenic content of biologically treated wastewater (10-80 mW sec cm<sup>-2</sup>), the removal of most of the target compounds was inefficient. From the target compounds tested, only KTP exhibited appreciable removal at UV

doses in the 70 – 150 mW sec cm<sup>-2</sup> (94- 96%) range, while even by adopting higher UV doses in the order of 1000 mW sec cm<sup>-2</sup> the degradation for most of the tested compounds still remains minimal (<25%). In addition, regarding the effect of different characteristics of wastewater (pH, TSS and dissolved organic matter concentration) on process performance, it seems that the removal of both photoreactive (KTP) and photostable (IBU, BPA, NP<sub>n</sub>EOs) compounds was practically independent, and only TCS exhibits higher degradation rate when pH value increases (for the pH range examined: 6, 7.5 and 10). Finally, the identification study of DCF's UV-degradation by-products showed that more by-products are produced as UV dose increases (70- 150 – 1000 mW sec cm<sup>-2</sup>) and this is possibly related to the increased degradation of parent compound as well as to the transformation of the by-products themselves to other compounds.

The second part of the dissertation was to study the fate of the organic micropollutants during wastewater disposal and to evaluate the role of the individual mechanisms taking place in the aquatic environment. The role of photodegradation under natural sunlight, sorption and biodegradation on their transformation was studied. More specifically, the effect of photodegradation and hydrolysis on the fate of selected EDCs and NSAIDs in water and the role of critical parameters such as season (summer-winter), water pH (pH=6, 7 and 8), humic acids (HA: 20 mg L<sup>-1</sup>) and nitrate (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>= 1 και 10 mg L<sup>-1</sup>) concentration on processes performance were investigated. Concerning the mechanisms of biodegradation and sorption, microcosms experiments were conducted with river water and sediment collected from the Spercheios River water system (Central-Eastern Greece) in an area receiving WWTP effluent. From these experiments the processes contribution on the elimination of parent compounds from water column was studied under different redox conditions (aerobic, anaerobic, anoxic and sulfate reducing conditions).

Regarding photodegradation mechanism results, DFC, KFN, NPX and TCS presented high reactivity under sunlight conditions while on the contrary IBU, BPA, NP1EO and NP2EO were found to be photostable. More specifically, DCF and KTP presented high reactivity during both experimental periods. Already from the first irradiation day, the compounds were not detected at any samples indicating their fast degradation. During the first 15 min (0.25 h) of continuous light exposure KTP was reduced by 90% for both experimental periods, while also DCF presented a rapid reduction and was reduced by 90% at 2.5 h and 20 h of irradiation for the summer and the winter experimental period, respectively. On the contrary, IBU removal did not exceed 50% in neither experimental periods while the dissipation of BPA did not exceed 60% after 110 h of exposure and 30% after 163 h of exposure during summer and

winter season, respectively. The extent of photodegradation and the half-lives of the compounds strongly depend on the light intensity and their absorbance in the wavelength region of the solar spectrum. Furthermore, from the individual experiments carried out, it seems that the presence of humic acids enhanced most phenolic compounds' photolysis rate and the only exception was TCS. Specifically, removal of NP, NP<sub>n</sub>EOs and BPA after 15 h of exposure increased by 25%, 15% and 25%, compared to the experiments conducted without the addition of humic acids, reaching 70%, 15% and 55% of elimination, respectively. For NPX, DCF and TCS the presence of humic acids in water inhibits the photodegradation and this is possibly because chromophoric moieties of humic acids compete with the compounds for irradiation absorption due to their spectra overlap, thereby inhibiting the direct photolysis. The photodegradation efficiency of most of the compounds was found to be enhanced due to the presence of NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. The removal percentage of NP, BPA and IBU in the absence of nitrate was 45%, 30% and 12% respectively, after 15 h of irradiation, instead of 65%, 90% and 40%, which was observed in the presence of 10 mg L<sup>-1</sup> of NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. On the other hand, the effect of the presence of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> on the removal of the compounds which presented high photoreactivity under sunlight irradiation was minimal and their removal was similar in all tested nitrate concentrations after 15 h of irradiation. NP2EO showed negligible removal (<20%) in all photolysis experiments performed.

From microcosms experiments performed in order to study the individual mechanisms taking place in the aquatic environment (excluding photodegradation) it can be stated that hydrolysis and volatilization of the compounds studied are negligible under all redox conditions tested. EDCs were all moderately to highly adsorbed on sediment and suspended solids, as opposed to NSAIDs whose sorption was relatively low and most of their content remains in the aqueous phase. Nevertheless, the results of the biologically active experiments carried out under aerobic conditions, illustrate that all target compounds are microbially degraded and that aerobic microorganisms with the capability of degrading them are abundant in river sediments. This is reflected by the high dissipation rate observed in biologically active incubations and consequently by the low half dissipation time (DT<sub>50</sub>) values calculated for both EDCs and NSAIDs. The low-to-high order of results was *TCS* → *NP* → *NP2EO* → *NP1EO* → *BPA* and *DCF* → *KTP* → *NPX* → *IBU*, respectively. In the same order, respective aerobic transformation rate constants were calculated at 0.064 ± 0.004 d<sup>-1</sup> (*TCS*), 0.067 ± 0.006 d<sup>-1</sup> (*NP*), 0.076 ± 0.009 d<sup>-1</sup> (*NP2EO*), 0.081 ± 0.007 d<sup>-1</sup> (*NP1EO*), 0.103 ± 0.011 d<sup>-1</sup> (*BPA*) with DT<sub>50</sub> of 10.9 ± 0.6 d, 10.4 ± 0.9 d, 9.2 ± 1.0 d, 8.6 ± 0.7 d, 6.8 ± 0.8 d for EDCs and at 0.028 ± 0.010 d<sup>-1</sup> (*DCF*), 0.055 ± 0.011 d<sup>-1</sup> (*KTP*), 0.088 ± 0.005 d<sup>-1</sup> (*NPX*), 0.126 ± 0.011 d<sup>-1</sup> (*IBU*) with

DT<sub>50</sub> of 26.5 ± 7.5 d, 13.0 ± 2.7 d, 7.9 ± 0.4 d, 5.5 ± 0.5 d for NSAIDs. Great attention should be given, however, to the observed reduction and the estimated kinetics of NP, NP1EO and NP2EO, as it is well known that the short-chain NPEs and NP are by-products of the long-chain NPEs. Regarding biotransformation experiments conducted to study the effect of different redox conditions, that may prevail in an aquatic water body or in sediment layers, on the elimination of the compounds, it was observed that when reduced oxygen conditions were established in incubations, biodegradation dropped dramatically as compared to aerobic, indicating the reduced ability of the microbial community grown in the sediment under these conditions to degrade most of the target compounds. This leads to the conclusion that biodegradation rate in the sediment can be enhanced when aerobic conditions are established in stream beds.

In conclusion, the combination of the experimental results from the separate experiments carried out to examine the contribution of biotic and abiotic processes, it appears that oxygen presence, and hence the establishment of aerobic or anaerobic conditions at water/sediment interface, plays an important role in the contaminants degradation pathway in river environment. As it was shown the prevailing redox conditions may alter the overall contribution of each mechanism on the compounds elimination from the water column, influencing whether the dominant elimination processes are biotic (biodegradation) or abiotic (i.e. sorption and/or photolysis). Specifically, compounds with moderate to low photoreactivity (EDCs: NP1EO-NP2EO-BPA, NSAIDs: IBU) seemed to be primarily eliminated from water phase through biological transformation and sorption (except IBU) processes under aerobic conditions, while this was reversed when anaerobic, anoxic or sulfate reducing conditions prevailed and abiotic mechanisms tended to be dominant. On the contrary, this is not the case for substances shown to be highly photoactive (NSAIDs: NPX-DFC-KTP), where the dominant elimination process was photolysis both in the presence and the absence of oxygen. For photosensitive compounds which presented also high sorption ability on sediments (EDCs: NP-TCS), photolysis along with sorption were the dominant reduction processes.





## Περιερχόμενα

*Ευρετήριο Πινάκων*

*Ευρετήριο Εικόνων*

*Ευρετήριο Σχημάτων*

<i>Εισαγωγή.....</i>	<i>1</i>
<b><i>I. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ .....</i></b>	<b><i>3</i></b>
<b><i>1. Νομοθετικό πλαίσιο ΕΕ για την Επεξεργασία και διάθεση υγρών αποβλήτων .....</i></b>	<b><i>5</i></b>
<b><i>2. Αναδυόμενοι Οργανικοί Μικρορύποι .....</i></b>	<b><i>9</i></b>
<b><i>2.1 Εισαγωγή .....</i></b>	<b><i>9</i></b>
<b><i>2.2 Ενδοκρινικοί διαταράκτες (Endocrine Disruptors, EDCs) .....</i></b>	<b><i>13</i></b>
2.2.1 Γενικά.....	13
2.2.2 Δισφαινόλη Α (Bisphenol A, BPA) .....	14
2.2.3 Τρικλοζάνη (Triclosan, TCS) .....	19
2.2.4 Εννεύλοφαινόλη (Nonylphenol, NP), Μονο- και δι- αιθοξυλιωμένες εννεύλοφαινόλες (Nonylphenol mono-ethoxylate & Nonylphenol di-ethoxylate, NP1EO & NP2EO) .....	23
<b><i>2.3 Φαρμακευτικές ουσίες (Pharmaceuticals, Phs).....</i></b>	<b><i>31</i></b>
2.3.1 Γενικά.....	31
2.3.2 Ιμπουπροφένη (Ibuprofen, IBU) .....	32
2.3.3 Ναπροξένη (Naproxen, NPX) .....	37
2.3.4 Δικλοφενάκη (Diclofenac, DCF) .....	40
2.3.5 Κετοπροφένη (Ketoprofen, KTP).....	45
<b><i>3. Τύχη αναδυόμενων μικρορύπων κατά την επεξεργασία των αποβλήτων και κυρίως κατά την απολύμανση των αστικών λυμάτων.....</i></b>	<b><i>51</i></b>
<b><i>3.1 Εισαγωγή .....</i></b>	<b><i>51</i></b>
<b><i>3.2 Τύχη EDCS και NSAIDs κατά την επεξεργασία με ενεργό ιλύ.....</i></b>	<b><i>52</i></b>
<b><i>3.3 Τύχη EDCS και NSAIDs κατά την απολύμανση των λυμάτων .....</i></b>	<b><i>61</i></b>
3.3.1 Χλωρίωση .....	61
3.3.2 Υπεριώδης ακτινοβολία.....	71
<b><i>4. Τύχη αναδυόμενων μικρορύπων κατά την διάθεσή τους στο φυσικό περιβάλλον.....</i></b>	<b><i>79</i></b>
<b><i>4.1 Εισαγωγή .....</i></b>	<b><i>79</i></b>
<b><i>4.2 Αβιοτικές διεργασίες.....</i></b>	<b><i>81</i></b>
4.2.1 Υδρόλυση/ Πτητικοποίηση .....	81
4.2.2 Ρόφηση .....	81
4.2.3 Φωτοδιάσπαση.....	83
<b><i>4.3 Βιολογικές διεργασίες μετασχηματισμού.....</i></b>	<b><i>89</i></b>
<b><i>5. Στόχοι της έρευνας .....</i></b>	<b><i>91</i></b>
<b><i>II. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ .....</i></b>	<b><i>95</i></b>

<b>6. Μεθοδολογία και Πειραματικά πρωτόκολλα .....</b>	<b>97</b>
<b>6.1 Εισαγωγή -----</b>	<b>97</b>
<b>6.2 Αναλυτικές Μέθοδοι -----</b>	<b>97</b>
6.2.1 Προσδιορισμός των EDCs και NSAIDs.....	97
6.2.1.1 Αναλυτικά πρότυπα και αντιδραστήρια .....	97
6.2.1.2 Προκατεργασία υγρών δειγμάτων.....	98
6.2.1.3 Προκατεργασία στερεών δειγμάτων .....	99
6.2.1.4 Παραγωγοποίηση.....	100
6.2.1.5 Ανάλυση με Αέρια Χρωματογραφία - Φασματομετρία Μάζας .....	100
6.2.1.6 Ορθότητα της μεθόδου .....	103
6.2.2 Μέτρηση ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS) και πτητικών αιωρούμενων στερεών (VSS) .....	104
6.2.3 Μέτρηση ολικού και διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (Chemical oxygen demand, COD).....	105
6.2.4 Προσδιορισμός θολότητας .....	106
6.2.5 Προσδιορισμός pH.....	107
6.2.6 Προσδιορισμός υπολειμματικού χλωρίου .....	108
6.2.7 Προσδιορισμός θειικών ιόντων .....	108
6.2.8 Προσδιορισμός νιτρικών ιόντων .....	108
6.2.9 Προσδιορισμός απορροφητικότητας δείγματος.....	109
6.2.10 Μέτρηση έντασης υπεριώδους ακτινοβολίας.....	109
<b>6.3 Πειράματα απολύμανσης επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων -----</b>	<b>110</b>
6.3.1 Απολύμανση μέσω χλωρίωσης .....	110
6.3.1.1 Παρασκευή διαλύματος χλωρίου .....	110
6.3.1.2 Πειράματα χλωρίωσης .....	111
6.3.2 Απολύμανση με υπεριώδη ακτινοβολία .....	113
6.3.2.1 Πειραματική συσκευή εκπομπής υπεριώδους ακτινοβολίας.....	113
6.3.2.2 Πειράματα υπεριώδους ακτινοβολίας.....	115
<b>6.4 Πειράματα διάθεσης επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων στο υδατικό περιβάλλον -----</b>	<b>116</b>
6.4.1 Φωτοδιάσπαση με ηλιακή ακτινοβολία.....	117
6.4.1.1 Μέτρηση έντασης ηλιακής ακτινοβολίας .....	117
6.4.1.2 Περιγραφή συνθηκών ακτινοβολίας.....	117
6.4.1.3 Πειράματα φωτοδιάσπασης με ηλιακή ακτινοβολία .....	119
6.4.2 Προσρόφηση/ Βιοαπομάκρυνση στο υδατικό περιβάλλον .....	121
6.4.2.1 Δειγματοληψία ιζήματος και νερού ποταμού .....	121
6.4.2.2 Πειράματα εργαστηριακής κλίμακας.....	123
6.4.2.2.1 Πειράματα σε αερόβιες συνθήκες.....	123
6.4.2.2.2 Πειράματα σε συνθήκες απουσίας οξυγόνου .....	125
6.4.2.2.3 Πρωτόκολλο ανάλυσης φθορίζουσας επιτόπου υβριδοποίησης (FISH) .....	128
<b>III. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....</b>	<b>133</b>
<b>7. Κατανομή των ουσιών μεταξύ διαλυτής και σωματιδιακής φάσης.....</b>	<b>135</b>
<b>7.1 Εισαγωγή -----</b>	<b>135</b>
<b>7.2 Μεθοδολογία -----</b>	<b>136</b>
<b>7.3 Αποτελέσματα και Συζήτηση -----</b>	<b>137</b>
<b>7.4 Συμπεράσματα -----</b>	<b>141</b>

<b>8. Συμπεριφορά των εξεταζόμενων ενδοκρινικών διαταρακτών και φαρμακευτικών ουσιών κατά την απολύμανση επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων .....</b>	<b>143</b>
<b>8.1 Εισαγωγή .....</b>	<b>143</b>
<b>8.2 Χλωρίωση .....</b>	<b>145</b>
8.2.1 Μεθοδολογία.....	145
8.2.2 Αποτελέσματα και Συζήτηση .....	146
8.2.2.1 Επίδραση της δόσης χλωρίου (Ct).....	146
8.2.2.2 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης χλωρίου .....	150
8.2.2.3 Επίδραση του pH στη χλωρίωση .....	152
8.2.2.4 Επίδραση της συγκέντρωσης αιωρούμενων στερεών και χουμικών οξέων στη χλωρίωση .....	155
8.2.2.5 Ανίχνευση και ταυτοποίηση παραπροϊόντων χλωρίωσης.....	157
8.2.3 Συμπεράσματα .....	162
<b>8.3 UV ακτινοβολία.....</b>	<b>165</b>
8.3.1 Μεθοδολογία.....	165
8.3.2 Αποτελέσματα και Συζήτηση .....	166
8.3.2.1 Επίδραση δόσης υπεριώδους ακτινοβολίας (Ct) .....	166
8.3.2.2 Επίδραση του pH στην απολύμανση με υπεριώδη ακτινοβολία.....	170
8.3.2.3 Επίδραση της συγκέντρωσης αιωρούμενων στερεών και χουμικών οξέων στην απολύμανση με υπεριώδη ακτινοβολία .....	172
8.3.2.4 Ανίχνευση και ταυτοποίηση παραπροϊόντων υπεριώδους ακτινοβολίας .....	174
8.3.3 Συμπεράσματα .....	176
<b>9. Συμπεριφορά των εξεταζόμενων ενδοκρινικών διαταρακτών και φαρμακευτικών ουσιών κατά τη διάθεσή τους στο υδάτινο περιβάλλον .....</b>	<b>179</b>
<b>9.1 Εισαγωγή .....</b>	<b>179</b>
<b>9.2 Παρουσία των EDCs και NSAIDs στο Σπερχειό ποταμό .....</b>	<b>180</b>
<b>9.3 Διερεύνηση της επίδρασης της διεργασίας της φωτοδιάσπασης στην τύχη των ουσιών στόχων στο υδάτινο περιβάλλον .....</b>	<b>188</b>
9.3.1 Μεθοδολογία.....	188
9.3.2 Αποτελέσματα και Συζήτηση .....	189
9.3.2.1 Επίδραση της εποχικής διακύμανσης της ηλιακής ακτινοβολίας.....	189
9.3.2.2 Επίδραση του pH στη φωτοδιάσπαση .....	193
9.3.2.3 Επίδραση της παρουσίας χουμικών οξέων και νιτρικών ιόντων στη φωτοδιάσπαση.....	195
9.3.3 Συμπεράσματα .....	199
<b>9.4 Διερεύνηση της επίδρασης των διεργασιών προσρόφησης και βιοαπομάκρυνσης στην τύχη των ουσιών στόχων στο υδάτινο περιβάλλον .....</b>	<b>201</b>
9.4.1 Μεθοδολογία.....	201
9.4.2 Αποτελέσματα και Συζήτηση .....	207
9.4.2.1 Αβιοτικά πειράματα .....	214
9.4.2.2 Αερόβια πειράματα.....	216
9.4.2.3 Πειράματα σε απουσία οξυγόνου.....	218
9.4.2.4 Σύγκριση των πειραμάτων υπό διαφορετικές συνθήκες οξειδοαναγωγής .....	220
<b>9.5 Τύχη των EDCs και NSAIDs στο περιβάλλον .....</b>	<b>225</b>
<b>9.6 Συμπεράσματα .....</b>	<b>230</b>
<b>IV. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΕΡΕΥΝΑ .....</b>	<b>233</b>

## Περιεχόμενα

---

10.1 Σύνοψη και Τελικά Συμπεράσματα .....	235
10.2 Προτεινόμενη Μελλοντική Έρευνα.....	240
<b>Βιβλιογραφία .....</b>	<b>243</b>
<b>A. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ .....</b>	<b>269</b>

## Ευρετήριο Πινάκων

<b>Πίνακας 2.1:</b> Ταξινόμηση βάσει φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των ουσιών .....	10
<b>Πίνακας 2.2:</b> Φυσικοχημικές ιδιότητες της BPA .....	15
<b>Πίνακας 2.3:</b> Συγκεντρώσεις της BPA στην έξοδο ΕΕΛ.....	17
<b>Πίνακας 2.4:</b> Φυσικοχημικές ιδιότητες της TCS .....	20
<b>Πίνακας 2.5:</b> Συγκεντρώσεις της TCS στην έξοδο ΕΕΛ .....	22
<b>Πίνακας 2.6:</b> Φυσικοχημικές ιδιότητες της NP- NP1EO – NP2EO .....	25
<b>Πίνακας 2.7:</b> Συγκεντρώσεις της NP- NP1EO – NP2EO στην έξοδο ΕΕΛ .....	27
<b>Πίνακας 2.8:</b> Φυσικοχημικές ιδιότητες της IBU .....	33
<b>Πίνακας 2.9:</b> Συγκεντρώσεις της IBU – OH-IBU – CX-IBU στην έξοδο ΕΕΛ (εντός παρενθέσεων το ποσοστό απομάκρυνσης) .....	35
<b>Πίνακας 2.10:</b> Φυσικοχημικές ιδιότητες της NPX .....	38
<b>Πίνακας 2.11:</b> Συγκεντρώσεις της NPX στην έξοδο ΕΕΛ (εντός παρενθέσεων το ποσοστό απομάκρυνσης) .....	39
<b>Πίνακας 2.12:</b> Φυσικοχημικές ιδιότητες της DCF.....	42
<b>Πίνακας 2.13:</b> Συγκεντρώσεις της DCF στην έξοδο ΕΕΛ (εντός παρενθέσεων το ποσοστό απομάκρυνσης) .....	44
<b>Πίνακας 2.14:</b> Φυσικοχημικές ιδιότητες της DCF.....	46
<b>Πίνακας 2.15:</b> Συγκεντρώσεις της KTP στην έξοδο ΕΕΛ (εντός παρενθέσεων το ποσοστό απομάκρυνσης) .....	48
<b>Πίνακας 6.1:</b> Τα χαρακτηριστικά ιόντα των ουσιών για την χρωματογραφική ανάλυση.....	102
<b>Πίνακας 6.2:</b> Καμπύλες βαθμονόμησης, συντελεστές συσχέτισης, ανακτήσεις, τυπικές αποκλίσεις, και πιστότητα της μεθόδου για τον προσδιορισμό των ουσιών .....	103
<b>Πίνακας 6.3:</b> Ημερομηνίες διεξαγωγής των πειραμάτων φωτοδιάσπασης και η συνολική προσπίπτουσα ηλιακή ακτινοβολία ( $W m^{-2}$ ) .....	118
<b>Πίνακας 6.4:</b> Συγκεντρώσεις φορμαμιδίου στο διάλυμα υβριδοποίησης).....	129
<b>Πίνακας 6.5:</b> Συγκέντρωση NaCl και EDTA στο διάλυμα έκπλυσης.....	130
<b>Πίνακας 7.1:</b> Τιμές $\log K_{ow}$ και $rka$ των υπό εξέταση ουσιών.....	136
<b>Πίνακας 8.1:</b> Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων .....	147
<b>Πίνακας 8.2:</b> Τιμές συγκέντρωσης υπολειμματικού χλωρίου για διαφορετικούς χρόνους επαφής... ..	147
<b>Πίνακας 8.3:</b> Τιμές υπολειμματικού χλωρίου μετά από χρόνο επαφής 4 min για κάθε αρχική συγκέντρωση χλωρίου .....	150
<b>Πίνακας 8.4:</b> Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων .....	166
<b>Πίνακας 8.5:</b> Χρόνος έκθεσης δειγμάτων και δόση υπεριώδους ακτινοβολίας.....	166
<b>Πίνακας 9.1:</b> Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του νερού του ποταμού Σπερχειού, της Γερμανικής τάφρου και των επεξεργασμένων λυμάτων .....	183
<b>Πίνακας 9.2:</b> Η εμφάνιση των ενώσεων-στόχων στο νερό του Σπερχειού ποταμού, της Γερμανικής τάφρου και στα επεξεργασμένα λύματα ( $ng L^{-1}$ ) .....	185
<b>Πίνακας 9.3:</b> Σταθερές ψευδο-πρώτης τάξης ( $k'$ ) και χρόνοι ημιζωής ( $t_{1/2}$ ) φωτοδιάσπασης και υδρόλυσης των επιλεγμένων ουσιών υπό διαφορετικές συνθήκες ακτινοβόλησης.....	192
<b>Πίνακας 9.4:</b> Συγκεντρώσεις υποβάθρου των ενώσεων-στόχων και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων του νερού και του ιζήματος.....	202
<b>Πίνακας 9.5:</b> Σταθερές ρυθμού μείωσης ψευδο-πρώτης τάξης ( $k$ ) για τα EDCs και οι υπολογισμένοι χρόνοι μείωσης ( $DT_{50} = \ln(2)/k$ ).....	210
<b>Πίνακας 9.6:</b> Σταθερές ρυθμού μείωσης ψευδο-πρώτης τάξης ( $k$ ) για τα NSAIDs και οι υπολογισμένοι χρόνοι μείωσης ( $DT_{50} = \ln(2)/k$ ).....	212



## Ευρετήριο Εικόνων

<b>Εικόνα 2.1:</b> Χημική δομή BPA.....	14
<b>Εικόνα 2.2:</b> Χημική δομή TCS .....	19
<b>Εικόνα 2.3:</b> Χημική δομή NP (a), NP1EO (b), NP2EO (c).....	24
<b>Εικόνα 2.4:</b> Χημική δομή IBU .....	32
<b>Εικόνα 2.5:</b> Χημική δομή NPX.....	37
<b>Εικόνα 2.6:</b> Χημική δομή DCF.....	41
<b>Εικόνα 2.7:</b> Χημική δομή KTP .....	46
<b>Εικόνα 3.1:</b> Εξάρτηση των διαφόρων ειδών του χλωρίου σε σχέση με το pH για θερμοκρασία 25°C (Πηγή: Deborde & von Gunten, 2008) .....	62
<b>Εικόνα 3.2:</b> Μοριακό φάσμα απορρόφησης της BPA και φάσμα εκπομπής λαμπτήρων UV (Πηγή: Rosenfeldt & Linden, 2004).....	72
<b>Εικόνα 3.3:</b> Μοριακό φάσμα απορρόφησης της TCS (Πηγή: Rafiqah et al., 2006).....	73
<b>Εικόνα 3.4:</b> Μοριακό φάσμα απορρόφησης της NP (Πηγή: Neamtu & Frimmel, 2006b).....	74
<b>Εικόνα 3.5:</b> Μοριακό φάσμα απορρόφησης της IBU (Πηγή: Fang et al., 2009).....	75
<b>Εικόνα 3.6:</b> Μοριακό φάσμα απορρόφησης της NPX (Πηγή: Pereira et al., 2007).....	75
<b>Εικόνα 3.7:</b> Μοριακό φάσμα απορρόφησης της DCF (Πηγή: Salgado et al., 2013).....	76
<b>Εικόνα 3.8:</b> Μοριακό φάσμα απορρόφησης της KTP (Πηγή: Salgado et al., 2013).....	77
<b>Εικόνα 4.1:</b> Φυσικές διεργασίες που επηρεάζουν τις περιβαλλοντικές συγκεντρώσεις των αναδυσόμενων μικρορύπων (Πηγή: Aga, 2008) .....	80
<b>Εικόνα 4.2:</b> Μοριακό φάσμα απορρόφησης των νιτρικών (NO <sub>3</sub> ) και νιτρικών (NO <sub>2</sub> ) (Πηγή: Vione et al., 2014).....	84
<b>Εικόνα 6.1:</b> Συσκευή κενού (Agilent Technologies), σκουρόχρωμα φιαλίδια, φύσιγγες C18 (Biotage) 99	
<b>Εικόνα 6.2:</b> GC τύπου 7890A και MS τύπου 5975C (Agilent Technologies).....	101
<b>Εικόνα 6.3:</b> Ενδεικτικό χρωματογράφημα των εξεταζόμενων ουσιών σε SIM mode.....	103
<b>Εικόνα 6.4:</b> Φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός (HACH DR2800) .....	106
<b>Εικόνα 6.5:</b> Φορητό θολόμετρο (HACH Turbidity meter 2100P-ISO) .....	107
<b>Εικόνα 6.6:</b> Φορητό pHμετρο (WTW/315 SENTIX 41Ph).....	107
<b>Εικόνα 6.7:</b> Συσκευή για τη μέτρηση υπολειμματικού χλωρίου (HANNA H1 96701).....	108
<b>Εικόνα 6.8:</b> Φασματοφωτόμετρο (Hitachi U 2001 UV/VIS Spectrophotometer) .....	109
<b>Εικόνα 6.9:</b> (α) Ραδιόμετρο (IL 17000) και (β) ανιχνευτής UV ακτινοβολίας (SED 240).....	110
<b>Εικόνα 6.10:</b> Συσκευή υπεριώδους ακτινοβολίας (Trojan System UV 4000).....	114
<b>Εικόνα 6.11:</b> Πυρανόμετρο (Kipp & Zonen CM11) .....	117
<b>Εικόνα 6.12:</b> Περιοχή εκτέλεσης πειραμάτων και μετεωρολογικός σταθμός ΕΜΠ (Google Earth) ....	118
<b>Εικόνα 6.13:</b> Σημεία δειγματοληψίας ιζήματος (1) και νερού (2) Σπερχειού ποταμού (Google Earth) .....	122
<b>Εικόνα 6.14:</b> Διάταξη αερόβιων πειραμάτων .....	124
<b>Εικόνα 6.15:</b> Διάταξη αναερόβιων πειραμάτων .....	126





## Ευρετήριο Σχημάτων

<b>Σχήμα 6.1:</b> Μέση ημερήσια προσπίπτουσα ηλιακή ακτινοβολία .....	119
<b>Σχήμα 7.1:</b> Κατανομή των υπό μελέτη ουσιών στη διαλυτή και στερεή φάση των επεξεργασμένων λυμάτων .....	138
<b>Σχήμα 7.2:</b> Κατανομή των υπό μελέτη ουσιών στη διαλυτή φάση σε διαφορετικές συγκεντρώσεις αιωρούμενων στερεών (TSS).....	139
<b>Σχήμα 7.3:</b> Κατανομή των υπό μελέτη ουσιών στη διαλυτή φάση σε διαφορετικά pH .....	139
<b>Σχήμα 8.1:</b> Μεταβολή των υπολειμματικών συγκεντρώσεων των (α) EDCs και (β) NSAIDs κατά τη διάρκεια της χλωρίωσης .....	148
<b>Σχήμα 8.2:</b> Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης ελεύθερου χλωρίου στην απομάκρυνση των υπό εξέταση EDCs και NSAIDs .....	151
<b>Σχήμα 8.3:</b> Απομάκρυνση των υπό εξέταση EDCs και NSAIDs για $Ct = 35 \text{ mg Cl}_2 \text{ min L}^{-1}$ όταν αυτό επιτυγχάνεται από (Α) $C = 15 \text{ mg L}^{-1}$ και $t = 2.5 \text{ min}$ και (Β) $C = 10 \text{ mg L}^{-1}$ και $t = 4.0 \text{ min}$ .....	152
<b>Σχήμα 8.4:</b> Επίδραση του pH στην απομάκρυνση των υπό εξέταση EDCs και NSAIDs μέσω χλωρίωσης .....	154
<b>Σχήμα 8.5:</b> Επίδραση της συγκέντρωσης των TSS στην απομάκρυνση των υπό εξέταση EDCs και NSAIDs μέσω χλωρίωσης.....	156
<b>Σχήμα 8.6:</b> Επίδραση της συγκέντρωσης των HA στην απομάκρυνση των υπό εξέταση EDCs και NSAIDs μέσω χλωρίωσης.....	157
<b>Σχήμα 8.7:</b> Παραπροϊόντα χλωρίωσης για την (α) BPA, (β) NP και (γ) DCF συναρτήσει του χρόνου επαφής .....	161
<b>Σχήμα 8.8:</b> Μεταβολή των υπολειμματικών συγκεντρώσεων των (α) EDCs και (β) NSAIDs κατά τη διάρκεια της απολύμανσης με UV ακτινοβολία.....	168
<b>Σχήμα 8.9:</b> Επίδραση του pH στην απομάκρυνση των υπό εξέταση EDCs και NSAIDs κατά τη διάρκεια της απολύμανσης με UV ακτινοβολία.....	171
<b>Σχήμα 8.10:</b> Επίδραση της συγκέντρωσης των TSS στην απομάκρυνση των υπό εξέταση EDCs και NSAIDs κατά τη διάρκεια της απολύμανσης με UV ακτινοβολία.....	173
<b>Σχήμα 8.11:</b> Επίδραση της συγκέντρωσης των HA στην απομάκρυνση των υπό εξέταση EDCs και NSAIDs κατά τη διάρκεια της απολύμανσης με UV ακτινοβολία.....	174
<b>Σχήμα 8.12:</b> Παραπροϊόντα UV ακτινοβολίας για την DCF συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολίας..	176
<b>Σχήμα 9.1:</b> Μέση προσπίπτουσα ηλιακή ακτινοβολία κατά τη διάρκεια των διαφορετικών πειραματικών περιόδων .....	190
<b>Σχήμα 9.2:</b> Μέση ημερήσια προσπίπτουσα ηλιακή ακτινοβολία .....	193
<b>Σχήμα 9.3:</b> Επίδραση της τιμής του pH στη φωτοδιάσπαση των υπό εξέταση EDCs και NSAIDs (διάρκεια έκθεσης: 15 h).....	194
<b>Σχήμα 9.4:</b> Μέση ημερήσια προσπίπτουσα ηλιακή ακτινοβολία .....	196
<b>Σχήμα 9.5:</b> Επίδραση της παρουσίας χουμικών οξέων (HA) στη φωτοδιάσπαση των υπό εξέταση EDCs και NSAIDs (διάρκεια έκθεσης: 15 h) .....	197
<b>Σχήμα 9.6:</b> Επίδραση της παρουσίας νιτρικών ιόντων ( $\text{NO}_3^-$ ) στη φωτοδιάσπαση των υπό εξέταση EDCs και NSAIDs (διάρκεια έκθεσης: 15 h) .....	199
<b>Σχήμα 9.7:</b> Χρονικά προφίλ των αποστειρωμένων και βιολογικά ενεργών πειραμάτων, μαζί με τα διορθωμένα αποτελέσματα για τα EDCs υπό <b>αερόβιες συνθήκες</b> (στις παρενθέσεις δίνονται οι πιθανές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στο κάθε σύστημα) $R^2$ : συντελεστής προσδιορισμού. k: σταθερά ταχύτητας διάδοσης ψευδο πρώτης τάξης .....	208
<b>Σχήμα 9.8:</b> Χρονικά προφίλ των αποστειρωμένων και βιολογικά ενεργών πειραμάτων, μαζί με τα διορθωμένα αποτελέσματα για τα NSAIDs υπό <b>αερόβιες συνθήκες</b> (στις παρενθέσεις δίνονται οι	

πιθανές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στο κάθε σύστημα) $R^2$ : συντελεστής προσδιορισμού. $k$ : σταθερά ταχύτητας διάδοσης ψευδο πρώτης τάξης .....	209
<b>Σχήμα 9.9:</b> Ποσοστό του γένους ή της κλάσης που εξετάζεται ( <i>target</i> ) προς το σύνολο των μικροοργανισμών ( <i>target/DAPI</i> ) που αναγνωρίστηκαν στο αρχικό δείγμα του ιζήματος του ποταμού και του ιζήματος από τους μικρόκοσμους υπό τις διαφορετικές συνθήκες οξειδοαναγωγής (αερόβιες, ανοξικές, αναερόβιες και θεικοαναγωγικές). .....	222
<b>Σχήμα 9.10:</b> Η συνεισφορά κάθε μεμονωμένης διαδικασίας στο συνολικό ποσοστό απομάκρυνσης των EDCs υπό αερόβιες συνθήκες κατά τη διάρκεια μιας (1) ημέρας την θερινή και την χειμερινή περίοδο ( $\alpha$ : NP, $\beta$ : NP1EO, $\gamma$ : NP2EO, $\delta$ : BPA, $\epsilon$ : TCS).....	228
<b>Σχήμα 9.11:</b> Η συνεισφορά κάθε μεμονωμένης διαδικασίας στο συνολικό ποσοστό απομάκρυνσης των NSAIDs υπό αερόβιες συνθήκες κατά τη διάρκεια μιας (1) ημέρας την θερινή και την χειμερινή περίοδο ( $\alpha$ : IBU, $\beta$ : NPX, $\gamma$ : DCF, $\delta$ : KTP).....	229
<b>Σχήμα A.1:</b> Χρονικά προφίλ των αποστειρωμένων πειραμάτων για τα EDCs υπό <b>ανοξικές συνθήκες</b> . $R^2$ : συντελεστής συσχέτισης, $k$ : σταθερά ρυθμού διάσπασης ψευδο πρώτης τάξης ( $\text{time}^{-1}$ ) .....	269
<b>Σχήμα A.2:</b> Χρονικά προφίλ των αποστειρωμένων πειραμάτων για τα NSAIDs υπό <b>ανοξικές συνθήκες</b> . $R^2$ : συντελεστής συσχέτισης, $k$ : σταθερά ρυθμού διάσπασης ψευδο πρώτης τάξης ( $\text{time}^{-1}$ ) .....	270
<b>Σχήμα A.3:</b> Χρονικά προφίλ των βιολογικά ενεργών πειραμάτων για τα EDCs υπό <b>ανοξικές, καθαρά αναερόβιες και θεικοαναγωγικές συνθήκες</b> . $R^2$ : συντελεστής συσχέτισης, $k$ : σταθερά ρυθμού διάσπασης ψευδο πρώτης τάξης ( $\text{time}^{-1}$ ).....	271
<b>Σχήμα A.4:</b> Χρονικά προφίλ των βιολογικά ενεργών πειραμάτων για τα NSAIDs υπό <b>ανοξικές, καθαρά αναερόβιες και θεικοαναγωγικές συνθήκες</b> . $R^2$ : συντελεστής συσχέτισης, $k$ : σταθερά ρυθμού διάσπασης ψευδο πρώτης τάξης ( $\text{time}^{-1}$ ).....	272
<b>Σχήμα A.5:</b> Διορθωμένα αποτελέσματα (βιοαπομάκρυνση) για τα EDCs υπό <b>ανοξικές, καθαρά αναερόβιες και θεικοαναγωγικές συνθήκες</b> . $R^2$ : συντελεστής συσχέτισης, $k$ : σταθερά ρυθμού διάσπασης ψευδο πρώτης τάξης ( $\text{time}^{-1}$ ).....	273
<b>Σχήμα A.6:</b> Διορθωμένα αποτελέσματα (βιοαπομάκρυνση) για τα NSAIDs υπό <b>ανοξικές, καθαρά αναερόβιες και θεικοαναγωγικές συνθήκες</b> . $R^2$ : συντελεστής συσχέτισης, $k$ : σταθερά ρυθμού διάσπασης ψευδο πρώτης τάξης ( $\text{time}^{-1}$ ).....	274
<b>Σχήμα A.7:</b> Χρονικά προφίλ των EDCs για τα αποστειρωμένα και βιολογικά ενεργά πειράματα υπό <b>αερόβιες συνθήκες</b> . .....	275
<b>Σχήμα A.8:</b> Χρονικά προφίλ των NSAIDs για τα αποστειρωμένα και βιολογικά ενεργά πειράματα υπό <b>αερόβιες συνθήκες</b> . .....	276
<b>Σχήμα A.9:</b> Χρονικά προφίλ των EDCs για τα αποστειρωμένα πειράματα EDCs υπό <b>ανοξικές συνθήκες</b> . .....	277
<b>Σχήμα A.10:</b> Χρονικά προφίλ των NSAIDs για τα αποστειρωμένα πειράματα NSAIDs υπό <b>ανοξικές συνθήκες</b> . .....	278
<b>Σχήμα A.11:</b> Χρονικά προφίλ των βιολογικά ενεργών πειραμάτων για τα EDCs υπό <b>ανοξικές, καθαρά αναερόβιες και θεικοαναγωγικές συνθήκες</b> . .....	279
<b>Σχήμα A.12:</b> Χρονικά προφίλ των βιολογικά ενεργών πειραμάτων για τα NSAIDs υπό <b>ανοξικές, καθαρά αναερόβιες και θεικοαναγωγικές συνθήκες</b> . .....	280
<b>Σχήμα A.13:</b> Η συνεισφορά κάθε μεμονωμένης διαδικασίας στο συνολικό ποσοστό απομάκρυνσης των EDCs υπό <b>ανοξικές συνθήκες</b> κατά τη διάρκεια μιας (1) ημέρας την θερινή και την χειμερινή περίοδο ( $\alpha$ : NP, $\beta$ : NP1EO, $\gamma$ : NP2EO, $\delta$ : BPA, $\epsilon$ : TCS).....	281
<b>Σχήμα A.14:</b> Η συνεισφορά κάθε μεμονωμένης διαδικασίας στο συνολικό ποσοστό απομάκρυνσης των EDCs υπό <b>καθαρά αναερόβιες συνθήκες</b> κατά τη διάρκεια μιας (1) ημέρας την θερινή και την χειμερινή περίοδο ( $\alpha$ : NP, $\beta$ : NP1EO, $\gamma$ : NP2EO, $\delta$ : BPA, $\epsilon$ : TCS) .....	282
<b>Σχήμα A.15:</b> Η συνεισφορά κάθε μεμονωμένης διαδικασίας στο συνολικό ποσοστό απομάκρυνσης των EDCs υπό <b>θεικοαναγωγικές συνθήκες</b> κατά τη διάρκεια μιας (1) ημέρας την θερινή και την χειμερινή περίοδο ( $\alpha$ : NP, $\beta$ : NP1EO, $\gamma$ : NP2EO, $\delta$ : BPA, $\epsilon$ : TCS) .....	283

**Σχήμα Α.16:** Η συνεισφορά κάθε μεμονωμένης διαδικασίας στο συνολικό ποσοστό απομάκρυνσης των NSAIDs υπό **ανοξικές συνθήκες** κατά τη διάρκεια μιας (1) ημέρας την θερινή και την χειμερινή περίοδο (α: IBU, β: NPX, γ: DCF, δ: KTP)..... 284

**Σχήμα Α.17:** Η συνεισφορά κάθε μεμονωμένης διαδικασίας στο συνολικό ποσοστό απομάκρυνσης των NSAIDs υπό **καθαρά αναερόβιες συνθήκες** κατά τη διάρκεια μιας (1) ημέρας την θερινή και την χειμερινή περίοδο (α: IBU, β: NPX, γ: DCF, δ: KTP) ..... 285

**Σχήμα Α.18:** Η συνεισφορά κάθε μεμονωμένης διαδικασίας στο συνολικό ποσοστό απομάκρυνσης των NSAIDs υπό **θεικοαναγωγικές συνθήκες** κατά τη διάρκεια μιας (1) ημέρας την θερινή και την χειμερινή περίοδο (α: IBU, β: NPX, γ: DCF, δ: KTP) ..... 286



## Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια η ανθρωπότητα έχει έρθει αντιμέτωπη με ποικίλα περιβαλλοντικά προβλήματα τα οποία προκλήθηκαν από την επέμβαση του ανθρώπου στο φυσικό περιβάλλον. Στην πλειοψηφία τους οι ανθρώπινες δραστηριότητες συνοδεύονται από την παραγωγή αποβλήτων τα οποία είναι ως προς τη φύση τους αέρια, υγρά ή στερεά. Τα παραγόμενα απόβλητα, η ανεξέλεγκτη διάθεσή τους στο φυσικό περιβάλλον και κυρίως η ελλιπής πρόληψη της ρύπανσης αποτελούν σημαντικές πιέσεις καθώς εν δυνάμει διαταράσσουν το φυσικό οικοσύστημα και εκθέτουν τους ζώντες οργανισμούς σε διάφορες ουσίες, πολλές από τις οποίες μπορεί να είναι επικίνδυνες ή/και τοξικές.

Τα υγρά απόβλητα έχουν αποτελέσει αντικείμενο ευρείας επιστημονικής έρευνας εξαιτίας της σημαντικότητας που παρουσιάζουν λόγω του μεγάλου παραγόμενου όγκου τους και της σύστασής τους. Πιο συγκεκριμένα, μπορεί να περιέχουν ρυπαντικούς και μολυσματικούς παράγοντες και η ποιοτική και ποσοτική τους σύσταση εξαρτάται από την πηγή προέλευσής τους (αστικά ή βιομηχανικά απόβλητα). Οι ουσίες που μπορεί να περιέχονται στα υγρά απόβλητα αλλοιώνουν τα φυσικά, βιολογικά και χημικά χαρακτηριστικά του νερού, ενώ η επεξεργασία τους έχει ως στόχο την απομάκρυνση ή την τροποποίηση των χαρακτηριστικών των λυμάτων ώστε να προστατεύονται οι αποδέκτες από τις δυσμενείς συνέπειες μετά τη διάθεσή τους. Τα κριτήρια που λαμβάνονται υπόψη για την παρκοούθηση της ασφαλούς διάθεσης των επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων αφορούν κυρίως σε μικροβιολογικές και συμβατικές παραμέτρους και μέταλλα, ενώ τα τελευταία χρόνια έχει προστεθεί μια νέα ομάδα ουσιών που περιλαμβάνει διάφορες συνθετικές οργανικές ενώσεις.

Οι ενώσεις αυτές ανήκουν στη γενικότερη κατηγορία των «ρύπων προτεραιότητας» (Emerging Contaminants, ECs), οι οποίοι αποτελούν μια μεγάλη και ετερογενή ομάδα οργανικών ενώσεων που λόγω των τοξικολογικών και χημικών τους χαρακτηριστικών λαμβάνουν ολοένα και περισσότερη προσοχή από την επιστημονική κοινότητα. Οι χημικές αυτές ενώσεις έχουν χαρακτηριστεί ως ουσίες προτεραιότητας λόγω της ευρείας χρήσης τους, της επίμονης ανίχνευσής τους στα υγρά απόβλητα και στους υδάτινους αποδέκτες και την πιθανή θετική συσχέτισή τους με ενδοκρινικές και αναπτυξιακές διαταραχές, δυσπλασίες και βιοχημικές αλλαγές, βλάβες στην ιστολογία των οργάνων και στην έκφραση των γονιδίων, ενώ σε αρκετές περιπτώσεις έχει καταγραφεί θνησιμότητα υδρόβιων οργανισμών, που αναφέρεται από μικροοργανισμούς βενθικών οικοσυστημάτων έως και καταναλωτές 4<sup>ης</sup>

τάξης. Η συχνή παρουσία τους στα αστικά λύματα και στους υδάτινους αποδέκτες είναι ευρύτατα μελετημένη και αποτελεί κυρίως αποτέλεσμα της ανθρώπινης χρήσης ή/και απέκκρισης, ενώ οι ΕΕΛ θεωρούνται η κύρια οδός μεταφοράς και εναπόθεσής τους στο υδάτινο και χερσαίο περιβάλλον. Αυτά τα ευρήματα προκαλούν έντονη ανησυχία και πιθανόν καθιστούν τη διάθεση και την επαναχρησιμοποίηση των λυμάτων, χωρίς επιπλέον επεξεργασία ως προς την απομάκρυνση τέτοιων ουσιών, επικίνδυνη.

Τέλος, λίγα στοιχεία είναι μέχρι σήμερα διαθέσιμα για τη συμπεριφορά και την τύχη των ουσιών αυτών μετά τη διάθεσή τους στο υδάτινο περιβάλλον, ενώ σημαντικό ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη και ο καθορισμός των οδών που ακολουθούνται για τη μείωση των συγκεντρώσεών τους, είτε μέσω αβιοτικών είτε μέσω βιοτικών διεργασιών.

## I. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ





## 1. Νομοθετικό πλαίσιο ΕΕ για την Επεξεργασία και διάθεση υγρών αποβλήτων

Για την πρόληψη της ρύπανσης και της δημιουργίας προβλημάτων στους ζώντες οργανισμούς είναι αναγκαία η ανάπτυξη και η εφαρμογή συγκεκριμένων Κανονισμών οι οποίοι θα καθορίζουν τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των επεξεργασμένων λυμάτων κατά τη διάθεσή τους στο περιβάλλον, την ανακύκλωση ή την επαναχρησιμοποίησή τους. Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται οι βασικές νομοθετικές διατάξεις του Κοινοτικού και κατ' επέκταση του εθνικού δικαίου της Ελλάδας, που αφορούν στη διαχείριση και τη διάθεση των υγρών αποβλήτων.

Η Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ) από τη δεκαετία του 1970 αναπτύσσει σταδιακά πολιτικές και δράσεις που αφορούν στο περιβάλλον και μέχρι σήμερα υπάρχουν συγκεκριμένες νομοθετικές διατάξεις υπό τη μορφή Οδηγιών και Κανονισμών, οι οποίες αποτελούν δέσμευση και έχουν ως κύριο σκοπό την επίτευξη της αειφόρου ανάπτυξης. Πιο συγκεκριμένα, η πολιτική που ακολουθείται έχει ως στόχους, τη διατήρηση, την προστασία και τη βελτίωση της ποιότητας του περιβάλλοντος, τη διατήρηση των φυσικών πόρων και της βιοποικιλότητας, την προστασία της υγείας του ανθρώπου και την προώθηση μέτρων για την αντιμετώπιση των παγκόσμιων περιβαλλοντικών προβλημάτων.

Η διαχείριση των υδάτων αποτελεί μία από τις προτεραιότητες της περιβαλλοντικής πολιτικής που εφαρμόζει η ΕΕ και αποσκοπεί στην αναβάθμιση και την προστασία της ποιότητας των υδατικών πόρων. Την πρώτη και βασικότερη διάταξη για την συλλογή, επεξεργασία και διάθεση των αστικών και αγροτικών υγρών αποβλήτων στα κράτη μέλη της ΕΕ αποτελεί η Οδηγία 91/271/ΕΟΚ (1991). Η συγκεκριμένη Οδηγία ορίζει την ελάχιστη αναγκαία υποδομή που πρέπει να έχουν οι οικισμοί και οι πόλεις, ανάλογα με τον ισοδύναμο πληθυσμό που διαθέτουν και τον αποδέκτη των επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων. Επιπροσθέτως, διαχωρίζει και κατατάσσει τους υδατικούς αποδέκτες των λυμάτων σε τρεις κατηγορίες: κανονικούς, ευαίσθητους και λιγότερο ευαίσθητους αποδέκτες, ενώ καθορίζει και τα ανώτατα επιτρεπτά όρια των ποιοτικών χαρακτηριστικών των επεξεργασμένων λυμάτων. Τα επόμενα χρόνια, μετά την έκδοση της Οδηγίας 91/271/ΕΟΚ, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή εξέδωσε μια νέα τροποποιητική οδηγία (Οδηγία 98/15/ΕΚ, 1998) μέσω της οποίας διευκρινίζονται ασαφή και ελλιπή σημεία, διευρύνοντας παράλληλα τις απαιτήσεις απόρριψης από σταθμούς επεξεργασίας αστικών λυμάτων σε ευαίσθητους αποδέκτες που παρουσιάζουν ευτροφισμό.

Δύο χρόνια αργότερα, μετά από μακροχρόνια περίοδο συζητήσεων μεταξύ των κρατών μελών της ΕΕ, συντάσσεται και δημοσιεύεται η Οδηγία Πλαίσιο για τα Νερά 2000/60/ΕΚ (2000), στην οποία θεσπίζεται ένα ενιαίο κοινοτικό πλαίσιο δράσης στον τομέα της πολιτικής των υδάτων και αποτελεί ένα βασικό εργαλείο για την ολοκληρωμένη διαχείρισή τους. Ειδικότερα, η Οδηγία 2000/60/ΕΚ καθορίζει τη στρατηγική κατά της ρύπανσης των υδατινών σωμάτων (επιφανειακών, μεταβατικών, παράκτιων και υπόγειων) και προβλέπει νέα ειδικά μέτρα για τον έλεγχο της και για τα πρότυπα ποιότητας περιβάλλοντος. Επιπροσθέτως, η Οδηγία Πλαίσιο εισάγει επιστημονικά τεκμηριωμένη μεθοδολογία επιλογής επικινδύνων ουσιών με βάση τον βαθμό κινδύνου που συνεπάγονται για το υδάτινο περιβάλλον ή μέσω αυτού, συμπεριλαμβανομένων και των κινδύνων για τα ύδατα που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή πόσιμου νερού. Βάσει αυτής, οι ουσίες ή οι ομάδες ουσιών που χαρακτηρίζονται ως «επικίνδυνες» είναι εκείνες που εμφανίζουν τοξικότητα και σταθερότητα και είναι επιρρεπείς σε βιοσυσσώρευση. Επίσης, μέσω της Οδηγίας 2000/60/ΕΚ καθορίζεται ότι κράτη μέλη θα πρέπει να εφαρμόζουν τα αναγκαία μέτρα για την μείωση της ρύπανσης από τις επικίνδυνες ουσίες και την παύση ή τη σταδιακή εξάλειψη των εκπομπών, των απορρίψεων και των διαρροών τους εντός 20 ετών από την έγκρισή τους σε κοινοτικό επίπεδο. Ο βασικός στόχος, όπως αυτός αναγνωρίζεται στο πλαίσιο της επίτευξης των στόχων σχετικών διεθνών συμφωνιών, είναι οι συγκεντρώσεις στο θαλάσσιο περιβάλλον για τις μεν φυσικώς απαντώμενες ουσίες να πλησιάζουν το φυσικό βασικό επίπεδο, για τις δε συνθετικές που παράγονται από ανθρώπινες δραστηριότητες να είναι σχεδόν μηδενικές.

Εν συνεχεία των προηγούμενων, το 2001 δημοσιεύτηκε η απόφαση με αριθμό 2455/2001/ΕΚ (2001), η οποία τροποποίησε την Οδηγία 2000/60/ΕΚ και όριζε τον πρώτο κατάλογο 33 ουσιών ή ομάδων ουσιών στις οποίες δόθηκε προτεραιότητα για δράση σε κοινοτική κλίμακα. Οι ενώσεις αυτές περιλαμβάνουν φθαλικούς εστέρες, φυτοφάρμακα, διοξίνες, αλκυλοφαινόλες, υδρογονάνθρακες, δισφαινόλες κ.α. ενώ μετά το 2001 εκδόθηκαν πολυάριθμες νομοθετικές πράξεις της ΕΕ που συνιστούν έλεγχο των εκπομπών για επιμέρους ουσίες προτεραιότητας και έχουν ως κύριο αντικείμενο τον εμπλουτισμό και την επικαιροποίηση του καταλόγου των επικινδύνων ουσιών. Μια εκ των σημαντικότερων νομοθετικών ενεργειών αποτελεί η Οδηγία 2008/105/ΕΚ που έχει ως στόχο την επίτευξη καλής χημικής κατάστασης των επιφανειακών νερών. Η Οδηγία αυτή καθορίζει πρότυπα ποιότητας περιβάλλοντος για επικίνδυνες ουσίες και ουσίες προτεραιότητας, εμπλουτίζοντας και τροποποιώντας τους ήδη υπάρχοντες καταλόγους, καθορίζοντας τη μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση και την μέση ετήσια συγκέντρωση μιας ουσίας για επιφανειακούς αποδέκτες.

Μέχρι σήμερα, η πιο πρόσφατη Ευρωπαϊκή Οδηγία σχετικά με τις ουσίες προτεραιότητας είναι η 2013/39/ΕΕ (2013) που αποτελεί τροποποίηση των Οδηγιών 2000/60/ΕΚ και 2008/105/ΕΚ. Στη συγκεκριμένη οδηγία αναθεωρούνται τα πρότυπα ποιότητας περιβάλλοντος για τις υφιστάμενες ουσίες προτεραιότητας και επανεξετάζεται ο κατάλογος παρακολούθησης τους. Πιο συγκεκριμένα, τροποποιείται ο κατάλογος με τον προσδιορισμό νέων ουσιών για δράση κατά προτεραιότητα σε επίπεδο ΕΕ και δημιουργείται ένα νέος διευρυμένος κατάλογος παρακολούθησης συμπεριλαμβάνοντας περισσότερες επικίνδυνες ουσίες.

Σε ότι αφορά στην επαναχρησιμοποίηση των λυμάτων, αν και μέχρι σήμερα δεν έχουν θεσπιστεί ενιαία κριτήρια σε επίπεδο ΕΕ, εντούτοις αρκετές χώρες έχουν καθιερώσει εθνικούς κανονισμούς συσχετίζοντας τη διάθεση και επεξεργασία των αποβλήτων με τον τρόπο επαναχρησιμοποίησής τους. Οι ακόλουθες χώρες έχουν αναπτύξει τα πιο ολοκληρωμένα πρότυπα ειδικά για τις πρακτικές επαναχρησιμοποίησης νερού: Κύπρος, Γαλλία, Ελλάδα, Ιταλία και Ισπανία. Τα κριτήρια αφορούν κυρίως σε μικροβιολογικές και συμβατικές παραμέτρους και μέταλλα, ενώ τα τελευταία χρόνια έχει προστεθεί μια νέα ομάδα ουσιών που περιλαμβάνει διάφορες συνθετικές οργανικές ενώσεις. Πιο συγκεκριμένα, σε ότι αφορά την Ελλάδα, το 2011 υιοθέτησε ένα ολοκληρωμένο νομοθετικό πλαίσιο για την επαναχρησιμοποίηση των λυμάτων μέσω της Κοινής Υπουργικής Απόφασης 145116/2011 (ΚΥΑ, 145116/2011, ΦΕΚ 354/Β/8.3.2011), η οποία σκοπό έχει την προώθηση της αξιοποίησης των επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων με αποτέλεσμα την εξοικονόμηση υδατικών πόρων, η οποία θα συμβάλλει σημαντικά στην αντιμετώπιση των επιπτώσεων α) από την λειψυδρία και ξηρασία στην περιοχή της Μεσογείου και β) από την υποβάθμιση των υπόγειων υδροφορέων μέσω της θαλάσσιας διείσδυσης.

Εν κατακλείδι, ο απώτερος στόχος της ΕΕ είναι η δημιουργία ενός ενιαίου καταλόγου που θα έχει δυναμικό χαρακτήρα και περιορισμένη χρονική ισχύ, ώστε να ανταποκρίνεται στα τυχόν νέα στοιχεία σχετικά με τους πιθανούς κινδύνους που ενέχουν οι συγκεκριμένοι ρύποι και να αποφεύγεται η παρακολούθηση των ουσιών για περισσότερο χρονικό διάστημα από όσο είναι απαραίτητο. Ωστόσο είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι για να επιτευχθεί ο παραπάνω στόχος είναι αναγκαίο να υπάρχει έγκαιρη ανταπόκριση στις τεχνικές και επιστημονικές εξελίξεις που σημειώνονται στους τομείς που διέπονται από τις προαναφερθείσες νομοθετικές πράξεις.



## 2. Αναδυόμενοι Οργανικοί Μικρορύποι

### 2.1 Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια μια μεγάλη κατηγορία ουσιών που αποτελείται από συνθετικές οργανικές ενώσεις έχει προκαλέσει ευρύ ενδιαφέρον και ανησυχία στην επιστημονική κοινότητα και στην κοινή γνώμη. Οι ενώσεις αυτές ανήκουν στην γενικότερη κατηγορία των «αναδυόμενων μικρορύπων» (Emerging Contaminants, ECs), η οποία περιλαμβάνει οποιοσδήποτε συνθετικές ή φυσικές ουσίες έχουν τη δυνατότητα να εισέλθουν στο περιβάλλον και να προκαλέσουν γνωστές ή δυνητικά αρνητικές οικολογικές συνέπειες ή/και επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία ή/και στους οργανισμούς που αναπτύσσονται σε ένα οικοσύστημα. Με τον όρο «αναδυόμενες» (“emerging”) δίνεται έμφαση στο συνεχώς αυξανόμενο ενδιαφέρον για τη μελέτη των ουσιών αυτών όσον αφορά την τύχη τους στο υδάτινο περιβάλλον, εξαιτίας των τοξικολογικών και χημικών τους χαρακτηριστικών. Σε αρκετές περιπτώσεις, η σύνθεση νέων χημικών ουσιών ή αλλαγές στη χρήση και τη διάθεση των υφιστάμενων ενώσεων μπορεί να δημιουργήσει νέες πηγές των αναδυόμενων ρυπαντών. Βάσει αυτού, μια ουσία μπορεί επιπροσθέτως να χαρακτηριστεί ως «αναδυόμενος ρύπος» λόγω της ανακάλυψης μια νέας πηγής, μιας νέας οδού μεταφοράς προς τον άνθρωπο, μιας νέας μεθόδου ανίχνευσής της ή την ανάπτυξη νέας τεχνολογίας επεξεργασίας της.

Οι περισσότεροι από τους μικρορύπους δεν παράγονται με φυσικό τρόπο και η παρουσία τους στο υδάτινο περιβάλλον οφείλεται αποκλειστικά σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Τα τελευταία χρόνια γίνεται εκτεταμένη χρήση συνθετικών οργανικών ενώσεων και έχουν δημοσιευθεί πολλές μελέτες που καταγράφουν τη συχνή ανίχνευσή τους στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (ΕΕΛ) και στους υδατικούς αποδέκτες (Loos et al., 2009, Jonkers et al., 2010, Loos et al., 2013, Esteban et al., 2014, Shanmugam et al., 2014, Inam et al., 2015, Salgueiro-González et al., 2015, Osorio et al., 2016). Οι οργανικοί μικρορύποι μπορεί να εισέρχονται στο υδάτινο περιβάλλον είτε άμεσα είτε έμμεσα, μέσω ενός ευρέως φάσματος σημειακών και διάχυτων πηγών. Πιο συγκεκριμένα, είναι πιθανό να εισέρχονται στα επιφανειακά και υπόγεια νερά άμεσα μέσω απορρίψεων βιομηχανικών και αστικών υγρών αποβλήτων και έμμεσα μέσω της επιφανειακής απορροής. Πολλές έρευνες υποδεικνύουν τις ΕΕΛ ως μια από τις κυριότερες οδούς μεταφοράς των ουσιών στο υδάτινο και στο χερσαίο περιβάλλον (Ashton et al., 2004, Nakada et al., 2006, Stasinakis et al., 2008, Verlicchi et al., 2012). Αυτό αρχικά συνάγεται από το γεγονός ότι οι ουσίες ανιχνεύονται σε

μεγάλο ποσοστό στα επεξεργασμένα απόβλητα και την ιλύ που παράγεται από τις εγκαταστάσεις και δευτερευόντως από το γεγονός ότι κοντά σε περιοχές που είναι ρυπασμένες με λύματα παρατηρούνται υψηλότερες συγκεντρώσεις αυτών των ουσιών (Kasprzyk-Hordern et al 2009, Stasinakis et al, 2012, Barber et al, 2015).

Η παρουσία οργανικών συνθετικών ενώσεων στα ανεπεξέργαστα αλλά και στα επεξεργασμένα κλάσματα μιας ΕΕΛ υποδηλώνει ότι οι συμβατικές εγκαταστάσεις δεν είναι αποτελεσματικές όσον αφορά την πλήρη απομάκρυνσή τους. Ωστόσο, αν και η τύχη και η συμπεριφορά πολλών ουσιών στις ΕΕΛ δεν είναι πλήρως γνωστή, εντούτοις φαίνεται πως οι μηχανισμοί απομάκρυνσης και βιομετατροπής τους επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό τόσο από τα λειτουργικά χαρακτηριστικά των εγκαταστάσεων όσο και από τις φυσικοχημικές ιδιότητές τους (Πίνακας 2.1). Πιο συγκεκριμένα, οι πληροφορίες σχετικά με τις φυσικοχημικές ιδιότητες, όπως ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης/νερού ( $K_{ow}$ ), ο συντελεστής κατανομής οργανικού άνθρακα ( $K_{oc}$ ), οι σταθερές διάστασης ( $pK_a$ ) και η τάση ατμών ή σταθερά του νόμου του Henry μιας ουσίας βοηθά να προσδιοριστεί αν η ένωση είναι πιο πιθανό να βρίσκεται στο υδάτινο, χερσαίο ή ατμοσφαιρικό περιβάλλον. Ενώσεις με υψηλό  $\log K_{ow}$  και  $\log K_{oc}$  μπορεί να δείξουν τάση για προσρόφηση σε λάσπες και σε εδάφη ενώ το  $pK_a$  των ουσιών συναρτήσει του pH του μέσου που βρίσκονται προσδιορίζει την ιονισμένη/μη ιονισμένη τους μορφή.

**Πίνακας 2.1:** Ταξινόμηση βάσει φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των ουσιών

Φυσικοχημική Σταθερά	Διεργασία	Χαμηλή	Μέση	Υψηλή
Υδατοδιαλυτότητα	Διάλυση ( $\text{mg L}^{-1}$ )	<1	-	1000
Σταθερά Henry	Πτητικοποίηση ( $\text{atm}\cdot\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ )	$>10^{-2}$	$10^{-2}$ - $10^{-7}$	$<10^{-7}$
$K_{oc}$	Προσρόφηση ( $\log K_{oc}$ )	<3	-	>3
$K_{ow}$	Βιοσυσσώρευση ( $\log K_{ow}$ )	<1.0	1.0 – 4.0	>4.0

Πηγή: (Birkett & Lester, 2003)

Παρά το γεγονός ότι οι ανιχνευόμενες ουσίες είναι συνήθως σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις (της τάξης των  $\mu\text{g L}^{-1}$  ή  $\text{n L}^{-1}$ ), ωστόσο παρουσιάζουν σημαντικό ενδιαφέρον λόγω του ότι πολλές από αυτές είναι τοξικές, σταθερές και επιρρεπείς σε βιοσυσσώρευση. Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο, εξαιτίας της μεγάλης επικινδυνότητας που παρουσιάζουν για το υδρόβιο περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία, έχει δημιουργηθεί

κατάλληλο νομοθετικό πλαίσιο το οποίο καθορίζει τα επιτρεπόμενα όρια ανίχνευσης και διευρύνεται συνεχώς ακολουθώντας τα επιστημονικά ευρήματα.

Οι αναδυόμενοι ρύποι προτεραιότητας αποτελούν μια ποικίλη και ετερογενή ομάδα χημικών ουσιών και διαχωρίζονται σε υποκατηγορίες αναλόγως με τη συμπεριφορά τους στο περιβάλλον, τις επιπτώσεις στους ζώντες οργανισμούς, την πρόελευση και τη χημική τους δομή. Ενδεικτικά η ευρύτερη αυτή ομάδα των οργανικών μικρορύπων αποτελείται από ανθεκτικούς οργανικούς ρύπους, φαρμακευτικά προϊόντα και προϊόντα προσωπικής φροντίδας, ενδοκρινικούς διαταράκτες, φυτοφάρμακα και ζιζανιοκτόνα, υποπροϊόντα απολύμανσης, αντιβακτηριδιακά νανοϋλικά και μια σειρά άλλων ενώσεων (Thomaidis et al., 2012).

Στο πλαίσιο της παρούσας διδακτορικής διατριβής μελετήθηκαν ουσίες που ανήκουν στις υποκατηγορίες των Ενδοκρινικών διαταρακτών και των Φαρμακευτικών ενώσεων. Στη συνέχεια η βιβλιογραφική ανασκόπηση θα περιορισθεί στις ουσίες αυτές. Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν ενδοκρινικοί διαταράκτες που περιέχονται σε προϊόντα καθημερινής χρήσης (εννεύλοφαινόλες, δισφαινόλη Α και τρικλοζάνη) και φαρμακευτικές ουσίες που ανήκουν στην κατηγορία των μη στεροειδών αντιφλεγμονωδών φαρμάκων (ιμπουπροφένη, ναπροξένη, κετοπροφένη και δικλοφενάκη).





## 2.2 Ενδοκρινικοί διαταράκτες (Endocrine Disruptors, EDCs)

### 2.2.1 Γενικά

Ως Ενδοκρινικός Διαταράκτης (Endocrine Disruptor Compound, EDC) έχει οριστεί από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (World Health Organization, WHO) μια εξωγενής ουσία ή μείγμα ουσιών που μεταβάλλει τις λειτουργίες του ενδοκρινικού συστήματος και κατά συνέπεια προκαλεί δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία ενός οργανισμού ή στους απογόνους του. Πιο συγκεκριμένα οι χημικοί ενδοκρινικοί διαταράκτες έχουν την ικανότητα να μιμούνται τη δράση των ενδογενών ορμονών ενός οργανισμού παρεμβαίνοντας στη φυσιολογική σύνθεση, έκκριση, μεταφορά, δέσμευση και μεταβολισμό των φυσικών ορμονών και τελικά να απορυθμίζουν τους ομοιοστατικούς μηχανισμούς, την αναπαραγωγή και την ανάπτυξη (Annamalai & Namasivayam, 2015).

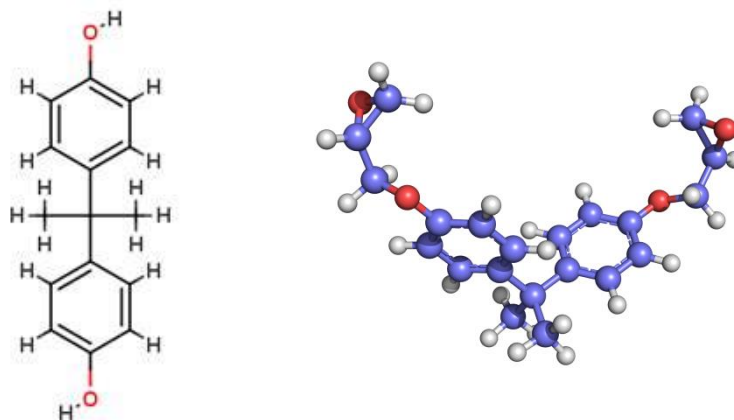
Η αυξανόμενη ανησυχία και το ενδιαφέρον σχετικά με αυτές τις ενώσεις προκαλείται από την συχνότατη ανίχνευσή τους στις ΕΕΛ και στους υδατικούς αποδέκτες και την πιθανά θετική συσχέτισή τους με ασθένειες ή ενδοκρινικές διαταραχές στην ανθρώπινη υγεία. Πιο συγκεκριμένα, η έκθεση του ανθρώπινου οργανισμού στους ενδοκρινικούς διαταράκτες μπορεί να επηρεάσει αρνητικά την υγεία του και οι κύριες παρατηρούμενες επιπτώσεις σχετίζονται με διαταραχές του θυρεοειδούς αδένα, παθήσεις του νευρικού συστήματος, αυξημένη εμφάνιση ορισμένων ειδών καρκίνου, προβλήματα γονιμότητας, μαθησιακές δυσκολίες, προβλήματα ανάπτυξης του εγκεφάλου και παραμορφώσεις του σώματος (Mendes, 2002; Birkett & Lester, 2003). Επίσης, αρκετές μελέτες έχουν αναφέρει ότι μεταβολές στα επίπεδα των ορμονών, ιδιαίτερα στα πρώτα στάδια ανάπτυξης, μπορεί να προκαλέσουν θηλυκοποίηση σε αρσενικά άτομα ψαριών που ζουν σε αποδέκτες οι οποίοι δέχονται επεξεργασμένα λύματα (Birkett & Lester, 2003, Lee et al., 2003).

Στη βιβλιογραφία έχει καταγραφεί ένα ευρύ φάσμα χημικών που είναι ικανό να διαταράξει το ενδοκρινικό σύστημα. Ο μακρύς κατάλογος των EDCs περιλαμβάνει τα εξής: φυτοφάρμακα (π.χ DDT), μόνιμα οργανοχλωρίδια και οργανοαλογονούχες ενώσεις (π.χ διοξίνες και φουράνια), αλκυλοφαινόλες (π.χ εννεύλοφαινόλη), βαρέα μέταλλα (π.χ κάδμιο, μόλυβδος), φυτοοιστρογόνα (π.χ β-σιτοστερόλη) και συνθετικές και φυσικές ορμόνες (π.χ β-οιστραδιόλη). Στην παρούσα διατριβή από την κατηγορία των ενδοκρινικών διαταρακτών, μελετήθηκαν η εννεύλοφαινόλη, οι μονο και δι- αιθοξυλιωμένες εννεύλοφαινόλες, η δισφαινόλη Α και η τρικλοζάνη. Στις παρακάτω παραγράφους δίνονται πληροφορίες σχετικά με τις υπό εξέταση ουσίες, που αφορούν στις φυσικοχημικές ιδιότητές τους, στην τοξικότητα που παρουσιάζουν και την παρουσία τους στις εκρμές των ΕΕΛ και στο υδάτινο περιβάλλον.

### 2.2.2 Δισφαινόλη Α (Bisphenol A, BPA)

#### 2.2.2.1 Γενικά

Η Δισφαινόλη Α (Bisphenol A, BPA), κατά την Διεθνή Ένωση Καθαρής και Εφαρμοσμένης Χημείας (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) 4,4'-(πρόπανο-2,2-διυλ)-δισφαινόλη, είναι μια συνθετική οργανική ουσία με χημικό τύπο  $C_{15}H_{16}O_2$  και αποτελείται από δύο φαινολικούς δακτυλίους που ενώνονται μεταξύ τους μέσω δύο συνδεδεμένων μεθυλίων (Εικόνα 2.1). Συντέθηκε πρώτη φορά το 1891 και έκτοτε παράγονται περίπου 3.2 εκατομμύρια τόνοι ετησίως (Okata et al, 2008) ενώ η παγκόσμια παραγωγή της είναι αρκετά συγκεντρωμένη, με το 70% περίπου σε ΗΠΑ και ΕΕ. Η BPA χρησιμοποιείται εκτεταμένα στην παραγωγή πολυανθρακικών σκευών φαγητού, υλικά συσκευασίας τροφίμων και ποτών, οδοντιατρικών στεγανωτικών υλικών και εποξικών ρητινών (Chang et al., 2013).



**Εικόνα 2.1:** Χημική δομή BPA

(Πηγή: Montes-Grajales & Olivero-Verbel, 2015)

Η BPA είναι μια ένωση που παράγεται με τη μορφή λευκού στερεού και έχει χαμηλή μεταβλητότητα σε συνθήκες θερμοκρασίας περιβάλλοντος. Επίσης, παρουσιάζει χαμηλή προς μέτρια διαλυτότητα στο νερό ενώ αντιθέτως παρουσιάζει μεγάλη διαλυτότητα στους οργανικούς διαλύτες. Σύμφωνα με τις ιδιότητές της, πρόκειται για μια μη πτητική, λιπόφιλη και υδρόφοβη ένωση ενώ η τιμή της σταθεράς  $K_{ow}$  υποδεικνύει ότι είναι ικανή να δεσμεύεται στα ιζήματα και στη σωματιδιακή φάση (Πίνακα 2.2).

Πίνακας 2.2: Φυσικοχημικές ιδιότητες της BPA

BPA	
Μοριακός τύπος	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>
Μοριακό βάρος	228.28634 g mole <sup>-1</sup>
Διαλυτότητα στο νερό	300 mg L <sup>-1</sup> at 25°C
Σημείο τήξεως	153-157 °C
Σημείο βρασμού	360.5 °C at 760 mm Hg
Τάση ατμών	4.0 × 10 <sup>-8</sup> mm Hg at 25°C
Σταθερά Henry	4.0 × 10 <sup>-11</sup> atm·m <sup>3</sup> mole <sup>-1</sup>
pKa	9.6
Log K <sub>ow</sub>	3.32
Log K <sub>oc</sub>	2.9

Πηγή: (PubChem & TOXNET)

Οι τοξικές επιδράσεις της BPA έχουν διερευνηθεί αρκετά τα τελευταία χρόνια μέσα από μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί σε διάφορους υδρόβιους οργανισμούς. Αναλυτικότερα, σε μελέτες που έχουν γίνει σε επίπεδα συγκεντρώσεων της BPA που συναντώνται συνήθως στο υδάτινο περιβάλλον, έχουν αναφερθεί επιπτώσεις στους υδρόβιους οργανισμούς που σχετίζονται με ενδοκρινικές διαταραχές, δυσπλασίες, διαταραχές στην ανάπτυξη, χρωμοσωμικές βλάβες και βιοχημικές αλλαγές (Carlisle et al., 2009) ενώ, σε πειράματα με επαρκώς υψηλές συγκεντρώσεις παρατηρήθηκε θνησιμότητα σε μεγάλο ποσοστό (Song, et al., 2014). Επίσης, σύγχρονα ευρήματα δείχνουν ότι μικροοργανισμοί που ζουν σε βενθικά οικοσυστήματα και γενικότερα σε μεγαλύτερα βάθη, είναι πιθανό να έχουν υψηλότερη έκθεση στην ουσία, δεδομένου ότι οι συγκεντρώσεις της BPA είναι υψηλότερες στα ιζήματα από ότι στη στήλη του νερού (Birkett & Lester, 2003).

Στον ανθρώπινο οργανισμό η BPA μπορεί να εισέρχεται μέσω του πόσιμου νερού και της τροφής. Πιο συγκεκριμένα, σε τρόφιμα τα οποία έρχονται σε επαφή με τις συσκευασίες τους είναι δυνατόν να μεταφερθεί η BPA από το πλαστικό στην τροφή. Κατ' αντιστοιχία, μέσω του πόσιμου νερού είναι δυνατόν να περάσει η ουσία μέσω της πλαστικής συσκευασίας του

ενώ αρκετές μελέτες έχουν δείξει, επίσης, την παρουσία της ουσίας σε εγκαταστάσεις παραγωγής πόσιμου νερού (Luo et al., 2014, Gou et al., 2016, Muhamad et al., 2016, Zhang et al., 2016).

Εξαιτίας της τοξικής επίδρασης μέσω των ενδοκρινικών διαταραχών που προκαλεί η BPA, σε πολλές χώρες έχει απαγορευτεί η χρήση της. Το 2008 απαγορεύτηκε στις ΗΠΑ η προσθήκη της ουσίας στην παραγωγή προϊόντων που προορίζονται για παιδιά κάτω των 7 ετών ενώ λίγα χρόνια αργότερα, το 2011, στην ΕΕ η Ευρωπαϊκή Αρχή για την Ασφάλεια των Τροφίμων (European Food Safety Authority, EFSA) έθεσε ως ανεκτή ημερήσια πρόσληψη τα  $0.05 \text{ mg Kg}^{-1}$  σωματικού βάρους ανά ημέρα. Τον ίδιο χρόνο, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή εξέδωσε Εκτελεστικό Κανονισμό (321/2011) με τον οποίο απαγορεύτηκε πλήρως η χρήση της στην παραγωγή πλαστικών μπουκαλιών βρεφικής διατροφής και παράλληλα απαγορεύτηκε η διάθεση και η εισαγωγή στην ΕΕ των αντίστοιχων προϊόντων που περιέχουν την ουσία.

### 2.2.2.2 Παρουσία της BPA στις εκροές ΕΕΛ

Μία από τις σημαντικότερες οδούς εισόδου της BPA στο υδάτινο περιβάλλον αποτελούν οι εκροές των ΕΕΛ. Το 2010, οι Erler & Novak (2010) υπολόγισαν ότι περίπου 500 τόνοι BPA εισέρχονται στο περιβάλλον ετησίως από πλαστικά αλλά και από Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων (Jeffries et al., 2010). Υπάρχουν πολλές εργασίες οι οποίες έχουν μελετήσει την παρουσία της BPA στις εκροές διάφορων ΕΕΛ ανά τον κόσμο και απ' ότι φαίνεται εντοπίζεται στην πλειοψηφία των περιπτώσεων. Οι ανιχνευόμενες συγκεντρώσεις της BPA κυμαίνονται από μερικές δεκάδες  $\text{ng L}^{-1}$  μέχρι και μερικά  $\text{mg L}^{-1}$  (Πίνακας 2.3) ενώ η αποδοτικότητα των συμβατικών εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων είναι σχετικά υψηλή και υπολογίζεται περίπου στο  $82 \pm 12\%$  (Luo et al., 2014). Ωστόσο, έρευνες έχουν δείξει ότι η απομάκρυνση της ουσίας οφείλεται σε μεγάλο ποσοστό στην προσρόφησή της στην ιλύ (Stasinakis et al., 2008). Στη βιβλιογραφία, οι συγκεντρώσεις που μετρώνται στην ιλύ διαφέρουν ανά χώρα και κυμαίνονται από μερικά  $\text{mg Kg}^{-1}$  έως μερικά  $\text{mg Kg}^{-1}$ . Πιο συγκεκριμένα, μελέτη που έγινε σε ΕΕΛ στην Καλιφόρνια έδειξε συγκεντρώσεις της τάξης των  $111 \text{ mg Kg}^{-1}$  κατά μέσο όρο στην επεξεργασμένη ιλύ (Yu et al., 2013) ενώ αντιστοίχως, οι Huang, et al. (2014) σε μελέτη που πραγματοποίησαν σε ΕΕΛ στην Κίνα, βρήκαν συγκεντρώσεις της τάξης των  $197.9 \text{ mg Kg}^{-1}$ . Σχετικά μεγαλύτερη συγκέντρωση της ουσίας μετρήθηκε σε ΕΕΛ στην Ελλάδα ( $620\text{-}530 \text{ mg Kg}^{-1}$ ) (Gatidou et al., 2007, Stasinakis et al., 2008), ενώ, σε μελέτη που έγινε σε ΕΕΛ της Αυστραλίας παρατηρήθηκε μικρότερη συγκέντρωση, της τάξης των  $89 \text{ mg Kg}^{-1}$  (Fromme et al., 2002).

**Πίνακας 2.3:** Συγκεντρώσεις της BPA στην έξοδο ΕΕΛ

Χώρα	BPA (ng L <sup>-1</sup> )	Πηγή
Αγγλία	<105 – 237	Kasprzyk-Hordern et al., 2009
Αγγλία	31 - 99	Kasprzyk-Hordern et al., 2009
Αυστραλία	13 - 44	Guang-Guo et al., 2009
Αυστραλία	19 ± 16	Shareef et al., 2010
Ελλάδα	20 - 48	Photiou & Voutsas, 2008
Ελλάδα	14 - 2358	Arditsoglou & Voutsas, 2010
Ελλάδα	151 - 790	Stasinakis et al., 2012
Ελλάδα	7 – 90	Samaras et al., 2013
Ελλάδα	70-280	Samaras et al., 2013
Ισπανία	140 - 980	Gomez et al., 2006
Κίνα	366 - 1233	Huang et al., 2014
Ταϊλάνδη	38.7 – 270.5	Pookroosa et al., 2015

#### 2.2.2.3 Παρουσία της BPA στο υδάτινο περιβάλλον

Μετά από την αναγνώριση της BPA ως μιας επικίνδυνης ουσίας λόγω των επιπτώσεων της στους υδρόβιους οργανισμούς, το ερευνητικό ενδιαφέρον στράφηκε στην παρακολούθηση της παρουσίας της στους υδατινούς αποδέκτες. Εξαιτίας της διαδεδομένης χρήσης της, μεγάλες ποσότητες ελευθερώνονται στο περιβάλλον με αποτέλεσμα την πολύ συχνή ανίχνευσή της στα φυσικά νερά (Chang et al., 2013). Σημαντικοί παράγοντες που παίζουν ρόλο στα επίπεδα ανίχνευσης της ουσίας είναι αν το υδάτινο σώμα αποτελεί αποδέκτη λυμάτων από ΕΕΛ και η απόσταση που βρίσκεται το σημείο δειγματοληψίας από τον αγωγό εκβολής.

Στην Ελλάδα έχουν γίνει μετρήσεις σε ποταμούς της Κατερίνης και της Θεσσαλονίκης, σε διάφορα σημεία πριν και μετά από τα σημεία εκβολής των ΕΕΛ που εξυπηρετούν τις παρακείμενες πόλεις (Stasinakis et al., 2012, Arditsoglou & Voutsas, 2010). Αναλυτικότερα,

στον ποταμό Αίссονα στην Κατερίνη, η συγκέντρωση της ουσίας κυμάνθηκε σε ένα εύρος 55-162 ng L<sup>-1</sup> και η στατιστική ανάλυση που έγινε έδειξε ότι η ποιότητα του νερού του ποταμού κατάντη της εγκατάστασης επηρεάζεται από την εκροή της παρακείμενης ΕΕΛ (Stasinakis et al., 2012). Αντιστοίχως, σε μελέτη που έγινε στη Θεσσαλονίκη, ανιχνεύθηκαν συγκεντρώσεις της τάξης των 15-138 ng L<sup>-1</sup> στους μεγάλους ποταμούς που εκβάλλουν στον Θερμαϊκό κόλπο (Αξιός, Λούδιας και Αλιάκμονας) ενώ σε ρέματα με μικρότερη ροή, τα οποία δέχονται λύματα, οι συγκεντρώσεις που προσδιορίστηκαν ήταν σε ένα εύρος 49-460 ng L<sup>-1</sup> (Arditsoglou & Voutsas, 2010). Ένας ακόμη σημαντικός παράγοντας που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη όταν μελετώνται οι συγκεντρώσεις των ουσιών στα επιφανειακά ύδατα είναι η μεταβλητότητα που μπορεί να παρουσιαστεί λόγω της εποχικής διακύμανσης των κατακρημνίσεων, με το μεγαλύτερο εύρος να καταγράφεται όταν πρόκειται για ρέματα με μικρή ροή που παρουσιάζουν έντονη εποχικότητα (Guang-Guo et al., 2009, Kim, et al., 2014, Moreno-González et al., 2014).

Σε ευρωπαϊκό επίπεδο, μελέτη που πραγματοποιήθηκε σε περισσότερα από 100 ποτάμια της ΕΕ έδειξε ότι η ΒΡΑ ανιχνεύθηκε σε μέση συγκέντρωση 25 ng L<sup>-1</sup> και μέγιστη 323 ng L<sup>-1</sup> (με συχνότητα ανίχνευσης 34%) (Loos et al., 2009). Ωστόσο, σε έρευνα που πραγματοποιήθηκε στις ΗΠΑ, όπου ελήφθησαν 140 δείγματα επιφανειακών νερών, αν και το ποσοστό ανίχνευσης της ΒΡΑ ήταν αρκετά κοντά με αυτό της ΕΕ (41%), η μέση και μέγιστη συγκέντρωση που μετρήθηκαν ήταν αρκετά μεγαλύτερες, 140 ng L<sup>-1</sup> και 12 μg L<sup>-1</sup> αντίστοιχα (Kolpin et al., 2002).

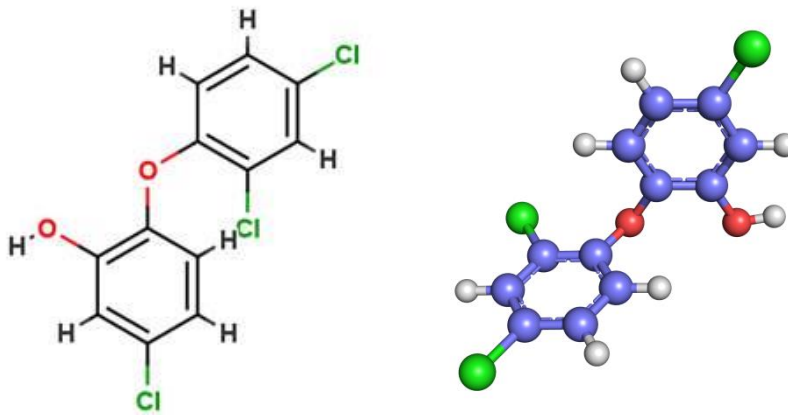
Τέλος, σε ότι αφορά τα υπόγεια νερά, σε πανευρωπαϊκή μελέτη των Loos et al. (2010) η ΒΡΑ ανιχνεύθηκε με συχνότητα 40% και μέσο όρο 79 ng L<sup>-1</sup> ενώ η μεγαλύτερη συγκέντρωση της ουσίας έφτασε τα 2.3 μg L<sup>-1</sup>. Αυτό επιβεβαιώνεται και από άλλες μελέτες, στις οποίες έχει αναφερθεί ότι η ΒΡΑ είναι πολύ συχνός βιομηχανικός ρύπος στα υπόγεια νερά της Αυστρίας, της Γερμανίας και της Ισπανίας (Hohenblum et al., 2004, Osenbrück et al., 2007, Loos et al., 2010). Σε αντίστοιχη μελέτη που έγινε σε 47 υπόγεια ύδατα από 18 πολιτείες των ΗΠΑ, αναφέρθηκαν παρόμοιες τιμές με την ΕΕ, με συχνότητα ανίχνευσης 30% και μέγιστη συγκέντρωση 2.55 μg L<sup>-1</sup> (Barnes et al., 2008).

### 2.2.3 Τρικλοζάνη (Triclosan, TCS)

#### 2.2.3.1 Γενικά

Η Τρικλοζάνη (Triclosan, TCS), κατά την IUPAC 5-χλωρο-2-(2,4-δichλωροφαινοξυ)φαινόλη, είναι μια χλωριωμένη αρωματική ένωση με χημικό τύπο  $C_{12}H_7Cl_3O_2$  και αποτελείται από δύο χλωριωμένους αρωματικούς δακτυλίους και τις χαρακτηριστικές ομάδες των φαινολών και των αιθέρων (Εικόνα 2.2). Από το 1960 χρησιμοποιείται ως αντιβακτηριδιακός και αντιμυκητιακός παράγοντας ενώ έχει υπολογιστεί ότι παγκοσμίως παράγονται 1500 τόνοι, εκ των οποίων το 25% στην Ευρώπη (Chen et al., 2009) για την παραγωγή πολλών προϊόντων προσωπικής φροντίδας και υγιεινής όπως σαπούνια, καθαριστικά, οδοντόκρεμες, στοματικά διαλύματα, αποσμητικά, αφρόλουτρα, σαμπουάν κ.α. (Singer et al., 2002). Η προσθήκη της TCS στα προϊόντα υγιεινής είναι της τάξης του 0.1-0.3% w/w, συγκέντρωση που παρουσιάζει ικανοποιητική αντιβακτηριδιακή δράση χωρίς να προκαλεί δερματοπάθειες και ευαισθησίες στα μάτια (Chau et al., 2008).

Η TCS είναι μια ουσία που παράγεται με τη μορφή λευκής κρυσταλλικής σκόνης και έχει ελαφριά αρωματική οσμή (McBain et al., 2003). Στον Πίνακα 2.4 δίνονται οι φυσικοχημικές της ιδιότητες, σύμφωνα με τις οποίες φαίνεται ότι πρόκειται για μια δύσκολα υδρολύσιμη, λιπόφιλη, μη πτητική ένωση, με μικρή διαλυτότητα στο νερό ενώ οι τιμές των σταθερών  $K_{ow}$  και  $K_{oc}$  υποδεικνύουν ότι έχει την τάση να δεσμεύεται στα ιζήματα και στη σωματιδιακή ύλη.



Εικόνα 2.2: Χημική δομή TCS

(Πηγή: Montes-Grajales & Olivero-Verbel, 2015)

Πίνακας 2.4: Φυσικοχημικές ιδιότητες της TCS

TCS	
Μοριακός τύπος	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>2</sub>
Μοριακό βάρος	289.54178 g mole <sup>-1</sup>
Διαλυτότητα στο νερό	10 mg L <sup>-1</sup> at 20°C
Σημείο τήξεως	54 – 57.3 °C
Σημείο βρασμού	280 - 290 °C
Τάση ατμών	4.6 × 10 <sup>-6</sup> mm Hg at 20°C
Σταθερά Henry	2.1 × 10 <sup>-8</sup> atm·m <sup>3</sup> mole <sup>-1</sup>
pKa	7.9
Log K <sub>ow</sub>	4.76
Log K <sub>oc</sub>	3.38 – 4.2

Πηγή: (PubChem & TOXNET)

Η TCS χαρακτηρίστηκε ως ενδοκρινικός διαταράκτης όταν αποδείχθηκε ότι μπορεί να προσδένεται στον υποδοχέα της ορμόνης του θυρεοειδούς, ενώ οι αντι-ανδρογόνες και αντι-οιστρογονικές ιδιότητές της έχουν παρατηρηθεί *in vitro* (Chen et al, 2007; Gee et al., 2008). Τα τελευταία χρόνια έχουν αναφερθεί σημαντικές τοξικές επιδράσεις της ουσίας στους υδρόβιους οργανισμούς και στα άγλη, κυρίως των γλυκών νερών που αποδεικνύονται πιο ευάλωτα (Heidler & Halden, 2007). Έρευνες που έχουν γίνει, δείχνουν ότι η TCS προσδένεται πάνω σε ένζυμο των βακτηρίων, το οποίο είναι υπεύθυνο για την σύνθεση των λιπαρών οξέων, αναστέλλοντας τον συγκεκριμένο μηχανισμό (Heath et al., 1999). Επίσης, σε πρόσφατη έρευνα των Bedoux et al. (2012) αποδείχθηκε ότι η ύπαρξη της TCS στο υδατικό περιβάλλον προκαλεί διαταραχή στην ανάπτυξη και την δομή της κοινότητας των αλγών με αποτέλεσμα την μείωση της βιομάζας και της ποικιλομορφίας του γένους τους. Σε ότι αφορά τον άνθρωπο, αν και η TCS στις συγκεντρώσεις που χρησιμοποιείται δεν θεωρείται τοξική για τον ανθρώπινο οργανισμό, ωστόσο, επιδημιολογικές μελέτες που πραγματοποιήθηκαν τη συνδέουν με την ανάπτυξη καρκίνου του προστάτη, με αναπτυξιακές ανωμαλίες και με τοξικότητα στο ήπαρ (Hess-Wilson & Knudsen 2006; Mink et al., 2008).



Σημαντικό στοιχείο σχετικά με την τοξικότητα της TCS αποτελεί το γεγονός ότι η ουσία έχει την ικανότητα να μετασχηματίζεται σε άλλες ενώσεις πιθανόν πολύ πιο τοξικές. Πιο συγκεκριμένα, ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει δοθεί στη χημική της δομή, η οποία είναι παρόμοια με αυτή των διοξινών που χαρακτηρίζονται από πολύ υψηλή τοξικότητα λόγω της χημικής τους σταθερότητας, και στην πιθανή μετατροπή της σε αυτές, κυρίως μέσω της φωτοδιάσπασης (Nilsson et al., 1974, Sanchez-Prado et al., 2006, Fair et al., 2009, Dann & Hontela, 2011). Τέλος, είναι πιθανό η TCS να βιομετατραπεί στη μεθυλιωμένη της μορφή, μια ουσία δύσκολα αποδομήσιμη που λόγω της σταθερότητάς της οδηγεί σε μεγαλύτερη βιοσυσώρευση στα ψάρια και στους υδρόβιους οργανισμούς (Bester, 2003) ή να σχηματίσει τοξικές χλωροφαινόλες εάν έρθει σε επαφή με χλώριο (Buth et al 2011).

#### 2.2.3.2 Παρουσία της TCS στις εκροές ΕΕΛ

Στη βιβλιογραφία των τελευταίων ετών, έχουν δημοσιευτεί μελέτες οι οποίες παρουσιάζουν αποτελέσματα σχετικά με την ύπαρξη της TCS σε βιολογικά υγρά (Dann & Hontela, 2011) και οι συγκεντρώσεις που έχουν μετρηθεί στα ανθρώπινα ούρα κυμαίνονται μεταξύ 1 και 3.790  $\mu\text{g L}^{-1}$  με μέσο όρο τα 12  $\mu\text{g L}^{-1}$  και με συχνότητα ανίχνευσης περίπου στο 70% των δειγμάτων (Wolff et al., 2007, Calafat et al., 2008, Kawaguchi et al., 2008). Τα αποτελέσματα αυτά υποδηλώνουν ότι οι ανθρώπινες εκκρίσεις αποτελούν και αυτές σημαντική πηγή της ουσίας στις ΕΕΛ και συνυπολογίζοντας το μεγάλο αριθμό των προϊόντων που περιέχουν TCS στην καθημερινότητα, η ουσία αναμένεται να ανιχνεύεται σε μεγάλο ποσοστό στα ανεπεξέργαστα αστικά απόβλητα. Πολλές εργασίες έχουν προσδιορίσει την παρουσία της TCS στις εκροές διάφορων ΕΕΛ (Πίνακας 2.5) και στις περισσότερες περιπτώσεις, η αποδοτικότητα των συμβατικών εγκαταστάσεων είναι μεγαλύτερη του 90% (Singer et al., 2002, Thompson et al., 2005, Heidler & Halden 2007, Stasinakis et al., 2008, Samaras et al., 2013; Yu et al., 2013). Σε πανευρωπαϊκή μελέτη των Loos et al. (2013) όπου ελήφθησαν δείγματα από τις εκροές 90 διαφορετικών ΕΕΛ σε όλη την ΕΕ η συχνότητα ανίχνευσης της ουσίας ήταν 41% με μέση και μέγιστη παρατηρούμενη συγκέντρωση στα 74.8  $\text{ng L}^{-1}$  και 4259  $\text{ng L}^{-1}$  αντίστοιχα.

Σε ότι αφορά τις συγκεντρώσεις που παρατηρούνται στην ιλύ, υποδεικνύουν ότι ένα ποσοστό της απομάκρυνσης που παρατηρείται στις ΕΕΛ οφείλεται στην προσρόφηση της ουσίας στα στερεά (Stasinakis et al., 2008). Ενδεικτικά, σε μετρήσεις από πέντε ΕΕΛ στην Καλιφόρνια των ΗΠΑ έδειξαν συγκεντρώσεις της τάξης των 1505  $\mu\text{g Kg}^{-1}$  κατά μέσο όρο (Yu et al., 2013) ενώ σε αντίστοιχες μελέτες που πραγματοποιήθηκαν σε ελληνικές εγκαταστάσεις έδειξαν συγκεντρώσεις της τάξης των 3390  $\mu\text{g Kg}^{-1}$ , 1840  $\mu\text{g Kg}^{-1}$  και 461  $\mu\text{g Kg}^{-1}$

<sup>1</sup> για την εγκατάσταση της Αθήνας, της Μυτιλήνης και της Θεσσαλονίκης αντίστοιχα (Gatidou et al., 2007, Photiou & Voutsas, 2008, Samaras et al., 2013).

**Πίνακας 2.5:** Συγκεντρώσεις της TCS στην έξοδο ΕΕΛ

Χώρα	TCS (ng L <sup>-1</sup> )	Πηγή
Αγγλία	50	Kasprzyk-Hordern et al., 2009
Αυστραλία	23 - 434	Ying & Kookana, 2007
Ελλάδα	15 - 290	Photiou & Voutsas, 2008
Ελλάδα	75 - 120	Stasinakis et al., 2012
Ελλάδα	70 – 150	Samaras et al., 2013
Ελλάδα	40 - 240	Samaras et al., 2013
ΗΠΑ	10 - 21	Boyd et al., 2004
ΗΠΑ	48	Yu et al., 2013
Ισπανία	219	Rosal et al., 2009

### 2.2.3.3 Παρουσία της TCS στο υδάτινο περιβάλλον

Τα τελευταία χρόνια πολλές μελέτες έχουν γίνει για να διαπιστωθεί η παρουσία της TCS στους φυσικούς υδατικούς αποδέκτες, οι οποίες στην πλειοψηφία τους αφορούν σε μετρήσεις σε ποτάμια. Λόγω της ευρείας χρήσης της TCS, η συχνότητα ανίχνευσής της είναι μεγάλη ενώ μελέτες έχουν δείξει την παρουσία της σε επιφανειακά νερά και ιζήματα τα οποία έχουν άμεση σχέση με επεξεργασμένα λύματα (Kolpin et al., 2002, Singer et al., 2002, Tixier et al., 2002) Πιο συγκεκριμένα, σε έρευνα που πραγματοποιήθηκε μεταξύ των ετών 1999 και 2000 σε 139 ποτάμια και ρέματα σε 30 πολιτείες των ΗΠΑ, η TCS ανιχνεύτηκε στο 57.6% των δειγμάτων σε μέση και μέγιστη συγκέντρωση 140 ng L<sup>-1</sup> και 2300 ng L<sup>-1</sup> αντίστοιχα (Kolpin et al.2002). Ωστόσο, αυτά τα αποτελέσματα έρχονται σε αντίθεση με μελέτη που έγινε στον ποταμό Μισσισιππή της Λουιζιάνα των ΗΠΑ όπου τα δείγματα που αναλύθηκαν ήταν κάτω των ορίων ανίχνευσης (Boyd et al., 2004), καθώς επίσης και με πρόσφατη έρευνα σε επιφανειακά ύδατα στο Μισούρι που έδειξε μέγιστη συγκέντρωση στα 9.8 ng L<sup>-1</sup> (Wang et

al., 2011). Οι διαφορές στα αποτελέσματα των μελετών πιθανά να οφείλονται στις διαφορετικές υδρολογικές συνθήκες που παρατηρούνται μεταξύ των περιοχών όπως έδειξαν οι Kolpin et al. (2004) σε έρευνα που έκαναν λαμβάνοντας δείγματα από ρέματα με μεταβαλλόμενες συνθήκες συσχετίζοντας τη επιφανειακή ροή με τη μετρούμενη συγκέντρωση. Από τα αποτελέσματα φάνηκε ότι οι ουσίες παρουσίαζαν μεγαλύτερη συχνότητα εμφάνισης και μεγαλύτερες συγκεντρώσεις όταν η ροή ήταν μικρότερη, εξαιτίας της μικρότερης αραιώσης των εκροών από τις ΕΕΛ που βρίσκονται στην ανάντη περιοχή. Σε ότι αφορά τις συγκεντρώσεις της TCS σε επιφανειακά ύδατα της Ευρώπης, οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν ήταν ανάλογες με αυτές των ΗΠΑ και κυμαίνονται κατά μέσο όρο μεταξύ 35 και 230 ng L<sup>-1</sup> (Kasprzyk-Hordern et al., 2009, Regnery & Rüttmann, 2010, Azzouz & Ballesteros, 2013, Esteban et al., 2014). Στην Ελλάδα, σε μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν σε ποταμό της Κατερίνης έδειξαν ότι η TCS ανιχνεύτηκε σε εύρος συγκεντρώσεων <3 – 98 ng L<sup>-1</sup> (Stasinakis et al., 2012).

Τέλος, στα υπόγεια νερά, πανευρωπαϊκή μελέτη των Loos et al. (2010) έδειξε ότι η TCS δεν είναι ισχυρά παρούσα στα υπόγεια νερά καθώς ανιχνεύτηκε σε πολύ μικρή συχνότητα (1.8% των δειγμάτων ήταν θετικά) και η μέγιστη συγκέντρωση που μετρήθηκε ήταν 9 ng L<sup>-1</sup>. Αντίστοιχα αποτελέσματα είχε και μελέτη που έγινε σε υπόγεια ύδατα 18 πολιτειών των ΗΠΑ όπου αναφέρθηκε συχνότητα ανίχνευσης 14.9% ενώ η συγκέντρωση σε όλα τα δείγματα ήταν μη ποσοτικοποιήσιμη (Barnes et al., 2008).

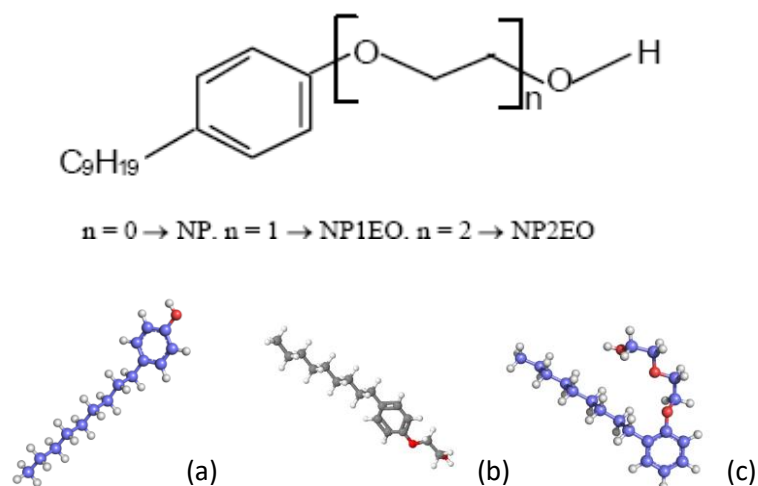
#### **2.2.4 Εννεύλοφαινόλη (Nonylphenol, NP), Mono- και δι- αιθοξυλιωμένες εννεύλοφαινόλες (Nonylphenol mono-ethoxylate & Nonylphenol di-ethoxylate, NP1EO & NP2EO)**

##### 2.2.4.1 Γενικά

Οι εννεύλοφαινόλες (nonylphenols, NPs) είναι οργανικές ενώσεις που συμπεριλαμβάνονται στη γενικότερη χημική κατηγορία των αλκυλοφαινόλων (alkylphenols, APs). Τα τελευταία 40 χρόνια χρησιμοποιούνται ευρύτατα κυρίως λόγω των επιφανειοδραστικών ιδιοτήτων τους σε απορρυπαντικά, μπογιές, φυτοφάρμακα, κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα και σε προϊόντα προσωπικής φροντίδας και αποτελούν το 80% των APs που διατίθενται στο εμπόριο (La Guardia et al., 2009). Στην ΕΕ η εννεύλοφαινόλη (NP) χρησιμοποιείται σχεδόν κατ' αποκλειστικότητα ως ενδιάμεσο προϊόν για την παραγωγή άλλων χημικών και υπολογίζεται ότι περίπου το 60% χρησιμοποιείται για την παραγωγή

πολυαιθοξυλιωμένων εννεύλοφαινολών (NP<sub>n</sub>EOs) ενώ το 37% για την παραγωγή ρητινών, πλαστικών, σταθεροποιητών κ.α. (European Chemical Bureau, 2002).

Η NP αποτελείται από ένα φαινολικό δακτύλιο και μια αλυσίδα με εννέα άτομα άνθρακα ενώ οι NP<sub>n</sub>EOs, οι οποίες παράγονται από την αιθοξυλίωση της NP, αποτελούνται από δύο μέρη: την εννεύλοφαινόλη και το αιθοξυλιωμένο τμήμα (Εικόνα 2.3). Υπό συνθήκες περιβάλλοντος η NP είναι ένα ελαφρώς κίτρινο, παχύρευστο υγρό και βάσει των φυσικοχημικών ιδιοτήτων της (Πίνακας 2.6) χαρακτηρίζεται ως λιπόφιλη, υδρόφοβη ένωση με τάση να προσροφάται στην οργανική ύλη, ενώ η τιμή της σταθεράς Henry υποδεικνύει την ημι-πτητικότητα της (John et al., 2000, Birkett & Lester, 2003). Επιπροσθέτως, δεδομένου του ότι η διαλυτότητα των NP<sub>n</sub>EOs εξαρτάται από τον αριθμό των πολικών ομάδων που σχηματίζονται στο υδρόφιλο κομμάτι τους, οι NP<sub>n</sub>EOs με μικρές αλυσίδες, όπως είναι η NP1EO και η NP2EO, χαρακτηρίζονται και αυτές ως λιπόφιλες (Ahel & Ginger, 1993).



**Εικόνα 2.3:** Χημική δομή NP (a), NP1EO (b), NP2EO (c)

(στις αγκύλες της εικόνας προσδιορίζεται η αιθοξυλική ομάδα)

(Πηγή: Montes-Grajales & Olivero-Verbel, 2015, PubChem)

Πίνακας 2.6: Φυσικοχημικές ιδιότητες της NP- NP1EO – NP2EO

		NP	NP1EO	NP2EO
Μοριακός τύπος		C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	C <sub>17</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> O <sub>3</sub>
Μοριακό βάρος	g mole <sup>-1</sup>	220.35046	264.40302	308.4556
Διαλυτότητα στο νερό	mg L <sup>-1</sup> at 25°C	4.9 – 6.4	3.02	3.38
Σημείο βρασμού	°C	293 - 297	385	436
Τάση ατμών	mm Hg at 25°C	9.4×10 <sup>-5</sup> - 8.175×10 <sup>-4</sup>	1.27×10 <sup>-6</sup>	9.14×10 <sup>-9</sup> - 2.23×10 <sup>-8</sup>
Σταθερά Henry	atm·m <sup>3</sup> mole <sup>-1</sup>	5.6 × 10 <sup>-6</sup> - 3.4 × 10 <sup>-5</sup>	-	-
pKa		10.25 – 10.7	-	-
Log K <sub>ow</sub>		4.48 - 5.76	4.17±0.15	4.21±0.12
Log K <sub>oc</sub>		4 – 4.7	2.4	2.5

Πηγή: (Ahel & Giger, 1993, PubChem, TOXNET)

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η τοξικότητα των NP<sub>n</sub>EOs στους υδρόβιους οργανισμούς. Η πρώτη μελέτη που δείχνει ότι οι ουσίες θα μπορούσαν να έχουν οιστρογονική δράση έγινε από τους Doddos & Lawson το 1938 και έκτοτε πληθώρα μελετών δημοσιεύτηκαν στη διεθνή βιβλιογραφία σχετικά με τις αρνητικές επιπτώσεις των NP<sub>n</sub>EOs. Οι ουσίες χαρακτηρίστηκαν ως ενδοκρινικοί διαταράκτες, καθώς λόγω της μεγάλης ομοιότητάς τους με τη δομή των φυσικών ορμονών, μιμούνται τη δράση τους και έτσι μπλοκάρουν ή τονώνουν το ενδοκρινικό σύστημα (Lee & Lee, 1996, Soares et al., 2008). Από τις μελέτες που έχουν δημοσιευτεί κατά καιρούς φαίνεται ότι η τοξικότητα NP<sub>n</sub>EOs στους οργανισμούς αποτελεί ένα πολυπαραγοντικό θέμα που εξαρτάται από πολλές συνισταμένες (π.χ. το στάδιο ανάπτυξης του οργανισμού, το μηχανισμό δράσης των ουσιών και τα χαρακτηριστικά του περιβάλλοντος) (Colerangle & Roy, 1996, Yokota et al., 2001, Balch & Metcalfe, 2006, Ishibashi et al., 2006, Soares et al., 2008). Ωστόσο, σημαντικό ρόλο στην ανθεκτικότητα και την τοξική δράση των NP<sub>n</sub>EOs παίζει η καθεαυτή δομή της εκάστοτε ουσίας, δηλαδή, το μήκος της αιθοξυλιωμένης αλυσίδας που προστίθεται στην εννεύλοφαινόλη. Πιο συγκεκριμένα, μελέτες έχουν δείξει ότι NP<sub>n</sub>EOs με μικρότερη αλυσίδα παρουσιάζουν μεγαλύτερη τοξικότητα και σταθερότητα στο περιβάλλον, με την NP να είναι

η τοξικότερη (Ying et al., 2002, Shao et al., 2003; Ahel et al., 1994, Bennie, et al., 1997, Planas, et al., 2002, Balch & Metcalfe, 2005, Soares et al., 2008).

Βιβλιογραφικά προκύπτει ότι η μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση της NP που προτείνεται ότι είναι ασφαλής και αποτρέπει τοξική επίδραση στους υδρόβιους οργανισμούς είναι  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  (Thomas et al., 2001, Soares et al., 2008). Ωστόσο, ο οδηγός της EPA για την ποιότητα των υδάτων ορίζει ως μέγιστη αποδεκτή συγκέντρωση στο γλυκό και στο θαλασσινό νερό τα  $6 \mu\text{g L}^{-1}$  και  $1.7 \mu\text{g L}^{-1}$  αντίστοιχα (Brooke & Thursby, 2005). Όσον αφορά τη νομοθεσία στην ΕΕ, η NP και NP<sub>n</sub>EOs χαρακτηρίστηκαν ως ρύποι προτεραιότητας στην Οδηγία 2000/60/ΕΚ βάσει της Απόφασης 2455/2001/ΕΚ ενώ δύο χρόνια αργότερα με την Οδηγία 2003/53/ΕΚ περιορίσθηκε η διάθεσή τους σε χρήσεις οι οποίες έχουν ως συνέπεια απορρίψεις ή διαρροές τους στο περιβάλλον. Σε συνέχεια αυτών, με την Οδηγία 2013/39/ΕΕ θεσπίστηκαν πρότυπα ποιότητας περιβάλλοντος με μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση στα επιφανειακά νερά τα  $2 \mu\text{g L}^{-1}$ . Τέλος, σε ότι αφορά τα ανακτημένα απόβλητα, αν και δεν υπάρχει ενιαία ευρωπαϊκή νομοθεσία, εντούτοις σε εθνικό επίπεδο, η NP έχει συμπεριληφθεί στον εθνικό κατάλογο των ουσιών προτεραιότητας και παρακολούθησης σε ανακτημένα απόβλητα με μέγιστη επιτρεπόμενη τιμή τα  $2 \mu\text{g L}^{-1}$  (ΚΥΑ, 145116/2011, ΦΕΚ 354/Β/8.3.2011).

### 2.2.4.2 Παρουσία των NP και NP<sub>n</sub>EOs στις εκροές ΕΕΛ

Λόγω της ευρείας χρήσης των NP<sub>n</sub>EOs σε πολλά προϊόντα της καθημερινότητας οι ουσίες ανιχνεύονται σε μεγάλο ποσοστό στα ανεπεξέργαστα λύματα των ΕΕΛ. Στις περισσότερες περιπτώσεις, για την παραγωγή των προϊόντων αυτών χρησιμοποιούνται NP<sub>n</sub>EOs με μεγάλη αιθοξυλιωμένη αλυσίδα, οι οποίες μετά την είσοδό τους στις ΕΕΛ μετασχηματίζονται δημιουργώντας παραπροϊόντα. Έχει αποδειχθεί ότι η αποδόμηση των NP<sub>n</sub>EOs γίνεται κυρίως λόγω της μετατροπής τους από τους μικροοργανισμούς και πιο συγκεκριμένα, η βιομετατροπή αρχίζει από το υδρόφιλο κομμάτι των ενώσεων και ως εκ τούτου γίνεται μέσω μείωσης του μεγέθους της αιθοξυλιωμένης αλυσίδας των πρόδρομων ουσιών μέχρι να σχηματιστούν NP1EO, NP2EO και NP (Planas et al., 2002, Lu et al., 2008). Η παραπάνω διεργασία έχει ως συνέπεια την παραγωγή ενώσεων που είναι πιο σταθερές, λιπόφιλες και τοξικές από τις αρχικές και οι οποίες ανιχνεύονται σε σημαντικές συγκεντρώσεις στην ιλύ των ΕΕΛ (Fauser et al., 2003, Stasinakis et al., 2008, Nie et al., 2012, Samaras et al., 2013).

Σε πολλές εργασίες έχει προσδιοριστεί η παρουσία των NP, NP1EO και NP2EO στις εκροές των ΕΕΛ (Πίνακας 2.7) από τις οποίες αποδεικνύεται ότι η αποτελεσματικότητα στην απομάκρυνση των ουσιών αυτών εξαρτάται από τις λειτουργικές παραμέτρους της

εγκατάστασης αν και παρόλα αυτά, στις περισσότερες περιπτώσεις η αποδοτικότητα των συμβατικών ΕΕΛ είναι μεγαλύτερη του 70%. Σε μελέτη των Samaras et al. (2013) προσδιοριστήκαν οι ουσίες στα επεξεργασμένα λύματα από την ΕΕΛ της Αθήνας όπου οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν κατά μέσο όρο στο υγρό κλάσμα της εκροής για την NP, NP1EO και NP2EO ήταν  $0.47 \pm 0.12$ ,  $0.14 \pm 0.07$  και  $0.08 \pm 0.04 \mu\text{g L}^{-1}$ , ενώ τα ποσοστά απομάκρυνσης των ουσιών από τα ανεπεξέργαστα λύματα ήταν αντιστοίχως  $78 \pm 10\%$ ,  $92 \pm 5\%$  και  $90 \pm 11\%$ . Επιπρόσθετα, στην ίδια μελέτη, στην αφυδατωμένη ιλύ οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν ήταν  $6.48 \pm 2.61$ ,  $1.86 \pm 0.58$  και  $1.32 \pm 0.55 \text{ mg/Kg}$  για την NP, NP1EO και NP2EO, αντίστοιχα.

**Πίνακας 2.7:** Συγκεντρώσεις της NP- NP1EO – NP2EO στην έξοδο ΕΕΛ

Χώρα	NP ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	NP1EO ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	NP2EO ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Πηγή
Γερμανία	0.32			Melcer et al., 2006
Δανία	0.33		2.01	Melcer et al., 2006
Ελβετία	10 - 200	10 – 620		Melcer et al., 2006
Ελλάδα	$0.786 \pm 0.794$	$0.154 \pm 0.242$	$0.087 \pm 0.078$	Pothitou & Voutsas, 2008
Ελλάδα	$0.47 \pm 0.12$	$0.14 \pm 0.07$	$0.08 \pm 0.04$	Samaras et al., 2013
ΗΠΑ	0.009			Yu et al., 2013
Ιαπωνία	0.1	0.05		Melcer et al., 2006
Καναδάς	1 - 2	1 - 13		Melcer et al., 2006
Κίνα	1.5	<0.05	11	Melcer et al., 2006
Κίνα	0.0257	0.239	0.238	Huang, et al., 2014

#### 2.2.4.3 Παρουσία των NP και NPnEOs στο υδάτινο περιβάλλον

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, οι NP<sub>n</sub>EOs και τα προϊόντα μετασχηματισμού τους δεν παράγονται με φυσικό τρόπο και επομένως η παρουσία τους στο περιβάλλον είναι αποτέλεσμα ανθρωπογενούς δραστηριότητας. Η μεταφορά τους στο φυσικό περιβάλλον γίνεται είτε μέσω των εκροών εγκαταστάσεων επεξεργασίας βιομηχανικών και αστικών λυμάτων (υγρό κλάσμα και εναπόθεση λάσπης), είτε μέσω απευθείας απόρριψής τους, π.χ.

ως συστατικά φυτοφαρμάκων (European Chemical Bureau, 2002, Ying et al., 2002). Σε ότι αφορά την παρουσία της NP στους υδατικούς αποδέκτες, έχουν αναφερθεί συχνά υψηλότερες συγκεντρώσεις συγκριτικά με τις εκροές των ΕΕΛ. Αυτό πιθανά οφείλεται στο γεγονός ότι αποτελεί το τελευταίο προϊόν αποδόμησης των NP<sub>n</sub>EOs και συνεπώς είναι πιθανό αυτή να είναι η κύρια πηγή της στο υδατικό προβάλλον (Birkett & Lester, 2003).

Τα τελευταία χρόνια πολλές μελέτες έχουν καταγράψει την παρουσία των NP<sub>n</sub>EOs στους φυσικούς υδατικούς αποδέκτες, τόσο στην υγρή στήλη όσο και στα ιζήματα όπου οι συγκεντρώσεις των ουσιών είναι αρκετά υψηλές. Σε μελέτες που έγιναν για την παρουσία των NP<sub>n</sub>EOs σε πυρήνες ιζημάτων από περιοχές οι οποίες είναι κοντά με ΕΕΛ, έδειξαν αυξημένα επίπεδα συσσώρευσης των ουσιών για τη δεκαετία από το 1960 και μετά (Yamashita et al., 2000), ενώ οι συγκεντρώσεις που ανιχνεύονται είναι της τάξης των  $\mu\text{g g}^{-1}$  (ξηρού βάρους) τόσο στα ιζήματα όσο και συσσωρευμένες σε υδρόβιους οργανισμούς (π.χ. μύδια) που βρίσκονται στην εγγύς περιοχή (Bennett & Metcalfe, 2000). Σε έρευνα που έγινε σε ποτάμια των ΗΠΑ η NP, NP1EO και NP2EO ανιχνεύθηκαν περίπου στο 50% των δειγμάτων, ενώ οι μέσες και μέγιστες συγκεντρώσεις των ουσιών ήταν στα  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  και  $20\text{-}40 \mu\text{g L}^{-1}$  αντίστοιχα (Kolpin et al., 2002). Ωστόσο, σε αντίστοιχη μελέτη που πραγματοποιήθηκε σε ποτάμια της ΕΕ, η NP ανιχνεύτηκε σε μικρότερες μέσες και μέγιστες συγκεντρώσεις της τάξης των  $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$  και  $4.5 \mu\text{g L}^{-1}$  αντίστοιχα (Loos et al., 2009). Σε ότι αφορά τα δεδομένα που αφορούν στην Ελλάδα, σε μελέτες που έγιναν σε ποταμούς της Κατερίνης και της Θεσσαλονίκης, ανιχνεύτηκαν NP<sub>n</sub>EOs σε μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων, και πιο συγκεκριμένα για την NP και τις NP1EO-NP2EO οι συγκεντρώσεις κυμάνθηκαν από  $0.152$  έως  $13.6 \mu\text{g L}^{-1}$  και από  $0.015$  έως  $50.1 \mu\text{g L}^{-1}$ , αντίστοιχα (Arditsoglou & Voutsas, 2010, Stasinakis et al., 2012). Το μεγάλο εύρος των τιμών των συγκεντρώσεων οφείλεται κατά κύριο λόγο στα χαρακτηριστικά της ροής των ποταμών ή των ρεμάτων, με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις να καταγράφονται στα υδατικά σώματα με τις μικρότερες ροές όπου οι ουσίες έχουν υποστεί μικρότερη αραίωση. Διακύμανση των συγκεντρώσεων των ουσιών παρατηρήθηκε επίσης, συναρτήσει της εποχής του χρόνου. Πιο συγκεκριμένα, κατά τη διάρκεια των θερινών μηνών παρατηρήθηκε αύξηση στις μετρούμενες συγκεντρώσεις των ουσιών λόγω της μείωσης των κατακρημνισμάτων αλλά και λόγω αύξησης της χρήσης και κατ' επέκταση της απόρριψής τους μέσω των ΕΕΛ π.χ. εξαιτίας πληθυσμιακών διακυμάνσεων λόγω τουρισμού (Rocha et al., 2013, Nam et al., 2014).

Σε ότι αφορά τα υπόγεια νερά, παρότι η συχνότητα ανίχνευσης των NP<sub>n</sub>EOs είναι μικρή, εντούτοις οι συγκεντρώσεις είναι αρκετά υψηλές και ξεπερνούν τα ευρωπαϊκά πρότυπα ποιότητας των υπόγειων νερών για τα φυτοφάρμακα που είναι στα  $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$  (Directive



2006/118/EC). Πιο συγκεκριμένα, σε μελέτη που έγινε σε 164 δείγματα υπόγειων νερών στην ΕΕ, η NP ανιχνεύθηκε με συχνότητα 11% και μέγιστη συγκέντρωση 3.9  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Loos et al., 2010) ενώ σε αντίστοιχη μελέτη που πραγματοποιήθηκε στις ΗΠΑ η συχνότητα ανίχνευσης της NP2EO ήταν 2.1% και η μέγιστη συγκέντρωση που μετρήθηκε ξεπερνούσε τα 5  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Barnes et al., 2008).



## 2.3 Φαρμακευτικές ουσίες (Pharmaceuticals, Phs)

### 2.3.1 Γενικά

Οι φαρμακευτικές ουσίες και τα προϊόντα προσωπικής φροντίδας (Pharmaceuticals, PhCs και Personal Care Products, PPCPs) αποτελούν αναδυόμενους ρύπους προτεραιότητας και χρησιμοποιούνται κυρίως στη γεωργία, την υγεία, την κτηνιατρική και την αισθητική. Ειδικότερα, τα PhCs είναι μια γενική κατηγορία που περιλαμβάνει πολλές συνθετικές ενώσεις μεταξύ των οποίων είναι τα μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα, τα αντιβιοτικά, οι ορμόνες, τα αναλγητικά, οι β-αναστολείς κ.α. (Petrovic & Barceló, 2007). Ωστόσο, από την ευρεία κατηγορία των PhCs, σημαντικό ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα (Non Steroidal Anti-inflammatory Drugs, NSAIDs) λόγω των επιπτώσεων που έχουν στους ζώντες οργανισμούς καθώς επίσης και λόγω της ολοένα συχνότερης ανίχνευσής τους στο φυσικό περιβάλλον (Petrovic & Barceló, 2007).

Τα NSAIDs χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο εξαιτίας της αναλγητικής, αντιπυρετικής και αντιφλεγμονώδους δράσης τους (Green, 2001) και η χορήγησή τους, ως φάρμακα γενικής χρήσης ή ως συνταγογραφούμενα, εξαρτάται από τη νομοθεσία της εκάστοτε χώρας. Έρευνες που έγιναν με σκοπό να μελετηθεί η κατανάλωση των NSAIDs στην Ευρώπη και τις ΗΠΑ την τελευταία δεκαετία, έδειξαν ότι η χρήση των φαρμάκων αυτών αυξάνεται με το πέρασμα των ετών, ενώ οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες ουσίες είναι η Diclofenac και η Ibuprofen (Inotai et al., 2010, Zhou et al., 2014). Ως συνέπεια της μεγάλης χρήσης τους, τα NSAIDs καταλήγουν στο υδάτινο περιβάλλον και ανιχνεύονται σε επιφανειακά και υπόγεια ύδατα και αυτό έχει προκαλέσει το ερευνητικό ενδιαφέρον διότι, με δεδομένο ότι οι ουσίες αυτές έχουν σχεδιαστεί να είναι βιολογικά ενεργές και ανθεκτικές για να διατηρούν τη χημική δομή τους εκτελώντας το θεραπευτικό τους σκοπό, μπορεί να προκαλέσουν αρνητικές επιδράσεις στα οικοσυστήματα και τη δημόσια υγεία. Πιο συγκεκριμένα, οι επιπτώσεις που έχουν παρατηρηθεί αφορούν κυρίως σε διαταραχές του γαστρεντερικού, κυκλοφορικού και νεφρικού συστήματος. Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι οι επιπτώσεις στους οργανισμούς εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη συγκέντρωση των ουσιών, την ικανότητα του οργανισμού να το μεταβολίσει και τελικά να το αποβάλλει αλλά και από την πιθανή παρουσία άλλων ενώσεων ή μιγμάτων με τις οποίες ενδέχεται να αντιδρούν ή να δρουν συνεργιστικά αυξάνοντας την τοξικότητά τους (Cleuvers, 2003, Petrovic & Barceló, 2007, Brown et al., 2007, Pomati et al., 2008).

Στην παρούσα διατριβή από την κατηγορία των μη στεροειδών αντιφλεγμονωδών φαρμάκων ως αντιπροσωπευτικές ουσίες επιλέχθηκαν η ιμπουπροφένη, η κετοπροφένη, η

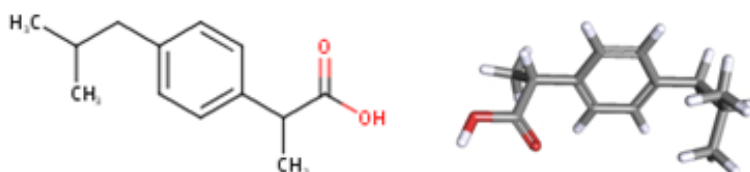
ναπροξένη και η δικλοφενάκη. Στις παρακάτω παραγράφους δίνονται πληροφορίες σχετικά με τις ουσίες, που αφορούν στις φυσικοχημικές ιδιότητές τους, στην τοξικότητα που παρουσιάζουν και στην παρουσία τους στις εκροές των ΕΕΛ και στο υδάτινο περιβάλλον.

### 2.3.2 Ιβουπροφένη (Ibuprofen, IBU)

#### 2.3.2.1 Γενικά

Η Ιβουπροφένη (Ibuprofen, IBU) (Εικόνα 2.4), κατά IUPAC (RS)2-(4-(2-μεθυλο-πρόπυλο) φαινυλο) προπανοϊκό οξύ, ανήκει στην ομάδα 2 αρυλο-προπιονικών παραγώγων των NSAIDs και χρησιμοποιείται ως αναλγητικό και αντιπυρετικό καθώς επίσης και σε φλεγμονώδεις παθήσεις κυρίως αρθρίτιδες. Παρασκευάστηκε τη δεκαετία του 1970 και συμπεριλαμβάνεται στον κατάλογο βασικών φαρμάκων του WHO (WHO, 2015). Αναλόγως τη νομοθεσία της εκάστοτε χώρας η ουσία αποτελεί μη συνταγογραφούμενο φάρμακο μέχρι κάποια δόση (συνήθως 200-400 mg) ενώ σε συνδυασμό με την αποτελεσματικότητά του έχει καταστεί ένα από τα δημοφιλέστερα στο ευρύ κοινό. Πιο συγκεκριμένα, σε μελέτη που έγινε το 2011 σε 15 χώρες χαμηλού, μεσαίου και υψηλού εισοδήματος, υπολογίστηκε ότι το IBU καταλαμβάνει έως και το 27% του μεριδίου της αγοράς των NSAIDs (McGettigan & Henry, 2013).

Πρόκειται για μια υπόλευκη έως λευκή σκόνη με ελαφρά οσμή και σε ξηρή κατάσταση είναι φυσικά και χημικά σταθερή. Βάσει των φυσικοχημικών ιδιοτήτων της (Πίνακας 2.8) πρόκειται για μια ουσία που παρουσιάζει χαμηλή διαλυτότητα στο νερό και χαρακτηρίζεται ως μέτρια υδρόφοβη υποδεικνύοντας μη σημαντική ικανότητα να προσροφάται στη σωματιδιακή ύλη σε ουδέτερο pH (Nakada, et al., 2007).



**Εικόνα 2.4:** Χημική δομή IBU

(Πηγή: PubChem)

**Πίνακας 2.8:** Φυσικοχημικές ιδιότητες της IBU

IBU	
<b>Μοριακός τύπος</b>	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>
<b>Μοριακό βάρος</b>	206.28082 g mole <sup>-1</sup>
<b>Διαλυτότητα στο νερό</b>	21 mg L <sup>-1</sup> at 25°C
<b>Σημείο τήξεως</b>	75 - 77 °C
<b>Τάση ατμών</b>	4.74 × 10 <sup>-5</sup> mm Hg at 25°C
<b>Σταθερά Henry</b>	1.5 × 10 <sup>-7</sup> atm·m <sup>3</sup> mole <sup>-1</sup>
<b>pKa</b>	4.91 – 5.2
<b>Log K<sub>ow</sub></b>	3.5 - 3.97
<b>Log K<sub>oc</sub></b>	1.3 – 2.21

Πηγή: (PubChem, Scheytt et al., 2005, Wishart et al., 2006, Yamamoto et al., 2009)

Η έκθεση στην IBU είναι δυνατόν να επηρεάσει τη φυσιολογική λειτουργία των συστημάτων των ζώντων οργανισμών και έχει αποδειχθεί ότι τα πιο ασθενή αναλγητικά, όπως η IBU, δρουν αναστέλλοντας τα ένζυμα που σχετίζονται με τις λειτουργίες της αναπαραγωγής και την ισορροπία των γεννητικών στεροειδών ορμονών δημιουργώντας προβλήματα στην ωορρηξία και την ωρίμανση των ωαρίων, τόσο σε σπονδυλωτά όσο και σε ασπόνδυλα (Heckmann et al., 2007, Han et al., 2010). Γενικότερα, στη βιβλιογραφία περιγράφεται ότι η IBU προκαλεί μέτρια τοξικότητα στα άλγη και υψηλότερη τοξικότητα στα ασπόνδυλα και ψάρια (Cleuvers, 2004, Yu et al., 2013, Martín et al., 2012, Liu et al., 2015). Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι η τοξικότητα εξαρτάται από τις συνθήκες του περιβάλλοντος σε συνδυασμό με τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της ουσίας, από τη συγκέντρωση και από τους μηχανισμούς μεταβολισμού της από τους οργανισμούς (Schwaiger et al., 2004, Gomez et al., 2011, Nallani et al., 2011). Στον άνθρωπο η λήψη υπερδοσολογίας της IBU μπορεί να οδηγήσει σε αιματολογικά και διαβητολογικά προβλήματα και σε νεφρική τοξικότητα. Εντούτοις, τα τελευταία χρόνια φαίνεται ότι υπάρχουν κάποιες θετικές επιδράσεις από χρόνιες και χαμηλές δόσεις, που αφορούν στο νευρικό σύστημα, όπου παρατηρούνται νευροπροστατευτικά αποτελέσματα (Gao et al., 2011).

### 2.3.2.2 Παρουσία της IBU στις εκροές ΕΕΛ

Η παρουσία της IBU στις εισόδους των ΕΕΛ είναι αρκετά συχνή και στις περισσότερες περιπτώσεις οι συγκεντρώσεις που ανιχνεύονται είναι της τάξης των  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Ωστόσο, συγκρίνοντας βιβλιογραφικά δεδομένα που αφορούν στα ανεπεξέργαστα λύματα διαφορετικών χωρών, παρατηρούνται διαφοροποιήσεις στις συγκεντρώσεις της ουσίας, οι οποίες οφείλονται κατά κύριο λόγο στις διαφορετικές καταναλισκόμενες ποσότητες. Πιο συγκεκριμένα, σε ανατολικές χώρες συχνά ανιχνεύονται μικρότερες συγκεντρώσεις ( $\text{ng L}^{-1}$ ) στις εισόδους των ΕΕΛ, και αυτό αιτιολογείται πιθανόν από τη χρήση παραδοσιακής ιατρικής για την αντιμετώπιση των νοσημάτων (0.78 gr IBU/κάτοικο/έτος) (Nakada et al., 2006, Yan et al., 2014). Εν αντιθέσει, στην Ευρώπη οι συγκεντρώσεις είναι συχνά πολύ μεγαλύτερες και αυτό οφείλεται αφενός στην ευρεία και συνεχώς αυξανόμενη χρήση της ουσίας ως μη συνταγογραφούμενο φάρμακο (Fent et al., 2006, Carballa et al., 2008, Inotai et al., 2010) και αφετέρου στο χαμηλό ρυθμό μεταβολισμού της στο ανθρώπινο σώμα. Πιο συγκεκριμένα, έρευνες έχουν δείξει ότι το 70-80% της θεραπευτικής δόσης που λαμβάνεται από έναν άνθρωπο, απεκκρίνεται ως μητρική ένωση (15%) ή ως μεταβολίτες (25-45%) (Buser et al., 1999, Weigel et al., 2004). Οι κύριοι ανθρώπινοι μεταβολίτες της IBU είναι η υδροξυ-IBU (hydroxy-IBU, OH-IBU) και η καρβοξυ-IBU (carboxy-IBU, CX-IBU), οι οποίοι συνήθως εντοπίζονται στα ανεπεξέργαστα λύματα σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις από τη μητρική ένωση (Buser et al., 1999, Weigel et al., 2004, Bendz et al., 2005).

Σε ότι αφορά τα επεξεργασμένα λύματα των ΕΕΛ, οι συγκεντρώσεις που ανιχνεύονται είναι της τάξης των μερικών  $\text{ng L}^{-1}$  (Πίνακα 2.9), υποδεικνύοντας την αποτελεσματική απομάκρυνσή από τις συμβατικές εγκαταστάσεις με βαθμό απόδοσης άνω του 80% (Behera et al., 2011, Ferrando-Climent et al., 2012, Martín et al., 2012, Evgenidou et al., 2015). Στη βιβλιογραφία η IBU έχει αναφερθεί ως εγγενώς βιοδιασπάσιμη ουσία (Ziyilan & Ince, 2011, Collado et al., 2012) και τα υψηλά ποσοστά απομάκρυνσή της από τις ΕΕΛ οφείλονται κυρίως στη βιοαπομάκρυνσή της ενώ δεν παρατηρείται τάση για προσρόφηση στην ιλύ, κάτι που συνεπάγεται και από τις φυσικοχημικές ιδιότητες της ουσίας (Yan et al., 2014). Ωστόσο, από μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί προκύπτει ότι ο βαθμός απόδοσης των ΕΕΛ εξαρτάται από τις λειτουργικές παραμέτρους της εκάστοτε εγκατάστασης και τις εποχικές εναλλαγές που ενδέχεται να μεταβάλλουν τα φορτία εισόδου (Buser et al., 1999, Quintana et al., 2005, Abegglen et al., 2009, Tran et al., 2009, Collado et al., 2012, Kosma et al., 2014, Lindholm-Lehto et al., 2016).

**Πίνακας 2.9:** Συγκεντρώσεις της IBU – OH-IBU – CX-IBU στην έξοδο ΕΕΛ (εντός παρενθέσεων το ποσοστό απομάκρυνσης)

Χώρα	IBU (ng L <sup>-1</sup> )		Πηγή
Αγγλία	143 - 263		Kasprzyk-Hordern et al., 2009
Ισπανία	970		Carballa et al., 2004
ΗΠΑ	56		Yu et al., 2013
Ισπανία	1000 – 8000		Martin et al., 2012
Ισπανία	135		Rosal et al., 2009
Αυστραλία	<LOD		Shareef et al., 2010
Ελλάδα	500 - 2600		Kosma et al., 2010
Ελλάδα	<LOD-300		Kosma et al., 2014
Ελλάδα	<LOD		Samaras et al., 2013
Ελλάδα	313±167		Stasinakis et al., 2012
Σουηδία	IBU	150 – 680 (96%)	Bendz et al., 2005
	OH-IBU	50 (95%)	
	CX-IBU	430 (96%)	
Γερμανία	IBU	150 (50 - 75%)	Weigel et al., 2004
	OH-IBU	90 – 1130 (70 - 85%)	
	CX-IBU	1270 (70 - 95%)	
Ισπανία	IBU	1.9 (>90%)	Ferrando-Climent et al., 2012
	OH-IBU	1.4 (58-100%)	
	CX-IBU	10.7 (72-100%)	

### 2.3.2.3 Παρουσία της IBU στο υδάτινο περιβάλλον

Η IBU αποτελεί μια από τις πιο συχνά ανιχνεύσιμες φαρμακευτικές ουσίες στα επιφανειακά νερά και οι συγκεντρώσεις κυμαίνονται κατά μέσο όρο στις περισσότερες περιπτώσεις σε μερικά  $\text{ng L}^{-1}$ . Μελέτες που έχουν γίνει για την παρουσία της IBU στους υδατικούς αποδέκτες συνδέουν τη συγκέντρωση της ουσίας σε ένα υδατικό σώμα με την εποχή του έτους και με τη διάθεση επεξεργασμένων ή ανεπεξεργαστων υγρών αποβλήτων στην ευρύτερη περιοχή μελέτης (Ashton et al., 2004, Nam et al., 2014, Osorio et al., 2016). Σε ότι αφορά την εποχική διακύμανση των συγκεντρώσεων της ουσίας τα αποτελέσματα είναι συχνά αντικρουόμενα και αυτό γιατί οι περιοχές που μελετώνται έχουν διαφορετικά χαρακτηριστικά. Πιο συγκεκριμένα, σε υδατικά σώματα όπου σημαντικό ρόλο παίζει η εποχιακή μεταβλητότητα των κατακρημνίσεων και της ροής του νερού, οι συγκεντρώσεις που μετρώνται τους χειμερινούς μήνες ή μετά από έντονα φαινόμενα (πλημύρα ή παλίρροια) είναι συχνά χαμηλότερες λόγω της αραίωσης (Aydin & Talinli, 2013, Lara-Martin et al., 2014, Osorio et al., 2014). Ωστόσο, σε αντίστοιχες μελέτες έχει αποδειχθεί ότι εξίσου σημαντικό ρόλο μπορεί να αποτελέσει η χαμηλότερη θερμοκρασία που παρατηρείται κατά τους ψυχρούς μήνες καθώς επηρεάζεται ο ρυθμός βιοαπομάκρυνσής (Azzouz & Ballesteros, 2013) όπως επίσης και η αυξημένη κατανάλωση του φαρμάκου στη διάρκεια του χειμώνα για την αντιμετώπιση νοσημάτων.

Σε έρευνα που έγινε σε ποτάμια των ΗΠΑ, η IBU ανιχνεύτηκε με μέση και μέγιστη συγκέντρωση τα 200 και 1000  $\text{ng L}^{-1}$  αντίστοιχα (Kolpin et al., 2002) ενώ σε αντίστοιχη μελέτη που έγινε σε ευρωπαϊκά ποτάμια, η ουσία ανιχνεύτηκε στο 62% των δειγμάτων, ωστόσο η μέση και μέγιστη συγκέντρωση ήταν μεγαλύτερες, 395 και 31000  $\text{ng L}^{-1}$ , αντίστοιχα (Loos et al., 2009). Σε 5 ποταμούς της Κίνας, οι οποίοι δέχονται επεξεργασμένα λύματα, η IBU ανιχνεύτηκε σε ποσοστό 80%, και η μέση και μέγιστη συγκέντρωση ήταν 18,6 και 86  $\text{ng L}^{-1}$ , αντίστοιχα (Liu et al., 2015). Σε ότι αφορά τα δεδομένα που αφορούν την Ελλάδα (Κατερίνη) η IBU ανιχνεύτηκε σε εύρος 1 έως 67  $\text{ng L}^{-1}$  (Stasinakis et al., 2012).

Τέλος, στα υπόγεια νερά, πανευρωπαϊκή μελέτη των Loos et al. (2010) έδειξε ότι η IBU ανιχνεύτηκε σε χαμηλή συχνότητα (6.7%), με μέση και μέγιστη συγκέντρωση 3  $\text{ng L}^{-1}$  και 395  $\text{ng L}^{-1}$ , αντίστοιχα. Ωστόσο, αντίθετα αποτελέσματα έδειξε μελέτη στις ΗΠΑ όπου αν και παρουσίασε χαμηλή συχνότητα ανίχνευσης στα υπόγεια νερά (2.1%) ωστόσο η μέγιστη συγκέντρωση που μετρήθηκε ήταν αρκετά υψηλότερη στα 3.11  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Barnes et al., 2008).

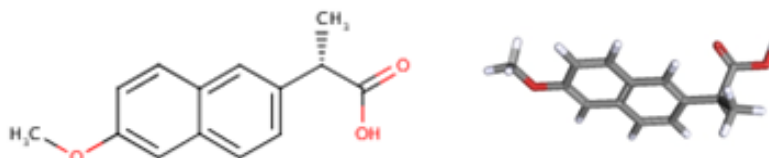


### 2.3.3 Ναπροξένη (Naproxen, NPX)

#### 2.3.3.1 Γενικά

Η Ναπροξένη (Naproxen, NPX), κατά IUPAC 2-(6-μέθοξυ ναφθαν-2-υλο) προπανοϊκό οξύ, ανήκει στην οικογένεια 2-αρυλο-προπιονικών οξέων (profen) των NSAIDs. Πρόκειται για ένα καρβοξυλικό οξύ με ασύμμετρο άτομο α-άνθρακα και με μια μεθόξυ ομάδα στο δακτύλιο του ναφθαλενίου (Εικόνα 2.5). Είναι ένα μη-στεροειδές, αντιφλεγμονώδες φάρμακο με αναλγητική και αντιπυρετική δράση και χρησιμοποιείται κυρίως για την θεραπεία της ρευματοειδούς αρθρίτιδας. Χρησιμοποιείται ωστόσο και στην κτηνιατρική. Σε μελέτη που έγινε το 2011 σε 15 χώρες του ανατολικού και δυτικού κόσμου, υπολογίστηκε ότι η NPX αν και καταλαμβάνει την τρίτη θέση ανάμεσα στα δημοφιλέστερα NSAIDs, το μερίδιο αγοράς που της αντιστοιχεί είναι σχετικά μικρό (<10%) παρόλο που αποτελεί ένα από τα ασφαλέστερα μη συνταγογραφούμενα αντιφλεγμονώδη φάρμακα (McGettigan & Henry, 2013).

Είναι άοσμη, με λευκό ή υπόλευκο χρώμα που παρασκευάζεται σε μορφή κρυσταλλικής σκόνης. Βάσει των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών της (Πίνακας 2.10) πρόκειται για μια ουσία μέτριας υδροφοβικότητας υποδεικνύοντας μη σημαντική ικανότητα να προσροφάται στη σωματιδιακή ύλη, με μικρή διαλυτότητα στο νερό, αλλά υψηλή διαλυτότητα σε οργανικούς διαλύτες (Nakada, et al., 2007).



**Εικόνα 2.5:** Χημική δομή NPX

(Πηγή: PubChem)

**Πίνακας 2.10:** Φυσικοχημικές ιδιότητες της NPX

<b>NPX</b>	
<b>Μοριακός τύπος</b>	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>
<b>Μοριακό βάρος</b>	230.25916 g mole <sup>-1</sup>
<b>Διαλυτότητα στο νερό</b>	15.9 mg L <sup>-1</sup> at 25°C
<b>Σημείο τήξεως</b>	153 - 155 °C
<b>Τάση ατμών</b>	1.89 × 10 <sup>-6</sup> mm Hg at 25°C
<b>Σταθερά Henry</b>	3.39 × 10 <sup>-10</sup> atm·m <sup>3</sup> mole <sup>-1</sup>
<b>pKa</b>	4.15
<b>Log K<sub>ow</sub></b>	3.18
<b>Log K<sub>oc</sub></b>	2.52

Πηγή: (PubChem & TOXNET)

Η έκθεση στη NPX ενδέχεται να εμποδίσει αναστρέψιμα ή μη, τη δράση ενζύμων και ορμονών που επηρεάζουν τις λειτουργίες του συκωτιού, των νεφρών και του γαστρικού συστήματος. Από μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί για τον προσδιορισμό της τοξικότητας της ουσίας σε υδρόβιους οργανισμούς έχει αποδειχθεί ότι είναι μέτρια τοξική για άλγη, ασπόνδυλα και φυτά που συναντώνται συχνά σε υδατικά οικοσυστήματα, στα οποία καταλήγουν λύματα από εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (Cleuvers et al., 2003, Verlicchi et al., 2012). Από μελέτες που έχουν γίνει έχει αποδειχθεί ότι η τοξικότητα της ουσίας είναι μεγαλύτερη στις εξόδους των ΕΕΛ συγκριτικά με τους υδατικούς αποδέκτες (Gros et al., 2010, Martín et al., 2012). Τέλος, όσον αφορά στις παρενέργειες στον ανθρώπινο οργανισμό από την κατανάλωση της NPX συγκριτικά με άλλα NSAIDs, σε έρευνες που έχουν γίνει φαίνεται ότι είναι το λιγότερο επιβλαβές για το καρδιαγγειακό σύστημα (Olsen et al., 2011).

#### 2.3.3.2 Παρουσία της NPX στις εκροές ΕΕΛ

Η NPX αποτελεί μια ουσία συχνά ανιχνεύσιμη στα ανεπεξέργαστα νοσοκομειακά και αστικά απόβλητα (Kosma et al., 2010, Luo et al., 2014) και αυτό εξηγείται τόσο από την ευρεία

χρήση της, όσο και από το γεγονός ότι σε ένα μεγάλο ποσοστό αποβάλλεται από τον ανθρώπινο οργανισμό χωρίς να μεταβολιστεί (60%) (Kosjek et al., 2005). Οι ποσότητες εισόδου στις ΕΕΛ συχνά παρουσιάζουν εποχικές διακυμάνσεις (Yu et al., 2013, Lindholm-Lehto et al., 2016, Papageorgiou et al., 2016) ενώ στις εξόδους οι συγκεντρώσεις είναι συνήθως της τάξης των  $\text{ng L}^{-1}$  (Πίνακας 2.11). Σε πανευρωπαϊκή μελέτη των Loos et al. (2013) όπου ελήφθησαν δείγματα από τις εκροές 90 διαφορετικών ΕΕΛ σε όλη την ΕΕ η συχνότητα ανίχνευσης της ουσίας ήταν 66% με μέση και μέγιστη παρατηρούμενη συγκέντρωση τα 26.7  $\text{ng L}^{-1}$  και 958  $\text{ng L}^{-1}$  αντίστοιχα. Ο κυρίαρχος μηχανισμός απομάκρυνσης της ένωσης είναι η βιοδιάσπασή της ενώ δεν παρατηρείται σημαντική προσρόφηση της ουσίας στην ιλύ (Carballa et al., 2004, Suárez et al., 2005, Urase & Kikuta, 2005, Sim et al., 2010, Jelic et al., 2011, Samaras et al., 2013). Τέλος, στη βιβλιογραφία έχουν καταγραφεί διαφορετικοί βαθμοί απόδοσης για τις συμβατικές ΕΕΛ, οι οποίοι κυμαίνονται σε μεγάλο εύρος ανάλογα με τις λειτουργικές παραμέτρους της εγκατάστασης (υδραυλικός χρόνος παραμονής, ηλικία ιλύος) ή την εποχή του χρόνου και τις συγκεντρώσεις εισόδου της ουσίας.

**Πίνακας 2.11:** Συγκεντρώσεις της NPX στην έξοδο ΕΕΛ (εντός παρενθέσεων το ποσοστό απομάκρυνσης)

Χώρα	NPX ( $\text{ng L}^{-1}$ )	Πηγή
Ιαπωνία	10-100 (<50%)	Nakada et al., 2006
ΗΠΑ	90 -280 (>85%)	Yu et al., 2013
Ισπανία	990-2580 (37-75%)	Martín et al., 2012
Ελλάδα	n.d.(>85%)	Papageorgiou et al., 2016
Ελλάδα	183-654	Stasinakis et al., 2012
Ελλάδα	10-90 (>90%)	Samaras et al., 2013
Ελλάδα	2-110 (>76%)	Samaras et al., 2013
Ελλάδα	n.d. - 534	Kosma et al., 2014
Ελλάδα	n.d – 700 (10-65%)	Kosma et al., 2010
Κορέα	37-166 (>95%)	Behera et al., 2011
Σουηδία	288 (>90%)	Zorita et al., 2009

<b>Φιλανδία</b>	150-1900 (55-98%)	Lindqvist et al., 2005
<b>Αγγλία</b>	170-370 (<58->74%)	Kasprzyk-Hordern et al., 2009

### 2.3.3.3 Παρουσία της NPX στο υδάτινο περιβάλλον

Από μελέτες που έχουν γίνει σε υδατικούς αποδέκτες έχει φανεί ότι η NPX ανιχνεύεται σε μεγάλη συχνότητα στα επιφανειακά νερά και συνήθως οι συγκεντρώσεις της είναι της τάξης των μερικών  $\text{ng L}^{-1}$ . Πιο, συγκεκριμένα, σε μελέτη που έγινε σε περισσότερα από 100 ποτάμια σε 27 ευρωπαϊκές χώρες, το 69% των δειγμάτων ήταν θετικό στην παρουσία την ουσίας και η μέση και μέγιστη συγκέντρωση που προσδιορίστηκε ήταν 38 και 2027  $\text{ng L}^{-1}$  αντίστοιχα (Loos et al., 2009). Της ίδιας τάξης αποτελέσματα έχουν δημοσιευτεί και για ποταμό στην Ελλάδα, όπου η NPX ανιχνεύτηκε σε εύρος <math>3-322 \text{ ng L}^{-1}</math> (Stasinakis et al., 2012). Επιπροσθέτως, όπως και με την Ibuprofen, έτσι και η NPX παρουσιάζει διακυμάνσεις στις μετρούμενες συγκεντρώσεις στα υδάτινα σώματα, με μεγαλύτερες τιμές να καταγράφονται κατά τους χειμερινούς μήνες συγκριτικά με τους θερινούς (Azzouz & Ballesteros, 2013, Nam et al., 2014).

Τέλος, σε ότι αφορά στα υπόγεια νερά, μελέτες δείχνουν ότι η ουσία ανιχνεύεται σε σημαντικά μικρότερο ποσοστό. Συγκεκριμένα, σε πανευρωπαϊκή μελέτη παρουσιάστηκε ότι η NPX δεν ανιχνεύτηκε σε κανένα από τα δείγματα που ελήφθησαν (Loos et al., 2010), ενώ σε αντίστοιχη μελέτη για τα υπόγεια νερά στην Ισπανία το ποσοστό των θετικών δειγμάτων ήταν εξαιρετικά χαμηλό (3.8%) με εύρος συγκέντρωσης 145-263  $\text{ng L}^{-1}$  (Teijon et al., 2010).

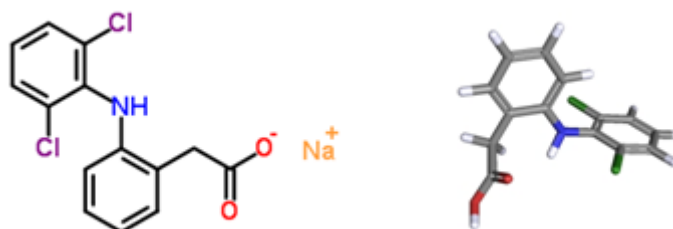
### **2.3.4 Δικλοφενάκη (Diclofenac, DCF)**

#### 2.3.4.1 Γενικά

Η Δικλοφενάκη (Diclofenac, DCF), κατά IUPAC 2-(2-(2,6-διχλωρο φαινυλο αμινο) φαινυλ) ακετικό οξύ, είναι ένα μη στερεοειδές αντιφλεγμονώδες φάρμακο (NSAID) και χρησιμοποιείται για την μείωση των φλεγμονών και για την ανακούφιση από πόνους, καθώς και ως αναλγητικό σε καταστάσεις όπως αρθρικά και οξείς πόνους. Η DCF είναι από τα δημοφιλέστερα NSAIDs σε 100 χώρες ανά τον κόσμο, όπως καταγράφεται στους καταλόγους βασικών φαρμάκων που δημοσιεύονται στον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας. Πιο συγκεκριμένα, αποτελεί το τρίτο πιο συχνό αντιφλεγμονώδες με ποσοστό 74%, μετά από την ασπιρίνη (88%) και την IBU (90%) (WHO, 2012). Επιπροσθέτως, σε μελέτη που

πραγματοποιήθηκε ανάμεσα σε 15 χώρες υπολογίστηκε ότι η DCF αποτελεί το πιο δημοφιλές αντιφλεγμονώδες, καταλαμβάνοντας περίπου το 30% του μεριδίου της αγοράς, το οποίο αντιστοιχεί στο άθροισμα του μεριδίου αγοράς των τριών αμέσως πιο δημοφιλών NSAIDs, υποδεικνύοντας την ευρεία κατανάλωσή του (McGettigan & Henry, 2013). Στο εμπόριο, η DCF είναι διαθέσιμη σε πολλές μορφές, όπως είναι οι αλοιφές και τα gel για δερματικές εφαρμογές, οι σταγόνες για τα μάτια και οι ενέσεις. Στον άνθρωπο, ο μεταβολισμός του φαρμάκου γίνεται στο ήπαρ και αποβάλλεται μέσω του ουροποιητικού συστήματος και της χολής. Το ποσοστό απέκκρισης της ουσίας χωρίς να υποστεί μεταβολισμό είναι πολύ μικρό έως μηδενικό ενώ περίπου το 65% της θεραπευτικής δόσης αποβάλλεται στα ούρα ως συνδυασμός μητρικής ένωσης και μεταβολιτών (Wishart et al. 2006).

Τα δομικά χαρακτηριστικά του DCF περιλαμβάνουν δύο αρωματικούς δακτυλίους (ο ένας εκ των οποίων περιλαμβάνει το καρβοξύλιο και ο δεύτερος δύο άτομα χλωρίου) ενωμένους με μία αμινομάδα, εξασφαλίζοντας έτσι την ευκαμψία μεταξύ των επιπέδων που σχηματίζουν οι δύο δακτύλιοι (Εικόνα 2.6). Πρόκειται για ουσία με λευκό χρώμα που παρασκευάζεται σε κρυσταλλική μορφή με μικρή διαλυτότητα στο νερό και μέτρια υδροφοβικότητα (Πίνακας 2.12).



Εικόνα 2.6: Χημική δομή DCF

(Πηγή: PubChem)

Πίνακας 2.12: Φυσικοχημικές ιδιότητες της DCF

DCF	
Μοριακός τύπος	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> Na
Μοριακό βάρος	318.130469 g mole <sup>-1</sup>
Διαλυτότητα στο νερό	2.4 mg L <sup>-1</sup> at 25°C
Σημείο τήξεως	156 - 158 °C
Τάση ατμών	6.14 × 10 <sup>-8</sup> mm Hg at 25°C
Σταθερά Henry	4.73 × 10 <sup>-12</sup> atm·m <sup>3</sup> mole <sup>-1</sup>
pKa	4.15 – 4.2
Log K <sub>ow</sub>	4.51
Log K <sub>oc</sub>	2.39

Πηγή: (PubChem & TOXNET)

Μελέτες αναφέρουν ότι η DCF είναι ουσία με μέτρια και σε αρκετές περιπτώσεις υψηλή τοξικότητα σε βακτήρια, ασπόνδυλα, άλγη και ψάρια (Fent et al., 2006, Hernando et al., 2006, Li, 2013, Yan et al., 2014). Πιο συγκεκριμένα, έχει αποδειχθεί ότι έχει την ιδιότητα να συσσωρεύεται σε τοξικά επίπεδα στα ηπατικά κύτταρα, στα νεφρά και στα βράγχια ψαριών (Schwaiger et al., 2004, Triebkorn et al., 2004), ενώ έχει αποδειχθεί ότι η DCF ακολουθεί τους ίδιους μηχανισμούς στα ψάρια και στα θηλαστικά προκαλώντας τις ίδιες επιπτώσεις στο αιματολογικό, βιοχημικό και ενζυμικό προφίλ των οργανισμών (Elliott et al, 1995, Sanchez et al., 2002, Hoeger et al., 2005, Saravanan et al., 2011). Ο μηχανισμός δράσης της DCF, όπως και των περισσότερων NSAIDs, βασίζεται στην αναστολή των ενζύμων που εμπλέκονται στη ρύθμιση του κυκλοφορικού και τη λειτουργία των νεφρών και των αγγείων (Hargus et al., 1995, Hickey et al., 2001, Sanchez et al., 2002). Στο ζωικό πληθυσμό, το σημαντικότερο περιστατικό τοξικότητας που έχει αναφερθεί αφορά στη μείωση του αριθμού τριών ειδών γυπών οι οποίοι εκτέθηκαν σε πτώματα ζώων στα οποία προηγουμένως είχαν χορηγηθεί ποσότητες του φάρμακου για την αντιμετώπιση ασθενειών (Oaks et al., 2004, Fent et al., 2006, Barceló & Petrovic, 2007). Ο πληθυσμός των πτηνών μειώθηκε δραματικά, σε ποσοστό

95% καθώς προκαλούσε στους γύπες προβλήματα στο ουροποιητικό σύστημα με αποτέλεσμα το γρήγορο θάνατό τους (Naidoo & Swan, 2008).

Στον άνθρωπο ενδέχεται να προκαλέσει παρενέργειες όπως η νεφροπάθεια, η ηπατοτοξικότητα και τα γαστρικά προβλήματα ενώ αποτελεί το αντιφλεγμονώδες με το υψηλότερο καρδιαγγειακό ρίσκο έχοντας ωστόσο σχετικά μικρή διαφορά συγκριτικά με τα υπόλοιπα NSAIDs (Olsen et al., 2011, Trelle et al., 2011, McGettigan & Henry, 2013). Τέλος, σημαντικό παράγοντα στην τοξικότητα που εμφανίζει η ουσία παίζει η πιθανή παρουσία άλλων ενώσεων (πχ IBU) ή μιγμάτων με τις οποίες ενδέχεται να δρα συνεργιστικά προκαλώντας σημαντικότερες αρνητικές επιπτώσεις (Cleuvers, 2003, Romati et al., 2008).

Όσον αφορά στην υπάρχουσα νομοθεσία της ΕΕ, η DCF σύμφωνα με την οδηγία 2013/39/ΕΕ (άρθρο 8β) έχει συμπεριληφθεί στη λίστα παρακολούθησης των ουσιών για τις οποίες πρέπει να συλλέγονται δεδομένα παρακολούθησης σε επίπεδο Ευρωπαϊκής Ένωσης με σκοπό να διευκολυνθεί ο καθορισμός των κατάλληλων μελλοντικών μέτρων σύμφωνα με την οδηγία 2000/60/ΕΚ, για την αντιμετώπιση του κινδύνου που προκύπτει από την παρουσία της ουσίας. Επίσης, μετά από το περιστατικό τοξικότητας με τους γύπες στην Ινδία, απαγορεύτηκε το 2005 η παραγωγή και χρήση του κτηνιατρικού DCF ενώ αργότερα απαγορεύτηκε στο Νεπάλ και το Πακιστάν.

#### 2.3.4.2 Παρουσία της DCF στις εκροές ΕΕΛ

Μελέτες που έχουν γίνει τα τελευταία χρόνια, υποδεικνύουν τη συχνή παρουσία της DCF στις εισόδους των εγκαταστάσεων επεξεργασίας αστικών και νοσοκομειακών αποβλήτων (Kosma et al., 2010, Luo et al., 2014), ενώ παράλληλα έχει εξεταστεί και η εποχική διακύμανση που παρουσιάζουν οι συγκεντρώσεις της, με τις υψηλότερες να καταγράφονται κατά τη διάρκεια των χειμερινών μηνών (Gracia-Lor et al., 2012, Yu et al., 2013, Parageorgiou et al., 2016). Σε ότι αφορά στα δεδομένα για Ευρωπαϊκές ΕΕΛ, σε μελέτη των Loos et al. (2013), η συχνότητα ανίχνευσης της DCF ήταν 89% με μέση και μέγιστη παρατηρούμενη συγκέντρωση τα 50 ng L<sup>-1</sup> και 174 ng L<sup>-1</sup> αντίστοιχα. Στον Πίνακα 2.13, παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις του φαρμάκου στα επεξεργασμένα λύματα και τα αντίστοιχα ποσοστά απομάκρυνσής του από τις εγκαταστάσεις. Φαίνεται, ότι οι συγκεντρώσεις στις εκροές είναι της τάξης των ng L<sup>-1</sup> έως μερικών μg L<sup>-1</sup> ενώ η αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης ποικίλει για τις διαφορετικές εγκαταστάσεις. Πιο συγκεκριμένα, έχει παρατηρηθεί ότι τα ποσοστά απομάκρυνσης που έχουν καταγραφεί σε διάφορες ΕΕΛ κυμαίνονται σε μεγάλο εύρος, από 0 έως 90%, ωστόσο στην πλειοψηφία των περιπτώσεων η απομάκρυνση κυμαίνεται στην περιοχή του 21-40% (Zhang et al., 2008). Η μεγάλη διακύμανση στη

αποτελεσματικότητα μπορεί να αποδοθεί στις διαφορετικές λειτουργικές παραμέτρους της εγκατάστασης, όπως ο υδραυλικός χρόνος παραμονής, αλλά και στην εποχικότητα και τις φορτίσεις εισόδου της ουσίας. Τέλος, όσον αφορά στην προσρόφηση του DCF στην ιλύ των εγκαταστάσεων, φαίνεται ότι σε ουδέτερες τιμές pH, που συνήθως λειτουργούν οι συμβατικές ΕΕΛ, δεν προσροφάται σε υψηλό βαθμό (Joss et al., 2006, Martin et al., 2012, Samaras et al., 2013, Alvarino et al., 2014) και κατά συνέπεια οι συγκεντρώσεις που ανιχνεύονται είναι μικρές (Martin et al., 2012, Yu et al., 2013, Yan et al., 2014).

**Πίνακας 2.13:** Συγκεντρώσεις της DCF στην έξοδο ΕΕΛ (εντός παρενθέσεων το ποσοστό απομάκρυνσης)

Χώρα	DCF (ng L <sup>-1</sup> )	Πηγή
Ελλάδα	n.d - 2600 (<20%)	Kosma et al., 2010
Ελλάδα	n.d. - 163	Kosma et al., 2014
Ελλάδα	459- 7000	Stasinakis et al., 2012
Ελλάδα	n.d. – 2668 (<45%)	Papageorgiou et al., 2016
Ελλάδα	180 - 880 (65-85%)	Samaras et al., 2013
Ελλάδα	150 - 1070 (>5 - 75%)	Samaras et al., 2013
Κορέα	13 - 49 (>80%)	Behera et al., 2011
Αγγλία	98 – 179 (<30%)	Kasprzyk-Hordern et al., 2009
Σουηδία	493 (<10%)	Zorita et al., 2009
ΗΠΑ	210 - 620 (<10%)	Yu et al., 2013
Κίνα	<LOQ	Yan et al., 2014

### 2.3.4.3 Παρουσία της DCF στο υδάτινο περιβάλλον

Αν και η DCF αποτελεί μια από τις πιο συχνά ανιχνεύσιμες φαρμακευτικές ουσίες στα επιφανειακά νερά, με συχνότητα ανίχνευσης μεγαλύτερη του 80% (Iglesias et al., 2014, Liu et al., 2015), εντούτοις οι συγκεντρώσεις που καταγράφονται είναι σχετικά χαμηλές (μερικά ng/L) (Aydin & Talinli, 2013, Shanmugam et al., 2014, Gonzalez-Rey et al., 2015, Inam et al.,



2015). Αυτό φαίνεται και από τη συγκεντρωτική μελέτη που έγινε για περισσότερα από 100 Ευρωπαϊκά ποτάμια, όπου η DCF ανιχνεύτηκε στο 83% των δειγμάτων, με μέση και μέγιστη συγκέντρωση τα 17 και 247 ng L<sup>-1</sup>, αντίστοιχα (Loos et al., 2009), ενώ σε παρόμοια αποτελέσματα κατέληξαν οι Liu et al. (2015) για ποταμούς της Κίνας με την ουσία να ανιχνεύεται σε όλα τα δείγματα (100%) με μέση τιμή τα 56.5 ng L<sup>-1</sup> και μέγιστη τα 356 ng L<sup>-1</sup>. Επιπροσθέτως, πρέπει να σημειωθεί ότι αρκετές μελέτες συσχετίζουν την παρουσία της ουσίας στους υδατικούς αποδέκτες με την εποχή του έτους και αυτό κυρίως λόγω της αυξημένης χρήσης του φαρμάκου κατά τους χειμερινούς μήνες (Osorio et al., 2012, Osorio et al., 2016). Πιο συγκεκριμένα, σε πρόσφατη έρευνα των Azzouz & Ballesteros (2013) σε ποτάμι στην Ισπανία, η συγκέντρωση που μετρήθηκε κατά μέσο όρο το χειμώνα (259 ng L<sup>-1</sup>) ήταν περίπου 2 φορές μεγαλύτερη από του φθινοπώρου (150 ng L<sup>-1</sup>) και 4 φορές από εκείνη του καλοκαιριού (58 ng L<sup>-1</sup>).

Τέλος, στα υπόγεια νερά οι συγκεντρώσεις της ουσίας είναι αρκετά χαμηλές με πανευρωπαϊκή μελέτη των Loos et al. (2010) να καταγράφει ότι η DCF ανιχνεύτηκε με χαμηλή συχνότητα (4.9%) και η μέγιστη συγκέντρωση ήταν μόλις 24 ng L<sup>-1</sup>.

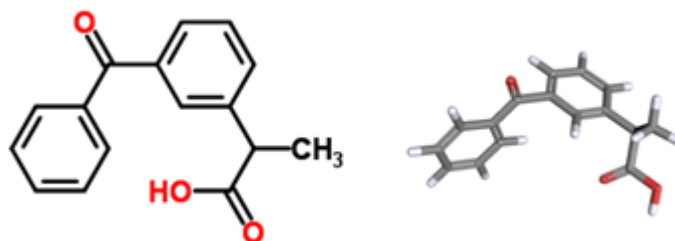
### 2.3.5 Κετοπροφένη (Ketoprofen, KTP)

#### 2.3.5.1 Γενικά

Η Κετοπροφένη (Ketoprofen, KTP), κατά IUPAC 2 (3-βενζολο-φαινυλο) προπιονικό οξύ, ανήκει στην οικογένεια 2-αρυλο-προπιονικών οξέων (profen) των NSAIDs. Πρόκειται για μια υπόλευκη, άοσμη, μη υγροσκοπική λεπτή έως κοκκώδης σκόνη και αποτελεί όξινη φαρμακευτική ουσία με μια καρβοξυλική ομάδα στη χημική της δομή (Εικόνα 2.7). Κατά κύριο λόγο χρησιμοποιείται για την αντιμετώπιση του πόνου, του πυρετού και των φλεγμονών ενώ αρκετά συχνά χορηγείται για τη θεραπεία νοσημάτων όπως η ρευματοειδής αρθρίτιδα, η σπονδυλίτιδα και η οστεοαρθρίτιδα (Diaz-Reval, et al., 2004). Επίσης, σε αρκετές περιπτώσεις χρησιμοποιείται και στην κτηνιατρική (Palomer et al., 2002). Ωστόσο, παρά το εύρος χρήσης του φαρμάκου, τις μειωμένες παρενέργειες και την αποτελεσματικότητά του, φαίνεται ότι καταλαμβάνει ένα από τα μικρότερα μερίδια της αγοράς, περίπου 1-2% (McGettigan & Henry, 2013). Στο εμπόριο, η KTP είναι διαθέσιμη σε μορφή χαπιού, gel, spray και εμπλάστρων για τοπική εφαρμογή ενώ σε ότι αφορά τη διάθεσή της, αυτή εξαρτάται από τη νομοθεσία της εκάστοτε χώρας και σε πολλές περιπτώσεις χρειάζεται συνταγογράφηση για την προμήθεια συγκεκριμένων σκευασμάτων. Στον άνθρωπο ο μεταβολισμός του φαρμάκου γίνεται εξολοκλήρου στο ήπαρ και περίπου το 80%

της χορηγούμενης δόσης αποβάλλεται μέσω του ουροποιητικού συστήματος, κυρίως ως γλυκουρονικός μεταβολίτης, σε χρονικό διάστημα 24 ωρών (Wishart et al. 2006).

Τα δομικά χαρακτηριστικά της KTP περιλαμβάνουν δύο φαινολικούς δακτυλίους ενωμένους σε ένα κεντρικό μόριο άνθρακα ενώ ως ομάδες υποκατάστασης έχει ένα μεθύλιο, ένα υδρογόνο και ένα καρβοξύλιο (Εικόνα 2.7). Πρόκειται για ουσία ευδιάλυτη στην αιθανόλη, το χλωροφόρμιο, την ακετόνη και τον αιθέρα, αλλά με μικρή διαλυτότητα στο νερό και μέτρια υδροφοβικότητα (Πίνακας 2.14) (Nakada, et al., 2007).



Εικόνα 2.7: Χημική δομή KTP

(Πηγή: PubChem)

Πίνακας 2.14: Φυσικοχημικές ιδιότητες της DCF

ΚΤΡ	
Μοριακός τύπος	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>
Μοριακό βάρος	254.28056 g mole <sup>-1</sup>
Διαλυτότητα στο νερό	51 mg L <sup>-1</sup> at 25°C
Σημείο τήξεως	93 - 96 °C
Τάση ατμών	3.32 × 10 <sup>-8</sup> mm Hg at 25°C
Σταθερά Henry	2.12 × 10 <sup>-11</sup> atm·m <sup>3</sup> mole <sup>-1</sup>
pKa	4.45
Log K <sub>ow</sub>	3.12
Log K <sub>oc</sub>	0.2

Πηγή: (PubChem, Gao & Deshusses, 2011)

Σε ότι αφορά την τοξικότητα της KTP, έχει αποδειχθεί σε ότι είναι μέτρια και σε αρκετές περιπτώσεις υψηλή για βακτήρια, ψάρια και πτηνά (Mulcahy et al., 2003, Brown et al., 2007, Hernando et al., 2006, Naidoo et al., 2010, Cuklev et al. 2012). Ο μηχανισμός δράσης της ουσίας αφορά κυρίως στην αναστολή δραστηριότητας συγκεκριμένων ενζύμων που συμμετέχουν στη ρύθμιση διάφορων λειτουργιών των οργανισμών και κυρίως των νεφρών, του ήπατος και του καρδιαγγειακού συστήματος. Πιο συγκεκριμένα, έχει αναφερθεί τοξικότητα στην ιριδίζουσα πέστροφα με αρνητικές επιπτώσεις στην ιστολογία των οργάνων και στην έκφραση των γονιδίων, μετά από έκθεσή της σε συγκεντρώσεις  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  (Cuklev et al., 2012), ενώ παρατηρήθηκε θνησιμότητα σε πάπιες που είχε χορηγηθεί το φάρμακο με εμφανείς διαταραχές στο ουροποιητικό σύστημα (Mulcahy et al., 2003). Σε μελέτες που έχουν γίνει, έχει φανεί ότι η KTP βιοσυσσωρεύεται σε μικρότερο βαθμό στους υδρόβιους οργανισμούς από την DCF και για αυτό το λόγο έχει εξεταστεί η πιθανή αντικατάστασή της για περιπτώσεις που παρατηρείται μεγάλη τοξικότητα. Μια τέτοια ενδεικτική περίπτωση αποτελεί το περιστατικό της θνησιμότητας μεγάλου αριθμού γυπών ύστερα από κατανάλωση ζώων στα οποία είχε χορηγηθεί DCF, όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη παράγραφο. Ωστόσο, σε εργασία των Naidoo et al. (2010) όπου χορηγήθηκε δόση της δραστικής ουσίας KTP, παρουσιάστηκαν τα ίδια χαρακτηριστικά νεφροτοξικότητας, ηπατοτοξικότητας και ουρικής αρθρίτιδας όπως και με την DCF, συμπεραίνοντας ότι και η KTP είναι τοξική για τα συγκεκριμένα πτηνά. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι ο συντελεστής βιοσυσσώρευσης αυξάνεται στις περιπτώσεις πειραμάτων με λύματα εξόδου ΕΕΛ και αυτό διότι τα συστατικά των λυμάτων ενδέχεται να επηρεάζουν το μεταβολισμό και την απορρόφηση των NSAIDs από τους οργανισμούς (Cuklev et al., 2012).

#### 2.3.5.2 Παρουσία της KTP στις εκροές ΕΕΛ

Τα τελευταία χρόνια στη βιβλιογραφία έχουν πραγματοποιηθεί μελέτες που αφορούν στην παρουσία της KTP στα ανεπεξέργαστα και επεξεργασμένα λύματα των ΕΕΛ, ενώ η αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης ποικίλει για τις διαφορετικές εγκαταστάσεις. Οι συγκεντρώσεις στις εκροές είναι της τάξης των μερικών δεκάδων  $\text{ng L}^{-1}$  και σε μελέτη των Loos et al. (2013), η συχνότητα ανίχνευσης της KTP στα επεξεργασμένα λύματα ευρωπαϊκών ΕΕΛ ήταν 48% με μέση και μέγιστη παρατηρούμενη συγκέντρωση τα  $86 \text{ ng L}^{-1}$  και  $1653 \text{ ng L}^{-1}$  αντίστοιχα. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.15, τα ποσοστά απομάκρυνσης της ουσίας παρουσιάζουν μεγάλες διακυμάνσεις και αυτό μπορεί να αποδοθεί τόσο στις διαφορετικές λειτουργικές παραμέτρους των εγκαταστάσεων όσο και στα διαφορετικά χαρακτηριστικά των εισερχόμενων λυμάτων (Kimura et al., 2007, Yu et al., 2009, Verlicchi et al., 2012, Maeng

et al., 2013). Επιπροσθέτως στη βιβλιογραφία έχει εξεταστεί η εποχική διακύμανση που παρουσιάζουν τα φορτία εισόδου του φαρμάκου στις εισόδους των ΕΕΛ με τις μεγαλύτερες τιμές να καταγράφονται κατά τους χειμερινούς μήνες (Gracia-Lor et al., 2012, Yu et al., 2013, Papageorgiou et al., 2016). Ωστόσο, σε διαφορετικά αποτελέσματα κατάλεξαν σε μελέτη τους οι Lindholm-Lehto et al. (2016), καταγράφοντας τις υψηλότερες συγκεντρώσεις της ουσίας στις ΕΕΛ κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού.

Τέλος, όσον αφορά την προσρόφηση του KTP στην ιλύ των εγκαταστάσεων, φαίνεται ότι σε ουδέτερες τιμές pH, δεν προσροφάται σε υψηλό βαθμό (Nakada et al., 2006, Simpra et al., 2010, Ziyhan & Ince, 2011, Verlicchi et al., 2012, Samaras et al., 2013) και συνεπώς οι συγκεντρώσεις που ανιχνεύονται είναι πολύ μικρές (Martin et al., 2012, Yu et al., 2013).

**Πίνακας 2.15:** Συγκεντρώσεις της KTP στην έξοδο ΕΕΛ (εντός παρενθέσεων το ποσοστό απομάκρυνσης)

Χώρα	KTP (ng L <sup>-1</sup> )	Πηγή
Ελλάδα	743 ± 554	Stasinakis et al., 2012
Ελλάδα	n.d. – 220 (66%)	Papageorgiou et al., 2016
Ελλάδα	<LOD-120 (89±9)	Samaras et al., 2013
Ελλάδα	<LOD-90 (83±21)	Samaras et al., 2013
Κορέα	0 - 37 (87±18%%)	Behera et al., 2011
Αγγλία	18-16 (43-85%)	Kasprzyk-Hordern et al., 2009
ΗΠΑ	29 (95%)	Yu et al., 2013
Ταϊβάν	68-128 (30-50%)	Fang et al., 2012
Ισπανία	<700 (>80%)	Jelic et al., 2011
Ισπανία	120 – 420 (<50%)	Gracia-Lor et al., 2012

### 2.3.5.3 Παρουσία της KTP στο υδάτινο περιβάλλον

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η KTP χρησιμοποιείται ευρύτατα στη θεραπεία ασθενειών και έτσι είναι αναμενόμενο να έχει σχετικά υψηλή συχνότητα ανίχνευσης στα επιφανειακά και υπόγεια νερά. Εντούτοις, παρά την ευρεία παρουσία της στα υδάτινα

σώματα, οι συγκεντρώσεις που μετρώνται είναι πολύ χαμηλές και σε αρκετές περιπτώσεις κάτω από τα όρια ανίχνευσης των μεθόδων (Lara-Martin et al., 2014, Shanmugam et al., 2014, Gonzalez-Rey et al., 2015). Πιο συγκεκριμένα, σε μελέτη των Loos et al. (2009) η μέση και μέγιστη συγκέντρωση που μετρήθηκε ήταν 10 και 239 ng L<sup>-1</sup> αντίστοιχα ενώ παρόμοια αποτελέσματα έχουν δημοσιευτεί για ποταμό στην Ελλάδα, όπου η ΚΤΡ ανιχνεύτηκε σε εύρος <0.4 έως 395 ng L<sup>-1</sup> (Stasinakis et al., 2012). Επιπροσθέτως, στη βιβλιογραφία αρκετές μελέτες συσχετίζουν την παρουσία και τη συγκέντρωση της ουσίας στους υδατικούς αποδέκτες με την εποχή του έτους και τις υδρολογικές συνθήκες της περιοχής (Osorio et al., 2012, Azzouz & Ballesteros, 2013, Osorio et al., 2014, Lindholm-Lehto et al., 2016, Osorio et al., 2016).

Τέλος, σε ότι αφορά τα υπόγεια νερά, σε πανευρωπαϊκή μελέτη των Loos et al., (2010) η ουσία ανιχνεύτηκε με μικρή συχνότητα (10.4% των δειγμάτων ήταν θετικά) ωστόσο η μέγιστη μετρούμενη συγκέντρωση ξεπερνούσε το 1 μg L<sup>-1</sup> (2.9 μg L<sup>-1</sup>). Πιο συγκεκριμένα, από τα δείγματα που ελήφθησαν, περίπου στο 10% και 5% του συνόλου προσδιορίστηκε συγκέντρωση μεγαλύτερη των 10 ng L<sup>-1</sup> και 0.1 μg L<sup>-1</sup> αντίστοιχα.



### **3. Τύχη αναδυόμενων μικρορύπων κατά την επεξεργασία των αποβλήτων και κυρίως κατά την απολύμανση των αστικών λυμάτων**

#### **3.1 Εισαγωγή**

Οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (ΕΕΛ) σχεδιάζονται και κατασκευάζονται ώστε να απομακρύνονται ή να τροποποιούνται τα επιβλαβή χαρακτηριστικά των λυμάτων, όπως ορίζονται από την Ευρωπαϊκή Νομοθεσία, με απώτερο σκοπό την προστασία και την εξασφάλιση της ποιότητας των τελικών αποδεκτών των επιμέρους κλασμάτων των επεξεργασμένων αποβλήτων. Πιο συγκεκριμένα, οι τυπικές ΕΕΛ σχεδιάζονται κυρίως για να απομακρύνουν τα αιωρούμενα στερεά, το οργανικό φορτίο και τις ενώσεις αζώτου και φωσφόρου ενώ, τα τελευταία χρόνια που παρακολουθούνται οι οργανικοί μικρορύποι, παρατηρείται συγχρόνως και μια μερική ή/και πλήρης απομάκρυνση των ενώσεων αυτών στα διάφορα στάδια επεξεργασίας. Τα αποτελέσματα που έχουν δημοσιευτεί μέχρι σήμερα συσχετίζουν άμεσα τη χημική δομή, τις φυσικοχημικές ιδιότητες των εκάστοτε ουσιών και τις λειτουργικές παραμέτρους των εγκαταστάσεων, με τους επιμέρους μηχανισμούς που λαμβάνουν χώρα μέσα στις ΕΕΛ, όπως είναι η προσρόφηση στα αιωρούμενα στερεά και η βιοαπομάκρυνση (Rogers 1996, Birkett & Lester, 2003, Fent et al., 2006, Nakada, et al., 2006, Stasinakis et al., 2008, Samaras et al., 2013). Παρόλα αυτά, αν και η μετατροπή ή/και η αποικοδόμηση είναι οι δύο διαδικασίες που μπορούν να μειώσουν τις συγκεντρώσεις των ουσιών στις ΕΕΛ, ωστόσο υπάρχει σχετική αβεβαιότητα ως προς τους μηχανισμούς απομάκρυνσης, καθώς λαμβάνουν μέρος ταυτόχρονα πολλές διαφορετικές διεργασίες. Παραδείγματος χάριν, σε ότι αφορά την απομάκρυνση των διάφορων ενώσεων κατά τη δευτεροβάθμια βιολογική επεξεργασία, οι διεργασίες ενδέχεται να περιλαμβάνουν την προσρόφηση στις βιοκροκίδες και την απομάκρυνση μέσω της περίσσειας ιλύος, τη βιολογική ή χημική αποικοδόμηση, την υδρόλυση και την πτητικοποίηση εντός της δεξαμενής αερισμού.

Επιπλέον, σημαντικό κομμάτι της επεξεργασίας των υγρών λυμάτων που έχει μελετηθεί στη διεθνή βιβλιογραφία και παρουσιάζει αξιόλογο ενδιαφέρον, αποτελεί το στάδιο της απολύμανσης, το οποίο αν και έχει ως κύριο σκοπό την καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών, ωστόσο παρεμπιπτόντως καταγράφει και μια ταυτόχρονη καταστροφή (οξειδωση) διάφορων οργανικών συνθετικών ενώσεων που ανιχνεύονται στα επεξεργασμένα λύματα. Όπως παρουσιάστηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο, η αποδοτικότητα

των ΕΕΛ ως προς την απομάκρυνση των EDCs και των NSAIDs ποικίλει, ενώ σε αρκετές περιπτώσεις είναι ικανοποιητική. Εντούτοις, λόγω του ότι οι ουσίες είναι ενεργές και τοξικές ακόμη και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις, δημιουργείται η ανάγκη για περαιτέρω μελέτη και βελτιστοποίηση των μεθόδων επεξεργασίας λυμάτων, ώστε κατά το δυνατόν να ελαχιστοποιούνται οι συγκεντρώσεις που απορρίπτονται στον τελικό αποδέκτη.

Στις παρακάτω παραγράφους παρουσιάζονται τα δεδομένα σχετικά με τους μηχανισμούς απομάκρυνσής που λαμβάνουν χώρα στη γραμμή επεξεργασίας των αποβλήτων και επηρεάζουν τις συγκεντρώσεις των ουσιών στο υγρό και στερεό κλάσμα, ενώ στη συνέχεια δίνονται αναλυτικότερες πληροφορίες σε ότι αφορά την τύχη των ουσιών αυτών κατά την απολύμανση των λυμάτων μέσω των δύο πιο συχνά χρησιμοποιούμενων μεθόδων, της χλωρίωσης και της ακτινοβολίας με υπεριώδη ακτινοβολία.

### 3.2 Τύχη EDCs και NSAIDs κατά την επεξεργασία με ενεργό ιλύ

Τα τελευταία χρόνια έχει μελετηθεί εκτενώς η τύχη και η συμπεριφορά διάφορων οργανικών συνθετικών ενώσεων μέσα στα διαφορετικά στάδια επεξεργασίας των λυμάτων, όπου αποδεικνύεται ότι οι κύριες οδοί απομάκρυνσης των μικρορύπων και τα ποσοστά μείωσής τους εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό τόσο από τις ιδιότητες της κάθε ουσίας όσο και από τα επιμέρους λειτουργικά χαρακτηριστικά της εκάστοτε εγκατάστασης. Σε ότι αφορά τις φυσικοχημικές ιδιότητες των ουσιών, έχει αποδειχθεί ότι για τον προσδιορισμό της απομάκρυνσης των ενώσεων μέσω της ρόφησης σε αιωρούμενα στερεά και στη βιομάζα, σημαντικό ρόλο παίζει ο συντελεστής διασποράς στερεού-νερού ( $K_d$ ) που ορίζεται ως ο λόγος μεταξύ της συγκέντρωσης ενός στερεού στην στερεή φάση προς την συγκέντρωση στην υγρή φάση σε συνθήκες ισορροπίας. Αναλυτικότερα, ο συντελεστής  $K_d$  εκφράζει τους δύο κύριους μηχανισμούς ρόφησης των ουσιών, οι οποίοι περιλαμβάνουν α) την απορρόφησή τους μέσω υδροφοβικών αλληλεπιδράσεων και χαρακτηρίζεται από την τιμή του συντελεστή κατανομής οκτανόλης/νερού ( $K_{ow}$ ) και β) την προσρόφησή τους μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων οι οποίες χαρακτηρίζονται από τη σταθερά διάστασης ( $pK_a$ ) των ουσιών. Συνεπώς, ενώσεις με υψηλές τιμές  $K_{ow}$  ( $\log K_{ow} > 4.0$ ) έχουν την τάση να προσροφώνται στα αιωρούμενα στερεά ενώ ταυτόχρονα πολύ σημαντικό ρόλο στη διεργασία παίζει το pH του διαλύματος μέσα στο οποίο λαμβάνει χώρα ο μηχανισμός.

Βάσει των παραπάνω και σε συνδυασμό με τα χαρακτηριστικά των EDCs, τα οποία παρουσιάστηκαν εκτενώς σε προηγούμενο κεφάλαιο, προκύπτει ότι οι ουσίες τείνουν να συσσωρεύονται στην ιλύ των ΕΕΛ λόγω της μη πολικότητάς τους και κυρίως λόγω της



υδροφοβικής φύσης τους. Αντιθέτως, συστατικά τα οποία έχουν χαμηλές τιμές pKa, όπως οι όξινες φαρμακευτικές ουσίες στις οποίες συμπεριλαμβάνονται τα NSAIDs, είναι λιγότερο υδρόφοβα σε ουδέτερα pH, καθώς υπάρχουν σε μορφή ιόντος και οι αρνητικά φορτισμένες ουσίες δεν παρουσιάζουν μεγάλη τάση να προσροφώνται, παραμένοντας κατά κύριο λόγο στην υδατική φάση. Ωστόσο, συχνά ο μηχανισμός της προσρόφησης ενισχύεται, καθώς το pH του διαλύματος μεταβάλλεται, πλησιάζοντας την τιμή διάστασης της κάθε ουσίας. Εν κατακλείδι, προκύπτει ότι για τα NSAIDs η προσρόφηση στην ιλύ δε θεωρείται σημαντική διεργασία απομάκρυνσης από τα λύματα, όπως αυτό αποδεικνύεται και από τα χαμηλά επίπεδα ανίχνευσης των ουσιών στην ιλύ (Carballa et al., 2004, Clara et al., 2005, Sim et al., 2010, Sirma et al., 2010, Behera et al., 2011, Jelic et al., 2011), ενώ αντιθέτως οι τεχνικές φυσικής απομάκρυνσης, όπως είναι η καθίζηση, έχουν ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση των EDCs από τη διαλυτή φάση μέσω παγίδευσής τους στην πρωτοβάθμια και στην δευτεροβάθμια ιλύ (Bester, 2003, Heidler & Halden, 2007, Ying & Kookana, 2007, Stasinakis et al., 2008, Nie et al., 2012). Ως εκ τούτου, η βιοαπομάκρυνση φαίνεται να είναι ο κύριος μηχανισμός απομάκρυνσης των όξινων NSAIDs από τις ΕΕΛ (Clara et al., 2005, Quintana et al., 2005, Joss et al., 2006, Barceló & Petrovic, 2007, Matamoros et al., 2009a, Jelic et al., 2011, Collado et al., 2012, Maeng et al., 2013), ενώ παρατηρούνται επίσης πολύ σημαντικά ποσοστά απομάκρυνσης και των EDCs μέσω βιολογικών διεργασιών (Federle et al., 2002, Singer et al., 2002, Clara et al., 2005, Stasinakis et al., 2010). Ωστόσο, από τη βιβλιογραφία προκύπτει ότι αν και η βιοαπομάκρυνση μπορεί να συμβεί σε οποιοδήποτε στάδιο της επεξεργασίας (αναερόβιο, ανοξικό, αερόβιο), εν τούτοις φαίνεται να εξαρτάται και από τα λειτουργικά χαρακτηριστικά των εγκαταστάσεων, όπως είναι ο χρόνος παραμονής των στερεών (SRT) και ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT) (Kreuzinger et al., 2004, Fent et al., 2006, Barceló & Petrovic, 2007, Kimura et al., 2007, Maeng et al., 2013).

### 3.2.1 Bisphenol A (BPA)

Σε μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί σε ΕΕΛ και αφορούν στη **Δισφαινόλη Α (BPA)**, διαπιστώθηκαν ικανοποιητικές απομακρύνσεις της ουσίας σε τυπικά συστήματα ενεργού ιλύος (Kasprzyk-Hordern et al., 2009, Stasinakis et al., 2010, Samaras et al., 2013, Luo et al., 2014). Σε εργασία τους οι Clara et al. (2005), πραγματοποιώντας πειράματα εργαστηριακής κλίμακας, παρατήρησαν μείωση της ουσίας σε ποσοστό 90% όταν ο χρόνος παραμονής των στερεών στην εγκατάσταση (solids retention time, SRT) ήταν 13 και 26 ημέρες, ενώ δεν κατέγραψαν καμία απομάκρυνση για SRT 2 ημερών. Ωστόσο, σε αντίθετα αποτελέσματα κατέληξαν οι Stasinakis et al. (2010) δείχνοντας ότι οι μικροοργανισμοί που

χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα είχαν την ικανότητα να βιοαπομακρύνουν την ουσία (>90%) ανεξάρτητα από την SRT που εφαρμόστηκε (3, 10 και 20 ημέρες), καταγράφοντας όμως παράλληλα μικρότερο ποσοστό ανίχνευσης της ένωσης στην ιλύ με την αύξηση της SRT. Επιπλέον, συγκριτικές μελέτες δείχνουν ότι η συγκέντρωση της BPA στην πρωτοβάθμια λάσπη είναι υψηλότερη από αυτή στη δευτεροβάθμια, κάτι που δικαιολογείται από το γεγονός ότι καθώς το μέγεθος των κροκίδων μειώνεται, η συνολική βιοδιαθεσιμότητα και τα ποσοστά βιοαπομάκρυνσης της προσροφημένης BPA αυξάνονται, και έτσι παρατηρείται μείωση στη συγκέντρωση της ουσίας (Mohapatra et al., 2011). Από τα παραπάνω και από μελέτες βασισμένες σε ισοζύγια μάζας όπου καταγράφονται υψηλά ποσοστά βιοαπομάκρυνσης και μικρότερα προσρόφησης (Poithou et al., 2008, Stasinakis et al., 2008, Nie et al., 2012), συνεπάγεται ότι η βιοαπομάκρυνση είναι ο κύριος μηχανισμός απομάκρυνσης της BPA από τις ΕΕΛ. Ειδικότερα για τους μικροοργανισμούς των ΕΕΛ έχουν εντοπιστεί δύο μεταβολικές οδοί της BPA, στις οποίες α) γίνεται παραγωγή δραστικών ενώσεων οι οποίες είτε ενσωματώνονται στο κύτταρο είτε μετατρέπονται σε CO<sub>2</sub> και νερό (της 4-Hydroxyacetophenone και της 4-Hydroxybenzoic Acid) και β) γίνεται παραγωγή των παραπροϊόντων 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-1-propanol και 2,3-Bis-(4-hydroxyphenyl)-1,2-propanediol (Staples et al., 1998).

#### 3.2.2 Triclosan (TCS)

Σε ότι αφορά στη συμπεριφορά της **Τρικλοζάνη (TCS)** μέσα στις ΕΕΛ, από μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί φαίνεται πως η ουσία απομακρύνεται μέσω του μηχανισμού της βιοαπομάκρυνσης και της προσρόφησης (Federle et al., 2002, Ying, et al., 2007, Stasinakis et al., 2007, Ying & Kookana, 2007, Stasinakis et al., 2010, Svenningsen et al., 2011). Οι Singer et al. (2002) παρατήρησαν απομάκρυνση της TCS από τις ΕΕΛ σε ποσοστό υψηλότερο του 90%, από το οποίο έδειξαν ότι περίπου το 79% οφείλεται στην αερόβια και αναερόβια αποδόμηση ενώ το 15% στην προσρόφηση στην ενεργό ιλύ. Ωστόσο, σε άλλες μελέτες ισοζυγίων μάζας παρατηρήθηκαν υψηλότερα ποσοστά προσρόφησης, της τάξης του 40% έως 60% (Heidler & Halden, 2007, Stasinakis et al., 2008, Samaras et al., 2013), όπου η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων ενδέχεται να οφείλεται στο διαφορετικό τρόπο λειτουργίας και σχεδιασμό των εγκαταστάσεων, όπως είναι η ύπαρξη ή όχι πρωτοβάθμιας δεξαμενής καθίζησης. Όσον αφορά στη συμπεριφορά της TCS μέσα στις ΕΕΛ, σε μελέτη τους οι Stasinakis et al. (2007) παρατήρησαν την ταχεία μείωσή της από την υγρή φάση αμέσως μετά την είσοδο στη δεξαμενή αερισμού, υποδεικνύοντας αρχικά την προσρόφηση της ουσίας στα αιωρούμενα στερεά και την μετέπειτα βιοαπομάκρυνσή της από τους μικροοργανισμούς. Επιπλέον, έχει

αποδειχθεί ότι σημαντικός παράγοντας στην απομάκρυνση της ουσίας από τις ΕΕΛ είναι η SRT που εφαρμόζεται, δείχνοντας ότι η απομάκρυνση του TCS ενισχύεται καθώς η SRT και συγκέντρωση βιομάζας αυξάνεται, καταγράφοντας όμως παράλληλα μικρότερο ποσοστό ανίχνευσης της ένωσης στην ιλύ (Stasinakis et al., 2010). Τέλος, αν και μελέτες έχουν δείξει ότι οι αυτότροφικοί μικροοργανισμοί είναι πιο ευαίσθητοι συγκριτικά με τους ετεροτροφικούς στην παρουσία του TCS, ωστόσο φαίνεται ότι η τοξικότητα που εμφανίζεται μειώνεται κατά πολύ μετά τον εγκλιματισμό της βιομάζας στην ουσία, ανακτώντας εκ νέου την ικανότητα νιτροποίησης και απομάκρυνσης του COD (Stasinakis et al., 2007).

### 3.2.3 Nonylphenol, (NP), Nonylphenols ethoxylates (NPnEOs)

Μελετώντας την τύχη της **Εννεύλοφαινόλης (NP)** και των **Αιθοξυλιωμένων Εννεύλοφαινολών (NP<sub>n</sub>EOs)** και τα ποσοστά απομάκρυνσής τους στις ΕΕΛ, φαίνεται ότι δύναται να διαφέρουν ανάμεσα σε διαφορετικές εγκαταστάσεις συνδέοντας την απομάκρυνση των ενώσεων τόσο με την αρχική συγκέντρωσή τους στα λύματα όσο και με τον τύπο και το βαθμό επεξεργασίας που εφαρμόζεται. Εντούτοις, στην πλειοψηφία των μελετών, οι βαθμοί απόδοσης των τυπικών ΕΕΛ ως προς την απομάκρυνση της NP και των NP1EO και NP2EO είναι ικανοποιητικοί και ξεπερνούν το 70% (Lagana et al., 2004, Drewes et al., 2005, Melcer et al., 2006, Nie et al., 2012, Huang, et al., 2014).

Σε μελέτη τους οι Ahel et al. (1994) αναφέρουν ότι κατά τη διάρκεια της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων επικρατούν οι NP<sub>n</sub>EOs με μεγάλο μήκος αλυσίδας, οι οποίες κατά τη δευτεροβάθμια επεξεργασία διασπώνται σε ουσίες μικρότερης αλυσίδας όπως είναι η NP1EO, η NP2EO και η NP, ενώ αντίστοιχη διάσπαση φαίνεται να πραγματοποιείται και κατά τη διάρκεια της σταθεροποίησης της ιλύος μέσω αναερόβιας χώνευσης (Hernandez-Raquet et al., 2007, Patureau et al., 2008, Samaras et al., 2013). Αναλυτικότερα, σε ότι αφορά τους επιμέρους μηχανισμούς απομάκρυνσης των ενώσεων αυτών από τις ΕΕΛ, φαίνεται πως κυρίαρχο ρόλο παίζει η βιοαπομάκρυνση ενώ παράλληλα ένα σημαντικό ποσοστό της μάζας τους προσροφάται στην ιλύ (Stasinakis et al., 2008, Nie et al., 2012, Samaras et al., 2013). Αν και από μελέτες ισοζυγίων μάζας υπολογίστηκαν σημαντικά ποσοστά βιοαπομάκρυνσης της NP, της τάξης του 80%, και ποσοστά προσρόφησης, μεταξύ 10% και 20% (Fauser et al., 2003, Nie et al., 2012), ωστόσο, σε μελέτη τους οι Samaras et al. (2013) κατέγραψαν υψηλότερα ποσοστά προσρόφησης, υπολογίζοντας ότι το 35% έως 56% της απομάκρυνσης οφείλεται στην προσρόφηση και 26-56% στην βιοαπομάκρυνση. Αντίστοιχα αποτελέσματα έχουν δημοσιευτεί και για τις NP1EO και NP2EO όπου υπολογίστηκε ότι τα ποσοστά της προσρόφησης κυμαίνονται μεταξύ 18% και 26% για την NP1EO και 20-30% για την NP2EO,

ενώ κυρίαρχος μηχανισμός απομάκρυνσής από στις ΕΕΛ φαίνεται ότι είναι η βιοαπομάκρυνση με ποσοστά 66-74% και 60-73% αντίστοιχα (Stasinakis et al., 2008, Samaras et al., 2013). Η σημαντική συμβολή των βιολογικών διεργασιών στην απομάκρυνση των εννεύλιοφαινολικών ενώσεων φαίνεται και από μελέτες στις οποίες καταγράφονται υψηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης κατά τους θερμούς μήνες συγκριτικά με τους ψυχρότερους, όπου υποδεικνύεται η εξάρτηση της βιοαπομάκρυνσης από τη θερμοκρασία (Planas et al., 2002).

#### 3.2.4 Ibuprofen (IBU)

Εν συνεχεία, μελετώντας αναλυτικότερα τις ουσίες από τη δεύτερη κατηγορία μικρορύπων της παρούσας εργασίας, και πιο συγκριμένα σε ότι αφορά στην όξινη φαρμακευτική ουσία **Ιμπουπροφένη (IBU)**, αναφέρεται στη βιβλιογραφία ως εγγενώς βιοδιασπασίμη ένωση και σε πολλές μελέτες καταγράφεται η σχεδόν πλήρης απομάκρυνσή της από τη γραμμή επεξεργασίας των λυμάτων (Fent, et al., 2006, Joss et al., 2006, Suarez et al., 2010, Behera et al., 2011, Samaras et al., 2013, Stasinakis et al., 2013). Επίσης, όπως εξηγήθηκε και παραπάνω, λόγω των φυσικοχημικών ιδιοτήτων της, η ουσία δεν έχει την τάση να προσροφάται και συνεπώς δεν ανιχνεύεται στην πρωτοβάθμια ή στη δευτεροβάθμια λάσπη (Stasinakis et al., 2013). Ωστόσο, σε μελέτη των Urase & Kikuta (2005) διαπιστώθηκε ότι η προσρόφηση στην ιλύ μπορεί να αυξηθεί υπό όξινες συνθήκες, καθώς το pH τείνει προς την τιμή της σταθεράς διάστασης της ένωσης ( $pK_a=4.9$ ), ενώ το αντίθετο συμβαίνει καθώς το pH γίνεται αλκαλικό. Επίσης, σε μελέτη τους οι Clara et al. (2005) παρατήρησαν ότι σε εγκαταστάσεις που λειτουργούν με μικρές SRT (2 ημέρες) η IBU αποδομείται σε μικρότερο ποσοστό (20%), φτάνοντας ωστόσο το 90% για SRT μεγαλύτερο των 10 ημερών. Θετική συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης των μικροοργανισμών με το ρυθμό και το ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας κατέγραψαν επίσης, οι Collado et al. (2012) σε πειράματα που πραγματοποίησαν με βιομάζα από συμβατική ΕΕΛ. Τέλος, σημαντικό ενδιαφέρον σε ότι αφορά την τύχη της IBU παρουσιάζουν οι κύριοι πρώτοι μεταβολίτες της (καρβοξυ-IBU και υδροξυ-IBU) οι οποίοι ανιχνεύονται τόσο στις εισόδους όσο και στις εξόδους των ΕΕΛ και φαίνεται να είναι όχι μόνο πιο τοξικοί από την μητρική ένωση αλλά και σε πολλές περιπτώσεις πιο δύσκολα βιοαποδομήσιμοι (Weigel et al., 2004).

### 3.2.5 Naproxen (NPX)

Παρόμοια συμπεριφορά εμφανίζει και η **Ναπροξένη (NPX)** στα διάφορα στάδια επεξεργασίας των συμβατικών ΕΕΛ, με μελέτες να αναφέρουν ως κυρίαρχο μηχανισμό απομάκρυνσής της, τη βιοδιάσπαση ενώ δεν εμφανίζει την τάση να προσροφάται στην ιλύ (Carballa et al., 2004, Suárez et al., 2005, Urase and Kikuta, 2005, Sim et al., 2010, Jelic et al., 2011, Samaras et al., 2013). Η μέτρια υδροφοβικότητα της ουσίας συμπεραίνεται, πέραν των φυσικοχημικών ιδιοτήτων της και από τη χαμηλή απομάκρυνση που παρουσιάζει στο στάδιο της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας, υποδεικνύοντας μη σημαντική προσρόφηση στα σωματίδια της πρωτοβάθμιας λάσπης (Behera et al., 2011). Ωστόσο, η διεργασία της προσρόφησης μπορεί να ενισχυθεί όταν το pH κινείται σε πιο όξινες τιμές κοντά στη σταθερά pKa της ουσίας (Urase & Kikuta, 2005). Αν και οι μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί σε ΕΕΛ δείχνουν ότι η κύρια οδός απομάκρυνσης της NPX είναι η βιοαπομάκρυνση, ωστόσο οι βαθμοί απόδοσης που έχουν καταγραφεί ποικίλουν και κυμαίνονται σε μεγάλο εύρος ανάλογα με τις λειτουργικές παραμέτρους της εγκατάστασης (υδραυλικός χρόνος παραμονής, ηλικία ιλύος) και τις εποχικές εναλλαγές που ενδέχεται να μεταβάλλουν τα φορτία εισόδου. Πιο συγκεκριμένα, σε μελέτη που πραγματοποίησαν οι Metcalfe et al. (2003) σε συμβατικές ΕΕΛ, έδειξαν ότι για υδραυλικούς χρόνους παραμονής μεγαλύτερους των 12 ωρών, η απομάκρυνση της NPX ενισχύεται ενώ επιπρόσθετα έχει αποδειχθεί ότι για μονάδες που λειτουργούν σε μεγαλύτερο SRT η βιοδιάσπαση που επιτυγχάνεται είναι υψηλότερη (Suarez et al., 2005, Jelic et al., 2011).

### 3.2.6 Diclofenac (DCF)

Σε ότι αφορά στη φαρμακευτική ουσία **Δικλοφενάκη (DCF)**, σε μελέτες που έχουν γίνει και αφορούν στην απομάκρυνσή της από συμβατικές ΕΕΛ με ενεργό ιλύ, προκύπτει ότι είναι μια δύσκολα βιοδιασπάσιμη ένωση (Quintana et al., 2005, Kimura et al., 2007, Jelic et al., 2011, Chen et al., 2015, Pomies et al., 2015) και όπως με τα υπόλοιπα όξινα φάρμακα, δεν προσροφάται σε σημαντικό βαθμό όταν επικρατούν ουδέτερες συνθήκες pH (Joss et al., 2006, Carballa et al., 2007, Martin et al., 2012, Samaras et al., 2013, Alvarino et al., 2014) με συνέπεια οι συγκεντρώσεις που ανιχνεύονται στην ιλύ των εγκαταστάσεων να είναι μικρές (Martin et al., 2012, Yu et al., 2013, Yan et al., 2014). Εν τούτοις, σε μελέτη τους οι Behera et al. (2011) έδειξαν ότι περίπου το 28% της ουσίας απομακρύνεται μέσω της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας, ενώ και οι Ternes et al. (2004) κατέγραψαν υψηλότερη προσρόφηση του φαρμάκου στην πρωτοβάθμια συγκριτικά με τη δευτεροβάθμια ιλύ, αποδίδοντας ωστόσο

αυτή τη διαφορά στον κρίσιμο παράγοντα της τιμής του pH (6,6 και 7,5 αντίστοιχα) (Ternes et al., 2004).

Κατά τη δευτεροβάθμια επεξεργασία των ΕΕΛ έχουν δημοσιευτεί πολλά αντικρουόμενα αποτελέσματα στην απομάκρυνση του DCF με εύρος βιοαπομάκρυνσης από σχεδόν μηδενικό (Heberer et al., 2002, Tauke-Wuersch et al., 2005, Zorita et al., 2009, Kosma et al., 2010, Jelic et al., 2011, Samaras et al., 2013, Yu et al., 2013) έως και σε ποσοστό μεγαλύτερο του 75% (Behera et al., 2011, Samaras et al., 2013). Επίσης, σε συγκεντρωτική μελέτη τους οι Zhang et al. (2008) κατέληξαν ότι στην πλειοψηφία των μελετών που έχουν δημοσιευτεί η απομάκρυνση του φαρμάκου ήταν είτε μηδενική είτε κυμάνθηκε στην περιοχή του 21-40%. Οι Quintana et al. (2005) οι οποίοι ερεύνησαν την βιοδιάσπαση του DCF στην ενεργό ιλύ δεν βρήκαν κανένα μετασχηματισμό της ουσίας για πάνω από 28 μέρες, ούτε όταν η DCF ήταν η μόνη πηγή άνθρακα, ούτε και όταν προστέθηκε μαζί με εύκολα βιοαποδομήσιμο οργανικό υπόστρωμα (σκόνη γάλακτος). Οι διαφορετικές αποδόσεις των ΕΕΛ ενδέχεται να οφείλονται στις λειτουργικές παραμέτρους των εγκαταστάσεων όπως αναφέρουν οι Kreuzinger et al. (2004) οι οποίοι έδειξαν υψηλότερα ποσοστά βιοαπομάκρυνσης της ουσίας για SRT μεγαλύτερο των 8 ημερών, κάτι που όμως έρχεται σε αντίθεση με αποτελέσματα της εργασίας των Samaras et al. (2013) όπου δεν παρατηρήθηκε εξάρτηση της απομάκρυνσης από την ηλικία ιλύος, με μέση μείωση 75% και 39% για SRT 8 και 18 ημέρες αντίστοιχα, και με τα αποτελέσματα των Chen et al. (2015) οι οποίοι δεν παρατήρησαν καμία μείωση για SRT μεταξύ 15 και 47 ημερών.

#### 3.2.7 Ketoprofen (KTP)

Αντίστοιχη συμπεριφορά παρουσιάζει και η φαρμακευτική ουσία **Κετοπροφένη (KTP)** μέσα στις ΕΕΛ, όπου καταγράφεται ο διαχωρισμός της στην υδατική φάση και η μη προσκόλλησή της σε σωματίδια (Behera et al., 2011, Jelic et al., 2011, Ziyilan et al., 2011, Samaras et al., 2013) έχοντας ως κύριο μηχανισμό απομάκρυνσης από τα λύματα τη βιοδιάσπαση. Ωστόσο, σε μελέτες που έχουν δημοσιευτεί, καταγράφονται διακυμάνσεις στις αποδόσεις των εγκαταστάσεων, παρουσιάζοντας ποσοστά απομάκρυνσης μικρότερα του 50% (Radjenovic et al., 2009, Sipma et al., 2010, Fang et al., 2012, Gracia-Lor et al., 2012) έως και ποσοστά άνω του 80% (Fent et al., 2006, Samaras et al., 2013, Behera et al., 2011, Jelic et al., 2011). Οι Verlicchi et al. (2012) σε συγκεντρωτική έρευνά τους αναφέρουν ότι σημαντικό παράγοντα στην επίτευξη υψηλότερων ποσοστών βιοαπομάκρυνσης της ουσίας στις ΕΕΛ, αποτελεί ο χρόνος παραμονής των στερεών αφού από μελέτες έχει φανεί ότι αυξανόμενη της SRT αυξάνεται και η απομάκρυνση του φαρμάκου. Αυτό έρχεται σε συμφωνία με τα

αποτελέσματα των Maeng et al. (2013) οι οποίοι παρατήρησαν τη συμβολή των νιτροποιητικών βακτηρίων στη βιοαπομάκρυνση του ΚΤΡ, αφού όταν αναστάλθηκε η νιτροποίηση κατέγραψαν μείωση κατά 20% του ποσοστού απομάκρυνσης, υποδεικνύοντας ως βέλτιστη SRT εκείνη που επιτρέπει την ανάπτυξη των νιτροποιητών.

Τέλος, θα πρέπει να αναφερθεί ότι βάσει των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των υπό εξέταση ουσιών, και συγκεκριμένα της σταθεράς Henry και της πίεσης ατμών, χαρακτηρίζεται ως αμελητέα και δεν δικαιολογείται η απομάκρυνση των ενώσεων από τις ΕΕΛ μέσω πτητικοποίησης (Birkett & Lester, 2003, Thompson et al., 2005).





### 3.3 Τύχη EDCS και NSAIDs κατά την απολύμανση των λυμάτων

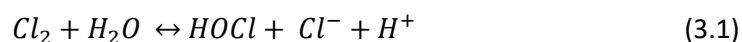
Η απολύμανση είναι συνήθως το τελευταίο στάδιο στην επεξεργασία των λυμάτων και έχει ως στόχο την απαλλαγή της τελικής εκροής από τους παθογόνους μικροοργανισμούς. Όλες οι μέθοδοι απολύμανσης στοχεύουν στην καταστροφή των βακτηριδίων, ιών και των λοιπών μικροοργανισμών που πιθανόν να είναι φορείς ασθενειών, ή μπορούν να εξελιχθούν σε τέτοιους. Οι συνηθέστερες μέθοδοι με τις οποίες γίνεται η απολύμανση στις ΕΕΛ είναι κυρίως με την προσθήκη χλωρίου, όζοντος και με υπεριώδη ακτινοβολία.

#### 3.3.1 Χλωρίωση

Σήμερα η πιο συνηθισμένη μέθοδος απολύμανσης στις ΕΕΛ είναι η χλωρίωση των λυμάτων, η οποία επιτυγχάνεται με προσθήκη του χλωρίου είτε σε μορφή αερίου είτε λόγω του χαμηλότερου κόστους του σε μορφή υποχλωριώδους οξέος (Deborde & von Gunten, 2008). Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα της χλωρίωσης είναι η εξαιρετικά υψηλή αποτελεσματικότητά της ως προς την απαλλαγή των λυμάτων από τους παθογόνους μικροοργανισμούς, ωστόσο εμφανίζει σημαντικά μειονεκτήματα μεταξύ των οποίων τα κυριότερα είναι: α) η εξάρτηση της μορφής του χλωρίου από το pH του διαλύματος (HOCl, ClO<sup>-</sup>, Cl<sub>2</sub>), αφού οι διαφορετικές μορφές του οξειδωτικού μέσου παρουσιάζουν σημαντικές διαφοροποιήσεις ως προς την δραστηριότητά τους και β) η δημιουργία τοξικών παραπροϊόντων, όπως τα τριαλογομεθάνια (THMs) και τα αλοοξικά οξέα (HAAs), τα οποία σχηματίζονται από την αντίδραση του χλωρίου με τις οργανικές ενώσεις που ενδέχεται να υπάρχουν στα λύματα. Επίσης, σε αρκετές περιπτώσεις η χλωρίωση οργανικών ρύπων έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία παραπροϊόντων τα οποία συχνά είναι πιο τοξικά και πιο σταθερά από τη μητρική ένωση.

##### *Χημική Συμπεριφορά του χλωρίου στο νερό*

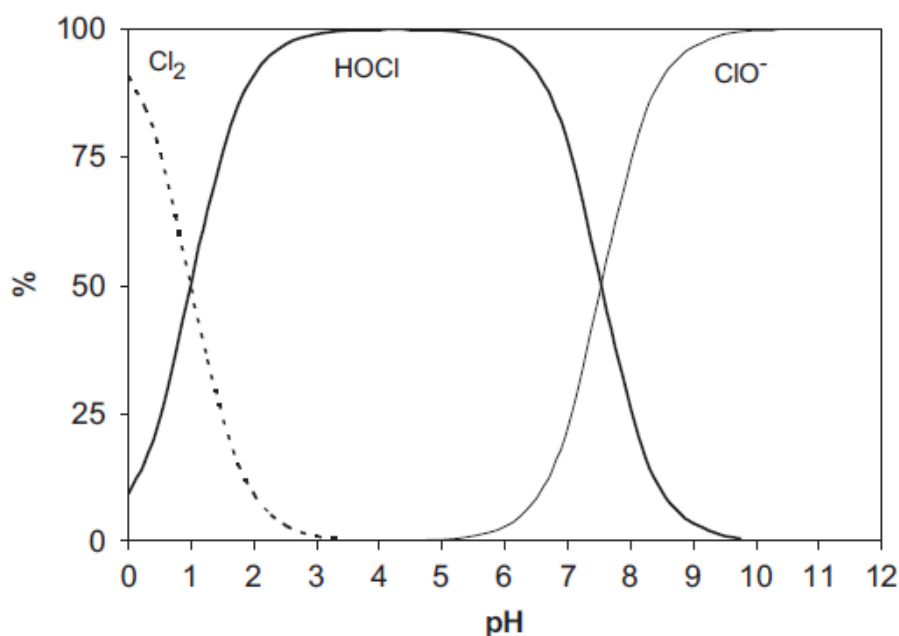
Μετά την προσθήκη του χλωρίου στο νερό σχηματίζεται υποχλωριώδες οξύ μέσω υδρόλυσης σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:



Όπου το υποχλωριώδες οξύ (HOCl), που είναι ένα ασθενές οξύ, στη συνέχεια διασπάται στα υγρά διαλύματα σε ιόντα υδρογόνου (H<sup>+</sup>) και υποχλωριώδη ιόντα (OCl<sup>-</sup>) μέσω ιοντισμού σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:



Ωστόσο, η παρουσία του υποχλωριώδους οξέος στο διάλυμα εξαρτάται κυρίως από το pH, με την ποσότητα του HOCl να είναι μεγαλύτερη στην παρουσία όξινων συνθηκών, αφού η σταθερά διάστασής του είναι  $pK_a=7.54$ . Ως εκ τούτου, αν το pH του διαλύματος είναι μεγαλύτερο του 8, έχει ως αποτέλεσμα τον ιοντισμό του ασθενούς οξέος (HOCl) σε υποχλωριώδες ιόν ( $\text{OCl}^-$ ). Αναλυτικότερα, στην Εικόνα 3.1 παρουσιάζεται η κατανομή του  $\text{Cl}_2$ , του HOCl και του  $\text{ClO}^-$  συναρτήσει του pH του διαλύματος για θερμοκρασία  $25^\circ\text{C}$ , όπου φαίνεται ότι η υδρόλυση του  $\text{Cl}_2$  σχεδόν ολοκληρώνεται για  $\text{pH}>4$  ενώ στο εύρος pH 6 έως 9 οι κυρίαρχες μορφές είναι το HOCl και  $\text{OCl}^-$ , τα οποία συνιστούν το λεγόμενο «ελεύθερο διαθέσιμο χλώριο» ή «υπολειμματικό χλώριο». Ωστόσο, θα πρέπει να σημειωθεί ότι σημαντικό ρόλο παίζει και το ποια μορφή είναι κυρίαρχη στο διάλυμα, καθώς οι διαφορετικές μορφές χλωρίου εμφανίζουν διαφορές στην δραστικότητά τους με τους μικροοργανισμούς και τους μικρορύπους. Πιο συγκεκριμένα, το υποχλωριώδες οξύ (HOCl) είναι η μορφή με τη μεγαλύτερη δραστικότητα συγκριτικά με τα άλλα είδη τα οποία συνήθως βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις ή εμφανίζουν ανεπαρκή δραστικότητα για να είναι αποτελεσματικά (Deborde & von Gunten, 2008). Συνεπώς, όπως προκύπτει από την Εικόνα 3.1, η απολυμαντική δράση του χλωρίου είναι καλύτερη σε χαμηλές τιμές pH όπου κυριαρχεί το HOCl συγκριτικά με τις πιο αλκαλικές όπου κυριαρχεί το  $\text{OCl}^-$ .



**Εικόνα 3.1:** Εξάρτηση των διαφόρων ειδών του χλωρίου σε σχέση με το pH για θερμοκρασία  $25^\circ\text{C}$  (Πηγή: Deborde & von Gunten, 2008)

### 3.3.1.1 Bisphenol A (BPA)

Σε μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί με σκοπό τη διερεύνηση της συμπεριφοράς της BPA κατά τη χλωρίωση έχει αποδειχθεί η γρήγορη και αποτελεσματική (>80%) αντίδρασή της με το χλώριο (Hu et al., 2002) και ο παράλληλος σχηματισμός μιας σειράς χλωριωμένων παραπροϊόντων. Σε πειράματα που έκαναν οι Yamamoto & Yasuhara (2002) με διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις χλωρίου και για διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης παρατήρησαν την ταχύτατη οξειδωση της BPA ενώ επίσης, συσχέτισαν τη συγκέντρωση του χλωρίου με τον απαιτούμενο χρόνο επαφής, δείχνοντας ότι μειούμενου του χρόνου απαιτείται μεγαλύτερη συγκέντρωση για την πλήρη απομάκρυνση της μητρικής ένωσης. Σε αντίστοιχα αποτελέσματα κατέληξαν και οι Gallard et al. (2004) οι οποίοι έδειξαν ότι, για σταθερό pH, η ταχύτητα της απομάκρυνσης λόγω χλωρίωσης συνδέεται γραμμικά με τη δόση του οξειδωτικού.

Ωστόσο, σημαντικό ρόλο στο βαθμό απομάκρυνσης της BPA παίζει και το pH του διαλύματος μέσα στο οποίο πραγματοποιείται η αντίδραση, καθώς η μεταβολή της κατανομής των κυρίαρχων μορφών χλωρίου, σε συνδυασμό με τη σταθερά διάστασης ( $pK_a=9.6$ ) της ουσίας, επηρεάζουν τη δραστηριότητα των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα. Αναλυτικότερα, σε έρευνά τους οι Gallard et al. (2004) έδειξαν ότι η ταχύτητα της αντίδρασης αυξάνεται για εύρος τιμών pH από 5 έως 9 και αυτό το απέδωσαν στην υψηλή δραστηριότητα του HOCl που είναι κυρίαρχο στο διάλυμα, ενώ για τιμές μεγαλύτερες του 10 παρατήρησαν μείωση της αντιδραστηριότητας αφού, αν και η BPA κυριαρχεί στην ιονισμένη της μορφή, και συνεπώς αντιδρά πιο εύκολα, ωστόσο καθοριστικό ρόλο φαίνεται να παίζει η παρουσία του ClO<sup>-</sup> το οποίο κυριαρχεί αλλά είναι ασθενέστερο οξειδωτικό. Σε παρόμοια πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε σταθερό pH 7, με την ίδια δόση χλωρίου και σε παρουσία χουμικών οξέων, παρατηρήθηκε μείωση του ρυθμού απομάκρυνσης της BPA καθώς η συγκέντρωση των οργανικών ενώσεων αυξάνεται, μειώνοντας το διαθέσιμο χλώριο που αντιδρά με την ουσία (Gallard et al., 2004).

Σε ότι αφορά στα παραπροϊόντα που έχουν ανιχνευτεί και ταυτοποιηθεί μετά τη χλωρίωση της BPA, σε μελέτη τους οι Yamamoto & Yasuhara (2002) αναφέρουν τη δημιουργία της T4CPBA (2,2',6,6'-τετραχλωροδισφαινόλη), της T3CP (2,4,6-τριχλωροφαινόλη), της MCBPA (2-χλωροδισφαινόλη), της 2,6-D<sub>2</sub>CBPA (2,6 – διχλωροδισφαινόλη A) και της 2,2'-D<sub>2</sub>CBPA (2,2' διχλωροδισφαινόλη A), ενώ κατέγραψαν ότι το άθροισμα των αποδόσεων της BPA και των χλωριωμένων παραγώγων της ήταν πάνω από το 70% της αρχικής ουσίας, υποδεικνύοντας ότι όταν η συγκέντρωση του αρχικού προστιθέμενου χλωρίου δεν είναι επαρκής, το οξειδωτικό θα καταναλωθεί για το

σχηματισμό των χλωριωμένων παραγώγων και η αντίδραση θα σταματήσει. Σε αντίστοιχη μελέτη τους οι Hu et al. (2002a) ανίχνευσαν 13 προϊόντα χλωρίωσης της BPA, εκ των οποίων η 4-χλωρο-BPA, η 2,6'-διχλωρο-BPA, η 2,6-διχλωρο-BPA, η 2,2',6'-τριχλωρο-BPA, η 2,2',6,6'-τετραχλωρο-BPA, η τριχλωροφαινόλη, η 4-ισοπροπυλο-2-υδροξύ-φαινόλη και έξι είδη πολυχλωριωμένων φαινοξυφαινολών, ενώ αξίζει να σημειωθεί ότι η τριχλωροφαινόλη αποτελούσε το κύριο προϊόν της οξείδωσης και η συγκέντρωσή της στο διάλυμα αυξανόταν ακόμα και όταν δεν ανιχνευόταν καθόλου BPA, γεγονός που υποδηλώνει ότι ο σχηματισμός της οφείλεται και στις περαιτέρω αντιδράσεις μεταξύ των χλωριωμένων παραγώγων της BPA με το υπολειμματικό χλώριο.

#### 3.3.1.2 Triclosan (TCS)

Σε έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί για τη μελέτη της δραστηριότητας της TCS κατά τη χλωρίωση, έχει αποδειχθεί ότι η ουσία αντιδρά άμεσα με το ελεύθερο χλώριο και καταγράφει υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης (>80%) σχηματίζοντας παράλληλα τοξικά παραπροϊόντα τα οποία ανιχνεύονται σε επεξεργασμένα λύματα, στο υδάτινο περιβάλλον αλλά και σε ψάρια και υδρόβιους οργανισμούς. Η παρουσία αυτών των παραπροϊόντων στα επεξεργασμένα λύματα υποδεικνύει είτε ότι εισέρχονται στις ΕΕΛ μέσω του ρεύματος εισόδου και δεν απομακρύνονται πλήρως, είτε ότι δημιουργούνται κατά την απολύμανση με την προσθήκη χλωρίου. Σε μελέτη τους οι Buth et al (2011) έχουν καταγράψει την παρουσία των χλωριωμένων παραγώγων της TCS και σε λύματα εισόδου ΕΕΛ κάτι που ενδεχομένως οφείλεται στο ότι πολλά από τα προϊόντα που χρησιμοποιούνται καθημερινά και περιέχουν την ουσία, έρχονται σε επαφή με το νερό που χρησιμοποιείται στις οικιακές δραστηριότητες και το οποίο στην πλειοψηφία των περιπτώσεων περιέχει ελεύθερο χλώριο ως υπολειμματικό απολυμαντικού.

Επιπροσθέτως, οι Rule et al. (2005) έδειξαν ότι η κινητική χλωρίωσης του TCS επηρεάζεται άμεσα από το pH του διαλύματος, αφού κατέγραψαν αύξηση του ρυθμού αντίδρασης και κατανάλωσης του ελευθέρου χλωρίου καθώς το pH μεταβλήθηκε από 3.5 σε 6.5 ενώ στη συνέχεια ο ρυθμός μειώθηκε για τιμές pH μεγαλύτερες του 8. Σε αντίστοιχα αποτελέσματα κατέληξαν και οι Canosa et al. (2005), οι οποίοι παρατήρησαν πλήρη απομάκρυνση της TCS για ουδέτερες τιμές pH ενώ για pH 6 και 9 οι απομακρύνσεις μειώθηκαν σε 60% και 10% της αρχικής ένωσης, αντίστοιχα. Η μείωση της αντιδραστικότητας της ουσίας για τιμές pH μεγαλύτερες του 8, αποδίδεται κυρίως στη χαμηλή δραστηριότητα του ClO<sup>-</sup> συγκριτικά με το HOCl, παρόλο που για τιμές pH > pK<sub>a</sub> η ουσία κυριαρχεί στην αποπρωτονιωμένη της μορφή, και συνεπώς αντιδρά πιο εύκολα.

Σε ότι αφορά στα παραπροϊόντα χλωρίωσης της TCS, από μελέτες έχει φανεί ότι προκύπτουν από τη χλωρίωση του φαινολικού δακτυλίου της ουσίας, σχηματίζοντας τρία κύρια χλωριωμένα παράγωγα, την 4-Cl-TCS (4,5-διχλωρο-2-(2,4-διχλωροφαινοξύ) φαινόλη), την 6-Cl-TCS (5,6-διχλωρο-2-(2,4 διχλωροφαινοξύ) φαινόλη) και την 4,6-Cl-TCS (4,5,6-τριχλωρο-2-(2,4 διχλωροφαινοξύ)φαινόλη) καθώς επίσης και η παραγωγή χλωροφόρμιου (Rule et al., 2005, Buth et al, 2011, Ben et al, 2016). Κατά την αντίδραση της TCS με το ελεύθερο χλώριο, σχηματίζονται ταχύτατα η 6-Cl-TCS και η 4-Cl-TCS, οι οποίες στη συνέχεια διασπώνται σχηματίζοντας το σχετικά πιο σταθερό παράγωγο, 4,6-Cl-TCS. Τέλος, ο σχηματισμός καθώς και η αποσύνθεση των παραπάνω παραπροϊόντων έχει άμεση σχέση με το pH του διαλύματος, αφού παρατηρείται πιο γρήγορη παραγωγή τους σε pH 7, συγκριτικά με pH 4 και 10 (Rule et al., 2005).

### 3.3.1.3 Nonylphenol, (NP), Nonylphenols ethoxylates (NPnEOs)

Σε εργασία των Chen et al. (2013) μελετήθηκε η επίδραση της χλωρίωσης στην απομάκρυνση της NP από εγκατάσταση επεξεργασίας νερού, όπου παρατηρήθηκε η ταχεία αποδόμησή της στα πρώτα λεπτά της αντίδρασης, ενώ παράλληλα συσχετίστηκε θετικά η συγκέντρωση της ουσίας με το ποσοστό απομάκρυνσής της, καταγράφοντας βαθμούς απόδοσης 65% και 48% για αρχικές συγκεντρώσεις NP 5  $\mu\text{g L}^{-1}$  και 1  $\mu\text{g L}^{-1}$ , αντίστοιχα. Παρόμοια ποσοστά μείωσης έδειξαν και οι Stackelberg et al. (2007) σε εγκατάσταση επεξεργασίας νερού όπου χρησιμοποιείται υποχλωριώδες νάτριο (NaOCl) για τη χλωρίωση, καταγράφοντας ποσοστά απομάκρυνσης 70% για την NP και 30% για την NP2EO, ενώ αντίστοιχη συμπεριφορά παρατήρησαν και οι Petrovic et al. (2003) στο στάδιο της προχλωρίωσης κατά την επεξεργασία νερού, όπου η μείωση των NP<sub>n</sub>EOs μικρής αλυσίδας ήταν περίπου 25-30% και για την NP έφτασε το 90%.

Ωστόσο, σε μελέτη τους οι Thurman et al. (2006) απέδειξαν τη θετική συσχέτιση μεταξύ της αρχικής συγκέντρωσης ελεύθερου χλωρίου και της μείωσης της NP καταγράφοντας ποσοστά απομάκρυνσης 2%, 27% και 97% μετά από χρόνο επαφής 3 ώρες, για αρχικές συγκεντρώσεις NaOCl 1  $\text{mg L}^{-1}$ , 10  $\text{mg L}^{-1}$  και 100  $\text{mg L}^{-1}$ , αντίστοιχα, εντούτοις δεν παρατήρησαν σχεδόν καμία απομάκρυνση των αιθοξυλιωμένων εννεύλοφαινόλων με αρχική συγκέντρωση 100  $\mu\text{g L}^{-1}$  (NP1EO, NP2EO) κατά τη χλωρίωση, ακόμα και μετά από 7 ημέρες χρόνο επαφής για όλες τις αρχικές συγκεντρώσεις NaOCl. Σε παρόμοια αποτελέσματα κατέληξαν και οι Lenz et al. (2004) οι οποίοι μελέτησαν την επίδραση του διαφορετικού οξειδωτικού μέσου στην απόδοση της χλωρίωσης των NP<sub>n</sub>EO με αρχικές συγκεντρώσεις 0.5-300  $\mu\text{g L}^{-1}$ , καταλήγοντας στο ότι η προσθήκη 0.5  $\text{mg L}^{-1}$  NaOCl προκάλεσε μόνο οριακή

μείωση στις NP1EO και NP2EO, ενώ αντιθέτως η χλωρίωση με  $0.5 \text{ mg L}^{-1} \text{ ClO}_2$  έδειξε υψηλή ικανότητα οξειδωσης, μειώνοντας την NP1EO και NP2EO κατά 94% και 92% αντίστοιχα. Αυτά τα αποτελέσματα έρχονται σε αντίθεση με τα ευρήματα των Maki et al. (1998) οι οποίοι σε πειράματα που πραγματοποίησαν με NaOCl σε ουδέτερες τιμές pH, παρατήρησαν μείωση μεγαλύτερη του 90% στην αρχική συγκέντρωση των NP1EO και NP2EO ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) μετά από χρόνο επαφής 1 ημέρας, όπου προσδιορίστηκε η συγκέντρωση του υπολειμματικού χλωρίου στο  $1 \text{ mg L}^{-1}$  υποδεικνύοντας την υψηλή αρχική συγκέντρωσή που χρησιμοποιήθηκε. Στην ίδια μελέτη καταγράφηκε επίσης η επίδραση του pH του διαλύματος στην απόδοση της χλωρίωσης των NP<sub>n</sub>EOs καθώς η απομάκρυνσή τους μειώθηκε για τιμές pH μεγαλύτερες του 7.

Σε ότι αφορά στα παραπροϊόντα της χλωρίωσης, οι Hu et al. (2002b) σε μελέτη τους παρατήρησαν ότι μετά την αντίδραση της NP με το NaOCl που χρησιμοποιήθηκε ως οξειδωτικό, σχηματίστηκαν διάφορα παράγωγα μεταξύ των οποίων ανιχνεύτηκαν και τακτοποιήθηκαν η 2-χλώρο-4-NP (MCNP), η 2,6-διχλώρο-4-NP (DCNP), η 2,4,6-τριχλωροφαινόλη (TCP), η 4-προπυλο-2-υδροξυφαινόλη, η 4-ισοβουτυλο-2-υδροξυφαινόλη, η 4-ισοαμυλική-2-υδροξυφαινόλη και η 4-ισοπεντυλική-2-υδροξυφαινόλη. Σε αντίστοιχη μελέτη τους οι Thurman et al. (2006) παρατήρησαν ότι για μεγαλύτερη αρχική συγκέντρωση NaOCl, αυξήθηκε όχι μόνο η ταχύτητα και η απόδοση της αντίδρασης, αλλά παρατηρήθηκε και ο σχηματισμός μεγαλύτερου αριθμού χλωριωμένων παραγώγων.

#### 3.3.1.4 Ibuprofen (IBU)

Σε έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί για τη μελέτη της δραστηριότητας της IBU κατά τη χλωρίωση των επεξεργασμένων λυμάτων, έχει αποδειχθεί ότι η ουσία δεν αντιδρά με το ελεύθερο χλώριο και καταγράφει χαμηλά ποσοστά απομάκρυνσης. Πιο συγκεκριμένα, σε πειράματα χλωρίωσης που πραγματοποίησαν οι Quintana et al. (2010) σε pH 7, με αρχική δόση χλωρίου  $10 \text{ mg L}^{-1}$  και συγκέντρωση ουσίας  $1 \text{ mg L}^{-1}$ , δεν παρατήρησαν σημαντική μείωση (<10%) ακόμα και μετά από 24 ώρες. Σε παρόμοια αποτελέσματα κατέληξαν και οι Simazaki et al. (2008) οι οποίοι σε πειράματα που έκαναν σε υπερκάθαρο νερό με μικρότερη συγκέντρωση ουσίας και ελεύθερου χλωρίου,  $0.1 \text{ mg L}^{-1}$  και  $1 \text{ mg L}^{-1}$  αντίστοιχα, δεν κατέγραψαν οξειδωση της IBU πάνω από 10% για 24 ώρες χρόνο επαφής. Αυτά τα αποτελέσματα είναι σε συμφωνία με ευρήματα από εγκατάσταση επεξεργασίας πόσιμου νερού όπου χρησιμοποιείται δόση χλωρίου 3–3.8  $\text{mg L}^{-1}$  και δεν παρατηρείται ικανοποιητική απομάκρυνση του ουσίας (Benotti et al., 2009) ενώ επίσης από αντίστοιχες μελέτες σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων στην Αυστραλία βρέθηκε ότι στο στάδιο της

απολύμανσης με UV ακτινοβολία και χλωρίωση η απομάκρυνση που καταγράφηκε κυμαινόταν στο 40% (Ying et al., 2009).

#### 3.3.1.5 Naproxen (NPX)

Από πειράματα που έχουν πραγματοποιηθεί για να μελετηθεί η επίδραση της χλωρίωσης στη NPX έχει παρατηρηθεί ότι από τις πιο σημαντικές παραμέτρους στην απομάκρυνση της ουσίας είναι το pH και η αρχική συγκέντρωση του οξειδωτικού που προστίθεται. Σε εργασία τους οι Boyd et al. (2005) μελέτησαν τη μείωση της NPX για εύρος pH από 5 έως 9 μετά από χρόνο επαφής 15 min και παρατηρήσαν μείωση στο ρυθμό οξείδωσης, καταγράφοντας ποσοστά απομάκρυνσης 99% και 62% για pH 5 και 9, αντίστοιχα. Σε παρόμοια αποτελέσματα κατέληξαν και οι Acero et al (2010) σε πειράματα που έκαναν για εύρος pH από 2 έως 9, παρατηρώντας μείωση στο ρυθμό αντίδρασης κατά περίπου 90% μετά από αύξηση του pH από 5 σε 9. Η μείωση της αντιδραστικότητας της NPX σε χαμηλά pH αποδίδεται τόσο στη διαφορετική οξειδωτική ικανότητα των μορφών του χλωρίου όσο και στη χημική μορφή της ουσίας που είναι κυρίαρχη για στο εύρος του pH που εξετάζεται. Πιο, συγκεκριμένα, η NPX είναι ένα ασθενές οξύ με ( $pK_a=4.2$ ) και σε συνθήκες ουδέτερου και αλκαλικού pH κυριαρχεί στην ανιονική μορφή της ενώ παράλληλα, σε pH μεγαλύτερο του 9 η κυρίαρχη μορφή χλωρίου είναι το  $OCl^-$  και η αντίδραση μεταξύ δύο ανιονικών μορφών είναι λιγότερο αποτελεσματική.

Ωστόσο, σημαντικό ρόλο στη χλωρίωση της NPX παίζει και η αρχική συγκέντρωση του οξειδωτικού που προστίθεται. Σε μελέτη των Quintana et al. (2010) που διεξήχθη με συγκέντρωση NPX  $50 \mu g L^{-1}$  σε pH 7.1, παρατηρήθηκε γρηγορότερος ρυθμός απομάκρυνσης της ένωσης στην παρουσία μεγαλύτερης συγκέντρωσης χλωρίου με χρόνο υποδιπλασιασμού τη ουσίας 446, 50 και 20 min για συγκεντρώσεις οξειδωτικού 1, 5.5 και  $10 mg L^{-1}$ , αντίστοιχα. Η θετική συσχέτιση μεταξύ του ρυθμού αντίδρασης και της αρχικής δόσης χλωρίου παρατηρήθηκε και από τους Boyd et al. (2005) οι οποίοι έδειξαν επίσης, ότι χρόνος επαφής 30 min δεν αρκεί για την ολοκληρωτική οξείδωση της NPX, υποδεικνύοντας ότι στα συστήματα επεξεργασίας ο συνδυασμός του χρόνου επαφής με τη συγκέντρωση του οξειδωτικού αν και είναι αρκετός για τη μικροβιακή αδρανοποίηση, ωστόσο ενδέχεται να μην επαρκεί για την πλήρη απομάκρυνση της ουσίας. Τέλος, από πειράματα χλωρίωσης που έχουν γίνει σε διαφορετικές μήτρες νερού, έχει αποδειχθεί ότι η αυξημένη παρουσία οργανικών και ανόργανων ενώσεων οδηγεί στην απαίτηση μεγαλύτερης ποσότητας οξειδωτικού για να επιτευχθεί η ίδια απομάκρυνση της ουσίας (Acero et al., 2010).

#### 3.3.1.6 Diclofenac (DCF)

Σε έρευνα που πραγματοποίησαν οι Soufan et al (2012) για τη μελέτη της χλωρίωσης του DCF, έδειξαν ότι, για σταθερό pH, υπάρχει γραμμική συσχέτιση του ρυθμού της αντίδρασης με τη συγκέντρωση του χλωρίου που προστίθεται στο διάλυμα, ενώ παρατήρησαν επίσης ότι ανεξαρτήτως pH η απομάκρυνση της ουσίας ακολουθεί κινητική ψευδο-πρώτης τάξης με το χρόνο επαφής. Επίσης, έδειξαν ότι υπάρχει μια σαφής εξάρτηση της σταθεράς ρυθμού της αντίδρασης από το pH του διαλύματος, καταγράφοντας μέγιστο ρυθμό στις τιμές  $\text{pH} < 5$  και τον ελάχιστο όταν το pH αυξάνεται σε τιμές μεγαλύτερες του 8. Σε αντίστοιχα αποτελέσματα κατέληξαν και οι Quintana et al. (2010) όπου σε μελέτη τους κατέγραψαν αύξηση του χρόνου ημιζωής του DCF από τα 5 min στα 329 min, για pH 5.7 και 8.3 αντίστοιχα. Αυτή η εξάρτηση, όπως και με τις υπόλοιπες όξινες φαρμακευτικές ουσίες, εξηγείται τόσο από τη διαφορετική μορφή της ουσία όσο και από τη μορφή του χλωρίου που είναι κυρίαρχη στο διάλυμα για την εκάστοτε τιμή pH. Πιο συγκεκριμένα, για τιμές pH μεγαλύτερες του 6, είναι παρόντα και τα δύο είδη χλωρίου και η κύρια μορφή της DCF είναι η ιονισμένη ( $\text{pK}_a=4.2$ ). Η μείωση της αντίδρασης της ουσίας με το χλώριο για pH μεγαλύτερα του 6 μπορεί να αποδοθεί στην αποπροτωνίωση του HOCl ( $\text{pK}_a=7.5$ ) για να σχηματίσει  $\text{ClO}^-$ , του οποίου η δραστηριότητα είναι αμελητέα.

Σε ότι αφορά στα πειράματα της ταυτοποίησης των παραπροϊόντων χλωρίωσης του DCF, αν και παρατηρήθηκε η επίδραση του pH στο ρυθμό της δημιουργίας και της αποδόμησής τους, εντούτοις δεν παρατηρήθηκε διαφορά στο προφίλ σχηματισμού τους ανεξάρτητα από το pH που εξετάστηκε (Soufan et al., 2012). Μεταξύ των παραπροϊόντων που ταυτοποιήθηκαν φάνηκε ότι η χλωρο-DCF και η χλωρο-αποκαρβοξύ-DCF συσσωρεύονται στο διάλυμα, ακόμα και υπό την παρουσία περίσσειας χλωρίου, ενώ η αποκαρβοξυ-DCF σχηματίζεται γρήγορα στην αρχή της αντίδρασης και αποδομείται με την πάροδο του χρόνου. Η χλωρο-DCF δείχνει μεγάλη σταθερότητα ακόμα και παρουσία περίσσειας χλωρίου και φαίνεται να είναι το κυρίαρχο παραπροϊόν μετασχηματισμού κατά τη χλωρίωση της DCF, ειδικά σε ουδέτερες ή ελαφρώς όξινες συνθήκες.

#### 3.3.1.7 Ketoprofen (KTP)

Σε μελέτη των Simizaki et al. (2008) σε πειράματα που πραγματοποίησαν σε σταθερό  $\text{pH}=7$ , με συγκέντρωση KTP  $0.1 \text{ mg L}^{-1}$  και συγκέντρωση χλωρίου  $1 \text{ mg L}^{-1}$  αναφέρουν ότι η απομάκρυνση που παρατηρήθηκε δεν ξεπέρασε το 10% ακόμα και μετά από 24 ώρες χρόνο επαφής, ενώ τη σταθερότητα της ουσίας κατά τη χλωρίωση, ακόμα και σε μεγαλύτερη



αναλογία μάζας χλωρίου:ουσίας (30:1), κατέγραψαν σε παλιότερη εργασία τους και οι Pinkston & Sedlak (2004) για εύρος pH 5 έως 10.



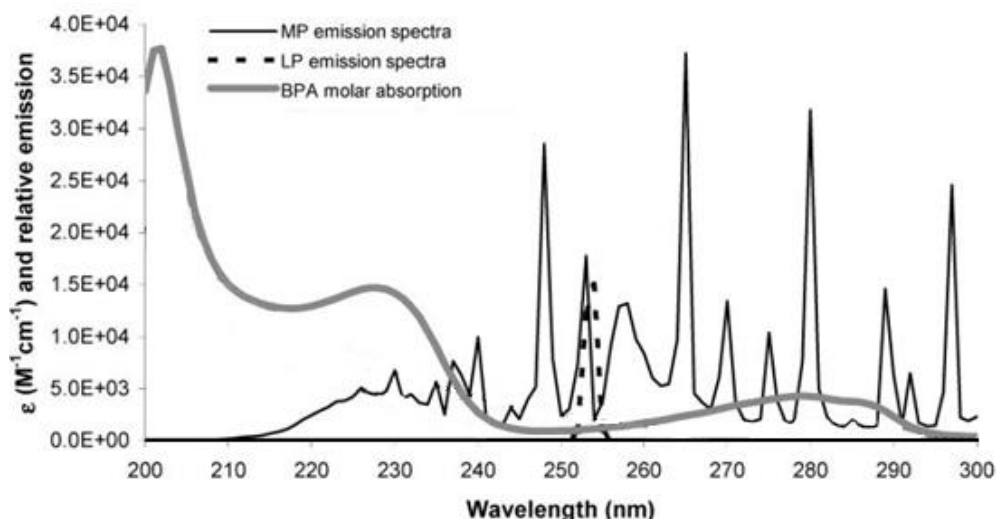
### 3.3.2 Υπεριώδης ακτινοβολία

Στην ηλεκτρομαγνητική περιοχή του φάσματος, το μήκος κύματος της υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) κυμαίνεται από 100 έως 400 nm και διακρίνεται σε τέσσερις υποκατηγορίες: UV κενού (100 ως 200 nm), UVC (200 - 280 nm), UVB (280 - 315 nm) και UVA (315 - 400 nm). Ωστόσο, μόνο οι ακτίνες UVC, που έχουν μήκος κύματος περίπου 253.7 nm έχουν τη βέλτιστη απόδοση στη μικροβιοκτόνο δράση για απολυμαντικούς σκοπούς. Για το λόγο αυτό, η υπεριώδης ακτινοβολία εφαρμόζεται στο τελευταίο στάδιο της επεξεργασίας των λυμάτων όπου χρησιμοποιούνται κυρίως δύο τύποι λαμπτήρων, οι οποίοι αποδίδουν ακτινοβολία σε διαφορετικό μήκος κύματος. Οι λάμπες χαμηλής πίεσης (LP) με υδράργυρο που εκπέμπουν σε μονοχρωματικό φάσμα στα 254nm και είναι πολύ αποτελεσματικές στην απολύμανση, καθώς εκπέμπουν σε μήκη κύματος στο φάσμα της μέγιστης απορρόφησης των νουκλεϊκών οξέων (DNA και RNA) (240 – 260nm), και οι λάμπες μέσης πίεσης (MP) με υδράργυρο που εκπέμπουν σε μεγαλύτερο, και προτιμώνται κυρίως σε compact συστήματα, καθώς η ένταση της υπεριώδους ακτινοβολίας ανά λάμπα είναι υψηλότερη σε σύγκριση με τις χαμηλής πίεσης λάμπες. Η απαιτούμενη δόση UV ακτινοβολίας για την καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών που περιέχονται στα επεξεργασμένα λύματα, προκύπτει από το γινόμενο της έντασης της ακτινοβολίας με το χρόνο επαφής και εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά των προς απολύμανση λυμάτων, αφού είναι ευαίσθητη στην παρουσία αιωρούμενων στερεών και θολότητας. Πιο συγκεκριμένα, για να εξασφαλιστεί η απολύμανση, το διάλυμα θα πρέπει να είναι κατά το δυνατόν απαλλαγμένο από στερεά και ουσίες που απορροφούν την ακτινοβολία, καθώς η αποτελεσματικότητα της απολύμανσης επηρεάζεται από τη δόση της ενέργειας που απορροφά ο μικροοργανισμός. Επίσης, εκτός από την απολυμαντική δράση της υπεριώδους ακτινοβολίας, στη διεθνή βιβλιογραφία έχει καταγραφεί και η παράλληλη απομάκρυνση οργανικών ενώσεων ρύπων που υπάρχουν στα επεξεργασμένα λύματα των ΕΕΛ.

Ο σημαντικότερος παράγοντας από τον οποίο εξαρτάται η αποτελεσματικότητα της ακτινοβολίας που εφαρμόζεται είναι βασισμένος στις φυσικοχημικές ιδιότητες και πιο συγκεκριμένα στο μοριακό φάσμα απορρόφησης ακτινοβολίας των ενώσεων. Το φάσμα απορρόφησης είναι η γραφική παράσταση της απορροφώμενης ενέργειας σε συνάρτηση με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας και αποτελεί το αποτύπωμα της κάθε ουσίας. Από αυτό συνεπάγεται ότι η αποτελεσματικότητα της ακτινοβολίας των επεξεργασμένων λυμάτων αυξάνεται όταν υπάρχει αλληλοεπικάλυψη του φάσματος απορρόφησης των προς επεξεργασία ουσιών με το φάσμα εκπομπής των λαμπτήρων που χρησιμοποιούνται.

3.3.2.1 Bisphenol A (BPA)

Σύμφωνα με μελέτη των Rosenfeldt & Linden (2004) η BPA απορροφά στο φάσμα της υπεριώδους ακτινοβολίας παρουσιάζοντας μέγιστο στην περιοχή κοντά στα 200 nm και καθώς το μήκος κύματος αυξάνεται ο μοριακός συντελεστής απορρόφησης ( $\epsilon$ ) μειώνεται (Εικόνα 3.2). Βάσει αυτού αναμένεται ότι η χρήση μονοχρωματικής λάμπας UV που εκπέμπει στα 254nm (LP) δεν είναι αποτελεσματική ως προς την απομάκρυνση της BPA, αφού ο μοριακός συντελεστής απορρόφησης ( $\epsilon$ ) στα 254 nm παρουσιάζει ελάχιστο. Αυτό επιβεβαιώθηκε και από τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης μελέτης όπου καταγράφηκε ότι μετά από ακτινοβολία με μονοχρωματική ακτινοβολία στα 254 nm η BPA αποδομήθηκε μέσω της άμεσης φωτόλυσης μόνο κατά 5% ακόμα και όταν εφαρμόστηκε πολύ υψηλή δόση ακτινοβολίας ( $1000 \text{ mW sec cm}^{-2}$ ) ενώ για την ίδια δόση ακτινοβολίας με τη χρήση πολυχρωματικής UV λάμπας (MP) η αποδόμηση της ουσίας αυξήθηκε στο 10-25%, λόγω της απορρόφησης σε πολλά μήκη κύματος που εκπέμπει η MP λάμπα.

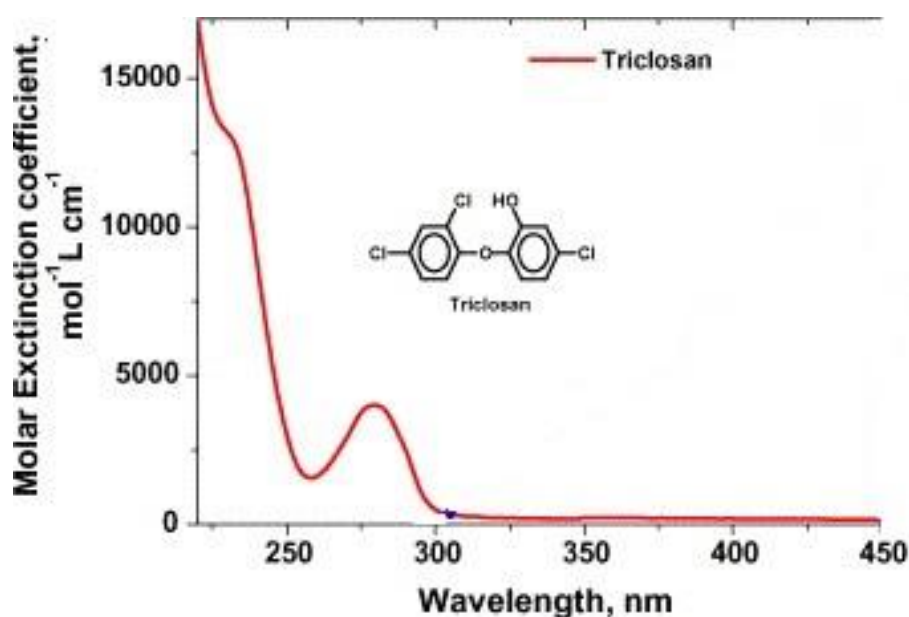


**Εικόνα 3.2:** Μοριακό φάσμα απορρόφησης της BPA και φάσμα εκπομπής λαμπτήρων UV (Πηγή: Rosenfeldt & Linden, 2004)

Η χαμηλή δραστηριότητα της BPA έχει αναφερθεί και από τους Neamtu & Frimmel (2006a) σε δείγματα υγρών λυμάτων όπου η απομάκρυνση της ουσίας ήταν περίπου 9% μετά από 15 min χρόνο ακτινοβολίας ενώ οι Chen et al. (2006) αναφέρουν ότι μια λάμπα μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακόμα και όταν εφαρμόζονται μεγάλες δόσεις είναι αναποτελεσματική από μόνη της, καταγράφοντας απομάκρυνση 4% και 22% για δόσεις 1000 και 5000  $\text{mW sec cm}^{-2}$ , αντίστοιχα.

## 3.3.2.2 Triclosan (TCS)

Στην Εικόνα 3.3 δίνεται το φάσμα απορρόφησης υπεριώδους ακτινοβολίας της TCS, βάσει του οποίου αναμένεται ότι μια λάμπα που εκπέμπει μονοχρωματική ακτινοβολία στα 254 nm (LP) δεν θα είναι αποτελεσματική στην απομάκρυνση της ουσίας καθώς ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης μειώνεται για μήκη κύματος μεγαλύτερα των 200 nm.



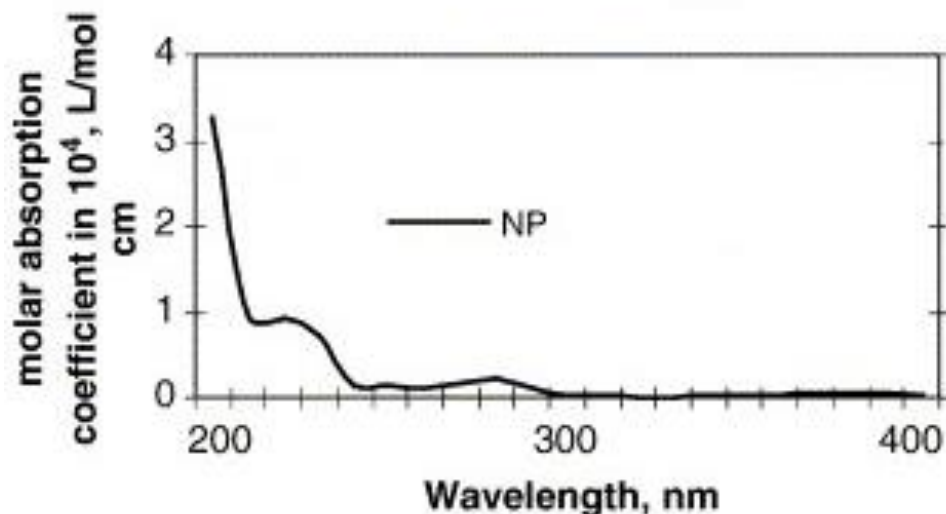
Εικόνα 3.3: Μοριακό φάσμα απορρόφησης της TCS (Πηγή: Rafqah et al., 2006)

Αυτή η παραδοχή επιβεβαιώνεται από τα αποτελέσματα αρκετών μελετών στη διεθνή βιβλιογραφία όπου παρατηρείται μέτρια αποτελεσματικότητα στην απομάκρυνση της TCS. Σε εργασία τους οι Gagnon et al., (2008) με πειράματα σε διηθημένα πρωτοβάθμια επεξεργασμένα λύματα έδειξαν ότι η δόση ακτινοβολίας  $25 \text{ mW sec cm}^{-2}$  δεν επέφερε μεγάλη απομάκρυνση της ουσίας (36 %) ενώ και οι Behera et al., (2011) σε μετρήσεις από ΕΕΛ βρήκαν ότι στο στάδιο της απολύμανσης των δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων η ουσία δεν απομακρύνθηκε καθόλου.

## 3.3.2.3 Nonylphenol, (NP), Nonylphenols ethoxylates (NPnEOs)

Σε μελέτη των Neamtu & Frimmel (2006b) προσδιορίστηκε το φάσμα απορρόφησης υπεριώδους ακτινοβολίας της NP (Εικόνα 3.4) όπου φαίνεται ότι ο μοριακός συντελεστής απορρόφησης ( $\epsilon$ ) μειώνεται καθώς το μήκος κύματος αυξάνεται πάνω από τα 200 nm. Βάσει αυτού αναμένεται ότι η χρήση μονοχρωματικής λάμπας UV που εκπέμπει στα 254nm δεν

είναι αποτελεσματική ως προς την απομάκρυνση της NP, ενώ η χρήση πολυχρωματικής λάμπας (MP) λόγω του μεγαλύτερου φάσματος εκπομπής, με μήκη κύματος μεταξύ των 210 nm και των 300 nm, θα έχει καλύτερα αποτελέσματα φωτοδιάσπασης.

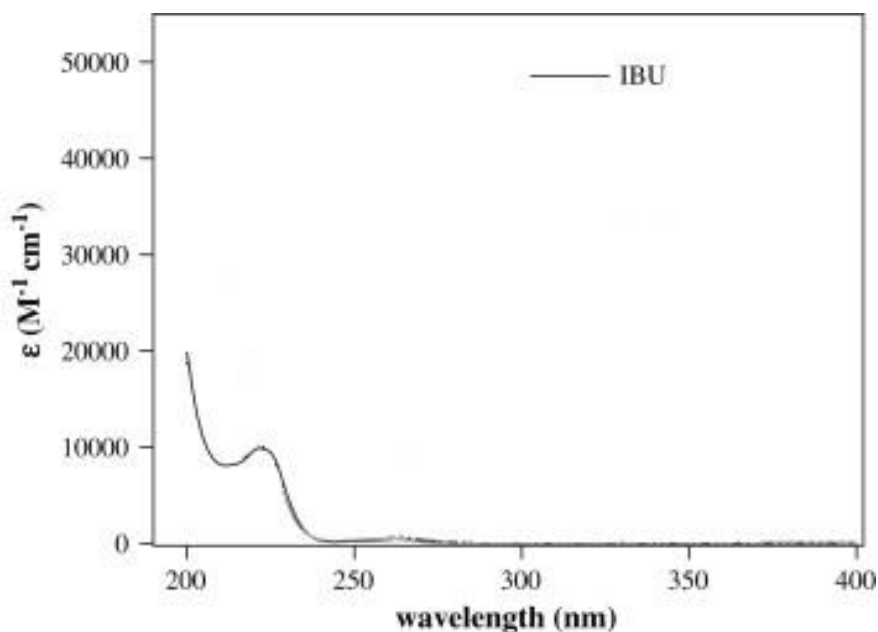


Εικόνα 3.4: Μοριακό φάσμα απορρόφησης της NP (Πηγή: Neamtu & Frimmel, 2006b)

Σε μελέτη τους οι Dulon et al. (2013) αναφέρουν ότι η NP απομακρύνθηκε σε μικρό ποσοστό μετά από ακτινοβολία με UV ακτινοβολία στα 254 nm ενώ ο ρυθμός φωτοδιάσπασης ενισχύθηκε με την αύξηση του pH από 7 σε 11. Σε παρόμοια αποτελέσματα κατέληξαν και οι Carlson et al. (2015) οι οποίοι έδειξαν ότι ο ρυθμός φωτοδιάσπασης εξαρτάται επίσης από την αρχική συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα, καθώς αυξανόμενη της συγκέντρωσης, και για σταθερή ένταση ακτινοβολίας, η κβαντική απόδοση ( $\Phi$ ), που ορίζεται ως το κλάσμα της ποσότητας της ουσίας που διασπάται προς την ποσότητα των φωτονίων που απορροφώνται, μειώνεται.

#### 3.3.2.4 Ibuprofen (IBU)

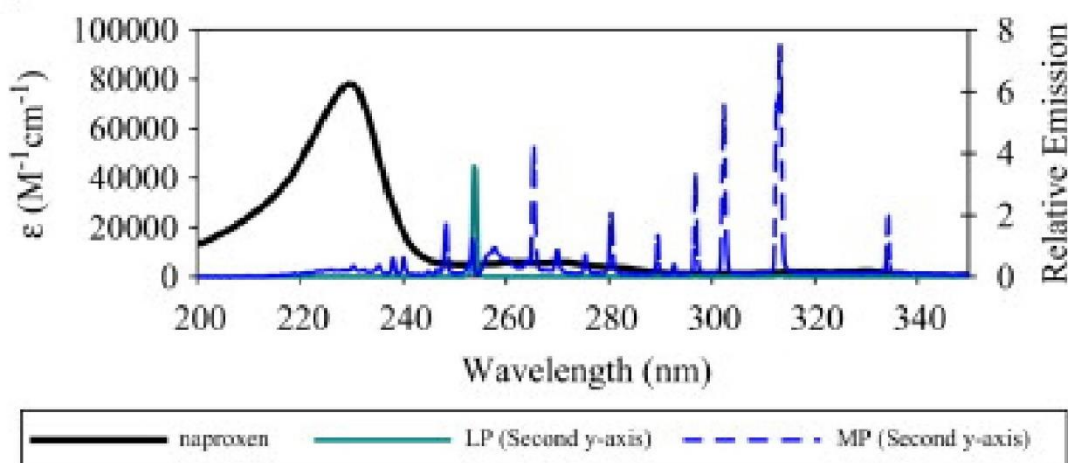
Στην Εικόνα 3.5 δίνεται το μοριακό φάσμα απορρόφησης της IBU, όπως υπολογίστηκε σε μελέτη των Fang et al. (2009), όπου φαίνεται ότι η ουσία απορροφά ακτινοβολία κυρίως σε χαμηλά μήκη κύματος (στο εύρος των 200 – 240 nm) και παρουσιάζει ελάχιστες τιμές απορρόφησης στα 250 nm. Ως εκ τούτου, αναμένεται ότι η απομάκρυνση της IBU με τη χρήση λάμπας χαμηλής πίεσης μονοχρωματικής ακτινοβολίας (LP) θα είναι αρκετά μικρή. Πιο συγκεκριμένα, στην ίδια εργασία μελετήθηκε η απομάκρυνση της IBU από δείγματα νερού σε ουδέτερο pH, εφαρμόζοντας ακτινοβολία έντασης 1272 mW sec cm<sup>-2</sup> στα 254 nm, όπου παρατηρήθηκε μείωση μόνο κατά 28% (Fang et al., 2009).



Εικόνα 3.5: Μοριακό φάσμα απορρόφησης της IBU (Πηγή: Fang et al., 2009)

### 3.3.2.5 Naproxen (NPX)

Σύμφωνα με μελέτη των Pereira et al., (2007) η NPX απορροφά στο φάσμα της υπεριώδους ακτινοβολίας παρουσιάζοντας μέγιστο στην περιοχή κοντά στα 230 nm και καθώς το μήκος κύματος αυξάνεται ο μοριακός συντελεστής απορρόφησης ( $\epsilon$ ) μειώνεται (Εικόνα 3.6) φτάνοντας σε ένα ελάχιστο για μήκη κύματος μεγαλύτερα των 250 nm. Βάσει αυτού αναμένεται ότι η χρήση μονοχρωματικής λάμπας UV που εκπέμπει στα 254nm (LP) δεν είναι αποτελεσματική ως προς την απομάκρυνση της ουσίας ενώ αντιθέτως η χρήση πολυχρωματικής UV λάμπας (MP) θα έχει καλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης.

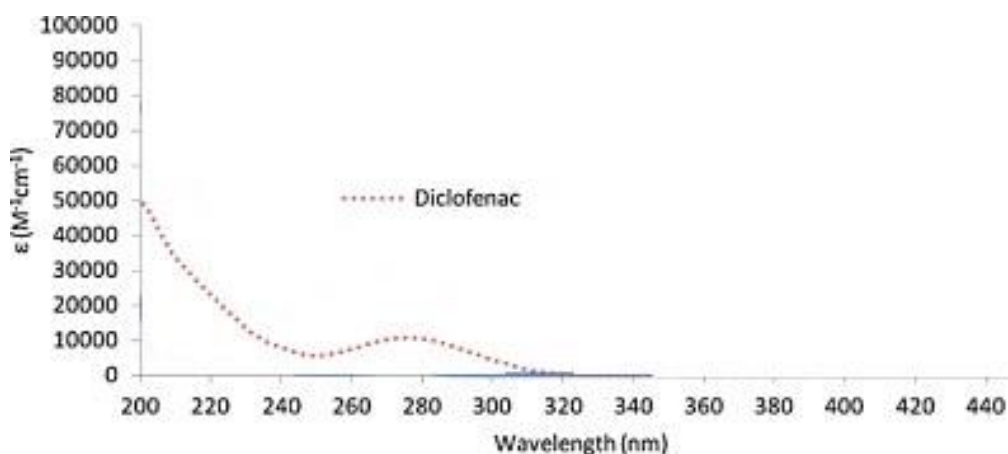


Εικόνα 3.6: Μοριακό φάσμα απορρόφησης της NPX (Πηγή: Pereira et al., 2007)

Αυτό επιβεβαιώνεται και από τα αποτελέσματα της μελέτης των Pereira et al. (2007) όπου σε πειράματα που έκαναν για την απολύμανση επιφανειακών νερών, βρήκαν ότι για εφαρμοζόμενες δόσεις  $40 \text{ mW sec cm}^{-2}$  και  $100 \text{ mW sec cm}^{-2}$  μονοχρωματικής ακτινοβολίας δεν παρατήρησαν μείωση της NPX ενώ αντιθέτως για τις ίδιες δόσεις ακτινοβολίας με τη χρήση πολυχρωματικής UV λάμπας η αποδόμηση της ουσίας αυξήθηκε στο 15% και 30% αντίστοιχα. Επιπροσθέτως, υπολόγισαν ότι για να επιτευχθεί απομάκρυνση της ουσίας της τάξης του 50% και 90%, απαιτείται δόση UV ακτινοβολίας (254 nm) ίση με  $1400 \text{ mW sec cm}^{-2}$  και  $4600 \text{ mW sec cm}^{-2}$ , αντίστοιχα. Παρόμοια αποτελέσματα δημοσίευσαν και οι Kim et al. (2009a) οι οποίοι βρήκαν ότι για μείωση 60% απαιτείται δόση  $1800 \text{ mW sec cm}^{-2}$ , επιβεβαιώνοντας ότι για δόσεις  $40\text{--}140 \text{ mW sec cm}^{-2}$ , που συνήθως εφαρμόζονται στις ΕΕΛ και στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας πόσιμου νερού για σκοπούς απολύμανσης δεν θα παρατηρηθεί απομάκρυνση της NPX (Gagnon et al., 2008, Kim et al., 2009b).

#### 3.3.2.6 Diclofenac (DCF)

Σε μελέτη των Salgado et al (2013) προσδιορίστηκε το φάσμα απορρόφησης υπεριώδους ακτινοβολίας της φαρμακευτικής ουσίας DCF (Εικόνα 3.7) όπου φαίνεται ότι ο μοριακός συντελεστής απορρόφησης ( $\epsilon$ ) μειώνεται καθώς το μήκος κύματος αυξάνεται πάνω από τα 200 nm και μηδενίζεται για μήκη κύματος άνω των 325 nm.



Εικόνα 3.7: Μοριακό φάσμα απορρόφησης της DCF (Πηγή: Salgado et al., 2013)

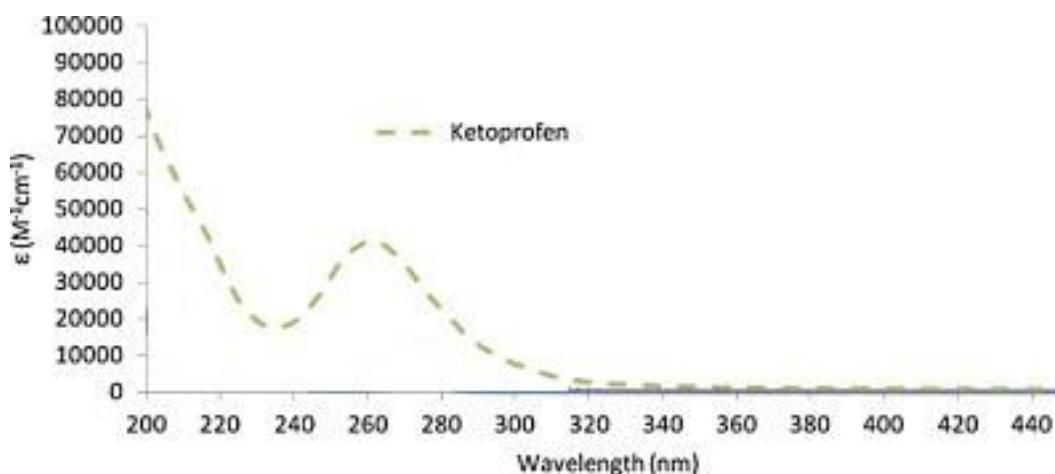
Σε μελέτη τους οι Canonica et al. (2008) έδειξαν ότι για δόση υπεριώδους ακτινοβολίας  $40 \text{ mW sec cm}^{-2}$  δεν υπήρξε μεγάλη αποδόμηση της DCF (27%) ενώ παρατήρησαν ότι η



αλλαγή του pH του διαλύματος από 2 σε 8 επιφέρει μια μικρή διαφορά στο ρυθμό φωτοδιάσπασης καθώς το pH αυξάνεται σε αλκαλικό και απομακρύνεται από το pKa της ουσίας, όπου κυριαρχεί η ιονισμένη της μορφή στο διάλυμα και συνεπώς είναι λιγότερο φωτοσταθερή. Σε αντίστοιχα αποτελέσματα, κατέλεξαν και οι Baeza & Knarre (2011), οι οποίοι εφαρμόζοντας δόσεις  $40 \text{ mW sec cm}^{-2}$  και  $140 \text{ mW sec cm}^{-2}$  σε υπερκάθαρο νερό, σε νερό λίμνης αλλά και σε δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα, κατέγραψαν ποσοστά απομάκρυνσης της DCF περίπου 20% και 55% αντίστοιχα. Αντιθέτως, οι Kim et al. (2009a) σε μελέτη τους αναφέρουν την DCF ως εύκολα αποδομήσιμη ουσία υπό την ακτινοβολία με υπεριώδη ακτινοβολία με ποσοστό μείωσης άνω του 90%, κάτι που οφείλεται ωστόσο στο ότι οι δόσεις που χρησιμοποιήθηκαν στη συγκεκριμένη εργασία ( $900 - 2800 \text{ mW sec cm}^{-2}$ ) ήταν κατά πολύ μεγαλύτερες από αυτές που συνήθως εφαρμόζονται κατά την απολύμανση του πόσιμου νερού και των λυμάτων.

### 3.3.2.7 Ketoprofen (KTP)

Σύμφωνα με μελέτη των Salgado et al. (2013) το μοριακό φάσμα απορρόφησης της KTP, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.8, είναι αρκετά πιο ευρύ συγκριτικά με τις υπόλοιπες υπό εξέταση φαρμακευτικές ενώσεις, παρουσιάζοντας σχετικό μέγιστο στα 254 nm και συνεπώς αναμένεται ότι η χρήση μονοχρωματικής ακτινοβολίας με LP λάμπα θα έχει ικανοποιητικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας μέσω φωτόλυσης.



**Εικόνα 3.8:** Μοριακό φάσμα απορρόφησης της KTP (Πηγή: Salgado et al., 2013)

Σε εργασία τους οι Pereira et al. (2007) μελέτησαν την απόδοση της εφαρμογής UV ακτινοβολίας στα 254 nm στην αφαίρεση της KTP από επιφανειακό νερό και έδειξαν ότι οι

### **Κεφάλαιο 3**

---

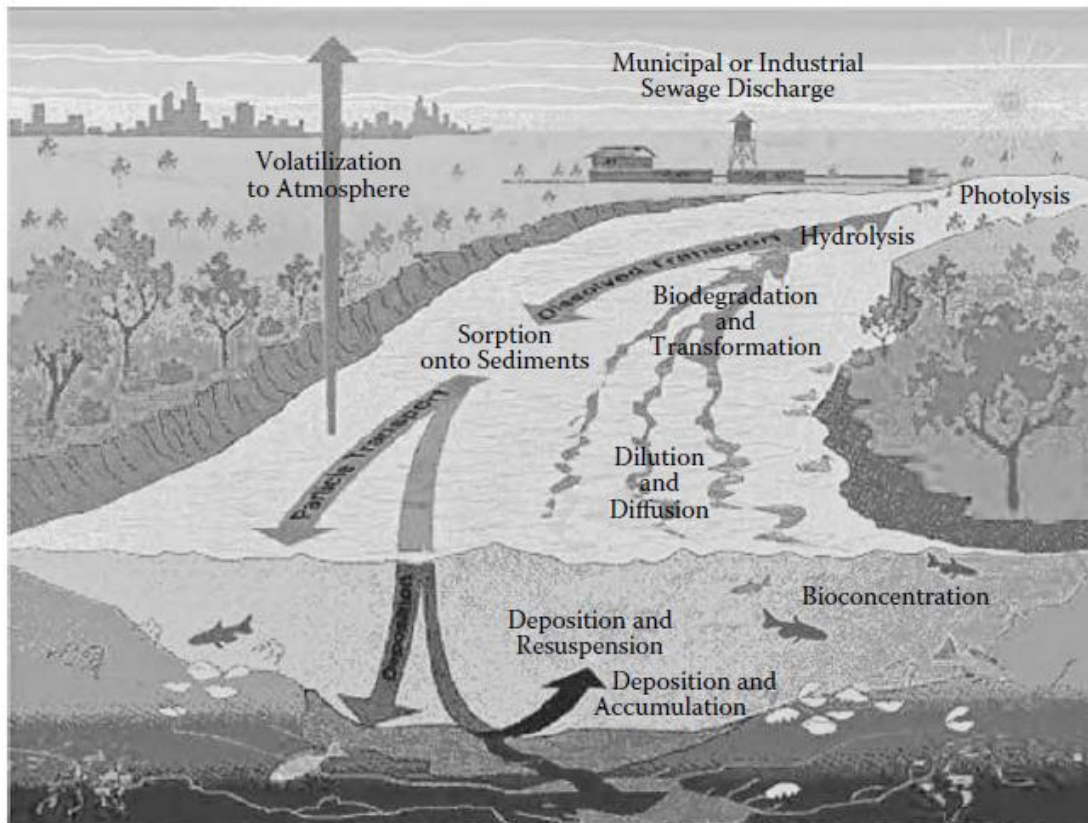
απαιτούμενες δόσεις για ποσοστά μείωσης 50%, 90% και 99% είναι  $39 \text{ mW sec cm}^{-2}$ ,  $129 \text{ mW sec cm}^{-2}$  και  $259 \text{ mW sec cm}^{-2}$  αντίστοιχα.

## 4. Τύχη αναδυόμενων μικρορύπων κατά την διάθεσή τους στο φυσικό περιβάλλον

### 4.1 Εισαγωγή

Ανεξάρτητα από τον τρόπο και την πηγή εισόδου των αναδυόμενων μικρορύπων στο φυσικό περιβάλλον, η συγκέντρωση και η επιμονή μιας ουσίας στα υδατικά συστήματα καθορίζεται από διάφορες φυσικοχημικές και βιολογικές διεργασίες. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.1, η τύχη των διάφορων ενώσεων μπορεί να επηρεαστεί από διεργασίες που διαχωρίζονται κυρίως σε τρεις ευρείες κατηγορίες: τη μεταφορά, τη δέσμευση και την αποδόμηση. Αναλυτικότερα, σε ότι αφορά στη μεταφορά των ουσιών, αυτή η κατηγορία διεργασιών περιλαμβάνει κυρίως τη διασπορά και την αραίωση των ενώσεων, ενώ παράλληλα η ύπαρξη τυρβώδους ροής και ο αερισμός της στήλης του νερού ενδέχεται να επιφέρουν περαιτέρω μείωση των συγκεντρώσεων των πιο πτητικών ενώσεων. Η δεύτερη κατηγορία διεργασιών περιλαμβάνει τη δέσμευση και τη μεταφορά, χωρίς να υπάρξει ωστόσο κάποια αποδόμηση, και την αποθήκευση των ενώσεων, τουλάχιστον προσωρινά, σε άλλες μήτρες ή διαμερίσματα του υδατικού περιβάλλοντος, κυρίως μέσω της βιοσυγκέντρωσης ή/και της ρόφησης (Aga, 2008). Τέλος, η τρίτη κατηγορία διεργασιών κατά την οποία είναι πιθανό οι ουσίες να μετασχηματισθούν ή να ανοργανοποιηθούν και συνεπώς να απομακρυνθούν μόνιμα από το υδάτινο περιβάλλον, περιλαμβάνουν τη φωτόλυση, τη βιοαπομάκρυνση και την υδρόλυση (Aga, 2008). Σε αυτές τις διεργασίες, οι ενώσεις συνήθως μετασχηματίζονται σε διάφορα προϊόντα αποδόμησης τα οποία ωστόσο, ενδέχεται να είναι πιο δραστικά και επίμονα από την μητρική ένωση και ως εκ τούτου να ανιχνεύονται συχνότερα στο περιβάλλον.

Στις επόμενες παραγράφους παρουσιάζονται αναλυτικότερα οι διεργασίες που μειώνουν τη συγκέντρωση των ξενοβιοτικών ουσιών από το υδάτινο περιβάλλον μέσω αβιοτικών και βιοτικών διαδικασιών.



Εικόνα 4.1: Φυσικές διεργασίες που επηρεάζουν τις περιβαλλοντικές συγκεντρώσεις των αναδυόμενων μικρορύπων (Πηγή: Aga, 2008)

## 4.2 Αβιοτικές διεργασίες

### 4.2.1 Υδρόλυση/ Πτητικοποίηση

Μια αντίδραση κατά την οποία ένα μόριο νερού αντικαθιστά ένα άλλο άτομο ή ομάδα ατόμων που βρίσκεται σε μια οργανική ουσία, καλείται υδρόλυση. Η απομάκρυνση των οργανικών μικρορύπων μέσω υδρόλυσης εξαρτάται από την ύπαρξη ή όχι συγκεκριμένων ομάδων, όπως είναι οι εστέρες, τα αμίδια, οι ιμίνες και οι ομάδες νιτριλίου. Η πτητικοποίηση είναι ο μηχανισμός με οποίο μια ένωση απομακρύνεται από την υδατική φάση και μεταφέρεται στην αέρια και η οποία εξαρτάται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες των ουσιών και εκφράζεται τόσο από την τιμή της τάσης ατμών όσο και από την τιμή της σταθεράς του νόμου του Henry, όπου για τιμές μικρότερες των  $10^{-7} \text{ atm}\cdot\text{m}^3 \text{ mole}^{-1}$ , οι ουσίες δεν είναι πτητικές.

Οι υπό εξέταση ουσίες, τόσο οι φαρμακευτικές όσο και οι ουσίες που χρησιμοποιούνται στα προϊόντα καθημερινής χρήσης, είναι σχεδιασμένες με σκοπό να είναι σταθερές και ανθεκτικές ώστε να διατηρούν τα χημικά τους χαρακτηριστικά, και όπως φαίνεται από τη χημική τους δομή αλλά και από τις ιδιότητές τους, η υδρόλυση και η πτητικοποίηση δεν αναμένεται να αποτελέσουν σημαντικούς τρόπους απομάκρυνσής τους από την υδατική φάση.

### 4.2.2 Ρόφηση

Για τον υπολογισμό της απομάκρυνσης μιας ουσίας από την υδατική φάση μέσω ρόφησης, σε αιωρούμενα στερεά και στη βιομάζα, λαμβάνονται υπόψη δύο βασικοί μηχανισμοί: η απορρόφηση και η προσρόφηση. Πιο συγκεκριμένα, η απορρόφηση εξαρτάται από το εάν η ένωση είναι υδρόφοβη ή υδρόφιλη, χαρακτηριστικό που προκύπτει από τη χημική δομή της ίδιας της ουσίας που απορροφάται, ενώ η προσρόφηση καθορίζεται τόσο από την πολικότητα της ένωσης όσο και του περιβάλλοντος μέσω των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ της ουσίας και της επιφάνειας προσρόφησης. Η απορρόφηση μιας ένωσης προσδιορίζεται από τη σταθερά  $K_{ow}$  (κατανομή οκτανόλης/νερού) και η προσρόφηση από την τιμή  $pK_a$  (σταθερά διάστασης). Ο συντελεστής οκτανόλης νερού είναι ένας δείκτης, ο οποίος αναπαριστά το λόγο της διαλυτότητας μιας ουσίας στην οκτανόλη (μη πολικός διαλύτης) προς τη διαλυτότητά της στο νερό (πολικός διαλύτης). Όσο πιο μεγάλη είναι η τιμή αυτού του δείκτη, τόσο πιο μη πολική είναι η ουσία και εν γένει αντιπροσωπεύει την τάση μιας οργανικής ουσίας να απορροφάται στο έδαφος. Συστατικά με υψηλή τιμή  $K_{ow}$  και κατ'

επέκταση υψηλό  $\log K_{ow}$  δείχνουν μεγαλύτερη συνάφεια με το στερεό κλάσμα. Επιπροσθέτως, μια σταθερά που λαμβάνει υπόψη και συνδυάζει τους δύο μηχανισμούς που παρουσιάστηκαν παραπάνω και συνεπώς αντιπροσωπεύει το βαθμό ρόφησης μιας ουσίας είναι ο συντελεστής  $K_d$  (διαχωρισμός στερεών/νερού) (Sipma et al., 2010), ο οποίος ορίζεται ως ο λόγος της συγκέντρωσης μιας ουσίας στη στερεή φάση ως προς συγκέντρωση στην υγρή φάση σε συνθήκες ισορροπίας.

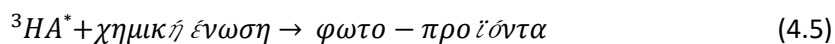
Οι υπό εξέταση ουσίες, τόσο οι ενδοκρινικοί διαταράκτες αλλά κυρίως οι φαρμακευτικές ενώσεις, έχουν μεγαλύτερη τάση να βρίσκονται στην διαλυτή φάση παρά στη στερεή, κάτι που μπορεί να εξαχθεί και από τις φυσικοχημικές ιδιότητές τους. Σε προηγούμενο κεφάλαιο έχει παρουσιαστεί αναλυτικά για κάθε μια από τις υπό εξέταση ουσίες η ικανότητα ρόφησης τους.

### 4.2.3 Φωτοδιάσπαση

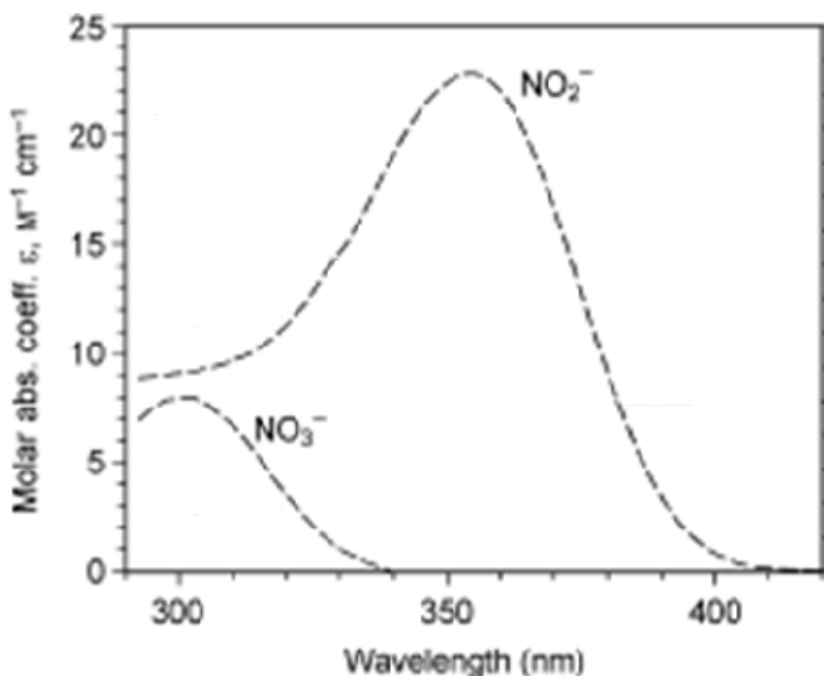
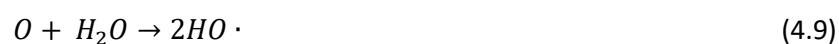
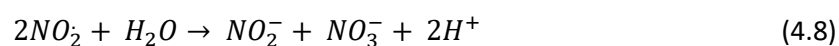
Οι οργανικές ουσίες όταν βρίσκονται σε επιφανειακά νερά, είναι δυνατόν να μετατραπούν αβιοτικά μέσω της φωτοδιάσπασης, η οποία μπορεί να διακριθεί σε άμεση και έμμεση/ φωτοευαισθητοποιημένη. Κατά την άμεση φωτόλυση τα μόρια των χημικών ουσιών απορροφούν άμεσα την ηλιακή ακτινοβολία ( $\lambda > 290 \text{ nm}$ ) και λαμβάνουν ενέργεια η οποία οδηγεί στη θραύση του μορίου της ένωσης σε μικρότερα τμήματα ή στην επαναδιάταξη προκειμένου να σχηματιστούν νέα σταθερότερα προϊόντα (Zerr & Cline, 1977). Κατά την έμμεση φωτόλυση η ακτινοβολία δεν απορροφάται απευθείας από τη χημική ένωση αλλά εμπλέκονται φωτοευαισθητοποιητές οι οποίοι μέσω της απορρόφησης της ενέργειας διεγείρονται και αντιδρούν ή διασπώνται παράγοντας ισχυρά οξειδωτικά είδη όπως είναι οι ρίζες υδροξυλίου ( $\text{OH}\cdot$ ), άτομα οξυγόνου ( $^1\text{O}_2$ ), ρίζες υπεροξειδίων ( $\text{ROO}\cdot$ ) και άλλες ενεργές ομάδες, οι οποίες εν συνεχεία αντιδρούν με τις χημικές ενώσεις και έτσι επιτυγχάνεται η φωτοδιάσπασή τους (Andreozzi et al., 2003).

Στα υδατικά συστήματα συχνά είναι παρόντες φυσικοί φωτοευαισθητοποιητές, όπως τα νιτρικά ιόντα και τα χουμικά οξέα. Τα χουμικά οξέα (humic acids, HA) είναι τα επικρατέστερα συστατικά μεταξύ των χουμικών ενώσεων, έχουν μέσο μοριακό βάρος  $2000\text{-}5000 \text{ g mol}^{-1}$  και μεγάλη αναλογία των λειτουργικών ομάδων τους περιέχουν οξυγόνο. Τα χρωμοφόρα χουμικά οξέα (HA), απορροφούν την ηλιακή ακτινοβολία σε μήκη κύματος μεταξύ 300 και 500 nm, διεγείρονται και αναβαθμίζονται σχηματίζοντας  $^3\text{HA}^*$ . Στη συνέχεια το  $^3\text{HA}^*$  μπορεί να αντιδράσει και να δημιουργήσει ελεύθερες ρίζες οι οποίες στη συνέχεια προκαλούν φωτοοξείδωση των οργανικών συνθετικών ενώσεων (Εξισώσεις 4.1 έως 4.4) ενώ εναλλακτικά η διεγερμένη μορφή των χουμικών οξέων ενδέχεται να λειτουργήσει απευθείας ως φωτοευαισθητοποιητής μεταφέροντας ενέργεια απευθείας στα μόρια των οργανικών ενώσεων (Εξίσωση 4.5) (Calza et al., 2014). Ωστόσο, από την άλλη πλευρά, τα χουμικά οξέα φέρουν χρωμοφόρες ομάδες οι οποίες απορροφούν ηλιακή ακτινοβολία και έτσι δρουν σαν εσωτερικό φίλτρο μειώνοντας το βαθμό φωτοδιάσπασης (Tixier et al., 2002, Edlund et al., 2006).





Σε ότι αφορά στα νιτρικά ιόντα ( $\text{NO}_3^-$ ) που ενδέχεται να είναι παρόντα στους φυσικούς αποδέκτες, η συμπεριφορά τους ως φωτοευαίσθητοποιητές είναι παρόμοια με αυτή των χουμικών οξέων. Τα νιτρικά ιόντα απορροφούν την ηλιακή ακτινοβολία σε μήκη κύματος 290 και 330 nm (Εικόνα 4.2) και διασπώνται σχηματίζοντας  $\text{OH}\cdot$  και  $\text{NO}_2\cdot$  σύμφωνα με τις εξισώσεις (4.6) και (4.7) τα οποία μπορούν να ενισχύσουν την φωτοδιάσπαση των μικρορύπων (Zerr et al., 1987, Neamtu & Frimmel, 2006b, Calza et al., 2012).



Εικόνα 4.2: Μοριακό φάσμα απορρόφησης των νιτρικών ( $\text{NO}_3$ ) και νιτρωδών ( $\text{NO}_2$ ) (Πηγή: Vione et al., 2014)



Τέλος, ο βαθμός διάσπασης των συνθετικών οργανικών ενώσεων που υπόκεινται στα δύο παραπάνω είδη φωτόλυσης στα επιφανειακά νερά, εκτός από την ύπαρξη φωτοευαισθητοποιητών, εξαρτάται σημαντικά τόσο από τη διακύμανση της έντασης της ηλιακής ακτινοβολίας ανάλογα με το γεωγραφικό πλάτος και την εποχή του έτους όσο και από τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του φυσικού υποστρώματος (πχ. θολερότητα, αλατότητα, αιωρούμενα σωματίδια, ποσότητα και ποιότητα της περιεχόμενης οργανικής ύλης) και κατ' επέκταση την δυνατότητα διεξόδου της ακτινοβολίας στο υπόστρωμα.

#### 4.2.3.1 Bisphenol A (BPA)

Σε μελέτη που πραγματοποιήθηκε από τους Zacharakis et al. (2013) με σκοπό τη μελέτη της συμπεριφοράς της BPA ( $100\mu\text{g L}^{-1}$ ) κατά την έκθεση διαλύματος απιονισμένου νερού σε προσομοιωτή ηλιακού φωτός, εφαρμόζοντας προσπίπτουσα ακτινοβολία ίση με αυτή που υπάρχει σε γεωγραφικό πλάτος  $48.2^\circ$ , έχει αποδειχθεί ότι το ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας δεν ξεπέρασε το 15% έπειτα από 90 min ακτινοβόλησης ενώ σε αντίστοιχα αποτελέσματα κατέληξαν και οι Chang et al. (2013) μετά από παρόμοια πειράματα που έκαναν με προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας, χρησιμοποιώντας ωστόσο αρκετά υψηλότερη συγκέντρωση της ουσίας ( $20\text{ mg L}^{-1}$ ).

#### 4.2.3.2 Triclosan (TCS)

Σε εργασία τους οι Sanchez-Prado et al. (2006) χρησιμοποίησαν προσομοιωτή ηλιακού φωτός για τη μελέτη της φωτοδιάσπασης της TCS σε απιονισμένο νερό, καταλήγοντας στο ότι πρόκειται για μια φωτοασταθή ένωση με γρήγορο ρυθμό αποδόμησης ενώ ο χρόνος ημιζωής που υπολογίστηκε ήταν περίπου 4 min. Η φωτοευαισθησία της ουσίας στην ακτινοβολία του φυσικού ηλιακού φάσματος έχει αποδειχθεί και σε άλλες μελέτες οι οποίες καταγράφουν χρόνο ημιζωής λιγότερο από τη μία ώρα ενώ παράλληλα συνδέουν το ρυθμό και το ποσοστό φωτοδιάσπασης με διάφορους παράγοντες, όπως είναι το pH του διαλύματος, το βάθος του υδατικού μέσου και η ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας (Sabaliunas et al., 2003, McMahon et al., 2008). Πιο αναλυτικά, σε ότι αφορά την επίδραση της τιμής του pH στη φωτόλυση της TCS, έρευνες έχουν δείξει ότι η φωτοαποδόμηση λαμβάνει χώρα μόνο όταν το  $\text{pH} > \text{pKa}$  (Lindstrom et al., 2002), ενώ άλλοι ερευνητές δείχνουν ότι ο ρυθμός επιβραδύνεται όταν το  $\text{pH} < \text{pKa}$  και συνεπώς σε αλκαλικό περιβάλλον η φωτόλυση ευνοείται συγκριτικά με το όξινο, επιβεβαιώνοντας ότι η ανιονική μορφή της ένωσης είναι περισσότερο φωτοασταθής (Tixier et al., 2002, Sanchez-Prado et al., 2006).

### 4.2.3.3 Nonylphenol, (NP), Nonylphenols ethoxylates (NP<sub>n</sub>EOs)

Μία από τις πρώτες μελέτες που πραγματοποιήθηκαν για τη μελέτη της φωτοδιάσπασης της NP ήταν αυτή των Ahel et al. (1994b), οι οποίοι από πειράματα που έκαναν με έκθεση φιλτραρισμένου φυσικού νερού λίμνης σε ηλιακό φως προέκυψε ότι ο χρόνος ημιζωής της ένωσης είναι 10-15 h. Ωστόσο, αναφέρουν ότι ο χρόνος αυτός αντιστοιχεί στην επιφάνεια του διαλύματος καθώς παρατηρήθηκε ότι ο ρυθμός φωτόλυσης υποδιπλασιάστηκε με την αύξηση του βάθους κατά 20-25 cm, συμπεραίνοντας ότι η φωτοδιάσπαση της NP θα μπορούσε να λάβει χώρα μόνο σε ρηχά καθαρά υδατικά συστήματα, ενώ σε ότι αφορά τις NP<sub>n</sub>EOs ο μηχανισμός αυτός θεωρείται αμελητέος (Ahel et al., 1994b). Εν συνεχεία, σε μια πιο πρόσφατη εργασία τους οι Li et al. (2013) διαπίστωσαν ότι η συγκέντρωση της ένωσης επηρεάζει το ρυθμό φωτόλυσης, πιθανότατα λόγω του ότι η μεγαλύτερη συγκέντρωση της ουσίας, και συνεπώς τα επιπλέον μόρια της ένωσης και των παραπροϊόντων που σχηματίζονται, ανταγωνίζονται για την απορρόφηση των δεδομένων φωτονίων που ακτινοβολούνται, μειώνοντας έτσι το ρυθμό φωτοαποδόμησης. Επίσης, στην ίδια εργασία παρατηρήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας στη φωτοδιάσπαση, όπου καταγράφηκε μείωση του ρυθμού απομάκρυνσης με τη μείωση της θερμοκρασίας, κάτι που μπορεί ενδεχομένως να εξηγηθεί από το γεγονός ότι μια αύξηση στη θερμοκρασία επιταχύνει το ρυθμό κίνησης των μορίων της NP, αδυνατίζοντας έτσι τους χημικούς δεσμούς και αυξάνοντας κατ' επέκταση το ρυθμό διάσπασης. Εν τούτοις, είναι γνωστό ότι οι αντιδράσεις φωτόλυσης προάγονται κυρίως από την ενέργεια των φωτονίων και όχι τόσο από τη θερμική ενέργεια, για αυτό το λόγο και η επιρροή της θερμοκρασίας στη φωτόλυση αναμένεται να είναι περιορισμένη (Li et al., 2013). Τα παραπάνω αποτελέσματα επιβεβαιώνουν και προγενέστερη μελέτη των Neamțu & Frimmel (2006b), όπου έπειτα από 10 h έκθεσης διαλύματος υπερκάθαρου νερού σε προσομοιωτή ηλιακού φωτός, παρατηρήθηκε ποσοστό μείωσης της NP 11% και 41% για θερμοκρασία 10 °C και 25 °C, αντίστοιχα, ενώ έδειξαν επίσης ότι η αποδόμηση της NP ευνοείται με την παρουσία φωτοευαισθητοποιητών, όπως είναι η διαλυτή οργανική ύλη (σε μικρές συγκεντρώσεις) και τα νιτρικά ιόντα.

### 4.2.3.4 Ibuprofen (IBU)

Σύμφωνα με μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί έπειτα από έκθεση τόσο σε φυσική ηλιακή ακτινοβολία (Matamoros et al., 2009b) όσο και σε προσομοιωτή ηλιακού φωτός (Jacobs et al., 2011), έχει αποδειχθεί ότι η ουσία IBU δεν διασπάται σημαντικά μέσω της

φωτόλυσης παρουσιάζοντας υψηλούς χρόνους ημιζωής, της τάξης των 324 h και 200 h, αντίστοιχα. Τη φωτοσταθερότητα της ένωσης έχουν αποδείξει και οι Xu et al. (2011) όπου σε πειράματα άμεσης φωτόλυσης που διεξήγαγαν με προσομοιωτή ηλιακού φάσματος σε θερμοκρασία 29 °C έδειξαν ότι ο ρυθμός απομάκρυνσης παρέμεινε αμελητέος και δεν επηρεάστηκε από τη μεταβολή του pH του διαλύματος για εύρος τιμών 6 έως 11. Ο χαμηλός ρυθμός άμεσης φωτόλυσης αποδίδεται στη χαμηλή απορρόφηση που παρουσιάζει η ουσία στα μήκη κύματος του ηλιακού φωτός ( $\lambda > 290$  nm) (Tixier et al., 2003, Jacobs et al., 2011) ενώ, σε παρουσία φωτοευαισθητοποιητών όπως είναι τα νιτρικά ιόντα και τα φουλβικά οξέα παρατηρείται μια μικρή αύξηση στο ρυθμό διάσπασης που αποδίδεται στο μηχανισμό της έμμεσης φωτόλυσης (Jacobs et al., 2011, Xu et al., 2011, Vulava et al., 2016).

#### 4.2.3.5 Naproxen (NPX)

Από μελέτη που πραγματοποιήθηκε από τους Packer et al. (2003) σε πειράματα με φυσικό νερό ποταμού έπειτα από έκθεση σε φυσική ηλιακή ακτινοβολία θερινής περιόδου σε γεωγραφικό πλάτος 45° (Μινεάπολις, ΗΠΑ) υπολογίστηκε ότι ο χρόνος ημιζωής της NPX είναι 42 min, ενώ από υπολογισμούς που έκαναν με βάση βιβλιογραφικά δεδομένα της έντασης της ηλιακής ακτινοβολίας υπολόγισαν ότι κατά τη χειμερινή περίοδο θα αυξηθεί στις 3 h. Σε αντίστοιχα αποτελέσματα κατέληξαν και οι Vulava et al. (2016), οι οποίοι σε πειράματα που έκαναν με καθαρό νερό μετά από έκθεση σε ακτινοβολία από προσομοιωτή ηλιακού φωτός βρήκαν ότι ο χρόνος ημιζωής της ουσίας είναι περίπου 43 min, ενώ σε παρουσία διαλυμένης οργανικής ύλης παρατηρήθηκε μείωση του ρυθμού αποδόμησης υποδεικνύοντας την πιθανή εμφάνιση ανταγωνιστικής φωτοευαισθητοποίησης και επιβράδυνσης της φωτόλυσης, αφού πιθανά οι ενώσεις αυτές δρουν σαν φίλτρο περιορίζοντας την ακτινοβολία που διαπερνά μέσα στο διάλυμα.

#### 4.2.3.6 Diclofenac (DCF)

Σε εργασία τους οι Packer et al. (2003) πραγματοποίησαν πειράματα ακτινοβόλησης σε φυσική ηλιακή ακτινοβολία κατά τη θερινή περίοδο σε γεωγραφικό πλάτος 45° από όπου προέκυψε ότι ο χρόνος ημιζωής του DCF λόγω της άμεσης φωτόλυσης ήταν 39 min. Σε αντίστοιχη εργασία τους οι Andreozzi et al. (2003) μελέτησαν την επίδραση της έντασης της ηλιακής ακτινοβολίας μέσω της εποχικότητας και του διαφορετικού γεωγραφικού πλάτους μελέτης, αποδεικνύοντας ότι κατά τους καλοκαιρινούς και ανοιξιάτικους μήνες η φωτόλυση είναι γρηγορότερη, συγκριτικά με τους φθινοπωρινούς και χειμερινούς μήνες, ενώ απέδειξαν

επίσης ότι καθώς το γεωγραφικό πλάτος αυξάνεται από τις 20° στις 50° Βόρεια, ο ρυθμός άμεσης φωτόλυσης επιβραδύνεται αυξάνοντας το χρόνο ημιζωής στις 5 d. Στην ίδια μελέτη παρατήρησαν επίσης, ότι η παρουσία διαλυμένης οργανικής ύλης ενεργεί ως εσωτερικό φίλτρο επιβραδύνοντας τη φωτοδιάσπαση της ουσίας, ενώ αντιθέτως η παρουσία νιτρικών ιόντων έχει ως αποτέλεσμα την ενίσχυση της έμμεσης φωτόλυσης και συνεπώς την αύξηση του ρυθμού διάσπασης (Andreozzi et al., 2003). Ωστόσο, σε μία πιο πρόσφατη εργασία των Zhang et al. (2011) όπου πραγματοποιήθηκαν πειράματα με προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας, ο χρόνος ημιζωής που υπολογίστηκε ήταν αρκετά μικρότερος με δεδομένο ότι το 90% της απομάκρυνσης επιτεύχθηκε στα πρώτα 15 min ακτινοβολήσης, ενώ παράλληλα παρατήρησαν ότι η παρουσία τόσο των νιτρικών ιόντων όσο και των νιτρωδών επέφερε μια μικρή μείωση στο ρυθμό φωτόλυσης, κάτι που δικαιολογήθηκε από το ότι το φάσμα απορρόφησης των  $\text{NO}_3^-$  και των  $\text{NO}_2^-$  επικαλύπτει την περιοχή του φάσματος απορρόφησης του DCF.

### 4.2.3.7 Ketoprofen (KTP)

Από μελέτες που πραγματοποιήθηκαν για τη φωτοδιάσπαση του KTP παρατηρήθηκε η ταχεία αποδόμηση της ουσίας μέσω άμεσης φωτόλυσης. Πιο αναλυτικά, οι Matamoros et al. (2009) σε γεωγραφικό πλάτος 41° (Βαρκελώνη, Ισπανία) κατά τη διάρκεια του Μαΐου υπολόγισαν ότι ο χρόνος ημιζωής της ουσίας είναι 2.4 min, ενώ σε εργασία των Kotnik et al. (2016) σε μεγαλύτερο γεωγραφικό πλάτος 46° (Λιουμπλιάνα, Σλοβενία) κατά το μήνα Αύγουστο υπολόγισαν χρόνο ημιζωής για το KTP 28 min. Εν τούτοις, και στις δύο παραπάνω μελέτες έγινε σύγκριση των ρυθμών φωτοδιάσπασης σε διαφορετικά υδατικά διαλύματα, όπως το υπερκάθαρο νερό, το νερό ποταμού και το θαλασσινό νερό, όπου δεν προέκυψε κάποια πολύ σημαντική διαφορά στους ήδη πολύ μικρούς χρόνους ημιζωής που καταγράφηκαν.

### 4.3 Βιολογικές διεργασίες μετασχηματισμού

Η διεργασία της βιοαπομάκρυνσης πραγματοποιείται με τη βοήθεια μικροοργανισμών και οδηγεί στη διάσπαση των οργανικών ενώσεων σε μικρότερες και συνήθως απλούστερες δομές από τις αρχικές ή διασπώνται πλήρως σε ανόργανα συστατικά. Συνήθως, οι οργανικές συνθετικές ενώσεις καταναλώνονται ως συν-υποστρώματα, καθώς η κύρια τροφή των μικροοργανισμών είναι τα μεγαλύτερα οργανικά μόρια (Kreuzinger et al., 2004). Γενικά κατά τη βιοαπομάκρυνση μία οργανική ένωση οξειδώνεται από έναν δέκτη ηλεκτρονίων, όπου ο ίδιος υφίσταται αναγωγή. Αναλυτικότερα, κάτω από αερόβιες συνθήκες, το οξυγόνο λειτουργεί ως δέκτης ηλεκτρονίων και η οξείδωση των οργανικών ενώσεων που ακολουθείται από αναγωγή του μοριακού οξυγόνου καλείται αερόβια ετεροτροφική αναπνοή. Από την άλλη πλευρά, σε συνθήκες απουσίας οξυγόνου, οι μικροοργανισμοί μπορούν να χρησιμοποιήσουν οργανικά ή ανόργανα ανιόντα ως εναλλακτικούς δέκτες ηλεκτρονίων και πιο συγκεκριμένα η αναερόβια βιοαπομάκρυνση μπορεί να λάβει χώρα κάτω από συνθήκες ζύμωσης, απονιτροποίησης, αναγωγής του σιδήρου, αναγωγής των θειικών ή συνθήκες μεθανογένεσης. Οι οργανισμοί που βιοαπομακρυνθούν τις οργανικές συνθετικές ενώσεις είναι συνήθως διάφορα είδη βακτηρίων, μυκήτων και πρωτόζωων και για το λόγο αυτό είναι σημαντικής σημασίας η ύπαρξή τους στα εδαφικά και υδάτινα συστήματα. Εν τούτοις, υπάρχουν και περιπτώσεις όπου οι ενώσεις δεν αποδομούνται πλήρως σε ανόργανα ή μεταλλικά στοιχεία, αλλά παρατηρείται μερική μετατροπή τους και ο σχηματισμός διάφορων μεταβολιτών ή παραπροϊόντων, τα οποία μπορεί να είναι λιγότερο ή περισσότερο τοξικά από τις μητρικές ενώσεις (Winkler et al., 2001, Planas et al., 2002, Zwiener et al., 2002, Quintana et al., 2005, Soares et al., 2008, Careghini et al., 2015; Murdoch & Sanin, 2016; Ma et al., 2016).

Σε ότι αφορά στις υπό εξέταση ουσίες, σύμφωνα με τους Murdoch & Hay (2013) υπάρχουν μικροοργανισμοί οι οποίοι έχουν τη δυνατότητα μέσω διάφορων ενζύμων να διασπούν πολλούς μικρορύπους και να τους χρησιμοποιήσουν ως πηγή άνθρακα. Πιο συγκεκριμένα, στην έρευνα τους οι Murdoch & Hay (2013) βρήκαν ότι το στέλεχος του *Sphingomonas* είναι σε θέση να υποβαθμίσει, τουλάχιστον εν μέρει την IBU υπό αερόβιες συνθήκες, διασπώντας την όξινη πλευρική αλυσίδα της ουσίας. Οι Marco-Urrea et al. (2010) σε έρευνά τους βρήκαν ότι οι λευκοί μύκητες έχουν τη ικανότητα να αποδομούν την NPX σε ποσοστό που φτάνει το 95% μετά από 5 h, ενώ οι Maeng et al. (2013) από πειράματα που έκαναν παρατήρησαν μείωση 20% στην απομάκρυνση του φαρμάκου KTP μετά την αναστολή της διεργασίας της νιτροποίησης υποδεικνύοντας ότι τα νιτροποιητικά βακτήρια αποδομούν την ουσία.

Μέχρι σήμερα λίγα στοιχεία έχουν αναφερθεί για τους μικροοργανισμούς που ευθύνονται για τη βιοαπομάκρυνση της TCS, καθώς ως αντιμικροβιακός παράγοντας έχει τη δυνατότητα να αναχαιτίζει το ένζυμο που είναι υπεύθυνο για τη σύνθεση των λιπαρών οξέων. Ωστόσο, υπάρχουν ορισμένα βακτήρια που είναι ικανά να «εξουδετερώνουν» τις ιδιότητες της ουσίας και εν τέλει να την αποδομούν μέσω του μεταβολισμού της. Ανάμεσα στα βακτήρια αυτά φαίνεται ότι είναι οι *Pseudomonas*, οι *Sphingomonas* και οι *Alcaligenes xylosoxidans* (Hay et al, 2001) ενώ σε έρευνα των Gangadharan Puthiya Veetil et al. (2012) διαπιστώθηκε ότι σημαντικό ποσοστό βιοαπομάκρυνσης μπορεί να λάβει χώρα και υπό ανοξικές, θεικοαναγωγικές και μεθανογενείς συνθήκες. Σε ότι αφορά τις NP<sub>n</sub>EOs έχει αναφερθεί στη διεθνή βιβλιογραφία η απόλυτη βιοαπομάκρυνσή της σε υδατικά ιζήματα υπό αερόβιες συνθήκες (Bradley et al., 2016), η οποία ωστόσο περιορίζεται σε συνθήκες απουσίας οξυγόνου (Lu et al., 2009). Επίσης, έχει παρατηρηθεί ότι σε υδατικά συστήματα όπου υπάρχει συνεχής εισροή της ένωσης, τα ιζήματα περιέχουν μικροοργανισμούς που μπορούν να αποδομήσουν την NP καθώς έχουν εγκλιματιστεί στην παρουσία της ουσίας (Bradley et al., 2008, Lu et al., 2009). Τέλος, σε ότι αφορά την BPA από τη διεθνή βιβλιογραφία προκύπτει ότι πρόκειται για μια εύκολα βιοαποδομήσιμη ένωση αφού ο χρόνος ημιζωής που παρουσιάζει στα υδατικά συστήματα κυρίως λόγω βιοαπομάκρυνσης έχει υπολογιστεί ότι είναι της τάξης των λίγων ημερών τόσο υπό αερόβιες όσο και υπό αναερόβιες συνθήκες (Sarmah & Northcott, 2008, Yang et al., 2014) ενώ έχουν απομονωθεί αρκετοί μικροοργανισμοί που είναι ικανοί να αναπτυχθούν χρησιμοποιώντας την ουσία ως μοναδική πηγή άνθρακα και ενέργειας, μεταξύ των οποίων είναι οι *Sphingomonas* και οι *Pseudomonas* (Zhang et al., 2013).

## 5. Στόχοι της έρευνας

Στόχος της παρούσας διδακτορικής διατριβής είναι η μελέτη της συμπεριφοράς δύο κατηγοριών συνθετικών οργανικών ενώσεων (ενδοκρινικοί διαταράκτες και φαρμακευτικές ενώσεις) κατά την απολύμανση των δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων και κατά τη διάθεσή τους στο υδάτινο περιβάλλον. Σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία έχει βρεθεί ότι ένα ευρύ φάσμα χημικών ουσιών είναι ικανό να διαταράξει το ενδοκρινικό σύστημα των υδρόβιων οργανισμών, μεταξύ των οποίων είναι η πρώτη υπό εξέταση κατηγορία της εργασίας, αυτή των φαινολικών ενδοκρινικών διαταρακτών, οι οποίοι περιέχονται σε πολλά προϊόντα ευρείας καθημερινής οικιακής χρήσης και προσωπικής φροντίδας (εννεύλοφαινόλη, οι μονο και δι- αιθοξυλιωμένες εννεύλοφαινόλες, η δισφαινόλη και η τρικλοζάνη). Η δεύτερη υπό εξέταση κατηγορία είναι αυτή των όξινων φαρμακευτικών ουσιών, και πιο συγκεκριμένα των μη στεροειδών αντιφλεγμονωδών φαρμάκων (ιμπουπροφένη, κετοπροφένη, ναπροξένη, δικλοφενάκη), η παρουσία των οποίων είναι εκτεταμένη τόσο στις Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων (ΕΕΛ) όσο και στο υδατικό περιβάλλον, αφενός λόγω της ευρείας χρήσης τους αφού σε πολλές περιπτώσεις χορηγούνται χωρίς ιατρική συνταγή αλλά και αφετέρου γιατί έχουν σχεδιαστεί έχοντας ως στόχο να παραμένουν σταθερές επιτελώντας το θεραπευτικό τους σκοπό. Κατά συνέπεια και λόγω της χημικής τους δομής και σταθερότητας, οι ουσίες δεν διασπώνται ή/και δεν μεταβολίζονται πλήρως, καταλήγοντας στις εισροές των ΕΕΛ, οι οποίες ωστόσο δεν είναι σχεδιασμένες να απομακρύνουν τις συγκεκριμένες ενώσεις και έτσι αυτές παραμένουν στις εκροές των εγκαταστάσεων σε μικρές αλλά ικανές συγκεντρώσεις έτσι ώστε να προκαλέσουν οικολογικές ανησυχίες λόγω των αρνητικών επιπτώσεών τους στους υδρόβιους οργανισμούς. Η βιβλιογραφική ανασκόπηση που προηγήθηκε έδειξε ότι μέχρι σήμερα έχει ερευνηθεί εκτεταμένα η συμπεριφορά των ουσιών αυτών μέσα στις ΕΕΛ, τόσο στα στάδια της πρωτοβάθμιας όσο και στα στάδια της δευτεροβάθμιας βιολογικής επεξεργασίας, στα οποία όπως αποδεικνύεται δεν επιτυγχάνεται πλήρης απομάκρυνσή τους. Αντιθέτως, είναι λίγα τα διαθέσιμα αποτελέσματα που αφορούν στην αποτελεσματικότητα του σταδίου της απολύμανσης των αποβλήτων αλλά και στην επίδραση διάφορων χαρακτηριστικών των λυμάτων και λειτουργικών παραμέτρων στην αποδοτικότητα των διεργασιών. Έτσι δημιουργείται η ανάγκη για περαιτέρω μελέτη και βελτιστοποίηση των ευρέως χρησιμοποιούμενων μεθόδων απολύμανσης ώστε να επιτυγχάνεται η μέγιστη απομάκρυνσή των υπό εξέταση ενώσεων. Βάσει των παραπάνω, **πρώτος στόχος της έρευνας ήταν η μελέτη της συμπεριφοράς των υπό εξέταση ουσιών κατά την απολύμανση, μέσω της προσθήκης**

**χλωρίου και της εφαρμογής υπεριώδους ακτινοβολίας στα δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα.** Επιπροσθέτως μελετήθηκε η αποτελεσματικότητα των μεθόδων στην απομάκρυνση των ουσιών συναρτήσει των ακόλουθων παραμέτρων:

- i. της αρχικής συγκέντρωσης χλωρίου που προστίθεται στα λύματα για σταθερό χρόνο επαφής,
- ii. της διαφορετικής εφαρμοζόμενης δόσης χλωρίου ή υπεριώδους ακτινοβολίας, που σχετίζεται με το χρόνο επαφής των λυμάτων με το υπολειμματικό χλώριο και την ένταση της ακτινοβολίας αντίστοιχα,
- iii. της επίδρασης του διαφορετικού pH των λυμάτων,
- iv. της συγκέντρωσης των αιωρούμενων στερεών και
- v. της παρουσίας διαλυμένης οργανικής ύλης στα προς επεξεργασία δευτεροβάθμια λύματα.

Εν συνεχεία, από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση προέκυψε ότι λίγα στοιχεία είναι μέχρι σήμερα διαθέσιμα για την τύχη και τη συμπεριφορά των υπό εξέταση ουσιών στο υδατικό περιβάλλον μετά τη διάθεση επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων σε αυτό, ενώ αρκετά από τα αποτελέσματα είναι αντιφατικά. Πιο συγκεκριμένα, βιβλιογραφικό κενό παρατηρείται σε ότι αφορά στη βιοαπομάκρυνση των ουσιών στο υδάτινο περιβάλλον με τη χρήση γηγενών μικροοργανισμών που βρίσκονται σε πραγματικά δείγματα νερού και ιζήματος, αφού μέχρι σήμερα οι δημοσιευμένες εργασίες μελετούν την αποδόμηση των ενώσεων μέσω απομονωμένων μικροοργανισμών από διαφορετικές μικροβιακές κοινότητες (πχ. ενεργού ιλύος).

Βάσει των παραπάνω, **δεύτερος στόχος της παρούσας έρευνας είναι η μελέτη των επιμέρους αβιοτικών και βιοτικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα σε ένα υδατικό σύστημα ιζήματος – νερού από αυτόχθονες μικροβιακές κοινότητες υπό διαφορετικές οξειδοαναγωγικές συνθήκες όπου δέκτες ηλεκτρονίων είναι είτε το μοριακό οξυγόνο είτε τα νιτρικά και θειικά ιόντα.** Αναλυτικότερα, μελετήθηκε η συνεισφορά της:

- i. φωτοδιάσπασης των υπό εξέταση ουσιών υπό φυσική ηλιακή ακτινοβολία και η επίδραση διάφορων παραμέτρων, όπως είναι η παρουσία χουμικών οξέων και νιτρικών ιόντων, η επίδραση του διαφορετικού pH και της έντασης της ηλιακής ακτινοβολίας, η οποία εκφράζεται μέσω της εποχικότητας της ακτινοβολίας,
- ii. της προσρόφησης και της βιοαπομάκρυνσης των υπό εξέταση ουσιών μέσω πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν σε συστήματα μικροκόσμων με πραγματικό νερό



ποταμού και ίζημα τόσο υπό συνθήκες παρουσίας όσο και υπό συνθήκες απουσίας οξυγόνου (ανοξικές, θεικοαναγωγικές και καθαρά αναερόβιες συνθήκες).



## II. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ



## 6. Μεθοδολογία και Πειραματικά πρωτόκολλα

### 6.1 Εισαγωγή

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται οι αναλυτικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των υπό εξέταση ουσιών και των χαρακτηριστικών των λυμάτων (6.2). Επίσης, παρουσιάζονται τα πειραματικά πρωτόκολλα που ακολουθήθηκαν και οι αναλυτικές μέθοδοι που εφαρμόστηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων προσομοίωσης των μεθόδων απολύμανσης των υγρών αποβλήτων (χλωρίωση και υπεριώδη ακτινοβολία) (6.3). Τέλος, δίνονται πληροφορίες για τα πειραματικά πρωτόκολλα της μελέτη της τύχης των υπό εξέταση ουσιών και της προσομοίωσης των βιοτικών και αβιοτικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στο υδάτινο περιβάλλον μετά τη διάθεση των υγρών αποβλήτων σε αυτό (6.4). Το σύνολο των πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας (ΕΥΤ) του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου (ΕΜΠ) το διάστημα Μάιος 2012- Σεπτέμβριος 2015. Η ανάλυση και αναγνώριση των παραπροϊόντων της απολύμανσης πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών (ΕΚΠΑ).

### 6.2 Αναλυτικές Μέθοδοι

#### 6.2.1 Προσδιορισμός των EDCs και NSAIDs

Όλες οι αναλύσεις και τα πειράματα διεξήχθησαν σε γυάλινα σκεύη τα οποία είχαν προηγουμένως πλυθεί προσεκτικά και κατά σειρά, με νερό βρύσης, απιονισμένο, υπερκάθαρο νερό, και διαλύτες που χρησιμοποιούνται στο πλύσιμο των εργαστηριακών σκευών, μεθανόλη και ακετόνη (solvents for technical washing, Merck) ώστε να αποκλεισθεί η οποιαδήποτε επιμόλυνση των δειγμάτων με τις υπό εξέταση ουσίες. Η διαδικασία επαναλαμβανόταν τρεις (3) φορές και τα γυαλικά τοποθετούνταν στο φούρνο των 103°C για μια (1) h.

Η μέθοδος που ακολουθήθηκε για την προκατεργασία των δειγμάτων και τον προσδιορισμό των ενώσεων στόχων έχει αναπτυχθεί και βελτιστοποιηθεί από τους Samaras et al. (2011) και παρουσιάζεται εν συντομία στις επόμενες παραγράφους.

##### 6.2.1.1 Αναλυτικά πρότυπα και αντιδραστήρια

Για την υλοποίηση των πειραματικών δραστηριοτήτων της παρούσας διδακτορικής διατριβής χρησιμοποιήθηκαν αναλυτικά πρότυπα των υπό εξέταση ουσιών υψηλής

καθαρότητας (>99%). Αναλυτικότερα, τα πρότυπα των ibuprofen (IBU), naproxen (NPX), diclofenac (DCF), ketoprofen (KTP), meclofenamic acid (MCF), triclosan (TCS), nonylphenol technical mixture (NP), nonylphenol monoethoxylate (NP1EO) και nonylphenol diethoxylate (NP2EO) αγοράσθηκαν από την εταιρεία Dr. Ehrenstorfer (Γερμανία), το πρότυπο της bisphenol A (BPA) αγοράσθηκε από την Fluka (Ελβετία) ενώ η προμήθεια του προτύπου της δευτεριωμένης [<sup>2</sup>H<sub>16</sub>] bisphenol A (BPA-d<sub>16</sub>) από τη Sigma-Aldrich (ΗΠΑ). Επιπρόσθετα, οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν κατά τις αναλύσεις ήταν καθαρότητας HPLC και περιλαμβάνουν μεθανόλη (methanol) καθαρότητας ≥99,9% (εταιρείας Merck), οξικό αιθυλεστέρα (ethyl acetate) καθαρότητας ≥99,9% (εταιρείας Merck) και υπερκάθαρο νερό που παρασκευαζόταν από την εργαστηριακή συσκευή MilliQ/Milli-RO Millipore system (Millipore, ΗΠΑ). Επίσης, χρησιμοποιήθηκε διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 1N από πυκνό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (32%) της εταιρείας Merck και διάλυμα καυστικού νατρίου 1N από στερεό καυστικό νάτριο (Merck). Για την παραγωγή χρησιμοποιήθηκαν τα αντιδραστήρια BSTFA + TMCS 99:1 (N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide με 1% Trimethylchlorosilane) και πυριδίνη των εταιρειών Supelco (ΗΠΑ) και Carlo Erba-SDS (Γαλλία), αντίστοιχα. Τέλος, για την εκχύλιση στερεής φάσης των δειγμάτων, χρησιμοποιήθηκαν οι στήλες ISOLUTE C18(EC) 500 mg, 6 mL της εταιρείας Biotage (Σουηδία).

### 6.2.1.2 Προκατεργασία υγρών δειγμάτων

Για την εκχύλιση των υγρών δειγμάτων και την απομόνωση των υπό εξέταση ουσιών εφαρμόστηκε η μέθοδος της εκχύλισης στερεής φάσης (SPE, Solid Phase Extraction) κατά τη διάρκεια της οποίας χρησιμοποιήθηκαν φύσιγγες C18 (500 mg, 6 mL) που προσαρμόστηκαν σε κατάλληλη συσκευή κενού (Εικόνα 6.1).

Η διαδικασία της εκχύλισης στερεής φάσης περιλαμβάνει τέσσερα βασικά επιμέρους στάδια: α) την ενεργοποίηση των στηλών (conditioning), β) τη διαβίβαση του διαλύματος του δείγματος (loading), γ) την έκπλυση της στήλης (washing) και τέλος δ) την έκλυση των ουσιών (elution). Αναλυτικότερα παρακάτω δίνεται η ακριβής διαδικασία που ακολουθήθηκε για την κάθε φάση:

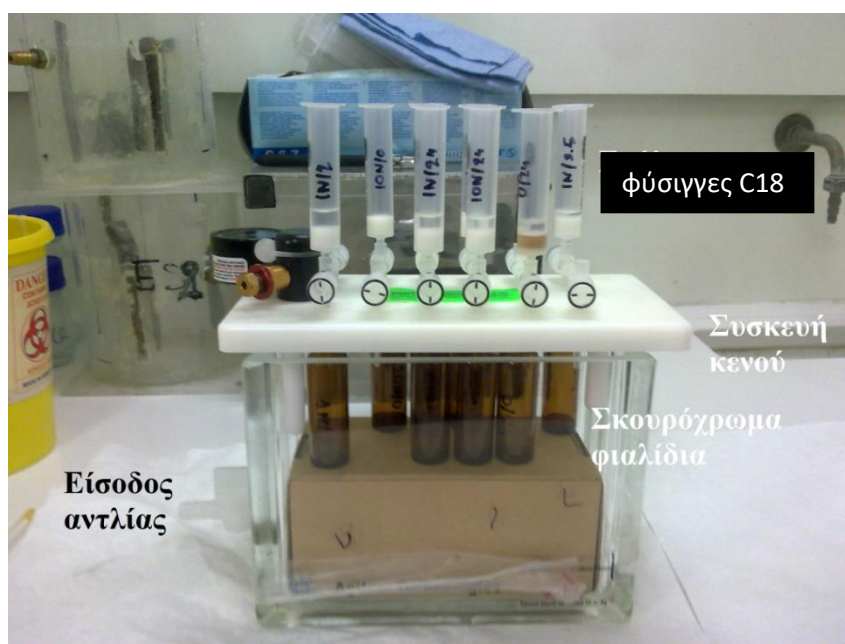
α) η εξισορρόπηση στερεής φάσης για την προετοιμασία της στήλης ώστε να δεχτεί το δείγμα, γίνεται με την ενεργοποίηση των δραστικών ομάδων του προσροφητικού μέσου που περιέχεται στις φύσιγγες. Αυτό πραγματοποιήθηκε με τη διέλευση 6 mL οξικού αιθυλεστέρα (3 x 2 mL), 6 mL μεθανόλης (3 x 2 mL) και 6 mL υπερκάθαρου νερού (3 x 2 mL) με φυσική ροή (0.5 mL min<sup>-1</sup>). Για περαιτέρω ενεργοποίηση των φυσιγγιών, προστέθηκαν επιπλέον 4 mL

οξινισμένου υπερκάθαρου νερού (pH 2.5), το οποίο παρέμεινε στις φύσιγγες μέχρι την έναρξη του επόμενου βήματος.

β) στη συνέχεια γίνεται η διαβίβαση του οξινισμένου διαλύματος του δείγματος (pH 2.5) στα φυσιγγια, με φυσική ροή ( $0.5 \text{ mL min}^{-1}$ ) ώστε να επιτευχθεί ικανοποιητικός χρόνος επαφής του δείγματος με το προσροφητικό μέσο και η καλύτερη κατακράτηση των επιθυμητών ουσιών.

γ) η έκπλυση της στήλης του προσροφητικού μέσου έγινε με 2 mL όξινου υπερκάθαρου νερού (pH 2.5), με σκοπό την απομάκρυνση ανεπιθύμητων προσμίξεων που κατακρατήθηκαν, και κατόπιν αφέθηκαν να ξηρανθούν με τη χρήση υποπίεσης (αντλίας) για 60 min.

δ) τέλος, γίνεται η έκλουση των υπό εξέταση ουσιών από το προσροφητικό μέσο, με τη διέλευση 6 mL οξικού αιθυλεστέρα ( $3 \times 2 \text{ mL}$ ) και η συλλογή του εκλούσματος έγινε σε σκουρόχρωμα φιαλίδια. Στις περιπτώσεις που χρειαζόταν να αποθηκευτεί μέχρι την περαιτέρω επεξεργασία του (δλδ, παραγωγοποίηση), τοποθετούνταν στην κατάψυξη ( $-18^\circ\text{C}$ ).



**Εικόνα 6.1:** Συσκευή κενού (Agilent Technologies), σκουρόχρωμα φιαλίδια, φύσιγγες C18 (Biotage)

#### 6.2.1.3 Προκατεργασία στερεών δειγμάτων

Η έκλουση των υπό εξέταση ουσιών από τη στερεή φάση (αιωρούμενα στερεά) πραγματοποιείται με την εφαρμογή υπερήχων (λουτρό υπερήχων TRANSSONIC 460/H). Η

κατεργασία των δειγμάτων με τους υπέρηχους διεξήχθη στους 50°C για 30 min, χρησιμοποιώντας μίγμα υπερκάθαρου νερού και μεθανόλης (1:2) ως διαλύτη έκλουσης στον οποίο εμβαπτίστηκαν τα στερεά δείγματα. Έπειτα, τα δείγματα φυγοκεντρήθηκαν (σε συσκευή φυγόκεντρου NUVE/NF 1200/1200R) και συλλέχθηκε το υπερκείμενο υγρό σε ογκομετρική φιάλη όπου προστέθηκε οξινισμένο υπερκάθαρο νερό (pH 2.5) μέχρις όγκου 100 mL και στη συνέχεια έγινε η εκχύλιση στερεής φάσης όπως περιγράφηκε στην προηγούμενη παράγραφο.

### 6.2.1.4 Παραγωγοποίηση

Τα δείγματα, με το έκλουσμα που προκύπτει από την εκχύλιση στερεής φάσης όπως περιγράφηκε σε προηγούμενη παράγραφο, εξατμίζονται με τη χρήση αέριου αζώτου (N<sub>2</sub>) και τα στερεά υπολείμματα οδηγούνται προς την παραγωγοποίηση. Η διαδικασία της παραγωγοποίησης εφαρμόζεται ώστε τα δείγματα να γίνουν πιο πτητικά και συνεπώς να βελτιωθεί η ανίχνευση και να επιτευχθεί καλύτερος διαχωρισμός των υπό εξέταση ουσιών κατά την ανάλυσή τους στον αέριο χρωματογράφο. Η παραγωγοποίηση πραγματοποιήθηκε με την προσθήκη 50 μl BSTFA + 1 % TMCS και 10 μl πυριδίνης σε φιαλίδια κωνικού πάτου ωφέλιμου όγκου 1 mL τα οποία αναδευτήκαν με δονητή δοκιμαστικών σωλήνων (vortex, IKA MS2) για 1 min ώστε να ομογενοποιηθεί το δείγμα. Τέλος, η αντίδραση της παραγωγοποίησης πραγματοποιήθηκε σε υδατόλουτρο στους 70°C για 20 min. Το παραγωγοποιημένο δείγμα αφέθηκε να επανέλθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 10 min και έπειτα ακολούθησε η ανάλυσή του στον αέριο χρωματογράφο.

### 6.2.1.5 Ανάλυση με Αέρια Χρωματογραφία - Φασματομετρία Μάζας

Για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των υπό εξέταση ενώσεων, στην παρούσα διδακτορική διατριβή χρησιμοποιήθηκε ο αέριος χρωματογράφος 7890A της εταιρείας Agilent Technologies σε σύνδεση με τον φασματογράφο μάζας 5975C της ίδιας εταιρείας (Εικόνα 6.2). Ο διαχωρισμός των ουσιών έγινε με τη χρήση τριχοειδούς χρωματογραφικής στήλης P-5MS Ultra Inert (με πληρωτικό υλικό (5%-Phenyl)-methylpolysiloxane) διαμέτρου 0.25mm, μήκους 30 m και διαμέτρου σωματιδίων πλήρωσης 0.25 μm (Agilent). Ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε αέριο Ήλιο (He 99.999%) με σταθερή ροή 0.9 mL min<sup>-1</sup> καθ' όλη τη διάρκεια των αναλύσεων. Ο όγκος του εισαγόμενου δείγματος ήταν 1 μL και η θερμοκρασία στην είσοδο ήταν στους 280°C ενώ η τεχνική εισαγωγής ήταν χωρίς διαχωρισμό ροής (splitless). Το πρόγραμμα μεταβολής της θερμοκρασίας της χρωματογραφικής στήλης ήταν



ρυθμισμένο με συγκεκριμένο βήμα ως εξής : 1) από τους 80°C έως τους 280°C με βήμα 15°C min<sup>-1</sup>, 2) διατήρηση της θερμοκρασίας στους 248°C για 1 min, 3) από τους 248°C με βήμα 3°C min<sup>-1</sup> και 4) διατήρηση της θερμοκρασίας στους 280°C για τα τελευταία 5 min της ανάλυσης. Η θερμοκρασία μεταφοράς διατηρήθηκε στους 280°C και η θερμοκρασία της πηγής των ιόντων ήταν 180°C. Ο ιοντισμός και η θραυσματοποίηση των ουσιών γινόταν με πρόσκρουση ηλεκτρονίων (Electron Impact), ενώ η ενέργεια ιοντισμού ήταν στα 70eV. Ο αέριος χρωματογράφος ήταν συνδεδεμένος με ηλεκτρονικό υπολογιστή όπου υπήρχε εγκατεστημένο το πρόγραμμα ChemStation (Hewlett Packard) για την επεξεργασία και την ολοκλήρωση των χρωματογραφικών κορυφών που προκύπτουν από τις αναλύσεις των δειγμάτων.

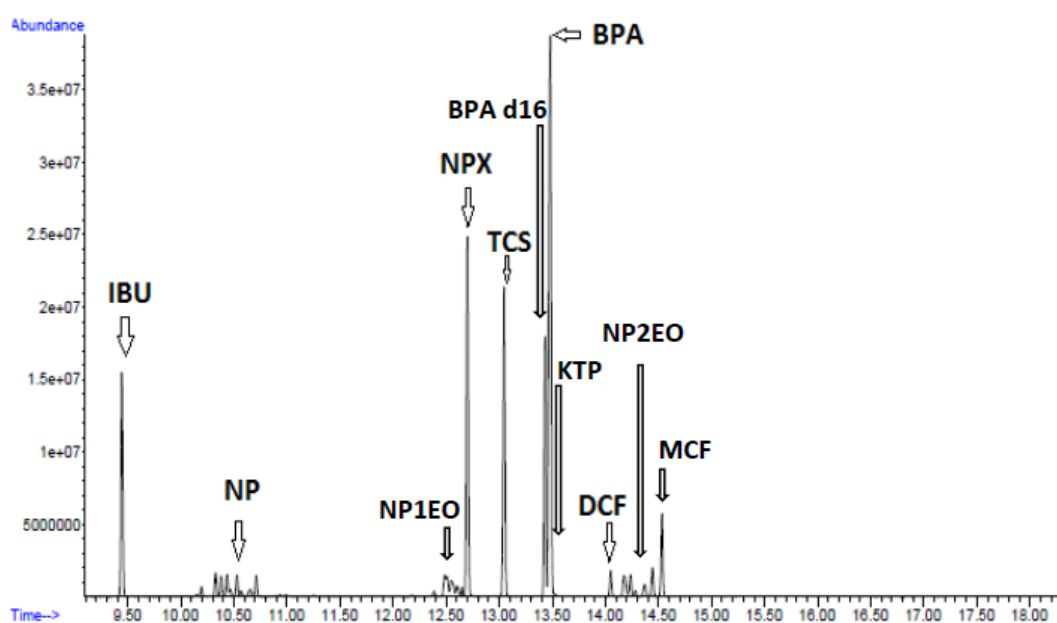
Η ποσοτικοποίηση των υπό εξέταση ουσιών γινόταν με παρακολούθηση τριών ιόντων τουλάχιστον ανά ουσία που βρίσκονταν σε μεγαλύτερη αφθονία (selected ion monitoring - SIM mode). Στον Πίνακα 6.1 δίνονται τα χαρακτηριστικά ιόντα της καθεμίας ένωσης για την χρωματογραφική ανάλυση (SIM mode) και στην Εικόνα 6.3 δίνεται ένα ενδεικτικό χρωματογράφημα των υπό εξέταση ουσιών και των εσωτερικών προτύπων που χρησιμοποιήθηκαν για την ποσοτικοποίησή τους. Όπως φαίνεται από το χρωματογράφημα η ουσία KTP συνεκλύεται με την BPA, ενώ από την μέθοδο προσδιορισμού όπως την ανέπτυξαν οι Samaras et. al. (2011) για την ποσοτικοποίηση των φαρμακευτικών χρησιμοποιήθηκε το εσωτερικό πρότυπο meclufenamic acid (MCF) και για τους ενδοκρινικούς διαταράκτες χρησιμοποιήθηκε η δευτεριωμένη BPA (BPA-d<sub>16</sub>).



**Εικόνα 6.2:** GC τύπου 7890A και MS τύπου 5975C (Agilent Technologies)

Πίνακας 6.1: Τα χαρακτηριστικά ιόντα των ουσιών για την χρωματογραφική ανάλυση

Ουσίες	Κυρίαρχο ιόν (m/z)	Διαγνωστικά ιόντα (m/z)
IBU	160	161, 263
NP	221	193
NP1EO	251	265, 279, 293, 307
NPX	185	243, 302
TCS	200	345, 347, 360, 362
BPA-d <sub>16</sub>	368	369
BPA	357	358, 359, 372
KTP	282	283, 311
DCF	214	242, 216, 367
NP2EO	293	309, 251
MCF	242	244, 367



**Εικόνα 6.3:** Ενδεικτικό χρωματογράφημα των εξεταζόμενων ουσιών σε SIM mode

6.2.1.6 Ορθότητα της μεθόδου

Η γραμμικότητα της μεθόδου αξιολογήθηκε χρησιμοποιώντας καμπύλες βαθμονόμησης που ορίστηκαν από 8 διαφορετικά σημεία συγκεντρώσεων από 3 έως 96 ng L<sup>-1</sup>, με τρεις επαναλήψεις ανά συγκέντρωση. Στον Πίνακα 6.2 δίνονται ενδεικτικές καμπύλες βαθμονόμησης για την κάθε ουσία και οι συντελεστές συσχέτισης (R<sup>2</sup>). Επίσης, προκειμένου να αξιολογηθεί η ορθότητα των μεθόδων που εφαρμόζονται για τον προσδιορισμό των υπό εξέταση ουσιών, πραγματοποιήθηκαν πειράματα ανακτήσεων. Πιο αναλυτικά, εκτελέστηκαν πειράματα σε υπερκάρθαρo νερό το οποίο εμβολιάστηκε με 60 ng από την κάθε ουσία και 36 ng από τα εσωτερικά πρότυπα αναφοράς. Στον Πίνακα 6.2 φαίνεται ότι, από πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε δείγματα υπερκάρθαρου νερού με συγκεντρώσεις εμβολιασμού 60, 72 και 90 ng κάθε ένωσης, οι ανακτήσεις κυμάνθηκαν από 86.9 % (NP) έως 119.3 % (BPA). Επιπλέον, προσδιορίστηκε η επαναληψιμότητα (πιστότητα την ίδια ημέρα), για συγκέντρωση εμβολιασμού 60 ng κάθε ένωσης, πραγματοποιώντας 5 επαναλήψεις. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.2 και δείχνουν ικανοποιητική πιστότητα με τιμές R.S.D. (%) μικρότερες από 5.5 % για όλες τις ενώσεις.

**Πίνακας 6.2:** Καμπύλες βαθμονόμησης, συντελεστές συσχέτισης, ανακτήσεις, τυπικές αποκλίσεις, και πιστότητα της μεθόδου για τον προσδιορισμό των ουσιών

Ουσίες	Καμπύλες βαθμονόμησης	Συντελεστές συσχέτισης (R <sup>2</sup> )	Μέση ανάκτηση $\bar{R}$ (%)	Τυπική απόκλιση S <sub>r</sub> (%)	Πιστότητα την ίδια μέρα R.S.D. (%) (v=5)
IBU	y=0.0555x-0.0733	0.9928	96.1	8.8	2.5
NPX	y=0.0828x-0.2368	0.9904	90.8	0.9	3.3
DCF	y=0.0129x-0.0450	0.9902	97.2	3.6	5.5
KTP	y=0.021x-0.0742	0.9905	94.5	1.4	4.3
NP	y=0.0054x+0.0581	0.9929	86.9	5.6	3.2
NP1EO	y=0.0067x+0.01	0.9919	94.5	9.6	2.7

<b>NP2EO</b>	$y=0.0048x+0.065$	0.9956	102.9	5.8	4.9
<b>TCS</b>	$y=0.02x+0.008$	0.9935	93.7	7.7	2.8
<b>BPA</b>	$y=0.0403x+0.1436$	0.9959	119.3	3.2	3.2

Τα υγρά απόβλητα που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα της παρούσας διδακτορικής διατριβής ήταν δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα από το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων (ΚΕΛ) Ψυττάλειας. Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά που προσδιορίστηκαν ήταν τα ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS), τα πτητικά αιωρούμενα στερεά (VSS), το ολικό και διαλυτό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD), το pH και η θολότητα. Όλες οι αναλυτικές μέθοδοι που εφαρμόστηκαν βασίζονται στον πρότυπο κανονισμό Standard Methods (APHA,2005) και περιγράφονται αναλυτικότερα στις παρακάτω παραγράφους, καθώς επίσης και ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε.

### 6.2.2 Μέτρηση ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS) και πτητικών αιωρούμενων στερεών (VSS)

Για τη μέτρηση των στερεών ακολουθήθηκαν οι μέθοδοι (2540A-2540E) του Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005). Τα πρωτόκολλα των μετρήσεων των στερεών στηρίζονται στο διαχωρισμό των στερεών μεταξύ αιωρούμενων και διαλυτών μέσω διήθησης ενώ η απαλλαγή των στερεών από το νερό γίνεται με εξάτμιση στους 103°C και στη συνέχεια με την καύση τους στους 550°C γίνεται ο διαχωρισμός των αιωρούμενων στερεών σε οργανικά και ανόργανα.

#### Ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS)

Για τη μέτρηση των ολικών αιωρούμενων στερεών αρχικά ζυγίζεται με ζυγό ακριβείας 0.1mg (Mettler Toledo/AB 204) προξηραμένο φίλτρο GF/C διαμέτρου 47 mm και διαμέτρου πόρων 1.2 μm (Whatman) το οποίο τοποθετείται στη συσκευή διήθησης. Στη συνέχεια, διηθείται κατάλληλος όγκος δείγματος (στη συγκεκριμένη περίπτωση 100mL δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα) και αφού αφαιρεθεί με λαβίδα τοποθετείται στο φούρνο των 103°C για τουλάχιστον 1 h. Αφού αφαιρεθεί από το φούρνο, τοποθετείται σε ξηραντήρα για να επανέλθει η θερμοκρασία του σε θερμοκρασία δωματίου και ζυγίζεται εκ νέου στο ζυγό ακριβείας. Η συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών προκύπτει από την παρακάτω σχέση:

$$TSS (mg L^{-1}) = \frac{m_{103^{\circ}C} - m_{\phi \lambda \tau \rho \nu}}{V} \quad (6.1)$$

όπου,

$m_{103^{\circ}C}$ : μάζα του φίλτρου μετά τη ξήρανση στους  $103^{\circ}C$  (mg)

$m_{\phi \lambda \tau \rho \nu}$ : αρχική μάζα του προξηραμένου φίλτρου (mg)

V: ο όγκος του δείγματος (L)

#### Πτητικά αιωρούμενα στερεά (VSS)

Αφού ολοκληρωθεί η διαδικασία που ακολουθήθηκε στη μέτρηση των TSS, το ήδη ξηραμένο φίλτρο με το δείγμα, τοποθετείται στο φούρνο των  $550^{\circ}C$  για 20 min με σκοπό την καύση των οργανικών στερεών. Έπειτα, το φίλτρο αφαιρείται από το φούρνο και τοποθετείται στον ξηραντήρα. Στη συνέχεια ζυγίζεται εκ νέου στο ζυγό ακριβείας. Η συγκέντρωση των πτητικών αιωρούμενων στερεών υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$VSS (mg L^{-1}) = \frac{m_{103^{\circ}C} - m_{550^{\circ}C}}{V} \quad (6.2)$$

όπου,

$m_{550^{\circ}C}$ : μάζα του φίλτρου μετά την καύση στους  $550^{\circ}C$  (mg)

$m_{103^{\circ}C}$ : μάζα του φίλτρου μετά τη ξήρανση στους  $103^{\circ}C$  (mg)

V: ο όγκος του δείγματος (L)

### **6.2.3 Μέτρηση ολικού και διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (Chemical oxygen demand, COD)**

Η μέτρηση του ολικού και διαλυτού COD έχει συνολική διάρκεια περίπου 2.5 h, και γίνεται σε έντονα όξινο περιβάλλον ( $50\% H_2SO_4$ ), σε θερμοκρασία  $150^{\circ}C$  και παρουσία  $Ag_2SO_4$  το οποίο προστίθεται ως καταλύτης για την αποτελεσματικότερη οξείδωση ορισμένων οργανικών ενώσεων. Για τον προσδιορισμό του ολικού COD, τα δείγματα χωνεύονται στους  $150^{\circ}C$  για 2 h και στη συνέχεια αφήνονται να επανέλθουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Έπειτα, προσδιορίζεται η υπολειμματική συγκέντρωση του διχρωμικού καλίου φασματοφωτομετρικά με τη χρήση φασματοφωτόμετρου ορατού φωτός, HACH DR2800 (Εικόνα 6.4) σε μήκος κύματος 620 nm. Για τη μέτρηση του διαλυτού COD, η διαδικασία είναι πανομοιότυπη με τη μέτρηση του ολικού COD, με μόνη διαφορά ότι το δείγμα προηγουμένως

διηθείται διαμέσου μεμβράνης με διάμετρο πόρων 0.45  $\mu\text{m}$  (Whatman) ώστε να κατακρατηθούν τα αιωρούμενα στερεά.



**Εικόνα 6.4:** Φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός (HACH DR2800)

### 6.2.4 Προσδιορισμός θολότητας

Η μέτρηση της θολότητας γίνεται νεφελομετρικά με τη χρήση φορητού θολόμετρου, HACH Turbidity meter 2100P-ISO (Εικόνα 6.5) όπου η μέτρηση πραγματοποιείται με την εισαγωγή 10 mL επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων στην ειδική κυψελίδα που φέρει το όργανο και η ένδειξη που εμφανίζεται είναι η τιμή της θολότητας σε Νεφελομετρικές Μονάδες Θολότητας (NTU).



**Εικόνα 6.5:** Φορητό θολόμετρο (HACH Turbidity meter 2100P-ISO)

### 6.2.5 Προσδιορισμός pH

Το pH μετρήθηκε με φορητό πεχάμετρο, WTW/315 SENTIX 41Ph (Εικόνα 6.6) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ενώ πριν τη μέτρηση η συσκευή βαθμονομείται με πρότυπα διαλύματα pH 4 και pH 7.



**Εικόνα 6.6:** Φορητό pHμετρο (WTW/315 SENTIX 41Ph)

### 6.2.6 Προσδιορισμός υπολειμματικού χλωρίου

Ο προσδιορισμός υπολειμματικού χλωρίου πραγματοποιήθηκε με τη χρήση φορητού μετρητή υπολειμματικού χλωρίου, HANNA HI 96701 (Εικόνα 6.7) ο οποίος έχει εύρος μέτρησης 0.00 έως 5.00 mg L<sup>-1</sup> ελεύθερο χλώριο (Cl<sub>2</sub>). Η μέθοδος που εφαρμόζεται στο συγκεκριμένο όργανο αποτελεί μια προσαρμογή των μεθόδων προσδιορισμού χλωρίου, 330.5 της EPA (1978) και 4500-Cl G του Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005). Η διαδικασία μέτρησης περιλαμβάνει τη βαθμονόμηση και το μηδενισμό του οργάνου με το αρχικό δείγμα (10 mL) ενώ στη συνέχεια πραγματοποιείται η μέτρηση του ελεύθερου χλωρίου μέσω ιωδομετρικής μεθόδου με την προσθήκη του κατάλληλου αντιδραστηρίου (HI 93701-0 Free Chlorine reagent) στο προς εξέταση δείγμα.



Εικόνα 6.7: Συσκευή για τη μέτρηση υπολειμματικού χλωρίου (HANNA HI 96701)

### 6.2.7 Προσδιορισμός θειικών ιόντων

Οι μετρήσεις των θειικών ιόντων πραγματοποιούνταν μέσω νεφελομετρικής μεθόδου προσδιορισμού των αλάτων θειικού βαρίου (BaSO<sub>4</sub>). Τα θειικά ιόντα ενώνονται με το βάριο (Ba<sup>+2</sup>) και δημιουργούν κρυστάλλους BaSO<sub>4</sub> οι οποίοι διατηρούνται σε αιώρηση προκαλώντας θολότητα, η μέτρηση της οποίας πραγματοποιούνταν με τη χρήση φασματοφωτόμετρου ορατού φωτός (HACH DR2800) σε μήκος κύματος ίσο με 665 nm.

### 6.2.8 Προσδιορισμός νιτρικών ιόντων

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των νιτρικών ιόντων βασίζεται στην αντίδραση των νιτρικών ανιόντων με 2,6-διμεθυλφαινόλη κατά την οποία σχηματίζεται



4 –νίτρο –2,6 –διμεθυλφαινόλη, σε διάλυμα που περιέχει θειικό και φωσφορικό οξύ και προκαλείται χρωματισμός του δείγματος. Η μέτρηση της διαπερατότητας των δειγμάτων πραγματοποιούνταν με φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός (HACH DR2800) σε μήκος κύματος ίσο με 345 nm.

### **6.2.9 Προσδιορισμός απορροφητικότητας δείγματος**

Ο προσδιορισμός της διαπερατότητας των λυμάτων έγινε με φασματοφωτόμετρο (Hitachi U2001 UV/VIS Spectrophotometer) (Εικόνα 6.8) σε υπεριώδες μήκος κύματος (254 nm), ίδιο με αυτό που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα απολύμανσης με UV ακτινοβολία. Αφού τεθεί σε λειτουργία το όργανο, στη συνέχεια το τυφλό δείγμα και το δείγμα λυμάτων τοποθετούνται σε κυψελίδες χαλαζία (Q-4-10) και γίνεται η μέτρηση διαπερατότητας στη μονοχρωματική ακτινοβολία (transmittance T(%)).



**Εικόνα 6.8:** Φασματοφωτόμετρο (Hitachi U 2001 UV/VIS Spectrophotometer)

### **6.2.10 Μέτρηση έντασης υπεριώδους ακτινοβολίας**

Η μέτρηση της έντασης της UV ακτινοβολίας πραγματοποιήθηκε με τη χρήση ραδιόμετρου (Radiometer IL1700) (Εικόνα 6.9(α)), το οποίο είναι εξοπλισμένο με ανιχνευτή υπεριώδους ακτινοβολίας (detector SED 240) (Εικόνα 6.9(β)). Πριν την μέτρηση της έντασης της ακτινοβολίας που εφαρμόστηκε στα πειράματα, έγινε η βαθμονόμηση του ραδιομέτρου μέσω του ανιχνευτή σε απουσία ακτινοβολίας. Στη συνέχεια ο ανιχνευτής τοποθετήθηκε στο ίδιο ακριβώς σημείο που θα τοποθετούνταν το προς επεξεργασία δείγμα και έτσι

προσδιορίστηκε η ακριβής ένταση UV ακτινοβολίας που προσέπιπτε στην επιφάνεια των εκάστοτε δειγμάτων ( $W\ cm^{-2}$ ).



(α)

(β)

Εικόνα 6.9: (α) Ραδιόμετρο (IL 17000) και (β) ανιχνευτής UV ακτινοβολίας (SED 240)

### 6.3 Πειράματα απολύμανσης επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η τύχη και η συμπεριφορά των υπό εξέταση ενδοκρινικών διαταρακτών και φαρμακευτικών ενώσεων κατά τη διάρκεια της απολύμανσης των δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων. Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκε η αποτελεσματικότητα της χλωρίωσης και της υπεριώδους ακτινοβολίας στην απομάκρυνση των ενώσεων-στόχων καθώς επίσης και η επίδραση διάφορων χαρακτηριστικών των λυμάτων και λειτουργικών παραμέτρων στην αποδοτικότητα των διεργασιών. Στις επόμενες ενότητες, περιγράφονται τα πειραματικά πρωτόκολλα και οι αναλυτικές μέθοδοι που εφαρμόστηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων απολύμανσης των υγρών αποβλήτων μέσω χλωρίωσης και υπεριώδους ακτινοβολίας.

#### 6.3.1 Απολύμανση μέσω χλωρίωσης

##### 6.3.1.1 Παρασκευή διαλύματος χλωρίου

Για την παρασκευή του διαλύματος χλωρίου χρησιμοποιήθηκε υποχλωριώδες νάτριο ( $NaOCl$ ) πυκνού εμπορικού διαλύματος ( $4.8\ g/100\ g$ ) (KLINEX, Ελλάδα), το οποίο παρασκευάζονταν για κάθε διαφορετικό πείραμα εκ νέου σε απουσία φωτός για την αποφυγή αλλοίωσής του. Μετά την παρασκευή του διαλύματος, με διαδοχικές αραιώσεις

του αρχικού, γινόταν ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του ελεύθερου χλωρίου ( $480 \pm 50 \text{ mg Cl}_2 \text{ L}^{-1}$ ) όπως περιγράφηκε σε προηγούμενη παράγραφο, ώστε να υπολογιστεί με ακρίβεια η ποσότητα που πρέπει να προστεθεί για να επιτυγχάνεται κάθε φορά η επιθυμητή συγκέντρωση υπολειμματικού χλωρίου στο δείγμα των προς επεξεργασία λυμάτων.

#### 6.3.1.2 Πειράματα χλωρίωσης

##### Προ-πειράματα χλωρίωσης

Πριν τη διεξαγωγή των κύριων πειραμάτων απολύμανσης των λυμάτων με χλώριο, πραγματοποιούνταν προ-πειράματα τα οποία ήταν πανομοιότυπα με τα πειράματα χλωρίωσης που περιγράφονται στην επόμενη παράγραφο και στόχο είχαν τον προσδιορισμό της κατάλληλης αρχικής συγκέντρωσης ελεύθερου χλωρίου που θα εισάγονταν στο δείγμα των λυμάτων και ο απαιτούμενος χρόνος επαφής για την εξασφάλιση των διαφορετικών επιθυμητών δόσεων χλωρίου (Ct).

##### Υπολογισμός δόσης χλωρίου

Ο υπολογισμός της δόσης χλωρίου δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$Ct (\text{mgCl}_2 \cdot \text{min} \cdot \text{L}^{-1}) = C \times t \quad (6.3)$$

όπου,

C: η συγκέντρωση υπολειμματικού χλωρίου στο δείγμα ( $\text{mg Cl}_2 \text{ L}^{-1}$ )

t: ο χρόνος επαφής που εφαρμόζεται (min)

##### Πρωτόκολλο πειραμάτων χλωρίωσης

Παρακάτω παρουσιάζεται το πρωτόκολλο που ακολουθήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων ασυνεχούς ροής με στόχο τη μελέτη της τύχης των υπό εξέταση ουσιών κατά την απολύμανση των δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων με προσθήκη χλωρίου. Τα πειράματα εκτελέστηκαν σε τρεις επαναλήψεις.

Σε γυάλινο σκεύος όπου περιέχεται κατάλληλος όγκος δείγματος δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων σε συνεχή ανάδευση και απουσία φωτός, προστέθηκαν οι υπό εξέταση ουσίες (σε συγκέντρωση  $960 \text{ ng L}^{-1}$ ) και αφέθηκαν να αναδευτούν για επιπλέον 30 min. Στη συνέχεια λήφθηκε όγκος δείγματος, ο οποίος και πάλι υπό ανάδευση και σε απουσία φωτός χρησιμοποιήθηκε για την εκτέλεση των πειραμάτων χλωρίωσης. Σε χρόνο  $t=0$ , πριν την προσθήκη χλωρίου λαμβάνονταν δείγμα το οποίο διηθούνταν από μεμβράνη

και στη συνέχεια οξυνίζονταν σε pH 2.5 για την αποθήκευσή του. Έπειτα, προστέθηκε η κατάλληλη ποσότητα από το διάλυμα χλωρίου που είχε προηγουμένως παρασκευαστεί, ώστε να επιτυγχάνεται η επιθυμητή αρχική συγκέντρωση υπολειμματικού χλωρίου στο δείγμα των λυμάτων. Μετά από χρόνο επαφής  $t$  (min), όπως είχε προσδιοριστεί από το προ-πείραμα και τέτοιο ώστε να διασφαλίζεται η επιθυμητή δόση (Ct), γινόταν δειγματοληψία για τη μέτρηση του υπολειμματικού χλωρίου τη δεδομένη στιγμή. Αφού επαληθεύονταν η αρχικά στοχευόμενη δόση, η αντίδραση της οξείδωσης διακόπτονταν με την προσθήκη θειώδους νατρίου ( $40 \text{ mg Na}_2\text{SO}_3 \text{ L}^{-1}$ ) και επαληθευόταν εκ νέου η απουσία ελεύθερου χλωρίου στο δείγμα.

Η παραπάνω διαδικασία επαναλαμβανόταν για όλους τους χρόνους όπου διασφαλιζονταν οι επιθυμητές δόσεις χλωρίου και όλα τα δείγματα διηθούνταν από μεμβράνη και οξινίζονταν σε pH 2.5 με διάλυμα HCl (1N). Έπειτα, βάσει της αναλυτικής μεθόδου όπως αναπτύχθηκε και βελτιστοποιήθηκε από τους Samaras et al. (2011) προστέθηκαν στα οξινισμένα δείγματα και στις μεμβράνες τα εσωτερικά πρότυπα αναφοράς (BPA-d<sub>16</sub> + MFC) για την ποσοτικοποίηση των συγκεντρώσεων των υπό εξέταση ουσιών και αποθηκεύτηκαν στο ψυγείο (4°C) και την κατάψυξη (-18°C), αντίστοιχα, μέχρι την προκατεργασία τους μέσω υπερήχων και εκχύλισης στερεής φάσης και την ανάλυσή τους στο GC/MS και όχι για πάνω από μία (1) ημέρα.

Σε ότι αφορά στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με στόχο τη διερεύνηση της συμπεριφοράς και απομάκρυνσης των ουσιών-στόχων κατά τη χλωρίωση σε διαφορετικά pH, το πρωτόκολλο που ακολουθήθηκε ήταν ίδιο όπως περιγράφηκε παραπάνω, με τη διαφορά ότι η ρύθμιση του pH των λυμάτων στην επιθυμητή τιμή (6, 7.5 και 10) γινόταν πριν την έναρξη της αντίδρασης με την προσθήκη λίγων σταγόνων από πρότυπα διαλύματα HCl (1N) και NaOH (1N) έτσι ώστε ο όγκος του δείγματος των λυμάτων να μη μεταβάλλεται περισσότερο από 5%. Το ίδιο πρωτόκολλο ακολουθήθηκε επίσης για την υλοποίηση των αντίστοιχων πειραμάτων σε διαφορετικές συγκεντρώσεις στερεών (TSS=0, 10 και 70 mg L<sup>-1</sup>) και χουμικών οξέων (HA=0 και 20 mg L<sup>-1</sup>). Πιο συγκεκριμένα, για την πραγματοποίηση των δοκιμών με μηδενικές συγκεντρώσεις TSS και HA τα δείγματα των λυμάτων διηθήθηκαν προηγουμένως με μεμβράνες ενώ για την επίτευξη των επιθυμητών συγκεντρώσεων TSS και HA προστέθηκε κατάλληλη ποσότητα ανάμικτου υγρού από την ίδια εγκατάσταση και μίγμα χουμικών οξέων (Sigma–Aldrich, Saint Louis, ΗΠΑ), αντίστοιχα. Στη συνέχεια γινόταν η προσθήκη των υπό εξέταση ουσιών και τα δείγματα αναδεύονταν σε απουσία φωτός για 30 min πριν την έναρξη των πειραμάτων χλωρίωσης, έτσι ώστε να δοθεί ο απαραίτητος χρόνος για την πιθανή προσρόφηση των ουσιών πάνω στη σωματιδιακή ύλη. Τα υγρά δείγματα και

οι μεμβράνες που προέκυπταν στο τέλος των δοκιμών φυλάσσονταν και επεξεργάζονταν με τον ίδιο τρόπο όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Τέλος, θα πρέπει να σημειωθεί πως το διαφορετικό pH, η προσθήκη χουμικών οξέων και αιωρούμενων στερεών ενδέχεται να μεταβάλλει την κατανάλωση ελεύθερου υπολειμματικού χλωρίου και συνεπώς τον απαιτούμενο χρόνο οξείδωσης. Για το λόγο αυτό, πριν από κάθε διαφορετικό πείραμα πραγματοποιούνταν προ-πειράματα χλωρίωσης με στόχο την επίτευξη της επιθυμητής δόσης (Ct) επανυπολογίζοντας εκ νέου το χρόνο επαφής.

### **6.3.2 Απολύμανση με υπεριώδη ακτινοβολία**

#### 6.3.2.1 Πειραματική συσκευή εκπομπής υπεριώδους ακτινοβολίας

Η ευθυγραμμισμένη πηγή υπεριώδους ακτινοβολίας που χρησιμοποιήθηκε στα συγκεκριμένα πειράματα (Trojan System UV 4000) (Εικόνα 6.10) αποτελούνταν από λάμπα χαμηλής πίεσης (LP lamp) η οποία εξέπεμπε μονοχρωματικά στα 254 nm. Ο κατακόρυφος άξονας (μαύρος σωλήνας) μέσα στον οποίο είναι τοποθετημένη η πηγή ακτινοβολίας δύναται να μετακινείται καθ' ύψος μεταβάλλοντας με αυτό τον τρόπο την ακτινοβολία που δέχεται το δείγμα. Επίσης, η συσκευή διαθέτει στο κάτω μέρος ένα διάφραγμα που εμποδίζει την έξοδο της υπεριώδους ακτινοβολίας και το οποίο αφαιρείται μετά την τοποθέτηση του δείγματος. Το δείγμα που τίθεται υπό ακτινοβολή τοποθετείται σε ποτήρι ζέσεως, με διάμετρο παρόμοια της διαμέτρου της ευθυγραμμισμένης ακτινοβολίας που εκπέμπεται από την πηγή, ενώ παράλληλα αναδύεται συνεχώς με μαγνητικό αναδευτήρα ώστε να επιτυγχάνεται η πλήρης ανάμιξη και ομοιογενής ακτινοβόλησή του.



**Εικόνα 6.10:** Συσκευή υπεριώδους ακτινοβολίας (Trojan System UV 4000)

Το αποτέλεσμα της μέτρησης εκφράζεται σε επί τοις εκατό διαπερατότητα (transmittance T(%)) του εξεταζόμενου δείγματος και μετατρέπεται μέσω της παρακάτω εξίσωσης σε απορροφητικότητα (absorbance,  $\alpha$ ):

$$\alpha = \log \frac{100}{T} \quad (6.4)$$

όπου,

T: η διαπερατότητα του δείγματος (%)

$\alpha$ : η απορροφητικότητα του δείγματος

Υπολογισμός έντασης ακτινοβολίας και εφαρμοζόμενης δόσης

Η μέση ένταση UV ακτινοβολίας υπολογίζεται βάσει του νόμου Lambert-Beer, λαμβάνοντας υπόψη τη μείωση της υπεριώδους ακτινοβολίας, μέσα από το βάθος του δείγματος. Αναλυτικότερα, ο νόμος αυτός σχετίζει την ένταση της ακτινοβολίας που προσπίπτει στην επιφάνεια ενός διαλύματος, με την απορρόφηση και το μήκος του διαλύματος. Συνεπώς, η παρακάτω εξίσωση χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της μέσης έντασης ακτινοβολίας που προσέπιπτε στα δείγματα:

$$I_{average} = \frac{I_{application} \times (1 - e^{-\alpha \times L})}{\alpha \times L} \quad (6.5)$$

όπου,

$I_{average}$ : η μέση ένταση ( $W\ cm^{-2}$ )

$I_{application}$ : η εφαρμοσμένη ένταση στην επιφάνεια του δείγματος ( $W\ cm^{-2}$ )

$\alpha$ : η μονάδα απορροφητικότητας ανά cm στα 254 nm (βλ. εξίσωση 6.4)

L: το βάθος του δείγματος (cm)

Ο υπολογισμός της εφαρμοζόμενης δόσης ακτινοβολίας δίνεται από το γινόμενο της μέσης έντασης ( $I_{average}$ ) με το χρόνο ακτινοβολήσης (t). Έτσι κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, μετά τον προσδιορισμό της μέσης έντασης ακτινοβολίας που προσέπιπτε στο δείγμα και θέτοντας την επιθυμητή δόση UV ακτινοβολίας που θα εφαρμοζόταν,

υπολογιζόταν ο απαιτούμενος χρόνος ακτινοβόλησης κάθε δείγματος, από την ακόλουθη εξίσωση:

$$t \text{ (sec)} = \text{δόση UV (W} \cdot \text{sec} \cdot \text{cm}^{-2}) \times \frac{a \times L}{I_{\text{application}} \times (1 - e^{-a \times L})} \quad (6.6)$$

### 6.3.2.2 Πειράματα υπεριώδους ακτινοβόλησης

Παρακάτω παρουσιάζεται το πρωτόκολλο που ακολουθήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων ασυνεχούς ροής με στόχο τη μελέτη της τύχης των υπό εξέταση ουσιών κατά την απολύμανση των δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων με την εφαρμογή υπεριώδους ακτινοβολίας. Τα πειράματα εκτελέστηκαν σε τρεις επαναλήψεις.

Σε γυάλινο σκεύος προστέθηκε κατάλληλος όγκος δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων σε συνεχή ανάδευση και σε απουσία φωτός, όπου προστέθηκαν οι υπό εξέταση ουσίες (σε συγκέντρωση  $960 \text{ ng L}^{-1}$ ) και αφέθηκαν να αναδευτούν για επιπλέον 30 min. Έπειτα, έγινε η μέτρηση και ο προσδιορισμός της μέσης έντασης UV ακτινοβολίας, όπως περιγράφηκε σε προηγούμενη παράγραφο, ενώ στη συνέχεια, λαμβάνοντας υπόψη τις προκαθορισμένες επιθυμητές δόσεις ακτινοβολίας των προς επεξεργασία δειγμάτων, υπολογίστηκε ο χρόνος ακτινοβόλησης των δειγμάτων (5.6). Πρέπει ωστόσο να σημειωθεί ότι πριν από την ακτινοβόληση κάθε διαφορετικού δείγματος, μετριόταν εκ νέου η ένταση της ακτινοβολίας, για τον προσδιορισμό τυχόν μεταβολών κατά τη διάρκεια λειτουργίας της λάμπας και όταν χρειαζόταν επαναυπολογιζόταν ο χρόνος έκθεσης.

Μετά το πέρας των 30 min ανάδευσης του μίγματος των λυμάτων με τις ουσίες-στόχο, λαμβάνονταν δείγμα σε χρόνο  $t=0$  και έπειτα αντίστοιχος όγκος δείγματος εισαγόταν σε γυάλινο ποτήρι ζέσεως με συγκεκριμένο ύψος ( $L=7.6 \text{ cm}$ ), το οποίο τοποθετούνταν υπό συνεχή μαγνητική ανάδευση κάτω από την πηγή της υπεριώδους ακτινοβολίας για τον εκάστοτε προϋπολογισμένο χρόνο ακτινοβόλησης. Όταν ολοκληρωνόταν ο χρόνος έκθεσης, τα δείγματα απομακρύνονταν και διηθούνταν με μεμβράνη. Τα υγρά δείγματα που προέκυπταν στο τέλος κάθε πειράματος οξυνίζονταν με HCl (pH 2.5) ενώ οι μεμβράνες με τα στερεά τοποθετούνταν σε γυάλινα τριβλία. Τέλος, εισάγονταν τα εσωτερικά πρότυπα (BPA-d<sub>16</sub> και MCF) και αποθηκεύονταν στο ψυγείο ή την κατάψυξη μέχρι την μετέπειτα επεξεργασία και ανάλυσής τους στο GC/MS και όχι για πάνω από μία (1) ημέρα. Η διαδικασία επαναλαμβανόταν για τις διαφορετικές επιθυμητές δόσεις UV ακτινοβολίας και συνεπώς για το διαφορετικό χρόνο έκθεσης του μίγματος των λυμάτων με τις υπό εξέταση ουσίες.

Όσον αφορά στα πειράματα που έγιναν με στόχο τη μελέτη της επίδρασης του pH στη συμπεριφορά των ενώσεων, το πειραματικό πρωτόκολλο ήταν πανομοιότυπο με αυτό που περιγράφηκε παραπάνω αφού προηγουμένως ρυθμιζόταν το pH των λυμάτων στην επιθυμητή τιμή (6, 7.5 και 10) με λίγες σταγόνες πρότυπων διαλυμάτων ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1N και  $\text{NaOH}$ , 1N) έτσι ώστε ο όγκος του δείγματος των λυμάτων να μη μεταβάλλεται περισσότερο από 5%. Ομοίως, για την υλοποίηση των πειραμάτων με διαφορετικές συγκεντρώσεις χουμικών οξέων ( $\text{HA}=0$  και  $20 \text{ mg L}^{-1}$ ) και αιωρούμενων στερεών ( $\text{TSS}=0, 10$  και  $70 \text{ mg L}^{-1}$ ), προστέθηκαν κατάλληλες ποσότητες μίγματος χουμικών οξέων (Sigma–Aldrich, Saint Louis, ΗΠΑ) και ανάμικτου υγρού, αντίστοιχα. Στη συνέχεια γινόταν η προσθήκη των υπό εξέταση ουσιών και τα δείγματα αναδεύονταν σε απουσία φωτός για 30 min πριν την έναρξη των πειραμάτων, έτσι ώστε να δοθεί ο απαραίτητος χρόνος για την πιθανή προσρόφηση των ουσιών πάνω στη σωματιδιακή ύλη. Τα υγρά δείγματα και οι μεμβράνες που προέκυπταν στο τέλος των δοκιμών φυλάσσονταν και επεξεργάζονταν με τον ίδιο τρόπο όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι δεδομένου πως η προσθήκη χουμικών οξέων και αιωρούμενων στερεών μεταβάλλει τη διαπερατότητα των δειγμάτων, για κάθε διαφορετική μελετώμενη συγκέντρωση προσδιορίζονταν εκ νέου η απορροφητικότητα ( $\alpha$ ) των δειγμάτων, η μέση ένταση και ο απαιτούμενος χρόνος έκθεσης για την επίτευξη της επιθυμητής δόσης υπεριώδους ακτινοβολίας.

Τέλος, η ταυτοποίηση των παραπροϊόντων ακτινοβόλησης διεξήχθη για το φάρμακο DCF. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε υπερκάθαρο νερό όπου προστέθηκε η ένωση σε αρχική συγκέντρωση  $8 \text{ mg L}^{-1}$ . Η ρύθμιση του pH έγινε με ρυθμιστικό φωσφορικό διάλυμα (0.1 M) σε τιμή 7 και οι δόσεις που εξετάστηκαν ήταν ίδιες με τα προηγούμενα πειράματα. Μετά το πέρας του εκάστοτε προκαθορισμένου χρόνου ακτινοβόλησης, δείγματα συλλέχθηκαν και στη συνέχεια αναλύθηκαν με αναλυτής μαζών υψηλής διακριτικής ικανότητας LTQ-Orbitrap της εταιρείας Thermo ενώ η επεξεργασία των δεδομένων έγινε με το λογισμικό Xcalibur Data System της εταιρείας Thermo.

### **6.4 Πειράματα διάθεσης επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων στο υδατικό περιβάλλον**

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκαν πειράματα για τη μελέτη της συμπεριφοράς των υπό εξέταση οργανικών μικρορύπων κατά τη διάθεση επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων στο υδατικό περιβάλλον. Πιο συγκεκριμένα μελετήθηκε ο μηχανισμός της φωτοδιάσπασης υπό ηλιακή ακτινοβολία και άλλων αβιοτικών και βιοτικών μηχανισμών



(προσρόφηση/ βιοαπομάκρυνση) που ενδέχεται να λαμβάνουν χώρα σε ένα φυσικό αποδέκτη. Στις επόμενες ενότητες περιγράφονται τα πειραματικά πρωτόκολλα και οι αναλυτικές μέθοδοι που εφαρμόστηκαν για τη διεξαγωγή των βιοτικών και αβιοτικών πειραμάτων.

#### **6.4.1 Φωτοδιάσπαση με ηλιακή ακτινοβολία**

##### 6.4.1.1 Μέτρηση έντασης ηλιακής ακτινοβολίας

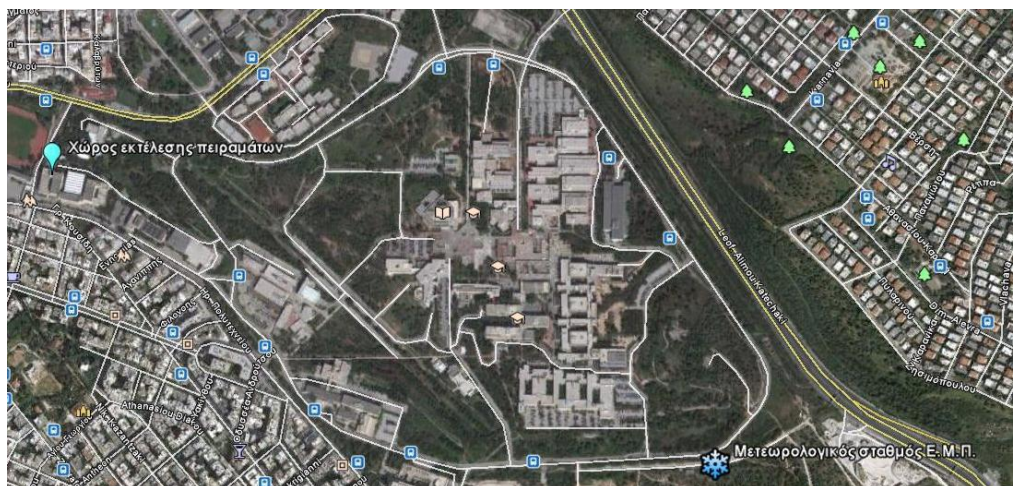
Η ένταση της προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας μετρήθηκε στο σημείο που διεξήχθησαν τα πειράματα με τη χρήση πυρανόμετρου (Kipp & Zonen CM11) (Εικόνα 6.11) σε εύρος φάσματος 305-2800 nm καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων, ενώ παράλληλα διασταυρώθηκε η ακρίβεια των μετρήσεων μέσω της σύγκρισής τους με τα αντίστοιχα δεδομένα από το μετεωρολογικό σταθμό του ΕΜΠ.



**Εικόνα 6.11:** Πυρανόμετρο (Kipp & Zonen CM11)

##### 6.4.1.2 Περιγραφή συνθηκών ακτινοβολησης

Τα πειράματα της φωτοδιάσπασης με ηλιακή ακτινοβολία πραγματοποιήθηκαν στην ταράτσα του κτιρίου που βρίσκεται το Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας (Αθήνα, Ελλάδα) σε γνωστές συντεταγμένες ( $37^{\circ}58'44.49''\text{B}$ ,  $23^{\circ}46'25.06''\text{A}$ ) και σε υψόμετρο 160 m πάνω από το επίπεδο της θάλασσας (Εικόνα 6.12). Η ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας προσδιορίστηκε στο συγκεκριμένο σημείο με τον τρόπο που περιγράφηκε σε προηγούμενη παράγραφο, ενώ στην Εικόνα 6.12 φαίνονται το σημείο εκτέλεσης των πειραμάτων και η τοποθεσία του μετεωρολογικού σταθμού του ΕΜΠ.



**Εικόνα 6.12:** Περιοχή εκτέλεσης πειραμάτων και μετεωρολογικός σταθμός ΕΜΠ (Google Earth)

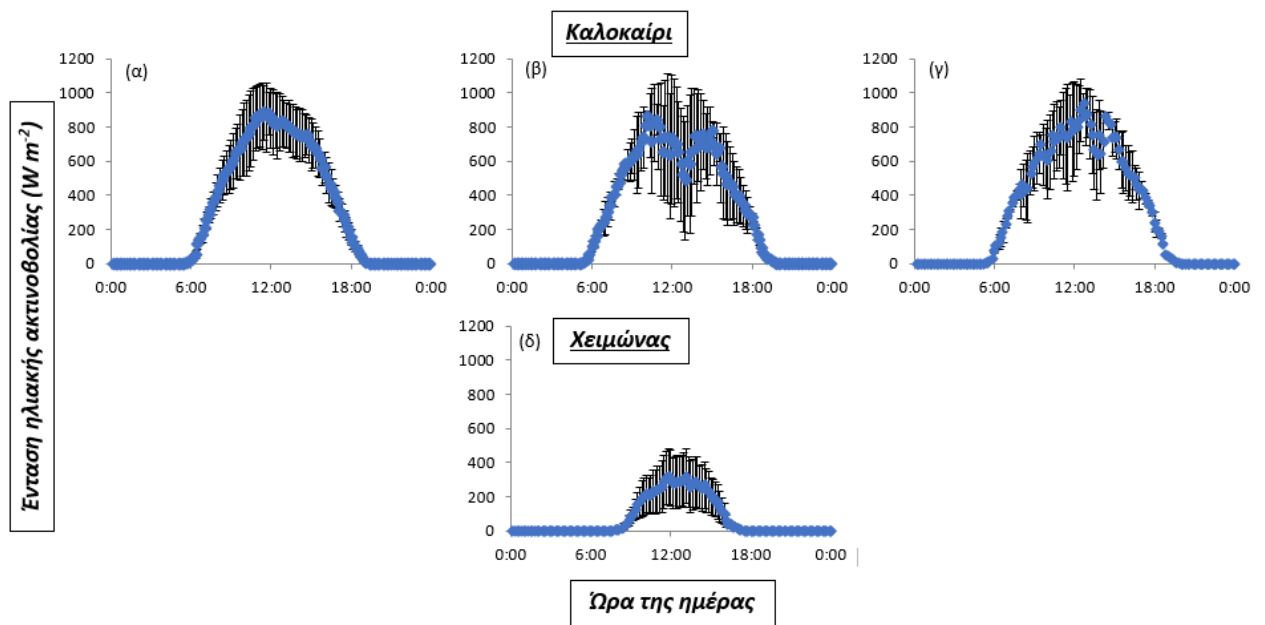
Στον Πίνακα 6.3 δίνονται τα δεδομένα που αφορούν στη συνολική (αθροιστική) προσπίπτουσα ηλιακή ακτινοβολία, τη συνολική διάρκεια εκτέλεσης των πειραμάτων σε ώρες και ημερολογιακές ημέρες (στην παρένθεση), ενώ επίσης δίνονται οι καθαυτές ώρες ακτινοβολίας που αντιστοιχούν στην κάθε πειραματική περίοδο. Αναλυτικότερα, η πρώτη σειρά πειραμάτων πραγματοποιήθηκε κατά τη θερινή περίοδο 22 Απριλίου έως 9 Μαΐου 2013 όπου προσδιορίστηκε ο βαθμός φωτοδιάσπασης των υπό εξέταση ουσιών σε σταθερό pH (7) σε συνθήκες έντονης ακτινοβολίας. Η δεύτερη σειρά πειραμάτων πραγματοποιήθηκε από τις 3 έως τις 9 Ιουνίου 2013 και παρατηρήθηκε ο βαθμός της φωτοδιάσπασης σε διαφορετικά pH (6, 7 και 8), ενώ η τρίτη σειρά πειραμάτων έγινε την περίοδο 2 με 8 Ιουλίου 2013 όπου προσδιορίστηκε η φωτόλυση των υπό εξέταση ουσιών, παρουσία συγκεντρώσεων νιτρικών ( $1\text{mg NO}_3^- \text{L}^{-1}$  και  $10\text{mg NO}_3^- \text{L}^{-1}$ ) και χουμικών οξέων ( $20\text{mg L}^{-1}$ ). Η τέταρτη σειρά πειραμάτων υλοποιήθηκε κατά τη χειμερινή περίοδο από τις 20 Ιανουαρίου έως τις 6 Φεβρουαρίου 2014 με στόχο να μελετηθεί η επίδραση της εποχικότητας της ηλιακής ακτινοβολίας στο ρυθμό φωτοδιάσπασης των ουσιών.

**Πίνακας 6.3:** Ημερομηνίες διεξαγωγής των πειραμάτων φωτοδιάσπασης και η συνολική προσπίπτουσα ηλιακή ακτινοβολία ( $\text{W m}^{-2}$ )

Ημερομηνία	Διάρκεια πειράματος (h)	Ώρες ακτινοβολίας (h)	Συνολική προσπίπτουσα ηλιακή ακτινοβολία ( $\text{W m}^{-2}$ )
<b>22/4/2013 – 9/5/2013</b>	408 (17 d)	234	718,266

<b>3/6/2013 – 10/6/2013</b>	168 (7 d)	102	281,662
<b>2/7/2013 – 8/7/2013</b>	144 (6 d)	88	258,578
<b>20/1/2014 – 6/2/2014</b>	408 (17 d)	163	175,689

Τέλος, από τα δεδομένα που συλλέχθηκαν και επεξεργάστηκαν, υπολογίστηκε η μέση ημερήσια προσπίπτουσα ακτινοβολία στα δείγματα κατά τη διάρκεια των τεσσάρων διαφορετικών σειρών πειραμάτων και παρουσιάζεται στα γραφήματα του Σχήματος 6.1, από τα οποία φαίνεται ότι κατά τη διάρκεια της θερινής περιόδου η ακτινοβολία κυμάνθηκε στα ίδια επίπεδα (Σχήμα 6.1 α, β, γ) ενώ όπως ήταν αναμενόμενο μειώθηκε κατά πολύ κατά τη χειμερινή περίοδο (Σχήμα 6.1 δ). Επίσης, παρατηρείται η διαφορά στις ώρες ακτινοβολήσης, κατά τη διάρκεια της ημέρας, μεταξύ θέρους και χειμώνα.



Σχήμα 6.1: Μέση ημερήσια προσπίπτουσα ηλιακή ακτινοβολία

#### 6.4.1.3 Πειράματα φωτοδιάσπασης με ηλιακή ακτινοβολία

Στην παρούσα ενότητα παρουσιάζεται το πρωτόκολλο που ακολουθήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων φωτοδιάσπασης με ηλιακή ακτινοβολία των υπό εξέταση ουσιών. Τα πειράματα σχεδιάστηκαν και υλοποιήθηκαν σύμφωνα με την οδηγία του OECD 316 (2008) και εκτελέστηκαν σε τρεις επαναλήψεις.

Η πειραματική διάταξη περιελάμβανε γυάλινους περιέκτες, ύψους 16 cm και διαμέτρου 14 cm, οι οποίοι ήταν καλυμμένοι περιμετρικά με δύο στρώσεις αλουμινόχαρτο έτσι ώστε η ηλιακή ακτινοβολία να εισέρχεται μόνο από την επιφάνειά τους. Στη συνέχεια, τοποθετούνταν μέσα τους περιέκτες 2 L υπερκάρθαρο νερό ρυθμισμένο σε pH 7 και εμβολιασμένο με τις υπό εξέταση ουσίες σε συγκέντρωση 2000 ng L<sup>-1</sup>. Το pH των δειγμάτων ρυθμίστηκε με τη χρήση λίγων σταγόνων διαλύματος όξινου/δισόξινου φωσφορικού καλίου (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) (1M) το οποίο σε όλη τη διάρκεια των πειραμάτων ελέγχονταν και η τιμή του δεν παρουσίαζε αποκλίσεις μεγαλύτερες του 0.2. Στη συνέχεια γινόταν καλή ανάδευση ώστε να ομογενοποιηθεί το μίγμα και λαμβάνονταν το πρώτο δείγμα σε χρόνο t=0 για τον προσδιορισμό της αρχικής συγκέντρωσης των ουσιών πριν την έκθεση των δειγμάτων στο φως και την έναρξη της φωτόλυσης. Κατά τη διάρκεια της πρώτης ημέρας ακτινοβόλησης πραγματοποιούνταν τρεις δειγματοληψίες σε διαφορετικούς χρόνους, ώστε να μπορέσει να προσδιοριστεί ο ρυθμός διάσπασης των έντονα φωτοενεργών ουσιών, ενώ στη μετέπειτα διάρκεια της πειραματικής περιόδου γίνονταν δειγματοληψίες σε ημερήσια βάση. Τα υγρά δείγματα λαμβάνονταν σε γυάλινες ογκομετρικές φιάλες και διαχειρίζονταν εξολοκλήρου απουσία φωτός. Στη συνέχεια, οξυνίζονταν με λίγες σταγόνες HCl (pH 2.5), προσθέτονταν τα εσωτερικά πρότυπα (BPA-d<sub>16</sub> και MCF) και γινόταν η προκατεργασία τους με εκχύλιση στερεής φάσης για την μετέπειτα ανάλυσή τους στο GC/MS. Για τη μελέτη της υδρόλυσης πραγματοποιήθηκαν πανομοιότυπα πειράματα με αυτά της φωτοδιάσπασης, με τη διαφορά ότι οι περιέκτες τοποθετήθηκαν σε πλήρως σκοτεινό μέρος στην ταράτσα του κτιρίου, ώστε τα δείγματα να υπόκεινται σε ίδιες θερμοκρασιακές συνθήκες.

Όσον αφορά στα πειράματα που διεξήχθησαν με σκοπό να διερευνηθεί η επίδραση του pH και της παρουσίας νιτρικών ή χουμικών οξέων στο διάλυμα, το πειραματικό πρωτόκολλο που ακολουθήθηκε ήταν ίδιο με αυτό που περιγράφηκε παραπάνω, τόσο για τα πειράματα φωτοδιάσπασης όσο και της υδρόλυσης με μικρές διαφοροποιήσεις. Πιο συγκεκριμένα, το pH ρυθμίστηκε στις επιθυμητές τιμές (6, 7 και 8) μέσω ρυθμιστικών διαλυμάτων φωσφορικών, και οι διαφορετικές συγκεντρώσεις νιτρικών (NO<sub>3</sub>-N =0, 1 και 10 mg L<sup>-1</sup>) και χουμικών οξέων (HA=0 και 20 mg L<sup>-1</sup>) επιτεύχθηκαν με την προσθήκη κατάλληλων ποσοτήτων πρότυπου διαλύματος νιτρικών και μίγματος χουμικών οξέων (Sigma–Aldrich, Saint Louis, ΗΠΑ), αντίστοιχα. Για τον προσδιορισμό της υδρόλυσης, παράλληλα πανομοιότυπα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε απουσία φωτός.

Τέλος, είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι σε καθημερινή βάση μετά από τις δειγματοληψίες, σημειωνόταν στους περιέκτες το ακριβές ύψος του διαλύματος και έτσι προσδιορίζονταν οι πιθανές απώλειες λόγω εξάτμισης, που ενδεχομένως θα μετέβαλαν τις

συγκεντρώσεις των ουσιών μέσα στο διάλυμα. Έτσι, την επόμενη ημέρα πριν τη δειγματοληψία, συμπληρωνόταν με υπερκάθαρο νερό μέχρις αυτού του σημείου και αφού γινόταν ομογενοποίηση του μίγματος, λαμβάνονταν τα προς ανάλυση δείγματα.

#### **6.4.2 Προσρόφηση/ Βιοαπομάκρυνση στο υδατικό περιβάλλον**

Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν για τη μελέτη των μηχανισμών της προσρόφησης και βιοαπομάκρυνσης που λαμβάνουν χώρα στο υδατικό περιβάλλον, υλοποιήθηκαν με δείγματα ιζήματος και νερού ποταμού και μελετήθηκαν διαφορετικές οξειδοαναγωγικές συνθήκες (αερόβιες, αναερόβιες, ανοξικές και θεικοαναγωγικές). Τα πειράματα σχεδιάστηκαν σύμφωνα με μια τροποποίηση των οδηγιών του OECD 308 (2002) και OECD 309 (2004), και πριν την έναρξη της πειραματικής περιόδου, μεσολάβησε μια περίοδος λίγων ημερών, έτσι ώστε να επιτευχθούν συνθήκες σταθερότητας στα συστήματα, όπως αυτές αντανακλώνται από τη συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου, το δυναμικό οξειδοαναγωγής του ιζήματος και του νερού, το pH, τις μηδενικές συγκεντρώσεις νιτρικών και θειικών, όπου ήταν αναγκαίο, και τέλος από το μακροσκοπικό διαχωρισμό υγρής-στερεής φάσης. Στις παρακάτω παραγράφους παρουσιάζονται τα πειραματικά πρωτόκολλα και οι αναλυτικές μέθοδοι που εφαρμόστηκαν για την υλοποίηση και παρακολούθηση της λειτουργίας των πειραματικών διατάξεων.

##### 6.4.2.1 Δειγματοληψία ιζήματος και νερού ποταμού

Τα δείγματα ιζήματος και νερού ποταμού που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα της παρούσας εργασίας συλλέχθηκαν από το ευρύτερο σύστημα του Σπερχειού ποταμού, ο οποίος βρίσκεται στην Κεντρική Ελλάδα (Εικόνα 6.13). Ο Σπερχειός δέχεται απορροές από περίπου 20 μεγάλους και 63 μικρούς παραπόταμους, ανάμεσα στους οποίους είναι η «Γερμανική Τάφρος», η οποία αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα αντιπλημμυρικά και αρδευτικά έργα της περιοχής. Αυτό υποδεικνύει ότι η Γερμανική Τάφρος έχει μικρή ροή κατά τη ξηρή περίοδο του έτους, ενώ παράλληλα δέχεται τα επεξεργασμένα υγρά απόβλητα από την εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων (ΕΕΛ) της πόλης της Λαμίας.



**Εικόνα 6.13:** Σημεία δειγματοληψίας ιζήματος (1) και νερού (2) Σπερχειού ποταμού (Google Earth)

Τα σημεία δειγματοληψίας των δειγμάτων του ιζήματος και του νερού ποταμού που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα φαίνονται στην Εικόνα 6.13. Πιο αναλυτικά, η δειγματοληψία του νερού έγινε από σημείο του ποταμού (Εικόνα 6.13, σημείο 2), όπου αν και δεν δέχεται άμεσα επεξεργασμένα λύματα από ΕΕΛ, εντούτοις λαμβάνει απορρίψεις και απορροές όμβριων υδάτων από διάφορες ανθρωπογενείς δραστηριότητες όπως είναι η κτηνοτροφία και η γεωργία. Αντιθέτως, το ιζήμα που χρησιμοποιήθηκε ήταν από το σημείο της Γερμανικής Τάφρου όπου εκβάλλει η ΕΕΛ της Λαμίας (Εικόνα 6.13, σημείο 1) και έτσι η μικροβιακή κοινότητα που υπήρχε ήταν πιθανώς ήδη εγκλιματισμένη σε οργανικούς μικρορύπους που συναντώνται συχνά στα αστικά λύματα και κατ' επέκταση στις υπό εξέταση ουσίες της εργασίας, αποφεύγοντας έτσι τον περαιτέρω εγκλιματισμό τους πριν την έναρξη των επώασεων στο εργαστήριο.

Η δειγματοληψία του ιζήματος έγινε από το συνολικό επιφανειακό στρώμα του (0 – 5 cm βάθος) με μικρό φτυάρι και στη συνέχεια τοποθετήθηκε σε καλά πλυμένα μπουκάλια σε αναλογία όγκου ιζήματος προς όγκου νερού ποταμού 1:3, για τη συντήρηση και την ασφαλή μεταφορά του στο εργαστήριο. Έπειτα, τα ιζήματα κοσκινίστηκαν ώστε να απομακρυνθούν πέτρες και άλλα υλικά (>2mm), ενώ το νερό του ποταμού διηθήθηκε από μεμβράνες (0.45 μm) ώστε να απαλλαγεί από την αιωρούμενη σωματιδιακή ύλη και τα άλγη. Τέλος, τα δείγματα αποθηκεύτηκαν στο ψυγείο (4°C) μέχρι την επόμενη ημέρα οπότε και ετοιμάστηκαν οι πειραματικές διατάξεις με τον τρόπο που περιγράφεται σε επόμενη παράγραφο.

#### 6.4.2.2 Πειράματα εργαστηριακής κλίμακας

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, τα πειράματα που σχεδιάστηκαν και υλοποιήθηκαν, είχαν ως στόχο τη μελέτη της συνεισφοράς της βιοαπομάκρυνσης και άλλων αβιοτικών μηχανισμών που λαμβάνουν χώρα σε έναν υδατικό αποδέκτη και επηρεάζουν την απομάκρυνση των υπό εξέταση ουσιών, εξαιρουμένης της φωτοδιάσπασης που μελετήθηκε ξεχωριστά σε προηγούμενα πειράματα (παράγραφος 6.4.1). Οι βασικές αρχές για το σχεδιασμό των πειραμάτων και τα πειραματικά πρωτοκόλλα που αναπτυχθήκαν και χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή τους υπό διαφορετικές οξειδοαναγωγικές συνθήκες περιγράφονται αναλυτικότερα στις επόμενες παραγράφους.

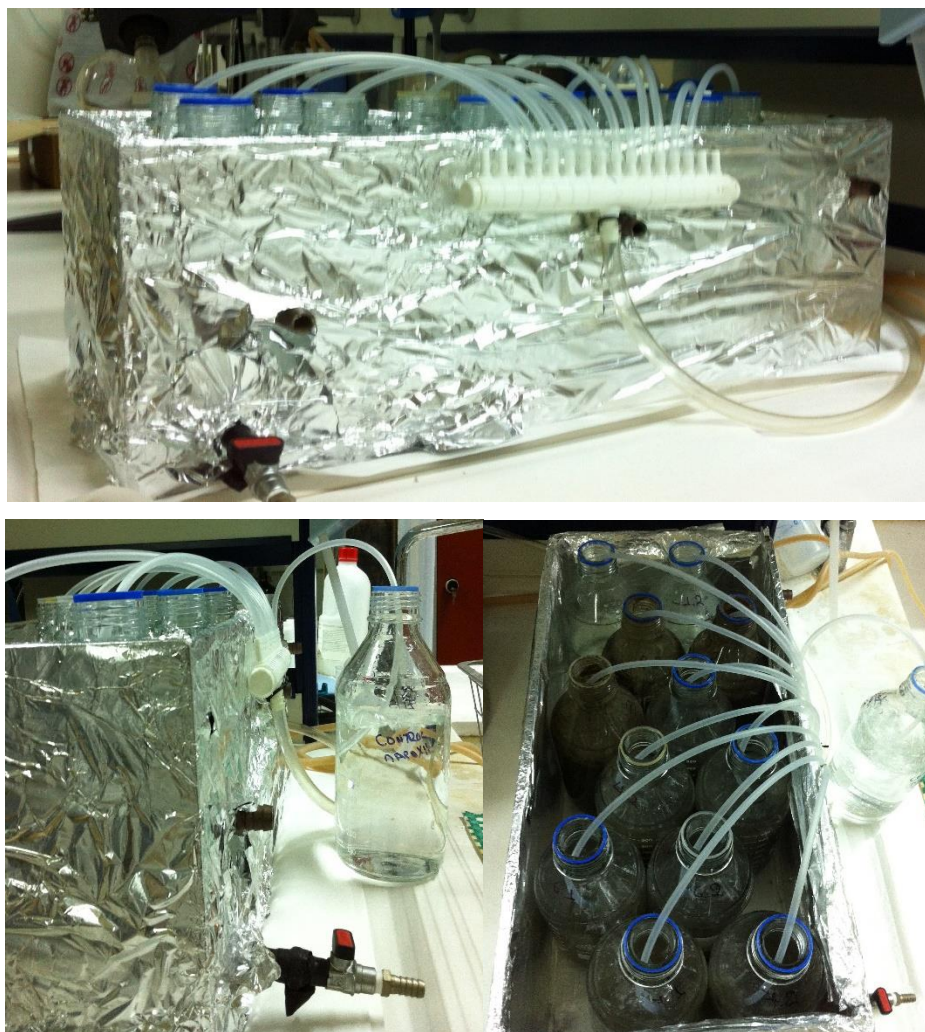
##### 6.4.2.2.1 Πειράματα σε αερόβιες συνθήκες

Σύμφωνα με τις οδηγίες 308 και 309 του OECD, σκοπός των αερόβιων πειραμάτων ήταν η προσομοίωση φυσικού συστήματος υδατικού αποδέκτη, στο οποίο συχνά επικρατούν αερόβιες συνθήκες στην υδατική στήλη, το επιφανειακό στρώμα του ιζήματος είναι είτε αερόβιο είτε αναερόβιο, ενώ στα βαθύτερα στρώματα επικρατούν αναερόβιες συνθήκες.

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε γυάλινους αποστειρωμένους περιέκτες 1 L, χωρίς ανακίνηση, οι οποίοι ήταν τοποθετημένοι σε καλυμμένο κουτί για την προστασία των επώασεων από το φως και την πιθανή φωτόλυση των υπό εξέταση ουσιών (Εικόνα 6.14). Στους περιέκτες τοποθετήθηκαν σε αναλογία όγκου ιζήματος και νερού ποταμού 1:3, 200 g υγρού ιζήματος και 600 mL νερό. Το ύψος του στρώματος του ιζήματος ήταν περίπου 2.5 cm ενώ η ποσότητα του ιζήματος σε ξηρό βάρος ανά περιέκτη υπολογίστηκε περίπου στα 110 g. Το pH ήταν ίσο με αυτό που μετρήθηκε στο πεδίο, ελέγχονταν σε καθημερινή βάση και δεν καταγράφηκαν σημαντικές μεταβολές ( $8.12 \pm 0.23$ ), ενώ η θερμοκρασία καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής περιόδου ήταν στους  $23 \pm 1$  °C. Τέλος, προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις υποβάθρου των υπό εξέταση ουσιών στο νερό και στο ίζημα και πριν την έναρξη των πειραμάτων προστέθηκαν οι εξεταζόμενες ουσίες ως μίγμα, με συγκέντρωση  $40 \mu\text{g L}^{-1}$  της κάθε ουσίας ανά αντιδραστήρα. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 6.14 η παροχή του διαλυμένου οξυγόνου ήταν συνεχής, μέσω πεπιεσμένου αέρα χαμηλής ροής στην επιφάνεια της υδατινής στήλης διευκολύνοντας τη μεταφορά οξυγόνου σε όλο το σώμα του υγρού, ενώ η συγκέντρωσή του παρέμεινε καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων κοντά στη συγκέντρωση κορεσμού ( $7.03 \pm 1.01 \text{ mg DO L}^{-1}$ ), μη αποτελώντας έτσι περιοριστικό παράγοντα. Οι δειγματοληψίες για το προσδιορισμό των κινητικών μείωσης πραγματοποιήθηκαν μετά την προσθήκη των ουσιών (σε χρόνο  $t=0$ ) και σε τακτά χρονικά διαστήματα για μια περίοδο 21

ημερών. Στη συνέχεια, τα δείγματα διηθούνται, οξινίζονται με HCl (pH 2.5), προσθέτονται τα εσωτερικά πρότυπα αναφοράς (BPA-d<sub>16</sub> και MCF) και αποθηκεύονται στην κατάψυξη μέχρι την προκατεργασία τους με εκχύλιση στερεής φάσης και την ανάλυσή τους στο GC/MS.

Επιπρόσθετα, παρόμοια πειράματα εκτελέστηκαν καθ' όλη την πειραματική περίοδο σε αποστειρωμένες συνθήκες ώστε να προσδιοριστεί η μεταβολή της συγκέντρωσης των ουσιών λόγω αβιοτικών διεργασιών όπως είναι η υδρόλυση, η πηκτικοποίηση και η προσρόφηση. Οι πειραματικές συνθήκες ήταν πανομοιότυπες με τα πειράματα που περιγράφηκαν παραπάνω, ωστόσο προηγουμένως είχε διακοπεί η μικροβιακή δραστηριότητα μέσω αποστείρωσης. Η διαδικασία της αποστείρωσης του νερού και του ιζήματος πραγματοποιήθηκε εις διπλούν μέσα σε διάστημα 24 h, με αυτόκαυτο (DIXONS Vario 3028) στους 121 °C για 20 min. Στη συνέχεια στήθηκαν οι πειραματικές διατάξεις και προστέθηκε το μίγμα των ουσιών σε χρόνο t=0, όπως περιγράφηκε παραπάνω.



Εικόνα 6.14: Διάταξη αερόβιων πειραμάτων



Αριθμός φιαλών αερόβιων δοκιμών

Αναλυτικά η περιγραφή και ο αριθμός των αερόβιων επώασεων που σχεδιάστηκαν και υλοποιήθηκαν για τη μελέτη των διαφορετικών μηχανισμών δίνεται παρακάτω:

- i. Υδρόλυση ή/και πτητικοποίηση: δύο (2) περιέκτες που περιείχαν μόνο αποστειρωμένο διηθημένο νερό ποταμού (600 mL) και τις υπό εξέταση ουσίες.
- ii. Προσρόφηση: δύο (2) περιέκτες που περιείχαν αποστειρωμένο ίζημα-νερό ποταμού (1:3) και τις υπό εξέταση ουσίες.
- iii. Εκρόφηση: ένας (1) περιέκτης που περιείχε αποστειρωμένο ίζημα-νερό ποταμού (1:3), έτσι ώστε να μελετηθεί τυχόν εκρόφηση των υπό εξέταση ουσιών από το ίζημα που χρησιμοποιήθηκε για τις επώσεις.
- iv. Έλεγχος μικροβιακής δραστηριότητας: ένας (1) περιέκτης που περιείχε ίζημα-νερό ποταμού (1:3) και οξικό νάτριο ( $\text{CH}_3\text{COONa} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ) ώστε να επιβεβαιωθεί η μικροβιακή δραστηριότητα.
- v. Βιοαπομάκρυνση: δύο (2) περιέκτες που περιείχαν ίζημα-νερό ποταμού (1:3) και τις υπό εξέταση ουσίες.
- vi. Συν-μεταβολισμός: δύο (2) περιέκτες που περιείχαν ίζημα-νερό ποταμού (1:3), τις υπό εξέταση ουσίες και επιπλέον διαλυτή οργανική ύλη ( $\text{CH}_3\text{COONa} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ) για τη μελέτη πιθανής μεταβολής της ταχύτητας αποδόμησης των ουσιών σε παρουσία εύκολα βιοαποδομήσιμου COD.
- vii. Έλεγχος περιοριστικού παράγοντα: δύο (2) περιέκτες που περιείχαν ίζημα-νερό ποταμού (1:3), τις υπό εξέταση ουσίες και θρεπτικά ( $\text{NH}_4\text{Cl-N} = 20 \text{ mg L}^{-1}$  και  $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-P} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ) για τη μελέτη της πιθανής ύπαρξης περιοριστικού παράγοντα στην ανάπτυξη των μικροοργανισμών.

#### 6.4.2.2.2 Πειράματα σε συνθήκες απουσίας οξυγόνου

Τα πειράματα που διεξήχθησαν σε απουσία οξυγόνου, εκτελέστηκαν σε γυάλινους αντιδραστήρες (serum bottles) συνολικού όγκου 160 mL, με στόμιο 13 mm × 20 mm (εσωτερική διάμετρος × εξωτερική διάμετρος) οι οποίοι περιείχαν 37.5 g υγρού ιζήματος και 112.5 mL νερού ποταμού (1:3 αναλογία όγκου), ενώ η ποσότητα του ιζήματος που προστέθηκε στους αντιδραστήρες είχε ως αποτέλεσμα το ύψος του στρώματος του ιζήματος να είναι περίπου 2.5 cm. Στη συνέχεια, οι φιάλες σφραγίζονταν με τη χρήση πωμάτων βουτυλίου επενδεδυμένων με Teflon (Wheaton) και αλουμινένιων αποσπώμενων σφραγισμάτων (Wheaton), ώστε εξασφαλιζόνταν αεροστεγείς συνθήκες (Εικόνα 6.15). Επιπρόσθετα, οι αντιδραστήρες καλύπτονταν με αλουμινόχαρτο για την προστασία τους από

το φως και την πρόληψη της φωτόλυσης. Στη συνέχεια γινόταν η προσθήκη στις φιάλες 10 mL χρωστικού οξειδοαναγωγικού δείκτη resazurin (0.1% w/v) (Sigma Aldrich) ώστε να επιβεβαιώνονται οι αναερόβιες συνθήκες κατά τη διάρκεια των πειραμάτων (από ροζ σε άχρωμο, όταν οι συνθήκες από οξειδωτικές μετατρέπονται σε αναγωγικές). Η απαλλαγή (purging) των επώσεων από το διαλυμένο οξυγόνο πραγματοποιήθηκε μέσω της παροχής αερίου αζώτου ( $N_2$ ) για 30 min και η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε τουλάχιστον 2 φορές κατά τη διάρκεια της περιόδου που προηγούνταν των πειραμάτων και στόχο είχε την επίτευξη σταθερών συνθηκών.



**Εικόνα 6.15:** Διάταξη αναερόβιων πειραμάτων

Πριν την προσθήκη των υπό εξέταση ουσιών και την έναρξη των αναερόβιων πειραμάτων, οι αντιδραστήρες που ετοιμάστηκαν με τον τρόπο που περιγράφεται παραπάνω, αφέθηκαν για ένα διάστημα εξισορρόπησης δύο εβδομάδων προκειμένου να καταναλωθούν οι αποδέκτες ηλεκτρονίων. Οι διαφορετικές αναγωγικές συνθήκες που εξετάστηκαν ήταν α) καθαρά αναερόβιες (έλλειψη οξυγόνου και ιόντων), β) ανοξικές (παρουσία νιτρικών) και γ) συνθήκες αναγωγής θεικών (περίσσεια θεικών). Πιο συγκεκριμένα, για τη διατήρηση των εκάστοτε αναγωγικών συνθηκών, μετά το πέρας της περιόδου εξισορρόπησης, προστέθηκαν στις διαφορετικές επώσεις είτε  $20 \text{ mg NO}_3\text{-N L}^{-1}$  είτε  $40 \text{ mg SO}_4^{2-} \text{ L}^{-1}$  για την εγκαθίδρυση ανοξικών και θεικοαναγωγικών συνθηκών, αντίστοιχα, ενώ δεν προστέθηκαν ιόντα στους αντιδραστήρες που θα διεξάγονταν τα καθαρά αναερόβια πειράματα. Στη συνέχεια, προστέθηκαν στην υδατική φάση οι υπό εξέταση ουσίες ως μίγμα, σε συγκέντρωση  $40 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  η καθεμία. Επιπλέον, για τον έλεγχο των πειραμάτων, προσδιορίζονταν σε καθημερινή βάση οι συγκεντρώσεις των νιτρικών και θεικών ιόντων στους αντίστοιχους αντιδραστήρες και αφού παρατηρήθηκε η αποτελεσματική κατανάλωση των δύο αποδεκτών ηλεκτρονίων, όποτε ήταν αναγκαίο προστίθενταν κατάλληλες ποσότητες πρότυπων διαλυμάτων  $\text{NO}_3\text{-N}$  και  $\text{SO}_4^{2-}$  έτσι ώστε να διατηρούνται οι ανοξικές και

θεικοαναγωγικές συνθήκες για όλη την διάρκεια της περιόδου επώασης. Επιπλέον, τα βιολογικά ενεργά συστήματα τροφοδοτούνταν καθημερινά με αέριο άζωτο στην επιφάνεια της υδάτινης στήλης με σκοπό την απομάκρυνση των παραγόμενων αερίων. Ομοίως, για σκοπούς ομοιομορφίας, οι αποστειρωμένες φιάλες τροφοδοτούνταν επίσης με αέριο άζωτο σε καθημερινή βάση. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι κατά τη διάρκεια των πειραμάτων η μεταφορά μεταξύ ιζήματος/νερού, και συνεπώς η ανταλλαγή μεταξύ ύδατος και ιζήματος ήταν περιορισμένη και αργή, αποφεύγοντας εντελώς οποιαδήποτε διαταραχή του διαχωρισμού υγρής-στερεής φάσης καθώς και της εναιώρησης του ιζήματος. Τέλος, όπως περιγράφηκε και στην προηγούμενη παράγραφο, εκ παραλλήλως υλοποιήθηκαν παρόμοιες επωάσεις με αποστειρωμένο νερό και ίζημα έτσι ώστε να προσδιοριστεί η μεταβολή της συγκέντρωσης των ουσιών λόγω αβιοτικών διεργασιών (εκτός της φωτόλυσης).

Αριθμός φιαλών αναερόβιων δοκιμών

Παρακάτω δίνεται η περιγραφή και ο αριθμός των επωάσεων που σχεδιάστηκαν και υλοποιήθηκαν σε απουσία οξυγόνου για τη μελέτη των διαφορετικών μηχανισμών:

- i. Υδρόλυση ή/και πηκτικοποίηση: δύο (2) αντιδραστήρες που περιείχαν μόνο αποστειρωμένο διηθημένο νερό ποταμού (112.5 mL) και τις υπό εξέταση ουσίες.
- ii. Προσρόφηση: δύο (2) αντιδραστήρες που περιείχαν αποστειρωμένο ίζημα-νερό ποταμού (1:3) και τις υπό εξέταση ουσίες.
- iii. Εκρόφηση: ένας (1) αντιδραστήρας που περιείχε αποστειρωμένο ίζημα-νερό ποταμού (1:3), έτσι ώστε να μελετηθεί τυχόν εκρόφηση των υπό εξέταση ουσιών από το ίζημα που χρησιμοποιήθηκε για τις επωάσεις.
- iv. Έλεγχος μικροβιακής δραστηριότητας: τρεις (3) αντιδραστήρας που περιείχε ίζημα-νερό ποταμού (1:3), οξικό νάτριο ( $\text{CH}_3\text{COONa} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ) και επιπλέον προσθήκη  $20 \text{ mg NO}_3\text{-N L}^{-1}$  και  $40 \text{ mg SO}_4^{2-} \text{ L}^{-1}$  στα πειράματα για τις διαφορετικές αναγωγικές συνθήκες, ώστε να επιβεβαιωθεί η μικροβιακή δραστηριότητα και η αποτελεσματική κατανάλωση των αποδεκτών ηλεκτρονίων.
- v. Βιοαπομάκρυνση: έξι (6) αντιδραστήρες που περιείχαν ίζημα-νερό ποταμού (1:3), τις υπό εξέταση ουσίες και είτε  $20 \text{ mg NO}_3\text{-N L}^{-1}$  είτε  $40 \text{ mg SO}_4^{2-} \text{ L}^{-1}$  στα ανοξικά και θεικοαναγωγικά πειράματα αντίστοιχα.
- vi. Συν-μεταβολισμός: έξι (6) αντιδραστήρες που περιείχαν ίζημα-νερό ποταμού (1:3), τις υπό εξέταση ουσίες, επιπλέον διαλυτή οργανική ύλη ( $\text{CH}_3\text{COONa} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ) για τη μελέτη πιθανής μεταβολής της ταχύτητας αποδόμησης των

ουσιών σε παρουσία εύκολα βιοαποδομήσιμου COD, και επιπλέον προσθήκη 20 mg NO<sub>3</sub>-N L<sup>-1</sup> και 40 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> L<sup>-1</sup> στα αντίστοιχα πειράματα.

### 6.4.2.2.3 Πρωτόκολλο ανάλυσης φθορίζουσας επιτόπου υβριδοποίησης (FISH)

Για τις ανάγκες τις παρούσας διδακτορικής εργασίας πραγματοποιήθηκαν επιπρόσθετες αναλύσεις που ως στόχο είχαν την ανίχνευση και ταυτοποίηση των μικροοργανισμών στο ίζημα των αερόβιων και αναερόβιων επώασεων, ώστε να διαπιστωθούν οι διαφοροποιήσεις μεταξύ των μικροβιακών κοινοτήτων που αναπτύχθηκαν υπό διαφορετικές οξειδοαναγωγικές συνθήκες. Οι συγκεκριμένες παρατηρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου (ΕΜΠ) που διαθέτει μικροσκόπιο εξοπλισμένο με σύστημα φθορισμού και έχει την τεχνογνωσία για την αναγνώριση μικροοργανισμών με τη μέθοδο της φθορίζουσας επιτόπου υβριδοποίησης (Fluorescence In Situ Hybridization, FISH).

Πιο αναλυτικά, για λόγους σύγκρισης, συλλέχθηκαν και μελετήθηκαν δείγματα τόσο από το αρχικό ίζημα της Γερμανικής Τάφρου, το οποίο χρησιμοποιήθηκε για τη δημιουργία των μικρόκοσμων και λαμβάνεται ως ίζημα αναφοράς, όσο και από τα ιζήματα των αερόβιων και αναερόβιων επώασεων μετά το πέρας της πειραματικής περιόδου. Παρακάτω παρουσιάζονται τα 8 βήματα της διαδικασίας που ακολουθήθηκε:

#### 1. Παρασκευή Διαλύματος 4% w/v παραφορμαλδεΐδης / φωσφορικού άλατος (PFA/PBS)

Σε 80 mL υπερκάθαρου νερού προστίθενται 4 gr παραφορμαλδεΐδης (PFA) τα οποία θερμαίνονται στους 60°C για περίπου 10 min. Στη συνέχεια, προστίθενται στο διάλυμα 3 σταγόνες NaCl (1M) και αφήνεται να κρυώσει. Τέλος, προστίθενται 10 mL ρυθμιστικού διαλύματος φωσφορικού άλατος (PBS) (10 M), το pH ρυθμίζεται στο 7.2 με προσθήκη H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (5 M) και συμπληρώνεται υπερκάθαρο νερό μέχρι όγκου 100 mL. Το διάλυμα διατηρείται στους 4 °C για 24 h.

#### 2. Σταθεροποίηση δειγμάτων

Δείγματα όγκου 37.5 mL και 25 mL συλλέγονται για τη μελέτη των Gram αρνητικών και Gram θετικών μικροοργανισμών, αντίστοιχα, και μεταφέρονται σε φιαλίδια (tube corning) των 50 mL. Για την επίτευξη του βέλτιστου φθορισμού, η σταθεροποίηση των Gram αρνητικών μικροοργανισμών πραγματοποιείται με την προσθήκη 12.5 mL διαλύματος PFA/PBS (4% w/v), ενώ για τη σταθεροποίηση των Gram θετικών μικροοργανισμών προστίθενται 25 mL αιθανόλης (καθαρότητας 98%). Στη συνέχεια τα δείγματα

αποθηκεύονται στους 4 °C για 4 έως 16 ώρες και έπειτα φυγοκεντρώνονται στις 10000 rpm για 10 min και αφαιρείται το υπερκείμενο υγρό. Για την επαναιώρηση των δειγμάτων, προστίθενται 1.5 mL διαλύματος PBS (1 M) και τα μίγματα μεταφέρονται σε φιαλίδια των 2 mL. Έπειτα, οι διαδικασία της φυγοκέντρωσης και της αφαίρεσης υπερκείμενου υγρού, όπως περιγράφηκε παραπάνω, επαναλαμβάνεται με τη διαφορά ότι το διάλυμα που χρησιμοποιείται για την επαναιώρηση των δειγμάτων είναι 1.5 mL PBS/αιθανόλη (1/1 v/v). Τα δείγματα φυλάσσονται στους -20 °C και μπορούν να διατηρηθούν έως και 3 μήνες.

### 3. Τοποθέτηση σε πλακίδια

Μετά την απόψυξη των δειγμάτων και την επαναφορά τους σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ομογενοποιούνται με τη χρήση Vortex και όγκος 10 µL λαμβάνεται και τοποθετείται έτσι ώστε να καλύψει την επιφάνεια μιας θέσης στο πλακίδιο. Στη συνέχεια, το πλακίδιο τοποθετείται για ξήρανση στο φούρνο σε θερμοκρασία 46 °C.

### 4. Αφυδάτωση

Τα πλακίδια τοποθετούνται σε κάθετη θέση, και αφήνονται για χρόνο επαφής 3 min, σε ειδικό δοχείο (Corlin jar) όπου έχει προστεθεί ποσότητα διαλύματος αιθανόλης (50% v/v), έτσι ώστε τα δείγματα πάνω στο πλακίδιο να είναι πλήρως καλυμμένα. Στη συνέχεια, τα ίδια πλακίδια μεταφέρονται, διαδοχικά σε δεύτερο και τρίτο δοχείο με διαλύματα αιθανόλης (συγκέντρωσης 80% v/v και 98% v/v, αντίστοιχα) και αφήνονται για 3 min στο καθένα. Τέλος, τα πλακίδια αφήνονται να στεγνώσουν.

### 5. Υβριδοποίηση

Σε φιαλίδια των 2 mL παρασκευάζεται το διάλυμα υβριδοποίησης υπό συνθήκες απουσίας φωτός, προσθέτοντας 360 µL NaCl (5 M), 40 µL Tris-HCl (1 M) και φορμαμίδιο αναλόγως τον ιχνηλάτη που θα χρησιμοποιηθεί, όπως φαίνεται από τον Πίνακα 6.4. Στη συνέχεια, προστίθενται 8 µL διαλύματος υβριδοποίησης, 1 µL ιχνηλάτη με τελική συγκέντρωση 5 ng mL<sup>-1</sup> και 1 µL 4',6-Diamidino-2-phenylindole dihydrochloride (DAPI) με τελική συγκέντρωση 20 ng mL<sup>-1</sup>. Τέλος, τα πλακίδια τοποθετούνται σε υγρό και σκοτεινό θάλαμο και αφήνονται για 2 h στους 46 °C.

**Πίνακας 6.4:** Συγκεντρώσεις φορμαμιδίου στο διάλυμα υβριδοποίησης)

Ιχνηλάτης	% v/v Φορμαμίδιο	Φορμαμίδιο (µL)	Υπερκάθαρο νερό (µL)
<b>EUB338</b>	35	700	900

<b>ARCH915</b>	35	700	900
<b>DEN67</b>	35	700	900
<b>ALF968</b>	20	400	1200
<b>SPH120</b>	30	600	1000
<b>BET42a</b>	35	700	900
<b>NSE1472</b>	50	1000	600
<b>GAM42a</b>	35	700	900
<b>PAE997</b>	0	-	1600
<b>LGC354b</b>	35	700	900
<b>LGC353b</b>	20	400	1200

#### 6. Έκπλυση

Σε φιαλίδια των 50 mL (tube corning) προστίθενται 1  $\mu$ L Tris-HCl (1 M), NaCl και EDTA σύμφωνα με τη συγκέντρωση φορμαμίδιου που εισήχθη στο βήμα της υβριδοποίησης όπως φαίνεται στον Πίνακα 6.5. Έπειτα συμπληρώνεται υπερκάθαρο νερό μέχρι όγκου 50 mL και προστίθενται επίσης 50  $\mu$ L SDS (10%). Τέλος, τα πλακίδια εκπλένονται σε θερμαινόμενο λουτρό για 20 min στους 48°C και αφήνονται να στεγνώσουν υπό συνθήκες απουσίας φωτός.

**Πίνακας 6.5:** Συγκέντρωση NaCl και EDTA στο διάλυμα έκπλυσης

Ιχνηλάτης	% v/v Φορμαμίδιο	NaCl (mM)	5 M NaCl ( $\mu$ L)	EDTA ( $\mu$ L)
<b>EUB338</b>	35	80	800	500
<b>ARCH915</b>	35	80	800	500
<b>DEN67</b>	35	80	800	500
<b>ALF968</b>	20	225	2250	500
<b>SPH120</b>	30	112	1120	500
<b>BET42a</b>	35	80	800	500

<b>NSE1472</b>	50	28	280	500
<b>GAM42a</b>	35	80	800	500
<b>PAE997</b>	0	900	9000	-
<b>LGC354b</b>	35	80	800	500
<b>LGC353b</b>	20	225	2250	500

7. Αποθήκευση πλακιδίων

Στα πλακίδια που έχουν ετοιμαστεί προστίθενται 2-3 σταγόνες αντι-αποχρωστικής ουσίας (Citifluor), τα οποία στη συνέχεια καλύπτονται με γυάλινες καλυπτρίδες και φυλάσσονται στους -20 °C.

8. Παρατήρηση-Καταμέτρηση

Τέλος, τα πλακίδια παρατηρούνται στο μικροσκόπιο υπό φθορισμό με το κατάλληλο φίλτρο (Cy3 ή TexasRed), το οποίο είναι συμβατό με τη φθοροφόρο ουσία του ιχνηλάτη για τον εντοπισμό των συγκεκριμένων στοχευόντων μικροοργανισμών, και μετέπειτα χρησιμοποιώντας το φίλτρο DAPI για την εύρεση του συνόλου των μικροοργανισμών. Για κάθε δείγμα χρησιμοποιήθηκαν περίπου 20 ζεύγη φωτογραφιών (Cy3-DAPI ή TexasRed-DAPI) για την καταμέτρηση του ποσοστού του γένους ή της κλάσης που εξετάζεται (target) προς το σύνολο των μικροοργανισμών (target/DAPI) χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα Image-Pro.





### III. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ



## 7. Κατανομή των ουσιών μεταξύ διαλυτής και σωματιδιακής φάσης

### 7.1 Εισαγωγή

Ο λιποφιλικός χαρακτήρας μιας ουσίας παρέχει σημαντικές πληροφορίες για τη συμπεριφορά της και πιο συγκεκριμένα, εκφράζει την πιθανότητα προσρόφησης της σε στερεά που περιέχουν οργανική ύλη ή την συσσώρευσή της σε οργανισμούς. Ο συντελεστής που έχει προταθεί για τον υπολογισμό της απομάκρυνσης μιας ένωσης μέσω ρόφησης στα αιωρούμενα στερεά και τη βιομάζα, είναι ο συντελεστής διασποράς στερεού-νερού ( $K_d$ ), ο οποίος ορίζεται ως ο λόγος μεταξύ της συγκέντρωσης ενός στερεού στη στερεή φάση ως προς τη συγκέντρωση στην υγρή φάση σε συνθήκες ισορροπίας. Όπως παρουσιάστηκε και σε προηγούμενο κεφάλαιο, ο συντελεστής  $K_d$  περιλαμβάνει τους δύο κύριους μηχανισμούς της ρόφησης, α) την απορρόφηση που γίνεται μέσω υδροφοβικών αλληλεπιδράσεων και χαρακτηρίζεται από την τιμή του συντελεστή κατανομής οκτανόλης/νερού ( $K_{ow}$ ) και β) την προσρόφηση η οποία γίνεται μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων που χαρακτηρίζονται από τη σταθερά διάστασης ( $pK_a$ ) των ουσιών. Αυτό εξηγεί και τη διαφορετική τάση για προσρόφηση υπό διαφορετικά pH, αφού για τιμές  $pH > pK_a$  οι ενώσεις κυριαρχούν στην ιονισμένη μορφή τους παρουσιάζοντας την τάση να παραμένουν στη διαλυτή φάση.

Σε ότι αφορά στην τιμή της σταθεράς  $K_{ow}$ , είναι δείκτης ο οποίος ορίζεται ως ο λόγος της διαλυτότητας μιας ουσίας στην οκτανόλη (μη πολικός διαλύτης) προς τη διαλυτότητά της στο νερό (πολικός διαλύτης) και συνεπώς όσο πιο υψηλή είναι η τιμή της  $K_{ow}$  τόσο λιγότερο πολική είναι η εκάστοτε ουσία, ενώ επιπροσθέτως είναι αντιστρόφως ανάλογη με την υδατική διαλυτότητα και ανάλογη με το μοριακό βάρος της ένωσης. Συμπερασματικά, η σταθερά  $K_{ow}$  αντιπροσωπεύει την τάση μιας οργανικής ένωσης να απορροφάται από την οργανική φάση και κατ' επέκταση ουσίες με υψηλή τιμή  $\log K_{ow}$  ( $\log K_{ow} > 4.0$ ) δείχνουν μεγαλύτερη συνάφεια με το στερεό κλάσμα σε αντίθεση με τις ενώσεις μέτριας λιποφιλικότητας-μέτριας υδροφιλικότητας ( $1.0 < \log K_{ow} < 4.0$ ). Στον Πίνακα 7.1 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι τιμές  $\log K_{ow}$  και  $pK_a$  για όλες τις υπό εξέταση ουσίες, όπως παρουσιάστηκαν σε προηγούμενο κεφάλαιο.

**Πίνακας 7.1:** Τιμές logK<sub>ow</sub> και pKa των υπό εξέταση ουσιών

	logK <sub>ow</sub>	pKa
<b>Ενδοκρινικοί Διαταράκτες</b>		
<b>BPA</b>	3.32	9.6
<b>TCS</b>	4.76	7.9
<b>NP</b>	4.48-5.76	10.25-10.7
<b>NP1EO</b>	4.17±0.15	-
<b>NP2EO</b>	4.21±0.12	-
<b>Φαρμακευτικές ουσίες</b>		
<b>IBF</b>	3.97	4.91-5.2
<b>NPX</b>	3.18	4.15
<b>DCF</b>	4.51	4.15-4.2
<b>KFN</b>	3.12	4.45

Λαμβάνοντας υπόψιν τα παραπάνω, στόχος αυτού του κεφαλαίου είναι ο προσδιορισμός της κατανομής των υπό μελέτη ουσιών μεταξύ σωματιδιακής και υγρής φάσης, καθώς επίσης και η σύγκριση τους με τις θεωρητικές τιμές logK<sub>ow</sub> των ενώσεων και με τα αποτελέσματα της ήδη υπάρχουσας βιβλιογραφίας. Η πληροφορία αυτή θα είναι σημαντική για τα πειράματα που θα ακολουθήσουν και αφορούν στη μελέτη της συμπεριφοράς των συγκεκριμένων ενώσεων κατά την απολύμανση και την διάθεσή τους στο φυσικό περιβάλλον.

## 7.2 Μεθοδολογία

Η κατανομή των υπό εξέταση ουσιών μεταξύ διαλυτής και σωματιδιακής φάσης μελετήθηκε σε δείγματα δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων από το ΚΕΛ Ψυττάλειας για διαφορετικά pH και για διαφορετική συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών. Η ρύθμιση του pH έγινε με προσθήκη πρότυπων διαλυμάτων H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 N) και NaOH (1 N) έτσι ώστε ο όγκος του δείγματος να μη μεταβάλλεται περισσότερο από 5%, ενώ η μελέτη της επίδρασης των διαφορετικών συγκεντρώσεων αιωρούμενων στέρεων πραγματοποιήθηκε με την

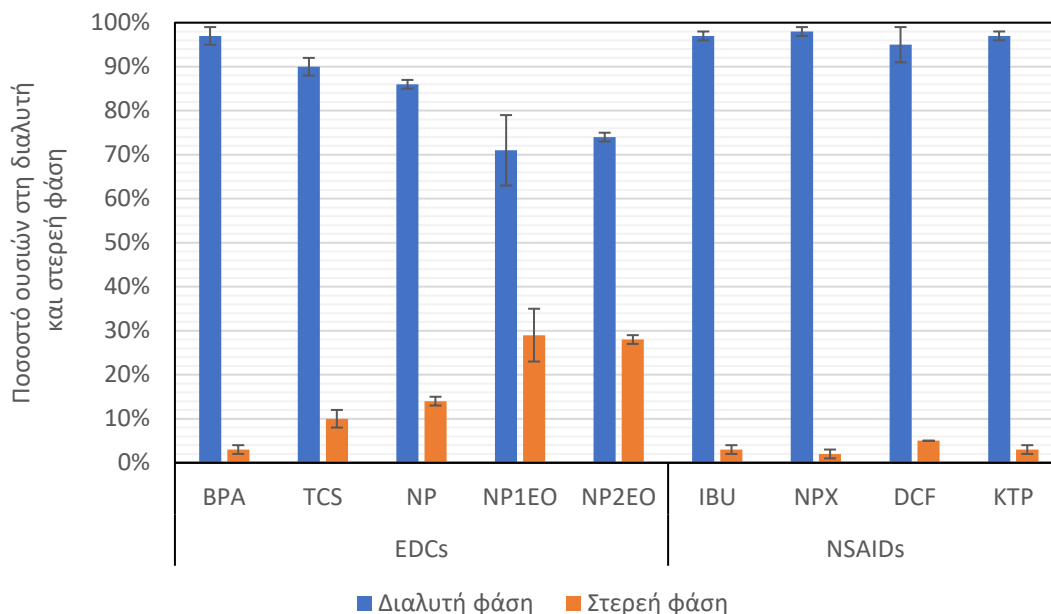
προσθήκη κατάλληλης ποσότητας ανάμικτου υγρού από την ίδια εγκατάσταση. Το εύρος των τιμών του pH που εξετάστηκε ήταν 6, 7.5 και 10 και οι συγκεντρώσεις των αιωρούμενων στερεών ήταν ίσες με 10 και 70 mg L<sup>-1</sup>.

Πιο αναλυτικά, σε ότι αφορά στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε διαφορετικές τιμές pH, έγιναν με δείγματα πραγματικών δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων όγκου 100 mL το καθένα, τα οποία περιείχαν συγκέντρωση στερεών ίση με 10 mg L<sup>-1</sup>. Στη συνέχεια, ρυθμίστηκε το pH στην επιθυμητή τιμή και προστέθηκε κατάλληλος όγκος των υπό εξέταση ουσιών από πυκνό μίγμα μεθανόλης (10 mg L<sup>-1</sup>) έτσι ώστε η τελική συγκέντρωση της κάθε ένωσης να είναι ίση με 1000 ng L<sup>-1</sup>. Τα δείγματα αφέθηκαν να αναδευτούν για 30 min σε συνθήκες απουσίας φωτός και έπειτα έγινε η δειγματοληψία, κατά την οποία τα δείγματα διηθήθηκαν από μεμβράνη όπου κατακρατήθηκαν τα αιωρούμενα στερεά. Σε ότι αφορά στα πειράματα με τις διαφορετικές συγκεντρώσεις στερεών, η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε ήταν ίδια όπως περιγράφηκε παραπάνω και πραγματοποιήθηκαν σε σταθερό pH ίσο με 7.5, το οποίο ήταν και το πραγματικό pH των επεξεργασμένων λυμάτων.

Ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των υπό εξέταση ουσιών τόσο στα στερεά όσο και στα υγρά δείγματα έγινε με τον τρόπο που αναλύθηκε εκτενώς σε προηγούμενο κεφάλαιο. Όλα τα πειράματα εκτελέστηκαν σε τρεις επαναλήψεις.

### **7.3 Αποτελέσματα και Συζήτηση**

Στο Σχήμα 7.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ποσοστιαίας κατανομής των υπό εξέταση ουσιών στο διαλυτό και στερεό κλάσμα των επεξεργασμένων λυμάτων, από όπου προκύπτει ότι οι φαρμακευτικές ουσίες έχουν μεγαλύτερη τάση να βρίσκονται στην υδατική φάση συγκριτικά με τους ενδοκρινικούς διαταράκτες και αυτό οφείλεται εν μέρει στους συντελεστές  $k_{ow}$  των ενώσεων, αλλά και στο συνδυασμό του pH του διαλύματος με τη σταθερά διάστασης των ενώσεων. Σημειώνεται ότι τα αποτελέσματα που δίνονται στο Σχήμα 7.1, αναφέρονται στο φυσικό pH των λυμάτων που ήταν 7.5. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 7.1 οι συντελεστές  $k_{ow}$  των NSAIDs είναι στην πλειοψηφία τους μικρότεροι από τους αντίστοιχους των EDCs ενώ παράλληλα οι σταθερές  $pK_a$  τους είναι αρκετά χαμηλότερες τόσο του pH που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα, όσο και των συντελεστών  $pK_a$  των ενδοκρινικών διαταρακτών.



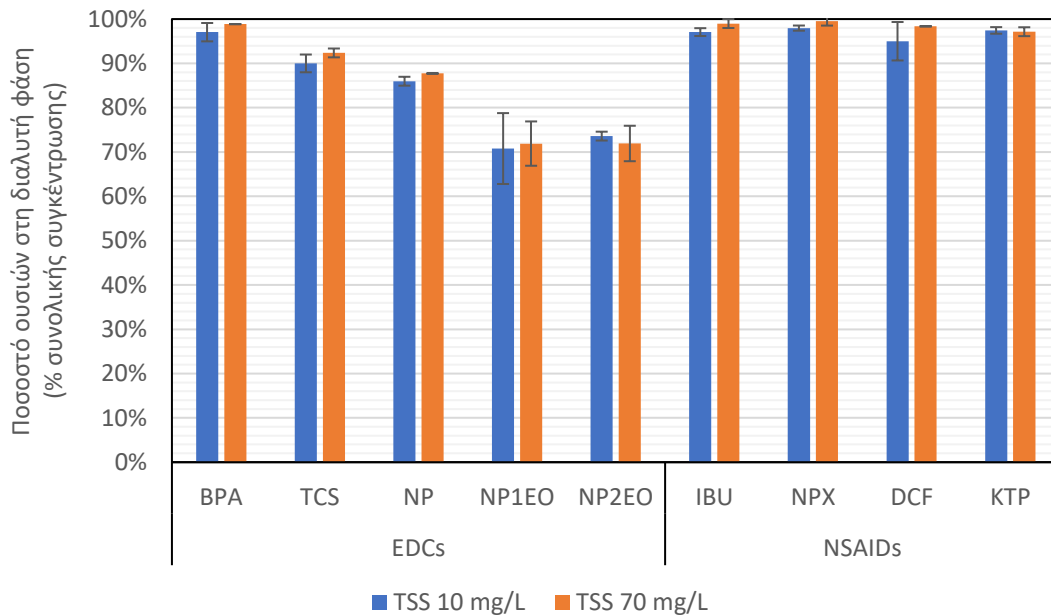
**Σχήμα 7.1:** Κατανομή των υπό μελέτη ουσιών στη διαλυτή και στερεή φάση των επεξεργασμένων λυμάτων

Πιο συγκεκριμένα, οι όξινες φαρμακευτικές ουσίες και η BPA, σύμφωνα με τα αποτελέσματα, φαίνεται ότι προσροφώνται ελάχιστα πάνω στη σωματιδιακή ύλη παρουσιάζοντας ποσοστά στη διαλυτή φάση μεγαλύτερα του 90%, κάτι που εξηγείται από τις τιμές του  $\log K_{ow}$ , οι οποίες βρίσκονται στην περιοχή μέτριας υδροφοβικότητας και υδροφιλικότητας. Παράλληλα, όσον αφορά στα φαρμακευτικά, σημαντική είναι η επίδραση του pH των λυμάτων το οποίο ήταν 7.5, περιοχή όπου κυρίαρχες μορφές των ενώσεων είναι οι ιονισμένες, οι οποίες και δεν εμφανίζουν την τάση να προσροφώνται έντονα. Αντιθέτως, τα EDCs που ανιχνεύονται περισσότερο στη στερεή φάση είναι η NP, NP1EO, NP2EO και η TCS, με ποσοστά στο σωματιδιακό κλάσμα 14%, 29%, 28% και 10%, αντίστοιχα. Εντούτοις, βάσει των βιβλιογραφικών δεδομένων, αν και η TCS έχει την υψηλότερη τιμή  $\log K_{ow}$  συγκριτικά με τις NPEs, ωστόσο δε φαίνεται να προσροφάται σε μεγαλύτερο βαθμό, καθώς σημαντικό ρόλο παίζει και σε αυτή την περίπτωση η τιμή  $pK_a$  της ένωσης ( $pK_a=7.9$ ). Επιπροσθέτως, βάσει της χημικής συγγένειας και συνάφειας μεταξύ των NP1EO και NP2EO με την NP είναι αναμενόμενο η συμπεριφορά τους να είναι παρόμοια και τα αποτελέσματά τους να μη διαφέρουν σε μεγάλο βαθμό.

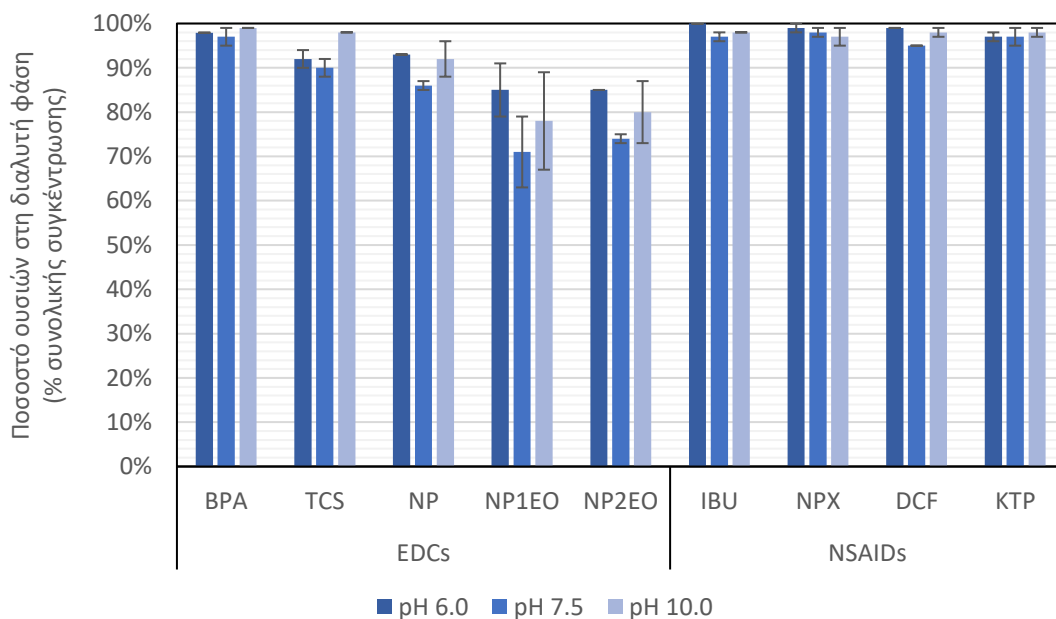
Σε ότι αφορά στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με επεξεργασμένα λύματα σε παρουσία διαφορετικών συγκεντρώσεων αιωρούμενων στερεών (TSS) και σε ρυθμισμένο pH εύρους 6.0 έως 10.0, τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα Σχήματα 7.2 και 7.3, αντίστοιχα. Όπως φαίνεται, οι κατανομές όλων των ενώσεων στο διαλυτό κλάσμα δε διαφέρει με τα

## Κατανομή ουσιών μεταξύ διαλυτής και σωματιδιακής φάσης

αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν παραπάνω, καταγράφοντας τα μεγαλύτερα ποσοστά συγκέντρωσης στη διαλυτή φάση για τις φαρμακευτικές ουσίες και την BPA. Επίσης, από τα Σχήματα 7.2 και 7.3 συμπεραίνεται ότι, τόσο οι συγκεντρώσεις των αιωρούμενων στερεών όσο και η τιμή του pH, για το εύρος που μελετήθηκαν, δεν επηρέασαν ή μετέβαλαν σημαντικά την ποσοστιαία κατανομή των ουσιών μεταξύ διαλυτού και σωματιδιακού κλάσματος (t-test,  $p > 0.05$ ).



**Σχήμα 7.2:** Κατανομή των υπό μελέτη ουσιών στη διαλυτή φάση σε διαφορετικές συγκεντρώσεις αιωρούμενων στερεών (TSS)



**Σχήμα 7.3:** Κατανομή των υπό μελέτη ουσιών στη διαλυτή φάση σε διαφορετικά pH

Βάσει των παραπάνω, τα EDCs -πλην της BPA- τείνουν να προσροφώνται στα αιωρούμενα στερεά και στην οργανική ύλη λόγω της μη πολικότητας τους και κυρίως λόγω της υδροφοβικής τους φύσης, εν αντιθέσει με τις φαρμακευτικές ενώσεις οι οποίες είναι λιγότερο υδρόφοβες σε ουδέτερα και αλκαλικά pH. Τα χαμηλά ποσοστά προσρόφησης των NSAIDs και της BPA που καταγράφηκαν στα αιωρούμενα στερεά έρχονται σε συμφωνία με αποτελέσματα από μελέτες που έχουν δημοσιευτεί και δείχνουν χαμηλά επίπεδα ανίχνευσης των ουσιών αυτών στην ιλύ των ΕΕΛ (Carballa et al., 2004, Clara et al., 2005, Sim et al., 2010, Sirma et al., 2010, Behera et al., 2011, Jelic et al., 2011, Nie et al., 2012). Σε μελέτη τους οι Samaras et al. (2013) έδειξαν ότι το 11%, 13%, 19%, 0% και 5% της ποσοστιαίας συγκέντρωσης των IBU, NPX, DFC, KTP και BPA, αντίστοιχα, ανιχνεύθηκε στο στερεό κλάσμα των ανεπεξέργαστων λυμάτων του ΚΕΛ Ψυττάλειας, ωστόσο, σε αρκετά υψηλότερα ποσοστά κατέληξαν οι Stasinakis et al. (2008) οι οποίοι υπολόγισαν την κατανομή της BPA στο στερεό κλάσμα των εισερχόμενων και εξερχόμενων λυμάτων στο 50% και 30% αντίστοιχα.

Παρόμοια ποσοστά προσρόφησης έχουν αναφερθεί για την TCS από τους Singer et al. (2002), οι οποίοι έδειξαν ότι το 15% προσροφάται στην ενεργό ιλύ, ενώ άλλες μελέτες ισοζυγίων μάζας κατέληξαν σε υψηλότερα ποσοστά προσρόφησης, της τάξης του 40% έως 60% (Heidler & Halden, 2007, Stasinakis et al., 2008, Samaras et al., 2013). Σε ότι αφορά την NP, από μελέτες βασισμένες σε ισοζύγια μάζας υπολογίστηκαν παρόμοια ποσοστά προσρόφησης μεταξύ 10% και 20% (Fauser et al., 2003, Nie et al., 2012). Ωστόσο, σε μελέτη τους οι Samaras et al. (2013) κατέγραψαν υψηλότερα ποσοστά, υπολογίζοντας ότι το 40% της ουσίας βρίσκεται στο στερεό κλάσμα των ανεπεξέργαστων λυμάτων. Τέλος, αντίστοιχα αποτελέσματα έχουν δημοσιευτεί και για τις NP1EO και NP2EO όπου υπολογίστηκε ότι το μέσο ποσοστό των ενώσεων που βρίσκονται στη στερεή φάση των επεξεργασμένων αποβλήτων είναι 20% και 25% αντίστοιχα (Stasinakis et al., 2008), ενώ μεγαλύτερα ποσοστά έχουν υπολογιστεί σε ανεπεξέργαστα λύματα από τους Samaras et al. (2013) με τιμές 30%-40% και 28%-47% για την NP1EO και NP2EO, αντίστοιχα. Οι διαφορές που παρατηρούνται στα ποσοστά της κατανομής των ουσιών μεταξύ των ανεπεξέργαστων και επεξεργασμένων λυμάτων πιθανώς να οφείλονται σε διαφορετικούς κρίσιμους παράγοντες όπως είναι το είδος των στερεών, η συγκεντρώσεις των ουσιών και ο χρόνος παραμονής.



## 7.4 Συμπεράσματα

Στην παρούσα μελέτη, η μάζα των NSAIDs και της BPA ήταν σχεδόν εξ ολοκλήρου στην υδατική φάση των δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων λόγω κυρίως της υδροφιλικότητάς τους, ενώ οι ουσίες TCS, NP, NP1EO και NP2EO ανιχνεύονται στο στερεό κλάσμα σε ποσοστά κατά μέσο όρο 10%, 14%, 29% και 28% αντίστοιχα. Επίσης, μελετήθηκε η επίδραση της παρουσίας διαφορετικών συγκεντρώσεων TSS (10 και 70 mg L<sup>-1</sup>) και του pH (6, 7.5 και 10) στην κατανομή των ουσιών μεταξύ διαλυτής και σωματιδιακής φάσης, όπου παρατηρήθηκε ότι δεν υπήρχε σημαντική μεταβολή στα ποσοστά προσρόφησης. Από τα παραπάνω αποτελέσματα, η μάζα των ενώσεων και συνεπώς το ποσοστό της ένωσης που θα προσροφηθεί στο στερεό κλάσμα εξαρτάται κατά προτεραιότητα από τις φυσικοχημικές ιδιότητές της και πιο συγκεκριμένα από το συντελεστή οκτανόλης-νερού και τη σταθερά διάστασης και έπειτα από τα λειτουργικά χαρακτηριστικά των ΕΕΛ.



## 8. Συμπεριφορά των εξεταζόμενων ενδοκρινικών διαταρακτών και φαρμακευτικών ουσιών κατά την απολύμανση επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων

### 8.1 Εισαγωγή

Στη νομοθεσία της ΕΕ, η NP και οι NP<sub>n</sub>EOs χαρακτηρίστηκαν ως ρύποι προτεραιότητας στην Οδηγία 2000/60/ΕΚ και δύο χρόνια αργότερα με την Οδηγία 2003/53/ΕΚ περιορίσθηκε η διάθεσή τους σε χρήσεις οι οποίες έχουν ως συνέπεια απορρίψεις ή διαρροές τους στο περιβάλλον. Σε συνέχεια αυτών, με την Οδηγία 2013/39/ΕΕ θεσπίστηκαν πρότυπα ποιότητας περιβάλλοντος με μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση στα επιφανειακά νερά τα 2 μg L<sup>-1</sup>. Σε ότι αφορά τα ανακτημένα απόβλητα, αν και δεν υπάρχει ενιαία ευρωπαϊκή νομοθεσία, εντούτοις σε εθνικό επίπεδο, η NP έχει συμπεριληφθεί στον εθνικό κατάλογο των ουσιών προτεραιότητας και παρακολούθησης σε ανακτημένα απόβλητα με μέγιστη επιτρεπόμενη τιμή τα 2 μg L<sup>-1</sup> (ΚΥΑ, 145116/2011, ΦΕΚ 354/Β/8.3.2011). Τέλος, αν και δεν έχουν θεσπιστεί, ακόμα, όρια για το φάρμακο DCF, με την οδηγία 2013/39/ΕΕ έχει συμπεριληφθεί στη λίστα παρακολούθησης των ουσιών για τις οποίες πρέπει να συλλέγονται δεδομένα παρακολούθησης σε επίπεδο ΕΕ με σκοπό να διευκολυνθεί ο καθορισμός των κατάλληλων μελλοντικών μέτρων σύμφωνα με την οδηγία 2000/60/ΕΚ, για την αντιμετώπιση του κινδύνου που προκύπτει από την παρουσία της ουσίας.

Μέχρι σήμερα, και κυρίως κατά την τελευταία δεκαετία, έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές εργασίες που μελετούν την τύχη των συγκεκριμένων μικρορύπων στα διαφορετικά στάδια των ΕΕΛ (Nakada et al. 2006, Ziyhan & Ince, 2011, Verlicchi et al. 2012, Alvarino et al. 2014, Yan et al., 2014). Σύμφωνα με τις μελέτες αυτές, η αποτελεσματικότητα της δευτεροβάθμιας βιολογικής επεξεργασίας κυμαίνεται από 40% έως 95% ανάλογα με την ουσία και συνεπώς αρκετές φορές ανιχνεύονται στις εκροές, όπου οι συγκεντρώσεις που καταγράφονται στο υγρό κλάσμα είναι από μερικά ng L<sup>-1</sup> έως και μg L<sup>-1</sup> (Heidler & Halden 2007, Martín et al., 2012, Yu et al., 2013, Luo et al., 2014). Παλιότερες μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί σε εγκαταστάσεις στην Ελλάδα με αποτελέσματα συγκρίσιμα με αυτά άλλων χωρών (Pothitou & Voutsas, 2008, Stasinakis et al. 2008, Arditsoglou & Voutsas, 2010, Kosma et al., 2010, Samaras et al., 2013, Kosma et al., 2014, Evgenidou et al., 2015, Parageorgiou et al., 2016).

Η απολύμανση, συχνά είναι το τελευταίο στάδιο της επεξεργασίας των αποβλήτων και ως κύριο στόχο έχει την μείωση των παθογόνων μικροοργανισμών σε αυτά. Ωστόσο, τα

τελευταία χρόνια, υπό το πρίσμα της προώθησης της ασφαλούς επαναχρησιμοποίησης και διάθεσης των λυμάτων, έχει αρχίσει να διερευνάται η αποτελεσματικότητα των μεθόδων απολύμανσης ως προς την απομάκρυνση των συνθετικών οργανικών ενώσεων-ρύπων. Οι δύο πιο συχνά εφαρμοζόμενες τεχνολογίες απολύμανσης είναι η χλωρίωση και η υπεριώδης ακτινοβολία (UV), για τις οποίες μέχρι σήμερα έχουν δημοσιευτεί αρκετές μελέτες, όπου καταγράφονται αξιολογικά ποσοστά μείωσης των ουσιών μέσω οξειδωσης με τη χρήση χλωρίου, σε αντίθεση με την UV ακτινοβολία που η αποτελεσματικότητα είναι πιο περιορισμένη (Chen et al. 2006, Thurman et al. 2006, Pereira et al. 2007, Ying et al. 2009, Acero et al. 2010, Quintana et al. 2010, Gagnon et al. 2011, Hey et al. 2012, Soufan et al. 2012, Chen et al. 2013, Noutsopoulos et al., 2013, Noutsopoulos et al., 2014). Ωστόσο, οι εργασίες που μελετούν την επίδραση των χαρακτηριστικών των λυμάτων και της δόσης του απολυμαντικού στην αποτελεσματικότητα των διεργασιών απολύμανσης για την αφαίρεση των EDCs και των NSAIDs είναι ελάχιστες. Συγκεκριμένα, αν και έχει αναφερθεί η επίδραση του pH στην κινητική αποδόμησης κατά τη διάρκεια της χλωρίωσης (Gallard et al., 2004, Pinkston και Sedlak, 2004, Deborde και Von Gunten, 2008, Acero et al., 2010), εντούτοις, η πλειοψηφία των εργασιών έχει διεξαχθεί σε δείγματα καθαρού νερού. Επιπροσθέτως, αν και έχουν μελετηθεί μεμονωμένα η επίδραση της αρχικής προστιθέμενης συγκέντρωσης χλωρίου και του χρόνου επαφής για ορισμένες μόνο από τις υπό εξέταση ενώσεις (Yamamoto & Yasuhara, 2002, Gallard et al., 2004, Thurman et al., 2006, Quintana et al. 2010), ωστόσο δεν έχουν πραγματοποιηθεί μελέτες από τις οποίες να διαπιστώνεται ποιος είναι ο κρισιμότερος παράγοντας για την αποτελεσματικότητα της διεργασίας ως προς την απομάκρυνσή τους. Όπως αναφέρουν σε μελέτη τους οι Boyd et al. (2005) για την NPX, αν και παρατηρήθηκε θετική συσχέτιση μεταξύ του ρυθμού αντίδρασης και της αρχικής συγκέντρωσης χλωρίου, ωστόσο ο συνδυασμός συγκεκριμένου χρόνου επαφής με τη συγκέντρωση του οξειδωτικού μπορεί να είναι αρκετός για τη μικροβιακή αδρανοποίηση, αλλά ενδέχεται να μην επαρκεί για την πλήρη απομάκρυνση της ουσίας. Επίσης, από τη βιβλιογραφία είναι γνωστό ότι η παρουσία των αιωρούμενων στερεών και της διαλυτής οργανικής ύλης επηρεάζει τις διεργασίες της χλωρίωσης και της ακτινοβόλησης με UV ως προς την απολυμαντική τους δράση, όμως μέχρι σήμερα δεν έχει μελετηθεί επαρκώς η επίδραση αυτών των χαρακτηριστικών των λυμάτων στην αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης των υπό εξέταση ουσιών.

Τέλος, παρά τα αυξημένα ποσοστά απομάκρυνσης που έχουν καταγραφεί για ορισμένες από τις ενώσεις, σημαντικό μειονέκτημα των διεργασιών της χλωρίωσης και της UV ακτινοβόλησης αποτελεί η δημιουργία παραπροϊόντων οξειδωσης, τα οποία πολλές φορές

είναι κατά πολύ τοξικότερα από τις μητρικές ενώσεις. Αξιοσημείωτο παράδειγμα αποτελεί η ουσία TCS, η οποία λόγω της χημικής δομής της, είναι πιθανό να σχηματίσει τοξικές χλωροφαινόλες όταν έρθει σε επαφή με χλώριο (Buth et al 2011) ή να μετατραπεί σε διοξίνη, κυρίως μέσω της φωτόλυσης (Sanchez-Prado et al., 2006, Fair et al., 2009, Dann & Hontela, 2011).

Λαμβάνοντας υπόψιν τα παραπάνω, στόχος αυτού του κεφαλαίου είναι η παρουσίαση των αποτελεσμάτων της διερεύνησης της τύχης των εξεταζόμενων ουσιών κατά την απολύμανση δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων από το ΚΕΛ Ψυττάλειας και να εκτιμηθεί η επίδραση της δόσης του απολυμαντικού, του pH των λυμάτων, των αιωρούμενων στερεών και της διαλυμένης οργανικής ύλης στην απομάκρυνση των EDCs και των NSAIDs μέσω τη χλωρίωσης και της ακτινοβόλησης με υπεριώδη ακτινοβολία. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε η ταυτοποίηση παραπροϊόντων χλωρίωσης για συγκεκριμένα EDCs και NSAIDs και αξιολογήθηκε η εξάρτηση αυτών των παραπροϊόντων από το χρόνο επαφής.

## **8.2 Χλωρίωση**

### **8.2.1 Μεθοδολογία**

Παρακάτω επαναλαμβάνεται για λόγους καλύτερης εποπτείας περιληπτικά, το πειραματικό πρωτόκολλο που ακολουθήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων ασυνεχούς ροής με στόχο τη μελέτη της τύχης των υπό εξέταση ουσιών κατά την απολύμανση των δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων με προσθήκη χλωρίου. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν (εις τριπλούν) σε γυάλινους αντιδραστήρες όπου προστέθηκε η κατάλληλη ποσότητα διαλύματος χλωρίου (NaOCl) σε δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα, υπό συνεχή ανάδευση και απουσία φωτός, τα οποία συλλέχθηκαν από το ΚΕΛ Ψυττάλειας και εμβολιάστηκαν με τις υπό εξέταση ουσίες (σε συγκέντρωση  $960 \text{ ng L}^{-1}$ ). Σε όλα τα πειράματα, μετά από χρόνο επαφής  $t$  (min), όπως είχε προσδιοριστεί από το προ-πείραμα και τέτοιο ώστε να διασφαλίζεται η επιθυμητή δόση Ct (όπου C είναι η συγκέντρωση του υπολειπόμενου χλωρίου και  $t$  είναι ο χρόνος επαφής) γινόταν δειγματοληψία για τη μέτρηση του υπολειμματικού χλωρίου. Αφού επαληθεύονταν η αρχικά στοχευόμενη δόση, η αντίδραση της οξείδωσης διακόπτονταν με την προσθήκη θειώδους νατρίου ( $40 \text{ mg Na}_2\text{SO}_3 \text{ L}^{-1}$ ) και επαληθευόταν εκ νέου η απουσία ελεύθερου χλωρίου στο δείγμα. Η παραπάνω διαδικασία επαναλήφθηκε για όλους τους χρόνους στους οποίους διασφαλιζόνταν οι επιθυμητές δόσεις χλωρίου.

Σε ότι αφορά στα επιμέρους πειράματα που πραγματοποιήθηκαν και σκοπό είχαν τη μελέτη της επίδρασης της αρχικής προστιθέμενης συγκέντρωσης χλωρίου, ακολουθήθηκε το ίδιο πειραματικό πρωτόκολλο όπου διαφορετικές αρχικές δόσεις χλωρίου εφαρμόστηκαν (5, 10, 20 και 30 mgCl<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>) και η αντίδραση αφέθηκε να προχωρήσει για 4 min προτού διακοπεί με την προσθήκη θειώδους νατρίου. Επίσης, το ίδιο πρωτόκολλο χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα μελέτης της απόδοσης της χλωρίωσης σε διαφορετικές τιμές pH (6, 7.5 και 10), διαφορετικές συγκεντρώσεις αιωρούμενων στερεών (TSS=0, 10 και 70 mg L<sup>-1</sup>) και χουμικών οξέων (HA=0 και 20 mg L<sup>-1</sup>). Σε όλες τις σειρές πειραμάτων η δόση χλωρίωσης (Ct) ήταν σταθερή και ίση με 90 mgCl<sub>2</sub> min L<sup>-1</sup> και επιτεύχθηκε με αρχική συγκέντρωση χλωρίου 15 mgCl<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> για κατάλληλο χρόνο επαφής. Η ρύθμιση στο επιθυμητό pH έγινε μέσω προσθήκης H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 N) ή NaOH (1 N), έτσι ώστε ο όγκος του δείγματος των λυμάτων να μη μεταβάλλεται περισσότερο από 5%, ενώ η εκάστοτε επιθυμητή συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών επιτεύχθηκε με τη χρήση κατάλληλης ποσότητας ανάμεικτου υγρού της ίδιας εγκατάστασης.

Θα πρέπει να σημειωθεί πως το διαφορετικό pH, η προσθήκη χουμικών οξέων και αιωρούμενων στερεών ενδέχεται να μεταβάλλει την κατανάλωση ελεύθερου υπολειμματικού χλωρίου και συνεπώς τον απαιτούμενο χρόνο οξειδωσης. Για το λόγο αυτό, πριν από κάθε διαφορετικό πείραμα πραγματοποιούνταν προ-πειράματα χλωρίωσης με στόχο την επίτευξη της επιθυμητής δόσης (Ct) επανυπολογίζοντας εκ νέου το χρόνο επαφής.

Τέλος, η ταυτοποίηση παραπροϊόντων χλωρίωσης διεξήχθη για τρεις ουσίες (BPA, NP και DCF). Τα τρία πειράματα διεξήχθησαν σε δείγματα υπερκάθαρου νερού τα οποία εμβολιάστηκαν με την κάθε ένωση (μία σε κάθε πείραμα) σε αρχική συγκέντρωση 1 mg L<sup>-1</sup> για την BPA και την NP και 2 mg L<sup>-1</sup> για την DCF. Η ρύθμιση του pH έγινε με ρυθμιστικό φωσφορικό διάλυμα (0.1 M) σε τιμή 7 και η αρχική συγκέντρωση του χλωρίου ήταν ίση με 10 mg L<sup>-1</sup>. Δείγματα χλωριωμένου νερού (μετά από τη διακοπή της αντίδρασης μέσω προσθήκης θειώδους νατρίου) συλλέχθηκαν και στη συνέχεια αναλύθηκαν προκειμένου να εντοπιστούν πιθανά προϊόντα μετασχηματισμού σε διάφορους χρόνους επαφής.

### 8.2.2 Αποτελέσματα και Συζήτηση

#### 8.2.2.1 Επίδραση της δόσης χλωρίου (Ct)

Ο σκοπός των πειραμάτων αυτών ήταν κατά κύριο λόγο ο προσδιορισμός της αποτελεσματικότητας της χλωρίωσης στην απομάκρυνση των υπό εξέταση ουσιών καθώς και ο προσδιορισμός της επίδρασης της διαφορετικής δόσης χλωρίου, η οποία σχετίζεται με το χρόνο επαφής των δειγμάτων με το υπολειμματικό χλώριο, στην απομάκρυνση των υπό

εξέταση ουσιών. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα από το ΚΕΛ Ψυττάλειας, τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των οποίων δίνονται στον Πίνακα 8.1. Το pH προσδιοριζόταν ανά διαστήματα κατά τη διάρκεια των περιόδων και ήταν σταθερό στο  $7.5 \pm 0.3$ , χωρίς ρύθμιση. Η αρχική συγκέντρωση ελεύθερου χλωρίου που προστέθηκε στα δείγματα ήταν  $15 \text{ mg Cl}_2 \text{ L}^{-1}$ , ενώ οι συγκεντρώσεις του υπολειμματικού χλωρίου που μετρήθηκαν σε διάφορους χρόνους επαφής κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, από όπου προκύπτουν και οι διαφορετικές δόσεις χλωρίωσης, δίνονται στον Πίνακα 8.2.

**Πίνακας 8.1:** Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων

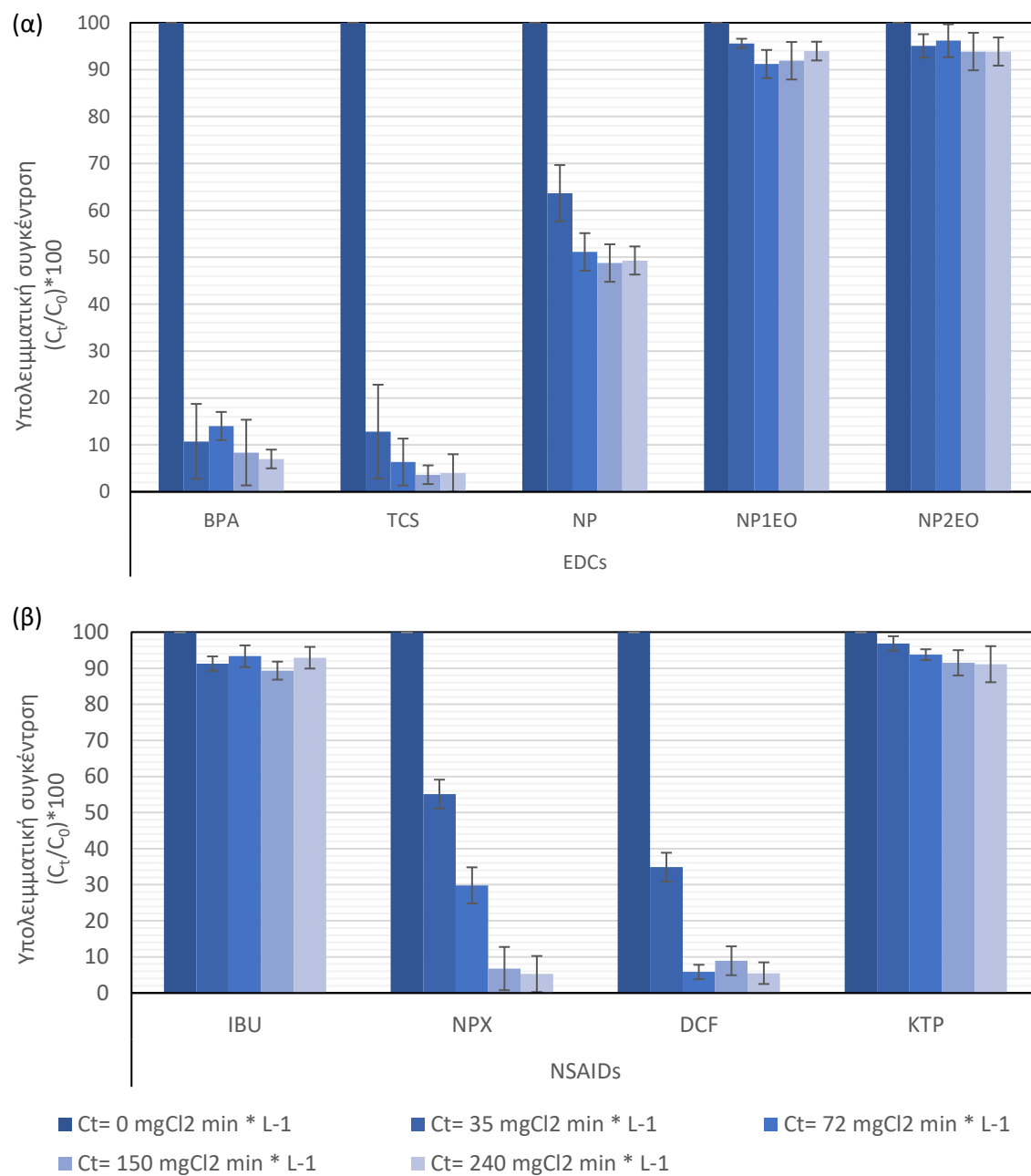
TSS ( $\text{mg L}^{-1}$ )	VSS ( $\text{mg L}^{-1}$ )	COD διαλυτό ( $\text{mg L}^{-1}$ )	COD ολικό ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Θολότητα (NTU)	pH
10	8	16	35	4	7.48

**Πίνακας 8.2:** Τιμές συγκέντρωσης υπολειμματικού χλωρίου για διαφορετικούς χρόνους επαφής

Χρόνος επαφής, t (min)	Συγκέντρωση υπολειμματικού χλωρίου, C ( $\text{mg Cl}_2 \text{ L}^{-1}$ )	Δόση χλωρίου, Ct ( $\text{mg Cl}_2 \text{ min L}^{-1}$ )
0	15	0
2.5	$14 \pm 2$	$35 \pm 5$
6	$12 \pm 1$	$72 \pm 6$
15	$10 \pm 2$	$150 \pm 30$
40	$6 \pm 1$	$240 \pm 40$

Στο Σχήμα 8.1 παρουσιάζονται οι υπολειμματικές ποσοστιαίες συγκεντρώσεις της κάθε υπό εξέταση ένωσης σε κάθε χρονική στιγμή των πειραμάτων, υπολογισμένες ως το πηλίκο της συγκέντρωσης στη χρονική στιγμή t ( $C_t$ ) προς την αρχική συγκέντρωση στο χρόνο  $t=0$  ( $C_0$ ). Από το Σχήμα 8.1 φαίνεται ότι η αντίδραση της χλωρίωσης στην πλειοψηφία των ενώσεων είναι άμεση από τα πρώτα κίολας λεπτά του χρόνου επαφής όπου και καταγράφεται το μεγαλύτερο ποσοστό της συνολικής απομάκρυνσης των ουσιών. Επίσης, παρατηρείται ότι κατά τη μετέπειτα αύξηση του χρόνου επαφής μειώνεται σημαντικά ο ρυθμός αντίδρασης,

έχοντας ως συνέπεια μικρές περαιτέρω μεταβολές στις συγκεντρώσεις των ενώσεων στο διάλυμα.



**Σχήμα 8.1:** Μεταβολή των υπολειμματικών συγκεντρώσεων των (α) EDCs και (β) NSAIDs κατά τη διάρκεια της χλωρίωσης

Πιο αναλυτικά, η NP, NP1EO και NP2EO απομακρύνθηκαν έως περίπου 50%, 10% και 5% αντίστοιχα, ενώ η BPA και η TCS μειώθηκαν σχεδόν εξ' ολοκλήρου, σε ποσοστό πάνω από 90%, μετά από χρόνο επαφής 40 min που αντιστοιχεί σε δόση 240 mg Cl<sub>2</sub> min L<sup>-1</sup>. Σε ότι αφορά



στις φαρμακευτικές ουσίες η IBU και η KTP έφτασαν σε ποσοστό απομάκρυνσης κοντά στο 10% ενώ η DCF και η NPX απομακρύνθηκαν σε υψηλότερα ποσοστά, άνω το 90%. Εντούτοις, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, το μεγαλύτερο ποσοστό της μείωσης των συγκεντρώσεων των ενώσεων έγινε άμεσα, στα πρώτα λεπτά της αντίδρασης και μετέπειτα οι μεταβολές ήταν σχετικά μικρές. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι η μέση απομάκρυνση που καταγράφηκε για την BPA στα 2.5 min έφτασε το 89% ενώ μετά από 40 min χρόνο επαφής η συγκέντρωσή της μειώθηκε περαιτέρω μόλις κατά 6%. Αντίστοιχα αποτελέσματα παρατηρήθηκαν για όλες τις ενώσεις.

Το ποσοστό απομάκρυνσης της BPA είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα που αναφέρονται σε εργασία των Hu et al. (2002a) οι οποίοι παρατήρησαν απομάκρυνση της ένωσης, της τάξης του 85% στα 10 min χρόνου επαφής με αρχική συγκέντρωση NaOCl 1.5 mg L<sup>-1</sup>, ενώ η υψηλή δραστηριότητα της ουσίας με το χλώριο παρατηρήθηκε και από τους Lenz et al. (2004) σε αρκετά χαμηλότερη συγκέντρωση NaOCl (0.5 mg L<sup>-1</sup>). Παρόμοια αποτελέσματα με την παρούσα εργασία παρατήρησαν οι Thurman, et al. (2006), οι οποίοι δεν κατέγραψαν καμία απομάκρυνση των NP1EO και NP2EO ακόμα και σε παρουσία NaOCl 100 mg L<sup>-1</sup> για χρόνο επαφής μια εβδομάδα. Ωστόσο, αντίθετα αποτελέσματα αναφέρονται από τους Petrovic et al. (2003) όπου στο στάδιο της προχλωρίωσης κατά την επεξεργασία νερού, παρατηρήθηκε ότι η μείωση των NP<sub>n</sub>EOs μικρής αλυσίδας ήταν περίπου 25-30%. Σε ότι αφορά στην TCS η υψηλή αντιδραστικότητά της με το ελεύθερο χλώριο σε ουδέτερα pH έχει αναφερθεί και από τους Canosa et al. (2005) οι οποίοι κατέγραψαν απομάκρυνση της ουσίας κοντά στο 100%.

Όσον αφορά στις εξεταζόμενες φαρμακευτικές ενώσεις NSAIDs, οι απομακρύνσεις του IBU και του KTP κυμαίνονται κοντά στο 10% ενώ οι ουσίες NPX και DCF παρουσιάζουν υψηλότερα ποσοστά μείωσης, της τάξης του 95%. Σε παρόμοια αποτελέσματα κατέληξαν και οι Simazaki et al. (2008) οι οποίοι επιβεβαιώνουν τη χαμηλή δραστηριότητα με το χλώριο τόσο της IBU όσο και της KTP. Επίσης, σε πειράματα χλωρίωσης που πραγματοποίησαν οι Quintana et al. (2010) σε pH 7, με αρχική δόση χλωρίου 10 mg L<sup>-1</sup> και συγκέντρωση του φαρμάκου IBU 1 mg L<sup>-1</sup>, δεν παρατήρησαν σημαντική μείωση (<10%) ακόμα και μετά από 24 ώρες. Παρόμοια αποτελέσματα με την παρούσα εργασία προέκυψαν από μελέτη των Boyd et al. (2005) όπου σε ουδέτερες τιμές pH παρατηρήθηκε απομάκρυνση της NPX σε ποσοστό 90% από τα πρώτα λεπτά του χρόνου επαφής με το ελεύθερο χλώριο ενώ και σε εργασία των Quintana et al. (2010) παρατηρήθηκε σημαντική μείωση του DCF από διάλυμα υπερκάρθου νερού, με συγκέντρωση χλωρίου 10 mg L<sup>-1</sup> και pH στην ουδέτερη περιοχή.

## 8.2.2.2 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης χλωρίου

Από τα παραπάνω αποτελέσματα των πειραμάτων φάνηκε ότι η αποδοτικότητα της χλωρίωσης των περισσότερων ουσιών είναι κατά κύριο λόγο ανεξάρτητη και δεν επηρεάζεται σημαντικά από το γινόμενο της διάρκειας της αντίδρασης με τη συγκέντρωση του υπολειμματικού χλωρίου (Ct), αφού για χρόνο επαφής πάνω από τα 6.0 min, η απομάκρυνση για την πλειοψηφία των ενώσεων είχε πρακτικά ολοκληρωθεί. Βάσει αυτών, και προκειμένου να μελετηθεί οποιαδήποτε πιθανή επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης ελεύθερου χλωρίου στην απομάκρυνση των υπό εξέταση ουσιών, πραγματοποιήθηκαν περαιτέρω πειράματα χλωρίωσης σε μικρότερο χρόνο επαφής, ίσο με 4 min, και με διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις χλωρίου (5, 10, 20 και 30 mg L<sup>-1</sup>).

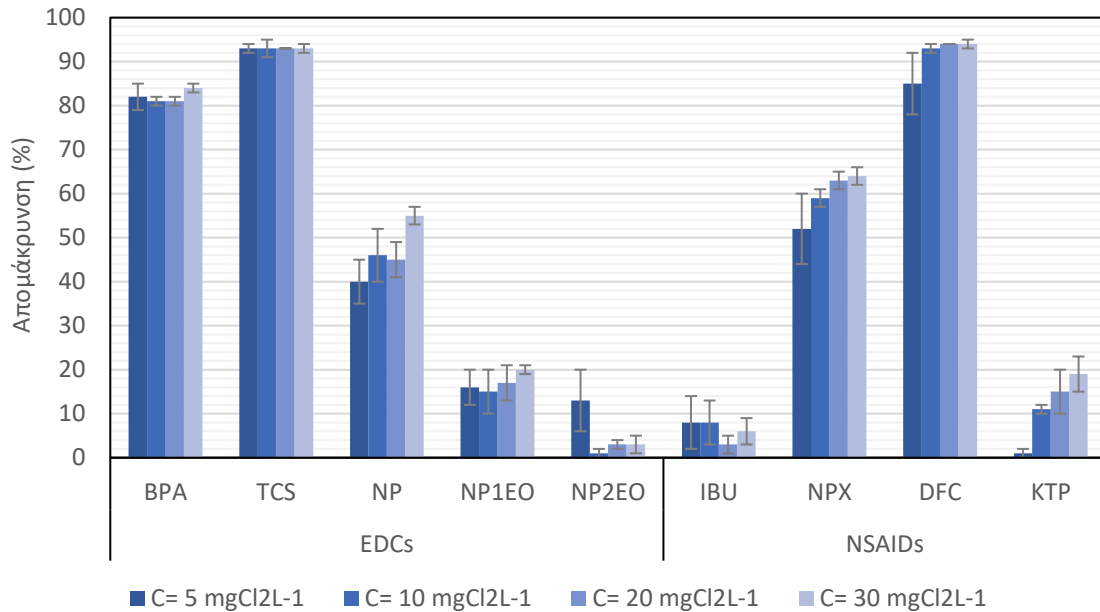
Στον Πίνακα 8.3 παρατίθενται οι συγκεντρώσεις υπολειμματικού χλωρίου που προσδιορίστηκαν μετά τον προκαθορισμένο χρόνο επαφής (4 min), καθώς και οι δόσεις χλωρίωσης που αντιστοιχούσαν στο εκάστοτε πείραμα.

**Πίνακας 8.3:** Τιμές υπολειμματικού χλωρίου μετά από χρόνο επαφής 4min για κάθε αρχική συγκέντρωση χλωρίου

Αρχική συγκέντρωση χλωρίου (mg Cl <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	Χρόνος επαφής, t (min)	Συγκέντρωση υπολειμματικού χλωρίου, C (mg Cl <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	Δόση χλωρίου, Ct (mg Cl <sub>2</sub> min L <sup>-1</sup> )
5	4	2 ± 1	8 ± 4
10	4	9 ± 1	36 ± 8
20	4	17 ± 2	68 ± 8
30	4	26 ± 5	104 ± 20

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 8.2, η αρχική δόση ελεύθερου χλωρίου που προστίθεται στα δείγματα δεν επηρεάζει σημαντικά την απομάκρυνση της πλειοψηφίας των υπό εξέταση ενώσεων. Πιο αναλυτικά, από τα αποτελέσματα φαίνεται ότι τόσο οι ουσίες με έντονη δραστηριότητα (TCS, BPA και DCF) όσο και οι ουσίες με χαμηλή δραστηριότητα στο χλώριο (IBU, NP1EO και NP2EO) δεν παρουσίασαν καμία σημαντική διαφοροποίηση στα ποσοστά απομάκρυνσής τους για τις διαφορετικές εφαρμοζόμενες αρχικές συγκεντρώσεις χλωρίου (t-test, p>0.05), υποδεικνύοντας τη μη εξάρτηση της αποτελεσματικότητας της διεργασίας από

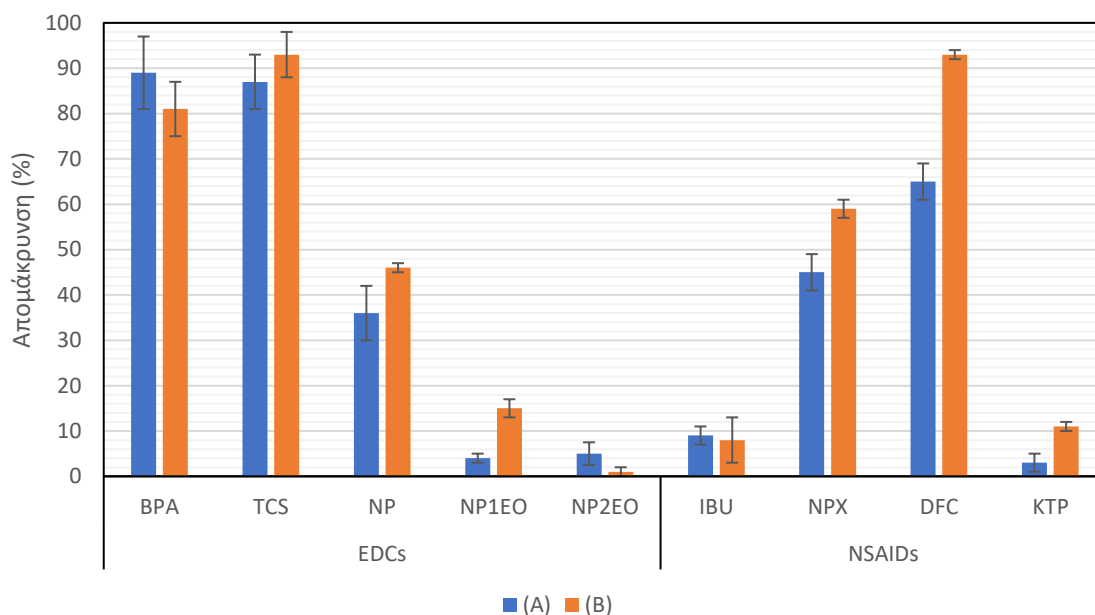
τη συγκέντρωση του οξειδωτικού που προστίθεται. Μόνο στην περίπτωση της NP, η οποία παρουσιάζει μέτρια αντιδραστικότητα με το χλώριο, η μεταβολή των ποσοστών ήταν στατιστικά σημαντική (t-test,  $p=0.0041$ ) καταγράφοντας αύξηση της μέσης μείωσης από το 40% στο 55% για αρχική συγκέντρωση χλωρίου 5 και 30  $\text{mg L}^{-1}$ , αντίστοιχα.



**Σχήμα 8.2:** Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης ελεύθερου χλωρίου στην απομάκρυνση των υπό εξέταση EDCs και NSAIDs

Ωστόσο, για να διευκρινιστεί ποιος από τους δύο παράγοντες, μεταξύ της αρχικής συγκέντρωσης χλωρίου (C) και του χρόνου επαφής (t) είναι ο πιο κρίσιμος στο γινόμενο Ct για την απομάκρυνση των υπό εξέταση ενώσεων μέσω της χλωρίωσης, πραγματοποιήθηκε σύγκριση μεταξύ δύο συγκεκριμένων σειρών πειραμάτων, όπου αν και το γινόμενο της δόσης χλωρίου (Ct) ήταν ίσο με  $35 \text{ mg Cl}_2 \text{ min L}^{-1}$ , ωστόσο στη μία περίπτωση αυτό προέκυψε (A) προσθέτοντας αρχική συγκέντρωση χλωρίου ίση με  $15 \text{ mg L}^{-1}$  και χρόνο επαφής 2.5 min, ενώ στη δεύτερη περίπτωση (B) προέκυψε με αρχική συγκέντρωση χλωρίου  $10 \text{ mg L}^{-1}$  και χρόνο επαφής 4.0 min (Σχήμα 8.3). Σύμφωνα με αυτά τα αποτελέσματα, φαίνεται ότι για τις ουσίες με χαμηλή και μέτρια δραστικότητα με το χλώριο, ο χρόνος επαφής ασκεί μεγαλύτερη επίδραση στη συνολική απόδοση της διεργασίας συγκριτικά με τις ενώσεις που εμφανίζουν υψηλή αντιδραστικότητα, όπως είναι η BPA και η TCS, οι οποίες και στις δύο σειρές πειραμάτων κατέγραψαν ποσοστά απομάκρυνσης κοντά στο 90%. Αντιθέτως, στην περίπτωση της NP και της NPX, οι απομακρύνσεις αυξήθηκαν από  $36 \pm 6\%$  σε  $46 \pm 1\%$  και από  $45 \pm 4\%$  σε  $59 \pm 2\%$  για χρόνο επαφής 2.5 και 4.0 min, αντίστοιχα, υποδεικνύοντας ότι η

υψηλότερη συγκέντρωση χλωρίου δεν επηρέασε τα ποσοστά μείωσης και ο χρόνος επαφής ήταν ο παράγοντας που οδήγησε στην περαιτέρω απομάκρυνση των ουσιών.



**Σχήμα 8.3:** Απομάκρυνση των υπό εξέταση EDCs και NSAIDs για  $Ct = 35 \text{ mg Cl}_2 \text{ min L}^{-1}$  όταν αυτό επιτυγχάνεται από (A)  $C = 15 \text{ mg L}^{-1}$  και  $t = 2.5 \text{ min}$  και (B)  $C = 10 \text{ mg L}^{-1}$  και  $t = 4.0 \text{ min}$

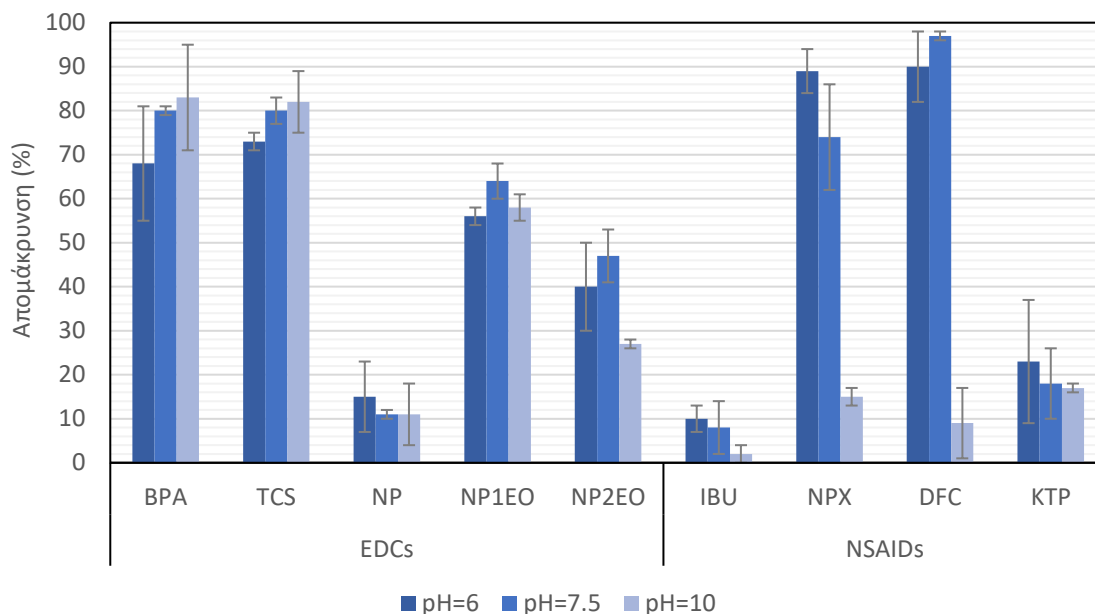
### 8.2.2.3 Επίδραση του pH στη χλωρίωση

Ο σκοπός των πειραμάτων αυτών ήταν να μελετηθεί η επίδραση του pH στη συμπεριφορά και στην απομάκρυνση των υπό εξέταση ουσιών κατά τη χλωρίωση των λυμάτων. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν για διαφορετικές τιμές pH στην περιοχή μεταξύ 6 και 10, ενώ χρησιμοποιήθηκε αρχική συγκέντρωση χλωρίου  $15 \text{ mgCl}_2 \text{ L}^{-1}$  για χρόνο επαφής 30 min έτσι ώστε να επιτυγχάνεται σταθερή δόση χλωρίωσης ( $Ct$ ) ίση με  $90 \text{ mgCl}_2 \text{ min L}^{-1}$ .

Όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο Σχήμα 8.4, όπου δίνονται οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις της κάθε ουσίας για τις τρεις μελετώμενες τιμές pH (6, 7.5 και 10), φαίνεται ότι το pH των λυμάτων παίζει σημαντικό ρόλο στην απομάκρυνση ορισμένων ενώσεων. Αναλυτικότερα, ανάμεσα στις υπό μελέτη ενώσεις, οι όξινες φαρμακευτικές ουσίες DCF και NPX έδειξαν να επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από το pH του διαλύματος παρουσιάζοντας υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης, της τάξης του 90-97% και 74-89%, αντίστοιχα για pH 6 και 7.5, ενώ όταν το pH αυξήθηκε σε 10, καταγράφηκε μια απότομη μείωση της αντιδραστικότητάς τους, μειώνοντας τα ποσοστά οξείδωσης σε 8% και 15% για την DCF και τη NPX, αντίστοιχα (Σχήμα 8.4). Η υψηλή δραστηριότητα της DCF με το χλώριο οφείλεται στη δομή της ένωσης και κυρίως στην αμινοομάδα που περιέχει, αφού σύμφωνα με τους Pinkston & Sedlak (2004), τα φαρμακευτικά που περιέχουν αμίνη έχουν

ταχεία αντίδραση με το HOCl. Η επίδραση του pH στην απόδοση της διεργασίας της χλωρίωσης παρατηρήθηκε και από άλλους ερευνητές οι οποίοι κατέγραψαν μείωση στο ρυθμό διάσπασης της DCF με την αύξηση του pH από 4 σε 9 (Quintana et al., 2010, Soufan et al., 2012). Όσον αφορά στη NPX, σε έρευνά τους οι Acero et al. (2010) έδειξαν ότι η σταθερά ρυθμού της αντίδρασης παρουσίασε μέγιστο για εύρος pH 2 έως 4 ενώ παρατήρησαν μείωση του ρυθμού όταν το pH μεταβλήθηκε από 5 σε 9. Σε γενικότερο πλαίσιο, η εξάρτηση της διεργασίας της χλωρίωσης από το pH αποδίδεται κατά κύριο λόγο στα διαφορετικά είδη ελεύθερου χλωρίου που κυριαρχούν στο διάλυμα, αφού για  $pH < 7.5$ , κυρίαρχη μορφή χλωρίου είναι το HOCl ενώ καθώς το pH αυξάνεται, στο διάλυμα υπερισχύει το  $ClO^-$ , το οποίο είναι αρκετά ασθενέστερο οξειδωτικό (Deborde & von Gunten, 2008). Επιπροσθέτως, όπως αναφέρουν και οι Westerhoff et al. (2005) σε έρευνά τους, σημαντικό ρόλο παίζει και η κυρίαρχη μορφή της εκάστοτε ένωσης στο διάλυμα, η οποία καθορίζεται από την τιμή  $pK_a$  της ουσίας, ενώ έδειξαν ότι οι αποπρωτονιωμένες ενώσεις παρουσιάζουν σταθερές ρυθμούς διάσπασης μεγαλύτερες από αυτές των πρωτονιομένων μορφών. Συμπερασματικά, από τα παραπάνω προκύπτει ότι ο λόγος που παρατηρείται μειωμένη απομάκρυνση των όξινων φαρμακευτικών ουσιών για αλκαλικά pH, είναι ότι για  $pH > 7.5$  στο διάλυμα κυριαρχεί το  $ClO^-$  καθώς και η ανιονική μορφή των ουσιών ( $pH > pK_a$ ), αφού εκτός από το ότι το  $ClO^-$  είναι λιγότερο δραστικό από το HOCl, η αντίδραση μεταξύ δυο ανιονικών μορφών (ανιονική μορφή χλωρίου και ανιονική μορφή ουσιών) είναι λιγότερο αποτελεσματική.

Όσον αφορά στην IBU και στην KTP, αν και λόγω της αρωματικής τους δομής θα αναμενόταν υψηλότερη δραστικότητα με το χλώριο, παρόλα αυτά οι ασθενείς υποκαταστάτες δότες ηλεκτρονίων που περιέχουν και οι δύο ενώσεις (αλκύλια  $C_nH_{2n+1}$  και COOH) δυσχεραίνουν την ηλεκτρονιόφιλη επίθεση του χλωρίου (Deborde & von Gunten, 2008) και έτσι έδειξαν χαμηλά ποσοστά απομάκρυνσης για όλο το εύρος pH που μελετήθηκε (2–10% για την IBU και 17–23% για την KTP).



**Σχήμα 8.4:** Επίδραση του pH στην απομάκρυνση των υπό εξέταση EDCs και NSAIDs μέσω χλωρίωσης

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Σχήματος 8.4, η BPA και η TCS παρουσιάζουν υψηλή αντιδραστικότητα σε όλο το εύρος του pH που μελετήθηκε, καταγράφοντας ωστόσο μια μικρή πτώση στην ποσοστιαία απομάκρυνσή τους καθώς το pH μειώνεται από το 10 στο 6. Η υψηλή δραστηριότητα των φαινολικών ενώσεων με το χλώριο έχει παρατηρηθεί σε αρκετές εργασίες, στις οποίες ωστόσο, αν και αναφέρεται η αύξηση της δραστηριότητας των ενώσεων όταν αυτές κυριαρχούν στην αποπρωτονιωμένη τους μορφή (Canosa et al., 2005, Rule et al., 2005), εν τούτοις καταγράφεται παράλληλα και η σχεδόν αμελητέα δραστηριότητα του  $OCl_2$ , συγκριτικά με το  $HOCl$ , για τις φαινόλες (Deborde & von Gunten, 2008). Βάσει των παραπάνω, θα αναμενόταν μια σημαντική μείωση της απομάκρυνσης της BPA και της TCS για pH 10, όπου στο διάλυμα κυριαρχεί το  $OCl_2$ , ωστόσο κάτι τέτοιο δεν παρατηρήθηκε και οι διαφορές στις απομακρύνσεις μεταξύ των διαφορετικών τιμών pH για την TCS ήταν μικρές ( $p > 0.05$ ). Σε ό,τι αφορά την BPA, παρατηρήθηκε στατιστική διαφορά μεταξύ του pH 6 και του pH 10 ( $p = 0.0014$ ) όπου η μέση απομάκρυνση αυξήθηκε από το 68% στο 83% αντίστοιχα. Αυτή η μεταβολή είναι σε συμφωνία με τις παρατηρήσεις των Deborde & von Gunten (2008) οι οποίοι αναφέρουν ότι η μέγιστη δραστηριότητα του χλωρίου με την BPA συμβαίνει για εύρος pH 8 έως 10. Αν και τα ποσοστά μείωσης των ενώσεων για ουδέτερα pH κυμαίνονται στο ίδιο εύρος με προηγούμενες μελέτες, ωστόσο για τις όξινες και αλκαλικές τιμές οι απομακρύνσεις που καταγράφηκαν στην παρούσα εργασία ήταν σημαντικά υψηλότερες από εκείνες που

παρατηρήθηκαν σε εργασία των Canosa et al. (2005) και των Gallard et al. (2004) για την TCS και την BPA, αντίστοιχα.

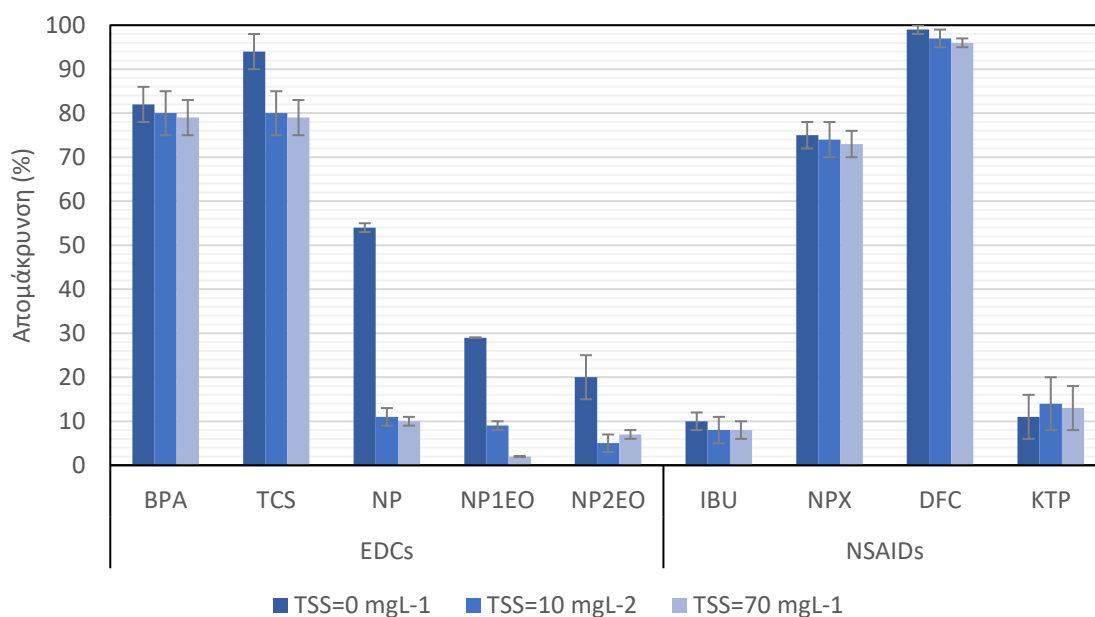
Τέλος, όσον αφορά στις NP<sub>n</sub>EOs, θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι απομακρύνσεις που καταγράφηκαν στη συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων δεν είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των υπολοίπων δοκιμών που έγιναν στην παρούσα εργασία. Πιο συγκεκριμένα, η NP παρουσίασε χαμηλότερα ποσοστά διάσπασης, ενώ και οι NP1EO και NP2EO μειώθηκαν σε εμφανώς υψηλότερο βαθμό από τον αναμενόμενο. Παρόλαυτά, η χαμηλότερη δραστικότητα που καταγράφηκε μεταξύ της NP και του χλωρίου, συγκριτικά με τις υπόλοιπες υπό εξέταση φαινόλες (BPA και TCS), έχει παρουσιαστεί και από τους Deborde & von Gunten (2008) οι οποίοι αναφέρουν επίσης ότι η μέγιστη δραστικότητα της ουσίας με το χλώριο είναι σε εύρος pH από 8 έως 11.

#### 8.2.2.4 Επίδραση της συγκέντρωσης αιωρούμενων στερεών και χουμικών οξέων στη χλωρίωση

Ο σκοπός των πειραμάτων αυτών ήταν να μελετηθεί η επίδραση της συγκέντρωσης των αιωρούμενων στερεών (total suspended solids, TSS) και της παρουσίας χουμικών οξέων (humic acids, HA) στη συμπεριφορά και στην απομάκρυνση των υπό εξέταση ουσιών κατά τη χλωρίωση των λυμάτων. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν για τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις TSS (0, 10 και 70 mg L<sup>-1</sup>) και για παρουσία 20 mg L<sup>-1</sup> χουμικών οξέων. Σε όλα τα πειράματα το pH ρυθμίστηκε στο 7.5 ενώ χρησιμοποιήθηκε αρχική συγκέντρωση χλωρίου σε εύρος 5 έως 15 mg Cl<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>, αναλόγως της συγκέντρωσης των TSS στο διάλυμα, αφού για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στερεών η κατανάλωση οξειδωτικού αυξάνει. Συνεπώς, με τη συγκέντρωση του υπολειμματικού χλωρίου να είναι για όλα τα πειράματα κοντά στα 3 mg Cl<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>, ο απαιτούμενος χρόνος επαφής ήταν 30 min, ώστε να επιτυγχάνεται σταθερή δόση χλωρίωσης (Ct) ίση με 90 mg Cl<sub>2</sub> min L<sup>-1</sup>. Για να επιτευχθεί η εκάστοτε επιθυμητή συγκέντρωση στερεών χρησιμοποιήθηκε κατάλληλος όγκος ανάμεικτου υγρού της ίδιας εγκατάστασης.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων χλωρίωσης για τις διαφορετικές συγκεντρώσεις TSS δίνονται στο Σχήμα 8.5, όπου παρουσιάζεται αθροιστικά η συνολική ποσοστιαία απομάκρυνση που προσδιορίστηκε τόσο στην υδατική όσο και στη σωματιδιακή φάση για την καθεμία από τις υπό εξέταση ουσίες. Από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων προέκυψε ότι η επίδραση των αιωρούμενων στερεών περιορίζεται κυρίως στην προστασία που προσφέρουν σε υδροφοβικές ουσίες που έχουν την τάση να προσροφώνται στα αιωρούμενα στερεά. Σημαντική στατιστική διαφορά παρατηρείται μόνο για τις ενώσεις TCS,

NP, NP1EO και NP2EO (t-test,  $p < 0.05$ ) ενώ για τις υπόλοιπες, η ποσοστιαία απομάκρυνση δεν επηρεάστηκε από την παρουσία των TSS για τις συγκεντρώσεις που μελετήθηκαν. Αν και είναι γνωστό ότι τα αιωρούμενα στερεά περιέχουν οργανικές ουσίες που θα μπορούσαν να ανταγωνιστούν με τις υπό εξέταση ενώσεις για το διαθέσιμο χλώριο, ωστόσο από τα πειράματα της παρούσας εργασίας φάνηκε ότι οι ουσίες που δεν προσροφώνται ισχυρά πάνω στη σωματιδιακή φάση δεν επηρεάζονται από τις συγκεντρώσεις των TSS που μελετήθηκαν και τείνουν να διατηρήσουν την έτσι κι αλλιώς υψηλή (DCF, NPX, BPA) ή χαμηλή (IBU, KTP) αντιδραστικότητά τους με το χλώριο. Αντιθέτως, όσον αφορά στις NP<sub>n</sub>EOs και στην TCS, ενώσεις που παρουσιάζουν την τάση να προσροφηθούν στα στερεά, φάνηκε ότι λόγω της παρουσίας αιωρούμενων στερεών μειώθηκε η συνολική ποσοστιαία απομάκρυσή τους, χωρίς ωστόσο να παρατηρείται περαιτέρω σημαντική μεταβολή από την αύξηση της συγκέντρωσης των TSS από 10 σε 70 mg L<sup>-1</sup>.

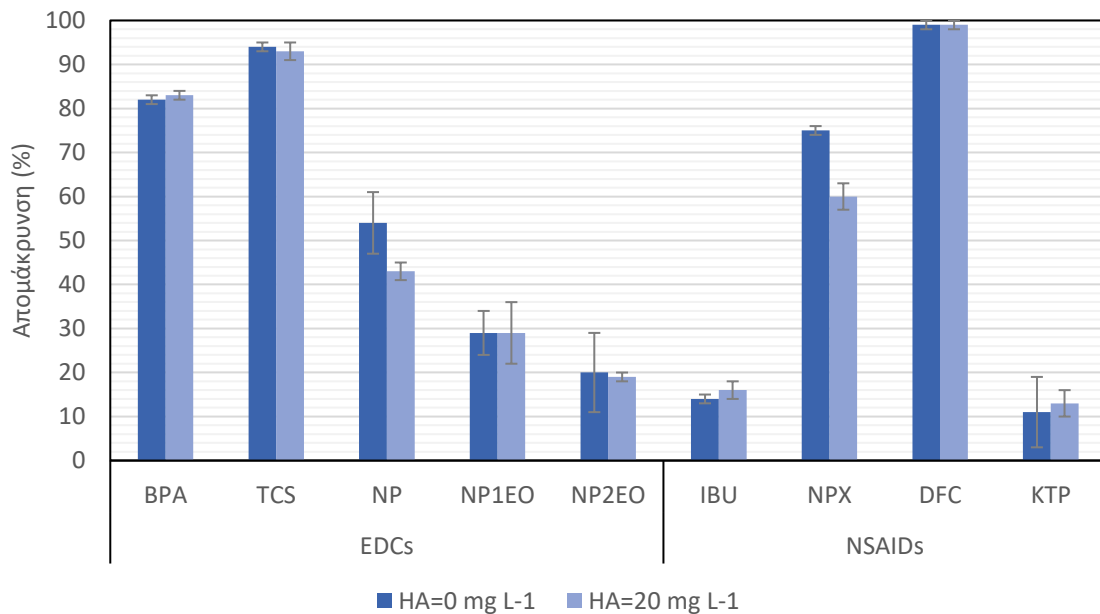


**Σχήμα 8.5:** Επίδραση της συγκέντρωσης των TSS στην απομάκρυνση των υπό εξέταση EDCs και NSAIDs μέσω χλωρίωσης

Στο Σχήμα 8.6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τα πειράματα που εκτελέστηκαν με διαφορετικές συγκεντρώσεις χουμικών οξέων και σκοπό είχαν να μελετηθεί η επίδραση της παρουσίας διαλυτής οργανικής ύλης στη χλωρίωση των υπό εξέταση ουσιών. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν αρχικά με δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα τα οποία είχαν συγκέντρωση διαλυτής οργανικής ύλης (COD διαλυτό) 25 mg L<sup>-1</sup>, και χωρίς καμία προσθήκη χουμικών οξέων (HA = 0 mg L<sup>-1</sup>), ενώ στη συνέχεια παρόμοια πειράματα έγιναν με



αυξημένη συγκέντρωση διαλυτού COD = 170 mg L<sup>-1</sup> με την προσθήκη 20 mg L<sup>-1</sup> εμπορικού μίγματος χουμικών οξέων. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η συγκέντρωση των TSS ήταν μηδενική προκειμένου να αποκλειστεί οποιαδήποτε επίδρασή τους στην απόδοση της διεργασίας. Από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων παρατηρείται ότι η προσθήκη διαλυτής οργανικής ύλης δεν επηρέασε σημαντικά την απομάκρυνση των ενώσεων, και μόνο στις περιπτώσεις της NPX και της NP παρατηρήθηκε σημαντική στατιστική μεταβολή (t-test, p=0.0058 για την NPX και p=0.012 για την NP) καθώς η μέση ποσοστιαία απομάκρυνσή τους μειώθηκε από 75% σε 60% και 54% σε 43% αντίστοιχα. Παρόμοια αποτελέσματα αναφέρουν για τη NPX σε εργασία τους οι Acero et al. (2010), οι οποίοι παρατήρησαν ότι η αύξηση του διαλυτού COD από 36.9 mg L<sup>-1</sup> σε 64 mg L<sup>-1</sup> σε δείγματα λυμάτων, οδήγησε στη μείωση της απομάκρυνσης του φαρμάκου μέσω χλωρίωσης από 56% σε 27%.



**Σχήμα 8.6:** Επίδραση της συγκέντρωσης των HA στην απομάκρυνση των υπό εξέταση EDCs και NSAIDs μέσω χλωρίωσης

#### 8.2.2.5 Ανίχνευση και ταυτοποίηση παραπροϊόντων χλωρίωσης

Ο σκοπός των πειραμάτων ήταν να γίνει ταυτοποίηση παραπροϊόντων της BPA, της NP και της DCF κατά τη χλωρίωση. Στα περάματα χλωρίωσης που πραγματοποιήθηκαν σε υπερκάθαρο νερό με αρχική συγκέντρωση χλωρίου 10 mg L<sup>-1</sup> ενώ οι χρόνοι επαφής που μελετήθηκαν ήταν 4±1, 9±1, 17±1 και 35±3 min, ώστε να αντιστοιχούν σε συγκεκριμένες δόσεις χλωρίωσης 35, 75, 150 και 250 mgCl<sub>2</sub> min L<sup>-1</sup>. Τα δείγματα επεξεργάστηκαν και

αναλύθηκαν από το Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών (ΕΚΠΑ).

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων δίνονται στο Σχήμα 8.7, όπου παρουσιάζονται τα παραπροϊόντα που ανιχνεύτηκαν και ταυτοποιήθηκαν για τις ενώσεις που μελετήθηκαν σε διαφορετικούς χρόνους επαφής. Βάσει των αποτελεσμάτων τα παραπροϊόντα που ταυτοποιήθηκαν για την BPA ήταν η 2-chloro-BPA, η dichloro-BPA, η 2,2',6-trichloro-BPA, η 2,2',6,6'-tetrachloro-BPA, η trichlorophenol και δύο πολυχλωριωμένες φαινοξυφαινόλες (PCPPs), την 2,6-dichloro-4-(2-hydroxypropan-2-yl)phenol (PCPP1) και την 2,6-dichloro-4-[2,6-dichloro-4-(2-hydroxypropan-2-yl)phenoxy]phenol (PCPP2). Στο Σχήμα 8.7 (α), παρατηρείται ότι στα 10 πρώτα λεπτά της αντίδρασης έχει απομακρυνθεί σχεδόν εξ'ολοκλήρου η ποσότητα της μητρικής ένωσης, BPA, που απομακρύνεται συνολικά κατά τη διάρκεια του πειράματος, ενώ οποιαδήποτε περαιτέρω μείωση στη συγκέντρωσή της ήταν ελάχιστη. Μέσα στον ίδιο χρόνο επαφής σχηματίστηκαν επίσης τα παραπροϊόντα 2,2',6-trichloro-BPA, PCPP1, PCPP2 και 2-chloro-BPA τα οποία και παρέμειναν στο δείγμα καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Αντιθέτως, στα πρώτα λεπτά της αντίδρασης σχηματίστηκε η dichloro-BPA η οποία έφτασε στη μέγιστη τιμή της στα 5 min και στη συνέχεια μειώθηκε σταδιακά μέχρι που πρακτικά εξαλείφθηκε σε χρόνο επαφής 17 min. Επίσης, από το Σχήμα 8.7 (α) φαίνεται ότι για χρόνο μεγαλύτερο των 10 min η trichlorophenol δημιουργείται και αυξάνει, ενώ η BPA παραμένει σταθερή μέσα στο διάλυμα. Από αυτό μπορεί να συναχθεί ότι ο σχηματισμός της trichlorophenol είναι αποτέλεσμα της αντίδρασης μεταξύ χλωρίου και κάποιων άλλων χλωριωμένων παραπροϊόντων που υπήρχαν στα δείγματα νερού. Σε αντίστοιχα αποτελέσματα κατέληξαν σε μελέτη τους οι Hu et al. (2002a), οι οποίοι παρατήρησαν ότι στα πρώτα 10 min της χλωρίωσης απομακρύνθηκε το 80% της BPA, ενώ αξίζει να σημειωθεί ότι μετά από χρόνο αντίδρασης 6 h η trichlorophenol αποτελούσε το κύριο προϊόν της οξειδωσης και η συγκέντρωσή της στο διάλυμα αυξανόταν ακόμα και όταν δεν ανιχνευόταν καθόλου BPA, γεγονός που υποδηλώνει ότι ο σχηματισμός της οφείλεται και στις περαιτέρω αντιδράσεις μεταξύ των χλωριωμένων παραγώγων της BPA με το υπολειμματικό χλώριο. Τη δημιουργία των προϊόντων χλωρίωσης συναρτήσκει τόσο του χρόνου επαφής όσο και της αρχικής συγκέντρωσης χλωρίου στο διάλυμα μελέτησαν και οι Yamamoto & Yasuhara (2002) σε εργασία τους, όπου απέδειξαν ότι όταν η αρχική συγκέντρωση χλωρίου είναι μικρή και δεν επαρκεί για την πλήρη οξειδωση της BPA, το χλώριο καταναλώνεται για τον σχηματισμό των χλωριωμένων παραγώγων της ουσίας και η αντίδραση σταματάει εκεί. Αντιθέτως στα πειράματα όπου η συγκέντρωση χλωρίου ήταν

υψηλότερη και επαρκής, η αντίδραση συνεχίστηκε με την περαιτέρω διάσπαση των προϊόντων που είχαν δημιουργηθεί.

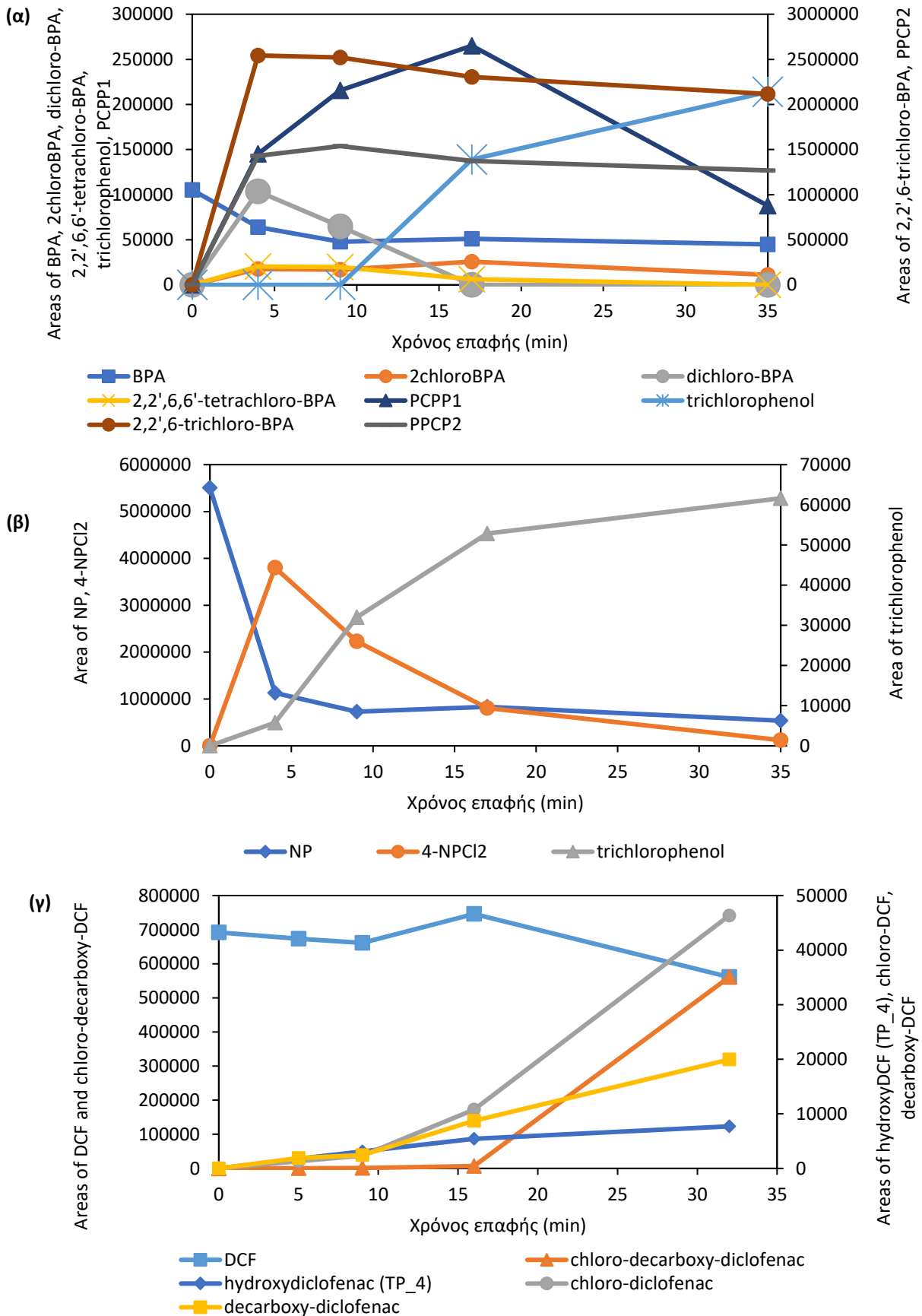
Στο Σχήμα 8.7 (β) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για την NP, στο οποίο φαίνεται ότι ταυτοποιήθηκαν μόνο δύο χλωριωμένα προϊόντα της ένωσης, η dichloro-NP (4-NPCL<sub>2</sub>) και η trichlorophenol. Όπως παρατηρείται στα πρώτα 4 min της αντίδρασης είχε απομακρυνθεί σχεδόν εξ'ολοκλήρου η ποσότητα της NP, που απομακρύνεται συνολικά κατά τη διάρκεια του πειράματος, ακολουθούμενη από το σχηματισμό της 4-NPCL<sub>2</sub>, η οποία έφτασε στη μέγιστη τιμή της κατά το ίδιο χρονικό διάστημα και έπειτα μειώθηκε σταδιακά με την πάροδο του χρόνου μέχρι που σχεδόν εξαλείφθηκε σε χρόνο επαφής 35 min. Αντιθέτως, η trichlorophenol δημιουργείται συνεχώς μέσα στο διάλυμα, ακολουθώντας τη μείωση της 4-NPCL<sub>2</sub> για χρόνο επαφής μεταξύ 4 και 35 min. Καθώς η NP παραμένει σταθερή στο διάλυμα, μπορεί να υποτεθεί ότι η trichlorophenol σχηματίζεται από την αντίδραση μεταξύ της 4-NPCL<sub>2</sub> και του υπολειμματικού χλωρίου, συμπέρασμα που έρχεται σε συμφωνία με αντίστοιχη μελέτη των Hu et al. (2002b), οι οποίοι ωστόσο κατέγραψαν μεγαλύτερο αριθμό χλωριωμένων παραγώγων για χρόνους επαφής έως και 600 min. Στην ίδια εργασία χρησιμοποιήθηκε αρκετά μικρότερη συγκέντρωση NaOCl (1.3 mg L<sup>-1</sup>), ενώ στα 10 min καταγράφηκε το μεγαλύτερο μέρος της μείωσης της NP σε ποσοστό 84% και η εμφάνιση της trichlorophenol έγινε για χρόνο επαφής 60 min (Hu et al., 2002b). Τη θετική συσχέτιση της αρχικής συγκέντρωσης του οξειδωτικού, τόσο με την ταχύτητα και την απόδοση της αντίδρασης όσο και με τον αριθμό των δημιουργούμενων προϊόντων παρατήρησαν σε εργασία τους και οι Thurman et al. (2006), οι οποίοι έδειξαν ότι για μεγαλύτερη αρχική συγκέντρωση NaOCl, αυξήθηκε όχι μόνο η ταχύτητα και η απόδοση της αντίδρασης, αλλά παρατηρήθηκε και ο σχηματισμός μεγαλύτερου αριθμού χλωριωμένων παραγώγων, υποδεικνύοντας ότι οι υψηλότερες συγκεντρώσεις υπολειμματικού οξειδωτικού ευνοούν την περαιτέρω χλωρίωση των υφιστάμενων παραπροϊόντων.

Στο Σχήμα 8.7 (γ) παρουσιάζεται η απομάκρυνση της DCF και η εξέλιξη των χλωριωμένων παραπροϊόντων της με το χρόνο. Βάσει των αποτελεσμάτων ανιχνευθήκαν και ταυτοποιήθηκαν τέσσερα προϊόντα, η hydroxy-DCF, η chloro-DCF, η decarboxy-DCF και η chloro-decarboxy-DCF. Όλα τα παραπροϊόντα σχηματίστηκαν μετά από 5 min αντίδρασης και αυξήθηκαν σταδιακά με το χρόνο, ενώ μοναδική εξαίρεση αποτέλεσε η chloro-decarboxy-DCF η οποία εμφανίστηκε μετά από 15 min και συνέχισε να αυξάνεται σταδιακά καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της εργασίας των Soufan et al. (2012) οι οποίοι παρατήρησαν ότι η chloro-DCF και η chloro-decarboxy-DCF συσσωρεύονται στο διάλυμα, ακόμα και υπό την παρουσία περίσσειας

χλωρίου, ενώ παράλληλα είδαν ότι η chloro-DCF έδειξε μεγάλη σταθερότητα και εμφανίστηκε ως το κυρίαρχο παραπροϊόν μετασχηματισμού ειδικά σε ουδέτερες ή ελαφρώς όξινες συνθήκες. Ωστόσο, αντίθετα με την παρούσα εργασία παρατήρησαν ότι η decarboxy-DCF σχηματίστηκε στην αρχή της αντίδρασης και διασπάστηκε με την πάροδο του χρόνου. Τέλος, οι Soufan et al. (2012) παρατήρησαν ότι αν και το pH επιδρά στο ρυθμό οξείδωσης της DCF και συνεπώς στο ρυθμό δημιουργίας και αποδόμησης των προϊόντων ωστόσο δεν διαφοροποιεί το συνολικό προφίλ σχηματισμού τους.

Τέλος, όσον αφορά στην τοξικότητα των παραπροϊόντων χλωρίωσης των ενώσεων, σε μελέτη τους οι Wang et al. (2014) έδειξαν για την DCF ότι αν και η ουσία απομακρύνθηκε σε σημαντικό βαθμό ωστόσο τα ενδιάμεσα προϊόντα που σχηματίστηκαν ήταν πιο τοξικά από την μητρική ένωση ενώ αναφέρουν επίσης ότι οι συνεργιστικές επιδράσεις των παραπροϊόντων θα μπορούσαν να ενισχύσουν την τοξικότητα του μίγματος. Στην περίπτωση της BPA, οι Hu et al. (2002a) παρατήρησαν ότι τα προϊόντα χλωρίωσης της ουσίας εμφάνισαν μεγαλύτερη οιστρογονική δραστηριότητα από τη μητρική ένωση για χρόνους επαφής έως 60 min, ενώ για μεγαλύτερους χρόνους όπου κυρίαρχο παραπροϊόν ήταν η 2,2',6,6'-tetrachloro-BPA και η trichlorophenol, αναμένεται να μειωθεί η οιστρογονικότητα του διαλύματος με δεδομένο ότι η δραστηριότητα αυτών των ενώσεων είναι αρκετά περιορισμένη, της τάξης του 1/10 και 1/1000, συγκριτικά με αυτή της BPA αντίστοιχα (Hu et al., 2002a, Yamamoto & Yasuhara, 2002). Εντούτοις, η επίδραση των χλωριωμένων παραγώγων της BPA δεν θα πρέπει να υποτιμάται καθώς η τοξικότητα ενδέχεται να αυξάνεται λόγω περιβαλλοντικής και βιολογικής συσσώρευσης, όπως έχει παρατηρηθεί και στις περιπτώσεις άλλων οργανοχλωριωμένων συστατικών (Yamamoto & Yasuhara, 2002). Σε ότι αφορά στην NP, παρόμοια αποτελέσματα έχουν δημοσιευτεί από τους Hu et al. (2002b) οι οποίοι παρατήρησαν ότι τα χλωριωμένα διαλύματα που περιείχαν την ένωση εμφάνισαν αυξημένες αντιοιστρογονικές δράσεις συγκριτικά με το αρχικό διάλυμα, καταγράφοντας τη μέγιστη τιμή τοξικότητας μετά από χρόνο αντίδρασης 10 min η οποία στη συνέχεια μειώθηκε σταδιακά μέχρι τα 120 min, υποδεικνύοντας την ύπαρξη προϊόντων με υψηλότερη τοξικότητα από τη μητρική ένωση.

Τύχη EDCs και NSAIDs κατά την απολύμανση



Σχήμα 8.7: Παραπροϊόντα χλωρίωσης για την (α) BPA, (β) NP και (γ) DCF συναρτήσεϊ του χρόνου επαφής

### 8.2.3 Συμπεράσματα

Από την παρούσα μελέτη φαίνεται ότι η χλωρίωση δεν μπορεί να αποτελέσει μια αξιόπιστη μέθοδο για την απομάκρυνση των υπό εξέταση ενδοκρινικών διαταρακτών και φαρμακευτικών ουσιών από τις μονάδες επεξεργασίας αστικών λυμάτων, καθώς αν και κάποιες από τις ενώσεις παρουσίασαν ικανοποιητική απομάκρυνση για τις συνήθεις χρησιμοποιούμενες δόσεις χλωρίου ωστόσο αρκετές εμφάνισαν μέτρια ή και χαμηλή αντιδραστικότητα. Πιο συγκεκριμένα, μετά το πέρας των πειραμάτων υψηλή απομάκρυνση (>70%) υπό όλες τις διαφορετικές μελετώμενες συνθήκες (χρόνου επαφής και συγκέντρωσης υπολειμματικού χλωρίου) παρατηρήθηκε για την BPA, την TCS, την NPX και την DCF, ενώ χαμηλή αποτελεσματικότητα είχε η χλωρίωση στην απομάκρυνση της IBU, της KTP και των NP<sub>n</sub>EOs. Σε ότι αφορά την NP, αξίζει να σημειωθεί ότι σε δόσεις χλωρίωσης που συνήθως χρησιμοποιούνται στις ΕΕΛ, και βάσει βιβλιογραφικών δεδομένων που υπάρχουν για τις συγκεντρώσεις της ουσίας στα δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα, φαίνεται ότι με την εφαρμογή της χλωρίωσης ως μέθοδο απολύμανσης, επιτυγχάνονται τα επιτρεπτά όρια απόρριψης όπως αυτά έχουν θεσπιστεί μέσω της Οδηγίας 2013/39/ΕΕ.

Από τα αποτελέσματα των επιμέρους πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν προκύπτει ότι κρίσιμος παράγοντας που επιδρά στην αποτελεσματικότητα της χλωρίωσης στην απομάκρυνση των ενώσεων είναι ο χρόνος επαφής τους με το χλώριο και όχι η αρχική δόση οξειδωτικού που εφαρμόζεται. Σημαντικό ρόλο, ωστόσο, φαίνεται ότι παίζουν και τα χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων και πιο συγκεκριμένα το pH, το οποίο καθορίζει τόσο την κυρίαρχη μορφή των ουσιών στο διάλυμα όσο και την κυρίαρχη μορφή του χλωρίου σε αυτό. Η παρουσία των TSS και της οργανικής ύλης, για τις συγκεντρώσεις που μελετήθηκαν και συνήθως συναντώνται στα δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα, έδειξαν ότι δεν δρουν ανταγωνιστικά προς τις υπό εξέταση ουσίες για την κατανάλωση του χλωρίου, ενώ παρατηρήθηκε ότι η επίδραση των αιωρούμενων στερεών στην απόδοση της διεργασίας εξαρτάται από τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των ενώσεων και πιο συγκεκριμένα από την τάση που παρουσιάζουν να συσσωρεύονται στη σωματιδιακή φάση. Μεταξύ των υπό εξέταση ουσιών, η τύχη των φαινολών BPA και TCS φάνηκε ότι είναι πρακτικά ανεξάρτητη τόσο από τα χαρακτηριστικά της χλωρίωσης όσο και από τα χαρακτηριστικά των λυμάτων, καταγράφοντας ποσοστά απομάκρυνσης μεγαλύτερα του 80%.

Τέλος, αν και το μεγαλύτερο μέρος της απομάκρυνσης των υπό εξέταση ενώσεων φάνηκε ότι ολοκληρώνεται από τα πρώτα κίολας λεπτά της αντίδρασης, εντούτοις

συνεχίζονται να παράγονται μια σειρά από προϊόντα χλωρίωσης ακόμα πέρα από αυτό το χρονικό πλαίσιο, κυρίως λόγω του περαιτέρω μετασχηματισμού των ίδιων των παραπροϊόντων σε άλλες ενώσεις. Το χρονικό προφίλ σχηματισμού που παρουσιάζουν τα παραπροϊόντα που δημιουργούνται κατά τη διάρκεια της χλωρίωσης αποτελεί σημαντικό θέμα καθώς ορισμένα από αυτά τα προϊόντα διάσπασης εμφανίζουν μεγαλύτερη τοξικότητα από τις μητρικές ενώσεις.





## 8.3 UV ακτινοβολία

### 8.3.1 Μεθοδολογία

Παρακάτω επαναλαμβάνεται για λόγους καλύτερης εποπτείας περιληπτικά, το πειραματικό πρωτόκολλο που ακολουθήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων ασυνεχούς ροής με στόχο τη μελέτη της τύχης των υπό εξέταση ουσιών κατά την απολύμανση των δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων με την εφαρμογή υπεριώδους ακτινοβολίας.

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν (εις τριπλούν) σε γυάλινους αντιδραστήρες στους οποίους προστέθηκε κατάλληλος όγκος δείγματος λυμάτων ο οποίος αφού εμβολιάστηκε με τις υπό εξέταση ουσίες (σε συγκέντρωση  $960 \text{ ng L}^{-1}$ ), στη συνέχεια τοποθετούνταν υπό συνεχή μαγνητική ανάδευση κάτω από την πηγή της υπεριώδους ακτινοβολίας για τον εκάστοτε προϋπολογισμένο χρόνο ακτινοβολήσης, λαμβάνοντας υπόψη τις προκαθορισμένες επιθυμητές δόσεις ακτινοβολίας. Η διαδικασία επαναλαμβανόταν για τις διαφορετικές επιθυμητές δόσεις UV ακτινοβολίας και συνεπώς για το διαφορετικό χρόνο έκθεσης του μίγματος των λυμάτων με τις υπό εξέταση ουσίες.

Σε ότι αφορά στα επιμέρους πειράματα που πραγματοποιήθηκαν και σκοπό είχαν τη μελέτη της επίδρασης του pH στη συμπεριφορά των ενώσεων, ακολουθήθηκε το ίδιο πειραματικό πρωτόκολλο με αυτό που περιγράφηκε παραπάνω αφού προηγουμένως ρυθμιζόταν το pH των λυμάτων στην επιθυμητή τιμή (6, 7.5 και 10) μέσω προσθήκης  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 N) ή  $\text{NaOH}$  (1 N), έτσι ώστε ο όγκος του δείγματος των λυμάτων να μη μεταβάλλεται περισσότερο από 5%. Αντιστοίχως, το ίδιο πρωτόκολλο ακολουθήθηκε για την υλοποίηση των πειραμάτων με διαφορετικές συγκεντρώσεις χουμικών οξέων ( $\text{HA}=0$  και  $20 \text{ mg L}^{-1}$ ) και αιωρούμενων στερεών ( $\text{TSS}=0, 10$  και  $70 \text{ mg L}^{-1}$ ), ενώ η εκάστοτε επιθυμητή συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών επιτεύχθηκε με τη χρήση κατάλληλης ποσότητας ανάμεικτου υγρού της ίδιας εγκατάστασης.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η προσθήκη χουμικών οξέων και αιωρούμενων στερεών ενδέχεται να μεταβάλλει τη διαπερατότητα των δειγμάτων στη UV ακτινοβολία και για το λόγο αυτό, πριν από κάθε διαφορετικό πείραμα προσδιορίζονταν εκ νέου η απορροφητικότητα ( $\alpha$ ) των δειγμάτων, η μέση ένταση και ο απαιτούμενος χρόνος έκθεσης για την επίτευξη της επιθυμητής δόσης ( $Ct$ ) υπεριώδους ακτινοβολίας.

Τέλος, η ταυτοποίηση των παραπροϊόντων ακτινοβολήσης διεξήχθη για το φάρμακο DCF. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε δείγματα υπερκάθαρου νερού όπου προστέθηκε η ένωση σε αρχική συγκέντρωση  $8 \text{ mg L}^{-1}$ . Η ρύθμιση του pH έγινε με ρυθμιστικό φωσφορικό διάλυμα (0.1 M) σε τιμή 7 και οι δόσεις που εξετάστηκαν ήταν ίδιες με τα προηγούμενα

πειράματα. Μετά το πέρας του εκάστοτε προκαθορισμένου χρόνου ακτινοβόλησης, δείγματα συλλέχθηκαν και στη συνέχεια αναλύθηκαν προκειμένου να εντοπιστούν πιθανά προϊόντα μετασχηματισμού σε διάφορους χρόνους ακτινοβόλησης.

### 8.3.2 Αποτελέσματα και Συζήτηση

#### 8.3.2.1 Επίδραση δόσης υπεριώδους ακτινοβολίας (Ct)

Ο σκοπός των πειραμάτων αυτών ήταν ο προσδιορισμός της αποτελεσματικότητας της υπεριώδους ακτινοβολίας στην απομάκρυνση των υπό εξέταση ενώσεων, ενώ προσδιορίστηκε και η επίδραση της διαφορετικής δόσης ακτινοβόλησης (Ct), η οποία σχετίζεται με το χρόνο ακτινοβόλησης των δειγμάτων (t) και την ένταση της εφαρμοζόμενης ακτινοβολίας (C). Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα από το ΚΕΛ Ψυττάλειας, τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των οποίων δίνονται στον Πίνακα 8.4, ενώ βάσει του πειραματικού πρωτοκόλλου, προκειμένου να δοκιμαστούν διαφορετικές δόσεις Ct, συλλέχθηκαν δείγματα μετά από ακτινοβόληση σε κατάλληλους χρόνους επαφής (Πίνακας 8.5).

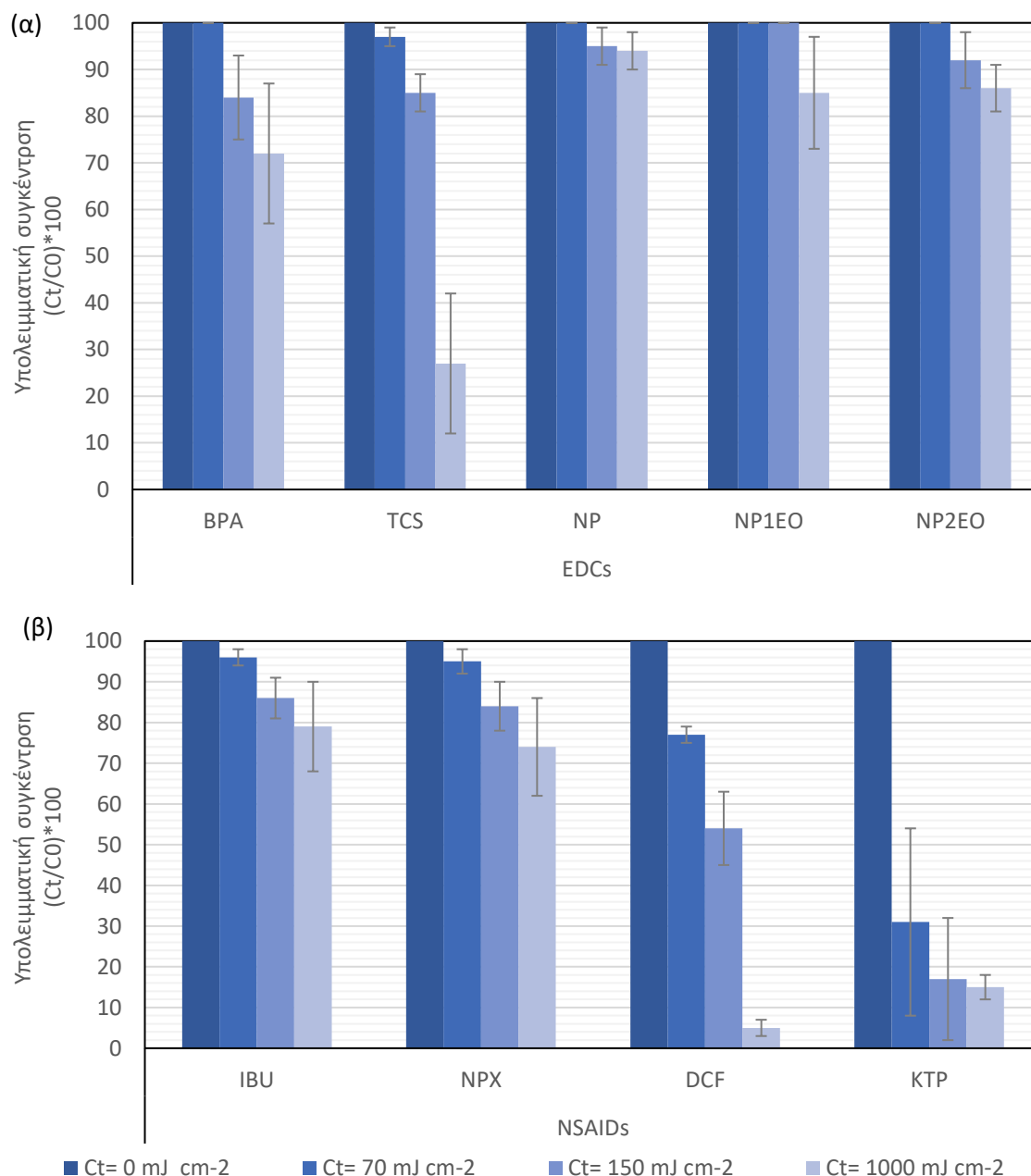
**Πίνακας 8.4:** Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων

TSS (mg L <sup>-1</sup> )	VSS (mg L <sup>-1</sup> )	COD διαλυτό (mg L <sup>-1</sup> )	COD ολικό (mg L <sup>-1</sup> )	Θολότητα (NTU)	pH	Διαπερατότητα (T%)
8	6	16	34	3	7.56	46

**Πίνακας 8.5:** Χρόνος έκθεσης δειγμάτων και δόση υπεριώδους ακτινοβολίας

Χρόνος έκθεσης στη UV (min)	Δόση UV (mW sec cm <sup>-2</sup> )
0	0
15	70
31	150
225	1000

Στο Σχήμα 8.8 παρουσιάζονται οι υπολειμματικές ποσοστιαίες συγκεντρώσεις των ενώσεων στους χρόνους επαφής των πειραμάτων, υπολογισμένες ως το πηλίκο της συγκέντρωσης στη χρονική στιγμή  $t$  ( $C_t$ ) προς την αρχική συγκέντρωση στο χρόνο  $t=0$  ( $C_0$ ). Από το Σχήμα 8.8 φαίνεται ότι η απολύμανση με υπεριώδη ακτινοβολία δεν είναι αποτελεσματική για την απομάκρυνση των περισσότερων υπό εξέταση ενώσεων ακόμα και σε πολύ υψηλές τιμές  $Ct$  ( $1000 \text{ mW sec cm}^{-2}$ ). Εξαίρεση αποτελεί μόνο η ΚΤΡ, η οποία εμφανίζει σχετικά ικανοποιητική απομάκρυνση, της τάξης του 70-85% σε τιμές  $Ct$  μεταξύ 70-150  $\text{mW sec cm}^{-2}$ , ενώ όπως φαίνεται, απαιτούνται υψηλές δόσεις UV για να επιτευχθεί ικανοποιητική μείωση του DCF και του TCS. Αντιθέτως, η επίδραση της UV ακτινοβολίας ακόμη και σε δόσεις τόσο υψηλές όσο τα  $1000 \text{ mW sec cm}^{-2}$  ήταν αμελητέα έως και χαμηλή τόσο για τις περιπτώσεις των  $\text{NP}_n\text{EOs}$  (<15%) όσο και για τις BPA, NPX και IBU (<25%).



**Σχήμα 8.8:** Μεταβολή των υπολειμματικών συγκεντρώσεων των (α) EDCs και (β) NSAIDs κατά τη διάρκεια της απολύμανσης με UV ακτινοβολία

Η αναποτελεσματικότητα της άμεσης υπεριώδους ακτινοβολίας για την απομάκρυνση των ουσιών αναφέρθηκε επίσης σε άλλες μελέτες που ασχολούνται με την επεξεργασία νερού (Chen et al., 2006, Pereira et al., 2007, Fang et al., 2009, Kim & Tanaka, 2009, Baeza & Knappe, 2011, Arslan-Alaton et al., 2012). Αναλυτικότερα, οι Chen et al. (2006) σε εργασία τους ανέφεραν ότι η διάσπαση της BPA σε δείγματα νερού ήταν έως και 4% για δόσεις υπεριώδους ακτινοβολίας ίσες με 1000 mW sec cm<sup>-2</sup>, ενώ για δόση UV έως 5000 mW sec cm<sup>-2</sup> κατέγραψαν απομάκρυνση ίση με 22%. Σε αντίστοιχα αποτελέσματα κατέληξαν και οι Baeza

& Knarpe (2011) από πειράματα που έκαναν με υπερκάθαρο νερό, νερό λίμνης και λύματα εξόδου από ΕΕΛ, όπου βρήκαν ότι για δόσεις που συνήθως εφαρμόζονται κατά την απολύμανση η απομάκρυνση της BPA δεν είναι ικανοποιητική με ποσοστό μείωσης 3% και 10% για δόση 40 mW sec cm<sup>-2</sup> και 140 mW sec cm<sup>-2</sup>, αντίστοιχα.

Σε ότι αφορά στην TCS, από τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας προέκυψε ότι για δόσεις 70, 150 mW sec cm<sup>-2</sup> καταγράφηκαν χαμηλά ποσοστά απομάκρυνσης 3% και 15% αντίστοιχα, ενώ όταν ο χρόνος ακτινοβόλησης αυξάνεται στα 225 min (Ct=1000 mW sec cm<sup>-2</sup>) η απομάκρυνση αυξάνεται φτάνοντας το 80% περίπου. Αυτά τα αποτελέσματα είναι σε συμφωνία με μελέτη των Gagnon et al. (2008) οι οποίοι αναφέρουν ότι για δόσεις UV 25 mW sec cm<sup>-2</sup>, που συνήθως εφαρμόζονται στις ΕΕΛ, η απομάκρυνση της TCS δεν ξεπέρασε το 36 % για πρωτοβάθμια διηθημένα λύματα ενώ και οι Behera et al., (2011) σε μετρήσεις από ΕΕΛ βρήκαν ότι στο στάδιο της απολύμανσης των δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων η ουσία δεν απομακρύνθηκε σχεδόν καθόλου. Χαμηλή αποτελεσματικότητα της UV ακτινοβολίας καταγράφηκε και για τις NP<sub>n</sub>EOs αφού δεν παρατηρήθηκε απομάκρυνση μεγαλύτερη του 15% σε όλες τις μελετώμενες δόσεις. Αυτά τα αποτελέσματα είναι αναμενόμενα καθώς η NP απορροφά κυρίως σε χαμηλότερα μήκη κύματος (στην περιοχή των 200-210 nm), ενώ η απορρόφηση σχεδόν σταματά περίπου στα 250 nm, και συνεπώς η διάσπαση της ουσίας μέσω της UV ακτινοβολίας με την εφαρμογή ακτινοβολίας μέσω λαμπτήρα χαμηλής πίεσης αναμένεται να είναι αργή (Dulon et al., 2013).

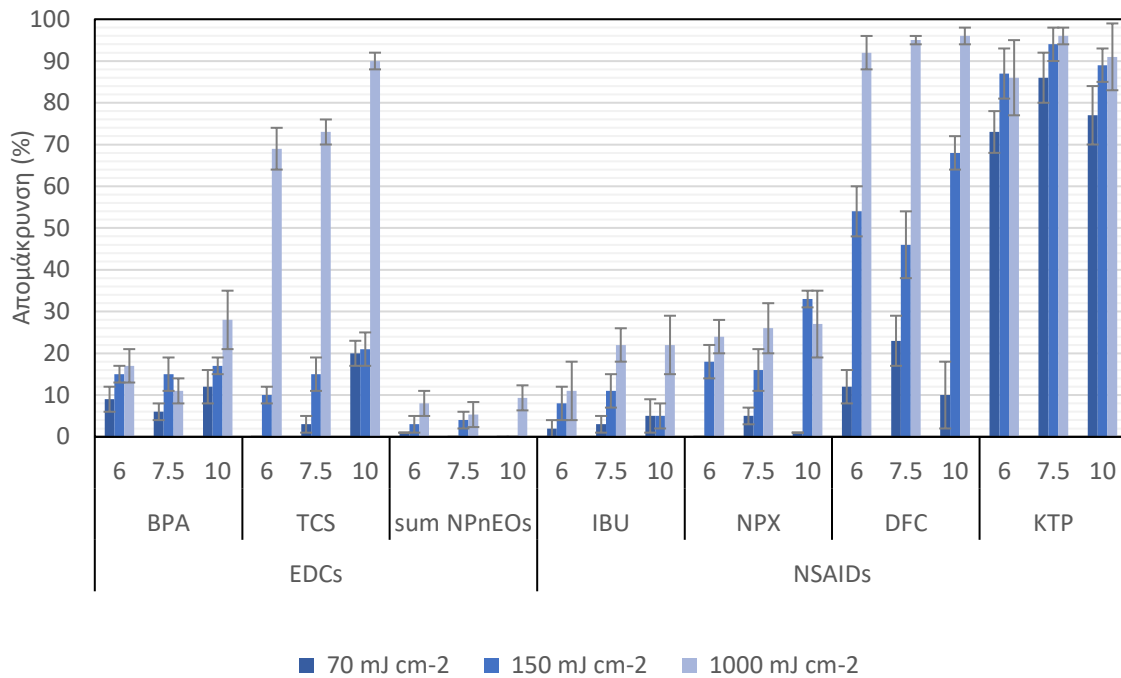
Επιπροσθέτως, από τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας προκύπτει ότι η εφαρμογή υπεριώδους ακτινοβολίας δεν προσφέρει αποτελεσματική μείωση των IBU και NPX, η οποία ήταν αμελητέα για την περιοχή των εφαρμοζόμενων δόσεων 70 έως 150 mW sec cm<sup>-2</sup>. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε συμφωνία με τα ευρήματα άλλων μελετών που πραγματοποιήθηκαν σε δείγματα νερού, όπου σύμφωνα με μελέτη των Pereira et al. (2007) από πειράματα που έκαναν για την απολύμανση επιφανειακών νερών βρήκαν ότι η απομάκρυνση της NPX στα 100 mW sec cm<sup>-2</sup> ήταν αμελητέα για μια λυχνία μονοχρωματικής ακτινοβολίας στα 254 nm χαμηλής πίεσης, ενώ όταν χρησιμοποιούσε μία λάμπα υπεριώδους μεσαίας πίεσης επιτεύχθηκε μέτρια απομάκρυνση NPX της τάξης του 35%. Τη μικρή αντιδραστικότητα της IBU στην υπεριώδη ακτινοβολία κατέγραψαν και οι Gagnon et al. (2008), οι οποίοι έδειξαν ότι η ουσία απομακρύνθηκε περίπου κατά 15% από δείγματα διηθημένων πρωτοβάθμια επεξεργασμένων αποβλήτων ενώ σε αντίστοιχα αποτελέσματα κατέληξαν και οι Xiang et al. (2016) οι οποίοι έδειξαν αμελητέα απομάκρυνση του IBU (<10%) μετά από εφαρμογή UV ακτινοβολίας έντασης 1260 mW sec cm<sup>-2</sup>.

Τέλος, εν αντιθέσει με τις παραπάνω ενώσεις, η KTP φαίνεται να είναι σχετικά φωτοασταθής και να διασπάται μέσω της επεξεργασίας με υπεριώδη ακτινοβολία ακόμη και σε μέτριες δόσεις ( $70 \text{ mW sec cm}^{-2}$ ) παρουσιάζοντας ικανοποιητικά ποσοστά απομάκρυνσης γύρω στο 70%. Οι Kim & Tanaka (2009) σε πειράματα που έκαναν σε καθαρό νερό κατέγραψαν τη σχεδόν πλήρη απομάκρυνση της KTP μετά από ακτινοβολία των δειγμάτων με δόση ακτινοβολίας  $230 \text{ mW sec cm}^{-2}$  ενώ οι Behera et al. (2011) σε μετρήσεις που έκαναν σε ΕΕΛ βρήκαν ότι στο στάδιο της απολύμανσης των δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων, όπου εφαρμόζονται τυπικές δόσεις ακτινοβολίας ( $25\text{--}140 \text{ mW sec cm}^{-2}$ ), η ουσία απομακρύνθηκε κατά περίπου 50%. Σε μελέτη τους οι Kim et al. (2009b) υπολόγισαν ότι η δόση που απαιτείται για την επίτευξη απομάκρυνσης 90% της KTP και της DCF στα λύματα, είναι της τάξης των  $38 \text{ mW sec cm}^{-2}$  και  $123 \text{ mW sec cm}^{-2}$  αντίστοιχα, με τις τιμές αυτές να είναι πολύ χαμηλότερες συγκριτικά με τις αντίστοιχες δόσεις που υπολογίστηκαν για άλλα 27 φαρμακευτικά προϊόντα και προϊόντα προσωπικής φροντίδας που μελετήθηκαν στην ίδια εργασία. Η υψηλή φωτοαντιδραστικότητα της KTP αποδίδεται στον υψηλό μοριακό συντελεστή απορρόφησης στα  $254 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 37,155 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) όπως αυτός υπολογίστηκε από τους Salgado et al. (2013) και είναι 6 φορές μεγαλύτερος από αυτόν της DCF ( $\epsilon = 5,929 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) για λαμπτήρες UV χαμηλής πίεσης.

### 8.3.2.2 Επίδραση του pH στην απολύμανση με υπεριώδη ακτινοβολία

Ο σκοπός των πειραμάτων αυτών ήταν να μελετηθεί η επίδραση του pH στη συμπεριφορά και στην απομάκρυνση των υπό εξέταση ουσιών κατά την εφαρμογή υπεριώδους ακτινοβολίας στα λύματα. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν για διαφορετικές τιμές pH στην περιοχή μεταξύ 6 και 10 και για τις τρεις διαφορετικές δόσεις ( $70, 150$  και  $1000 \text{ mW sec cm}^{-2}$ ) όπως αναφέρθηκε παραπάνω.

Όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο Σχήμα 8.9, όπου δίνονται οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις της κάθε ουσίας για τις τρεις μελετώμενες τιμές pH (6, 7.5 και 10) για τις διαφορετικές δόσεις UV, φαίνεται ότι για όλες τις υπό εξέταση ενώσεις ο ρυθμός απομάκρυνσης ήταν πρακτικά ανεξάρτητος από το pH (t-test,  $p > 0.05$ ), για την περιοχή του pH που εξετάστηκε. Μόνη εξαίρεση αποτελεί η TCS (t-test,  $p = 0.02$ ), η οποία παρουσίασε υψηλότερο ρυθμό διάσπασης όταν η τιμή του του pH αυξήθηκε από 6 σε 10. Πιο αναλυτικά, για τις χαμηλές δόσεις υπεριώδους ακτινοβολίας ( $70 \text{ mW sec cm}^{-2}$ ) φάνηκε ότι η μείωση της αρχικής συγκέντρωσης της TCS αυξήθηκε από 0%, σε 3% και 20% για pH 6, 7.5 και 10, αντίστοιχα, ενώ παρόμοια διαφορά στις απομακρύνσεις παρατηρήθηκε και για τους μεγαλύτερους χρόνους ακτινοβολίας.



**Σχήμα 8.9:** Επίδραση του pH στην απομάκρυνση των υπό εξέταση EDCs και NSAIDs κατά τη διάρκεια της απολύμανσης με UV ακτινοβολία

Από τα παραπάνω αποτελέσματα συμπεραίνεται ότι σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει το ρυθμό μείωσης της TCS είναι η τιμή pH του διαλύματος, η οποία σε συνδυασμό με την τιμή  $pK_a$  της ουσίας αποδεικνύεται ότι επηρεάζει τις ιδιότητες απορρόφησης υπεριώδους ακτινοβολίας. Πιο συγκεκριμένα σε εργασία τους οι Carlson et al. (2015) υπολόγισαν ότι ο μοριακός συντελεστής απορρόφησης της ουσίας ( $\epsilon$ ) αυξάνεται από 1440 σε 4590  $M^{-1} cm^{-1}$ , καθώς το pH κινείται από τις όξινες τιμές ( $pH=4.2$ ) προς τις πιο αλκαλικές ( $pH=10$ ), όπου κυριαρχεί η αποπρωτονιωμένη μορφή της. Ωστόσο επισημαίνεται ότι στις ΕΕΛ η φωτοδιάσπαση της ένωσης είναι μικρή (Thompson et al., 2005, Sanchez-Prado et al., 2006) καθώς το pH των λυμάτων βρίσκεται στην ουδέτερη περιοχή, όπου κυριαρχεί η φωτοσταθερή μορφή της TCS (μη ιονισμένη). Τέλος, παρόμοια συμπεριφορά αναμένεται και στην περίπτωση της NP, η οποία αν και στα πειράματα της παρούσας εργασίας έδειξε να μην επηρεάζεται από τα διαφορετικά pH των λυμάτων που μελετήθηκαν, εντούτοις σε μελέτη που έκαναν οι Dulon et al. (2013) με υδατικά διαλύματα ρυθμισμένα σε υψηλότερα αλκαλικά pH, κατέγραψαν αύξηση του ρυθμού φωτόλυσης της ένωσης καθώς το pH αυξήθηκε από 7 σε 11, τιμή μεγαλύτερη της σταθεράς διάστασής της ( $pK_a = 10.2$ ).

### 8.3.2.3 Επίδραση της συγκέντρωσης αιωρούμενων στερεών και χουμικών οξέων στην απολύμανση με υπεριώδη ακτινοβολία

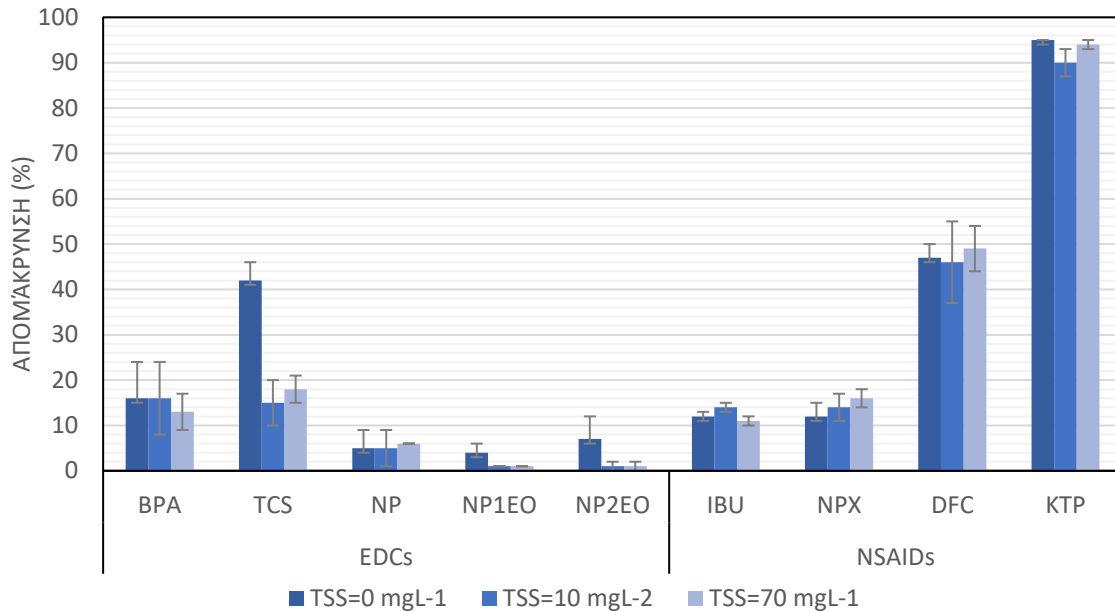
Ο σκοπός των πειραμάτων αυτών ήταν να μελετηθεί η επίδραση της παρουσίας αιωρούμενων στερεών (TSS) και χουμικών οξέων (HA) στη συμπεριφορά και στην απομάκρυνση των υπό εξέταση ουσιών κατά την εφαρμογή υπεριώδους ακτινοβολίας στα λύματα. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν για μια τυπική δόση υπεριώδους ακτινοβολίας ( $150 \text{ mW sec cm}^{-2}$ ), για τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις TSS (0, 10 και  $70 \text{ mg L}^{-1}$ ) και στην παρουσία  $20 \text{ mg L}^{-1}$  χουμικών οξέων. Με βάση το πειραματικό πρωτόκολλο, προκειμένου να ελεγχθεί η συμπεριφορά αυτών των ενώσεων σε διαφορετικές συγκεντρώσεις TSS και HA για την επιθυμητή δόση (Ct), τα συλλεγόμενα δείγματα λυμάτων συλλέχθηκαν σε κατάλληλο χρόνο επαφής. Επίσης, όπως περιγράφηκε και παραπάνω, για να επιτευχθεί η εκάστοτε επιθυμητή συγκέντρωση στερεών χρησιμοποιήθηκε κατάλληλος όγκος ανάμεικτου υγρού της ίδιας εγκατάστασης.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων για τις διαφορετικές συγκεντρώσεις TSS δίνονται στο Σχήμα 8.10, όπου παρουσιάζεται αθροιστικά η συνολική ποσοστιαία απομάκρυνση που προσδιορίστηκε τόσο στην υδατική όσο και στη σωματιδιακή φάση για την καθεμία από τις υπό εξέταση ουσίες. Αξίζει να σημειωθεί ότι η διαπερατότητα (T) του δείγματος των λυμάτων ήταν 55%, 46% και 33% για συγκεντρώσεις στερεών 0, 10 και  $70 \text{ mg L}^{-1}$ , αντίστοιχα, και συνεπώς για να διατηρηθεί σταθερό το γινόμενο έκθεσης στην ακτινοβολία (Ct) στα  $150 \text{ mW sec cm}^{-2}$  ήταν αναγκαίο να προσαρμοστεί κατάλληλα ο χρόνος ακτινοβολίας στα 25, 30 και 35 min.

Η αύξηση της συγκέντρωσης των στερεών στο διάλυμα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της θολότητας των λυμάτων, ενώ μέρος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ανακλάται, διαθλάται και σκεδάζεται από τα αιωρούμενα στερεά μειώνοντας έτσι την απολυμαντική της δράση. Ωστόσο, από τα πειράματα της παρούσας εργασίας φάνηκε ότι οι συγκεντρώσεις των TSS που μελετήθηκαν, και συνήθως συναντώνται στις εξόδους των ΕΕΛ, δεν επηρέασαν σημαντικά την αποτελεσματικότητα της διεργασίας ως προς την διάσπαση της πλειοψηφίας των υπό εξέταση ενώσεων. Πιο αναλυτικά, από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων προέκυψε ότι η συγκέντρωση των TSS δεν είχε σημαντική επίδραση στην απομάκρυνση (t-test,  $p > 0.05$ ) τόσο των, έτσι κι αλλιώς, έντονα φωτοασταθών (KTP) όσο και των φωτοσταθερών ενώσεων (IBU, NPX, BPA, NP<sub>n</sub>EOs). Μοναδική εξαίρεση αποτέλεσε η μέτριας αντιδραστικότητας ουσία, TCS (t-test,  $p = 0.000578$ ), για την οποία παρατηρήθηκε ότι στην παρουσία TSS παρεμποδίστηκε η φωτόλυσή της μειώνοντας τη συνολική ποσοστιαία απομάκρυνσή της από 45% σε 15%, χωρίς να παρατηρείται περαιτέρω σημαντική μεταβολή



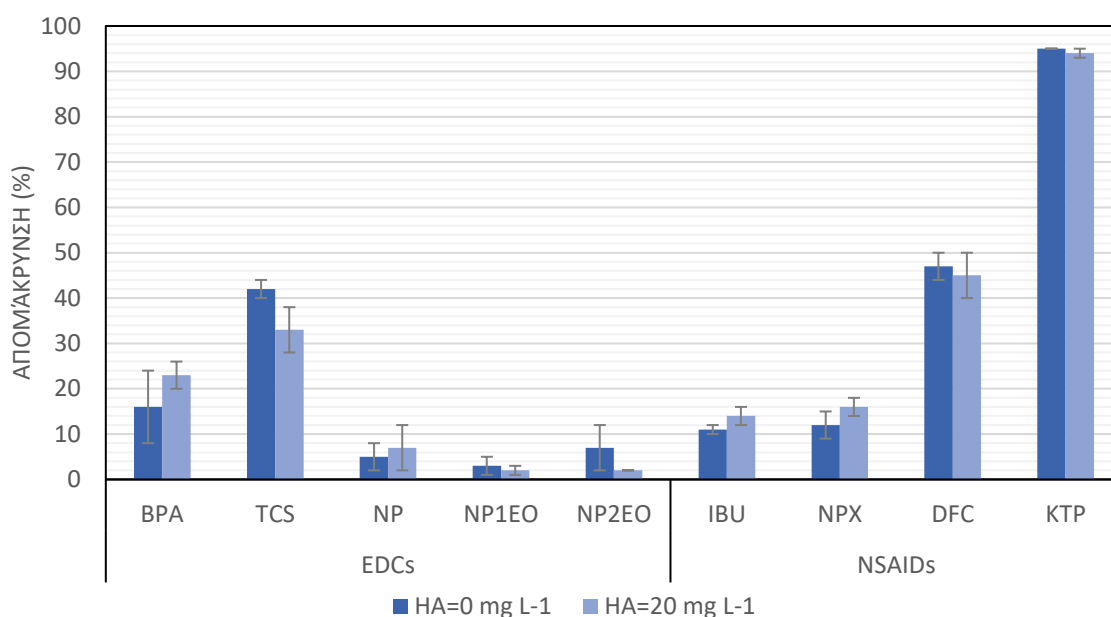
από την αύξηση της συγκέντρωσης των TSS από 10 σε 70 mg L<sup>-1</sup>. Αντιθέτως, η επίσης, μέτρια φωτοασταθής ένωση, DCF, δεν παρουσίασε μεταβολή στη μείωση της καταγράφοντας σταθερή απομάκρυνση γύρω στο 45% σε όλες τις σειρές πειραμάτων.



**Σχήμα 8.10:** Επίδραση της συγκέντρωσης των TSS στην απομάκρυνση των υπό εξέταση EDCs και NSAIDs κατά τη διάρκεια της απολύμανσης με UV ακτινοβολία

Στο Σχήμα 8.11 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τα πειράματα που εκτελέστηκαν με διαφορετικές συγκεντρώσεις χουμικών οξέων και σκοπό είχαν να μελετηθεί η επίδραση της παρουσίας διαλυτής οργανικής ύλης στην απομάκρυνση των υπό εξέταση ουσιών μέσω ακτινοβόλησης με υπεριώδη ακτινοβολία. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν, όπως και στο προηγούμενο κεφάλαιο της χλωρίωσης, με δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα από το ΚΕΛ Ψυττάλειας τα οποία είχαν συγκέντρωση διαλυτής οργανικής ύλης (COD διαλυτό) 15 mg L<sup>-1</sup>, και χωρίς καμία προσθήκη χουμικών οξέων (HA = 0 mg L<sup>-1</sup>) ενώ στη συνέχεια παρόμοια πειράματα έγιναν με αυξημένη συγκέντρωση διαλυτού COD = 150 mg L<sup>-1</sup> με την προσθήκη 20 mg L<sup>-1</sup> εμπορικού μίγματος χουμικών οξέων. Σε ότι αφορά στη διαπερατότητα (T) των δειγμάτων, αυτή μετρήθηκε στο 55% και στο 35% στην απουσία και στην παρουσία των χουμικών οξέων, αντίστοιχα και έτσι ο μέσος χρόνος έκθεσης αυξήθηκε από τα 25min στα 35min ώστε να διατηρηθεί η δόση της UV σταθερή στα 150 mW sec cm<sup>-2</sup>. Από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη περαιτέρω διαλυτής οργανικής ύλης δεν επέφερε καμία στατιστικά σημαντική μεταβολή στην απομάκρυνση των ενώσεων (t-test, p>0.05). Η αμελητέα διαφορά μεταξύ των πειραμάτων πιθανόν να

οφείλεται στο σταθερό γινόμενο έκθεσης των δειγμάτων στην ακτινοβολία (Ct), το οποίο επιτυγχάνεται με την αύξηση του χρόνου ακτινοβολήσης αφού η μέση ένταση στα δείγματα μειώνεται λόγω της μειωμένης διαπερατότητάς τους, και συνεπώς τελικά και στα δύο πειράματα η συνολική προσπίπτουσα ακτινοβολία διατηρήθηκε σταθερή. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι και σε αυτή τη σειρά των πειραμάτων, όπου δεν υπάρχουν αιωρούμενα στερεά στο διάλυμα, η TCS εμφάνισε υψηλότερο ποσοστό απομάκρυνσης, 42% και 33% για 0 mg L<sup>-1</sup> και 20 mg L<sup>-1</sup> HA αντίστοιχα, συγκριτικά με τα πειράματα παρουσίας TSS στα οποία καταγράφηκε μικρότερο ποσοστό για την ίδια εφαρμοζόμενη δόση ακτινοβολίας.

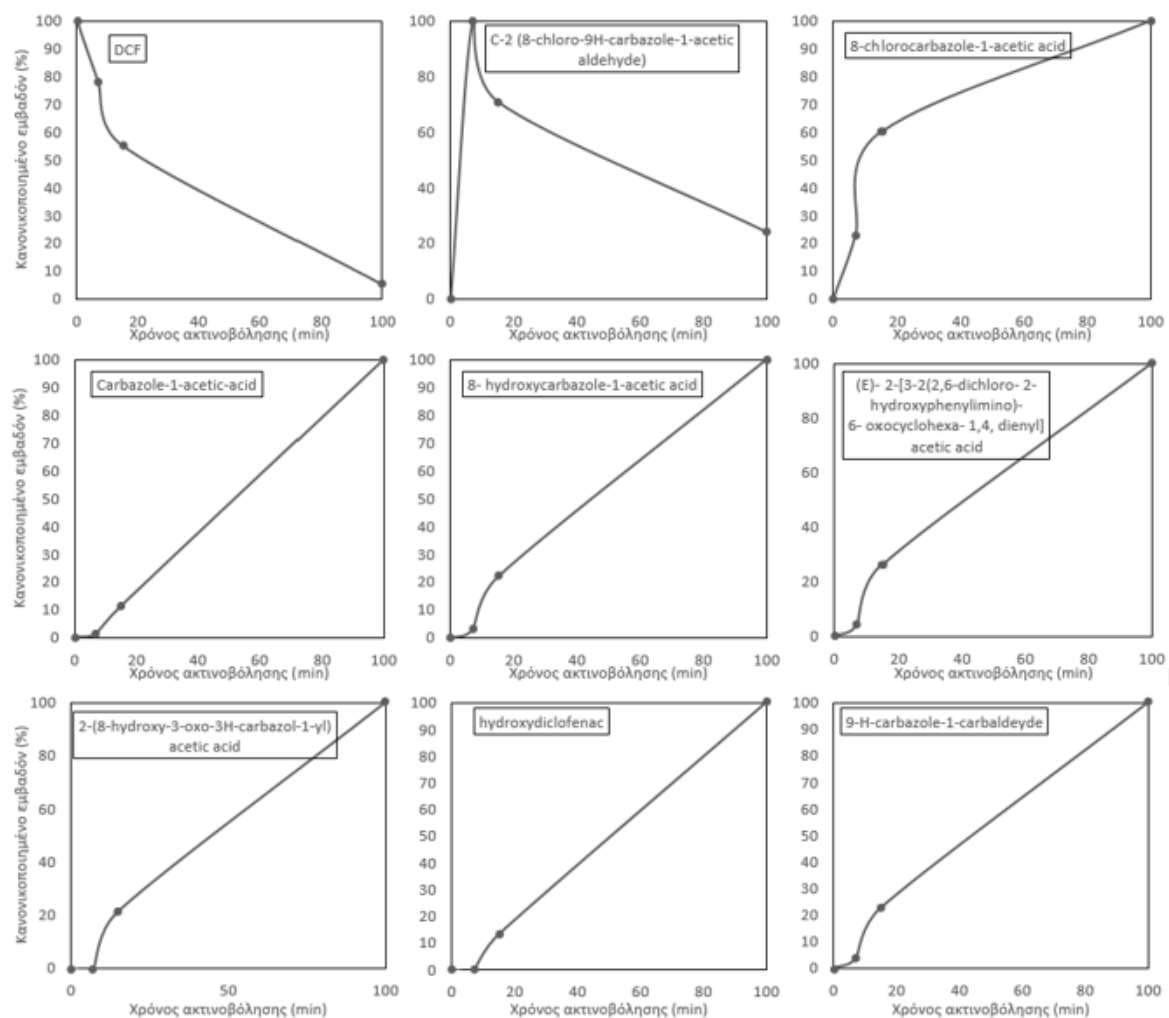


**Σχήμα 8.11:** Επίδραση της συγκέντρωσης των HA στην απομάκρυνση των υπό εξέταση EDCs και NSAIDs κατά τη διάρκεια της απολύμανσης με UV ακτινοβολία

#### 8.3.2.4 Ανίχνευση και ταυτοποίηση παραπροϊόντων υπεριώδους ακτινοβολίας

Ο σκοπός των πειραμάτων ήταν να γίνει ταυτοποίηση των παραπροϊόντων της DCF κατά τη UV ακτινοβολήση. Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν ήταν σε υπερκάθαρο νερό με αρχική συγκέντρωση της ουσίας 8 mg L<sup>-1</sup>, ενώ οι χρόνοι ακτινοβολήσης που εφαρμόστηκαν ήταν έτσι προσαρμοσμένοι ώστε να επιτυγχάνονται τελικά οι ίδιες δόσεις ακτινοβολίας που μελετήθηκαν και στα παραπάνω πειράματα (70, 150 και 1000 mW sec cm<sup>-2</sup>). Πιο συγκεκριμένα, με δεδομένο ότι η διαπερατότητα των δειγμάτων ήταν κοντά στο 99.9%, ο απαιτούμενος χρόνος ακτινοβολήσης προσδιορίστηκε στα 7, 15 και 100 min. Τα δείγματα επεξεργάστηκαν και αναλύθηκαν από το Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών (ΕΚΠΑ).

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων για τα παραπροϊόντα που ανιχνεύτηκαν και ταυτοποιήθηκαν στους διαφορετικούς χρόνους ακτινοβολήσης δίνονται στο Σχήμα 8.12, όπου παρουσιάζεται το ποσοστιαίο κανονικοποιημένο εμβαδόν που προσδιορίστηκε για την κάθε ένωση που αναγνωρίστηκε. Βάσει των αποτελεσμάτων τα προϊόντα που ταυτοποιήθηκαν για την DCF ήταν οκτώ, και πιο συγκεκριμένα το C-2 (8-chloro-9H-carbazole-1-acetic aldehyde), το 8-chlorocarbazole-1-acetic acid, το carbazole-1-acetic acid, το 8-hydroxy-carbazole-1-acetic acid, το E-2-[3-2(2,6-dichloro-2-hydroxyphenylimino)-6-oxocyclohexa-1,4, dienyl] acetic acid, το 2-(8-hydroxy-3-oxo-3H-carbazol-1-yl) acetic acid, το hydroxydiclofenac και το 9-H-carbazole-1-carbaldehyde. Όπως φαίνεται από το Σχήμα 8.12, στα πρώτα λεπτά ακτινοβολήσης η DCF μειώνεται ενώ παράλληλα σχηματίζονται τα παραπροϊόντα C-2 και 8-chlorocarbazole-1-acetic acid. Στη συνέχεια και καθώς ο χρόνος ακτινοβολήσης αυξάνεται, σχηματίζονται επιπλέον προϊόντα φωτόλυσης, τα οποία ωστόσο δεν είναι ξεκάθαρο αν δημιουργούνται από τη διάσπαση της DCF ή του προϊόντος C-2. Σε μελέτη τους οι Diniz et al. (2015) κατέγραψαν τη μείωση της ένωσης και τη δημιουργία πέντε παραπροϊόντων στα πρώτα 2 min ακτινοβολήσης, ενώ μετά από 5 min η DCF είχε διασπαστεί πλήρως και στο διάλυμα ήταν παρόντα μόνο τρία από τα παραπροϊόντα. Παράλληλα, στην ίδια εργασία μελέτησαν την τοξικότητα των διαλυμάτων πριν και μετά την εφαρμογή UV ακτινοβολίας, στα ψάρια Ζέβρα (*Danio rerio*), όπου παρατήρησαν ότι τα παραπροϊόντα φωτόλυσης προκάλεσαν μεγαλύτερες επιπτώσεις στη λειτουργία ενζύμων των οργανισμών συγκριτικά με τη μητρική ένωση, συμπεραίνοντας ότι απαιτείται υψηλότερος χρόνος ακτινοβολήσης ώστε να διασφαλίζεται ότι τα προϊόντα που δημιουργούνται θα διασπώνται πλήρως σε αβλαβής ενώσεις (Diniz et al., 2015). Τη συσχέτιση της τοξικότητας με τη διάσπαση της DCF και τη δημιουργία των προϊόντων φωτόλυσης έδειξαν και οι Kovacic et al. (2016), οι οποίοι σε πειράματα που έκαναν με *Vibrio fischeri* βρήκαν ότι η τοξικότητα αυξάνεται με το σχηματισμό των παραπροϊόντων ενώ παρατηρείται μείωση καθώς ο χρόνος ακτινοβολήσης αυξάνει περαιτέρω και έχει ως συνέπεια την μείωση των συγκεντρώσεων των προϊόντων όσο και της μητρικής ένωσης.



Σχήμα 8.12: Παραπροϊόντα UV ακτινοβολίας για την DCF συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολήσης

### 8.3.3 Συμπεράσματα

Από τα πειράματα που αναλύθηκαν στις προηγούμενες ενότητες, διαπιστώνεται ότι η εφαρμογή υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) σε δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα, για δόσεις που συνήθως υιοθετούνται για την απομάκρυνση των παθογόνων μικροοργανισμών ( $10-80 \text{ mW sec cm}^{-2}$ ) δεν είναι αποτελεσματική σε ότι αφορά στην απομάκρυνση των υπό εξέταση ενώσεων. Εξάιρεση αποτέλεσαν μόνο οι φαρμακευτικές ουσίες KTP και DCF ενώ ακόμη και με την υιοθέτηση υψηλότερων δόσεων ακτινοβολίας της τάξης των  $1000 \text{ mW sec cm}^{-2}$  η διάσπαση για τις περισσότερες από τις μελετώμενες ενώσεις παρέμεινε ελάχιστη.

Από τα αποτελέσματα των επιμέρους πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν προκύπτει ότι τα χαρακτηριστικά των λυμάτων δεν επηρέασαν την αποτελεσματικότητα της υπεριώδους ακτινοβολίας αφού το διαφορετικό pH, η παρουσία αιωρούμενων στερεών και

διαλυμένης οργανικής ύλης, σε εύρος συγκεντρώσεων που είναι πιθανό να ανιχνευθούν σε δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα, δεν έδειξαν να μεταβάλλουν σημαντικά τα ποσοστά διάσπασης τόσο των, έτσι κι αλλιώς, έντονα φωτοασταθών (ΚΤΡ) όσο και των φωτοσταθερών ενώσεων (IBU, ΝΡΧ, ΒΡΑ, ΝΡ<sub>n</sub>ΕΟs). Μόνο η ΤCΣ φάνηκε να επηρεάζεται από το pH των λυμάτων, αφού παρουσίασε υψηλότερο ρυθμό φωτόλυσης στις αλκαλικές τιμές, γεγονός που οφείλεται στις φυσικοχημικές ιδιότητες της ένωσης, και πιο συγκεκριμένα στις ιδιότητες απορρόφησης UV ακτινοβολίας οι οποίες μεταβάλλονται ανάλογα με το βαθμό ιονισμού της ουσίας.

Τέλος, από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν για τη μελέτη σχηματισμού παραπροϊόντων της DCF, φάνηκε ότι με την πάροδο του χρόνου ακτινοβολήσης δημιουργούνται μια σειρά από προϊόντα άμεσης φωτόλυσης τα οποία ενδεχομένως οφείλονται στη διάσπαση τόσο της DCF όσο και στην περαιτέρω διάσπαση των ίδιων των παραπροϊόντων της. Το χρονικό προφίλ σχηματισμού που παρουσιάζουν τα προϊόντα που δημιουργούνται κατά τη διάρκεια της UV ακτινοβολίας αποτελεί σημαντικό θέμα καθώς ορισμένα από αυτά εμφανίζουν μεγαλύτερη τοξικότητα από τη μητρική ένωση.



## 9. Συμπεριφορά των εξεταζόμενων ενδοκρινικών διαταρακτών και φαρμακευτικών ουσιών κατά τη διάθεσή τους στο υδάτινο περιβάλλον

### 9.1 Εισαγωγή

Όπως περιγράφηκε σε προηγούμενα κεφάλαια, η συχνή παρουσία των (μη στεροειδών αντιφλεγμονωδών φαρμακευτικών ουσιών) NSAIDs και των (ενδοκρινικών διαταρακτών) EDCs στο υδάτινο περιβάλλον, και πιο συγκεκριμένα στους επιφανειακούς και υπόγειους αποδέκτες, στα λύματα και σε ορισμένες περιπτώσεις στο πόσιμο νερό, έχει μελετηθεί εκτενώς τα τελευταία χρόνια στη διεθνή βιβλιογραφία (Kasprzyk-Hordern et al., 2008, Jonkers et al., 2010, Bueno et al., 2012, Stasinakis et al., 2012, Oketola & Fagbemigun, 2013). Έχει αποδειχθεί ότι οι μονάδες επεξεργασίας λυμάτων αποτελούν μια πολύ γνωστή πηγή και μια από τις σημαντικότερες οδούς μεταφοράς τους στο περιβάλλον (Nakada et al., 2006) αφού οι περισσότερες από αυτές τις χημικές ουσίες απομακρύνονται μόνο εν μέρει μέσω της επεξεργασίας των λυμάτων και ως εκ τούτου ανιχνεύονται στα δευτεροβάθμια επεξεργασμένα απόβλητα (Fals et al., 2012, Verlicchi et al., 2012).

Οι κύριες διεργασίες μείωσης των οργανικών μικρορύπων μετά τη διάθεσή τους στα επιφανειακά ύδατα είναι η φωτοαποδόμηση, η βιομετατροπή, η προσρόφηση, η υδρόλυση και η πτητικοποίηση. Ωστόσο, θα πρέπει να υπογραμμιστεί ότι η εξάλειψη των ουσιών γίνεται κυρίως μέσω μηχανισμών μετασχηματισμού, οι οποίοι οδηγούν στο σχηματισμό παραπροϊόντων (Winkler et al., 2001, Bartels & von Tümpling, et al., 2007, Agüera et al., 2005, Szabó et al., 2011, Salgado e al., 2013). Επιπροσθέτως, σε μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί αναφέρεται ότι πολλές φαρμακευτικές ουσίες και ενδοκρινικοί διαταράκτες είναι φωτοασταθείς ενώσεις (Matamoros et al., 2009b, Jacobs et al., 2011, Zhang et al., 2011), ενώ η προσρόφησης τους εξαρτάται τόσο από τις φυσικοχημικές ιδιότητές τους όσο και από τη φύση των ιζημάτων (Dobor et al., 2012). Γενικότερα, έχει βρεθεί ότι οι ουσίες είναι φωτοενεργές λόγω της χημικής τους δομής, η οποία τους επιτρέπει είτε να απορροφούν απευθείας την ηλιακή ακτινοβολία είτε να αντιδρούν έμμεσα με τις ρίζες που παράγονται μέσω της ηλιακής ακτινοβολίας των φωτοευαισθητοποιητών που ενδέχεται να είναι παρόντες στον αποδέκτη. Μεταξύ των φωτοευαισθητοποιητών συμπεριλαμβάνονται ουσίες όπως οι χουμικές ενώσεις ή/και τα νιτρικά και νιτρώδη ιόντα ( $\text{NO}_3^-$  και  $\text{NO}_2^-$ ). Η φωτοαποικοδόμηση εξαρτάται επίσης από την ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας, τις

ευτροφικές συνθήκες, το βάθος του νερού, το γεωγραφικό πλάτος και την εποχή του έτους (Heberer, 2002).

Σε ότι αφορά τη βιοαπομάκρυνση μέσω της μικροβιακής δραστηριότητας των μικροοργανισμών που υπάρχουν στα συστήματα νερού/ιζημάτων, αν και έχει αποδειχθεί ότι αποτελεί αποτελεσματική διεργασία διάσπασης για πολλούς οργανικούς μικρορύπους (Gröning et al., 2007, Kunkel & Radke, 2008, Kunkel & Radke, 2011, Murdoch et al., 2013, Lu & Gan, 2014, Yang et al., 2014), εντούτοις, υπάρχουν ελάχιστα διαθέσιμα στοιχεία για την ικανότητα αποικοδόμησης των NSAIDs και των EDCs στο υδάτινο περιβάλλον μετά τη διάθεση επεξεργασμένων λυμάτων σε επιφανειακά νερά. Επιπλέον, οι πλειοψηφία των εργασιών αφορά σε μελέτες οι οποίες πραγματοποιήθηκαν είτε με συνθετικά διαλύματα και όχι με νερά πραγματικών φυσικών αποδεκτών, είτε με τη χρήση απομονωμένων μικροοργανισμών ή μικροοργανισμών που ελήφθησαν από συστήματα ενεργού ιλύος ή/και χωνεμένης ιλύος και όχι με αυτόχθονη βιομάζα από ιζήματα ποταμών (Lahti & Oikari, 2011, Radke & Maier, 2014).

Λαμβάνοντας υπόψιν τα παραπάνω, στόχος αυτού του κεφαλαίου είναι η παρουσίαση των αποτελεσμάτων της διερεύνησης της τύχης των εξεταζόμενων ουσιών κατά τη διάθεση επεξεργασμένων αποβλήτων σε ποτάμιο σύστημα, εκτιμώντας το ρόλο των διαφορετικών διεργασιών που πιθανόν λαμβάνουν χώρα σε αυτό. Πιο αναλυτικά, μελετήθηκε η συνεισφορά της φωτοδιάσπασης στην τύχη των επιλεγμένων NSAIDs και EDCs και αξιολογήθηκε ο ρόλος κρίσιμων παραμέτρων όπως η εποχή του έτους, το pH του νερού και η παρουσία φωτοευαισθητοποιητών (χουμικά οξέα και νιτρικά ιόντα). Στη συνέχεια, στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μελέτης της συνεισφοράς της προσρόφησης και της βιοαπομάκρυνσης στη μείωση των ουσιών στόχων από την υδάτινη στήλη υπό την παρουσία διαφορετικών συνθηκών οξειδοαναγωγής.

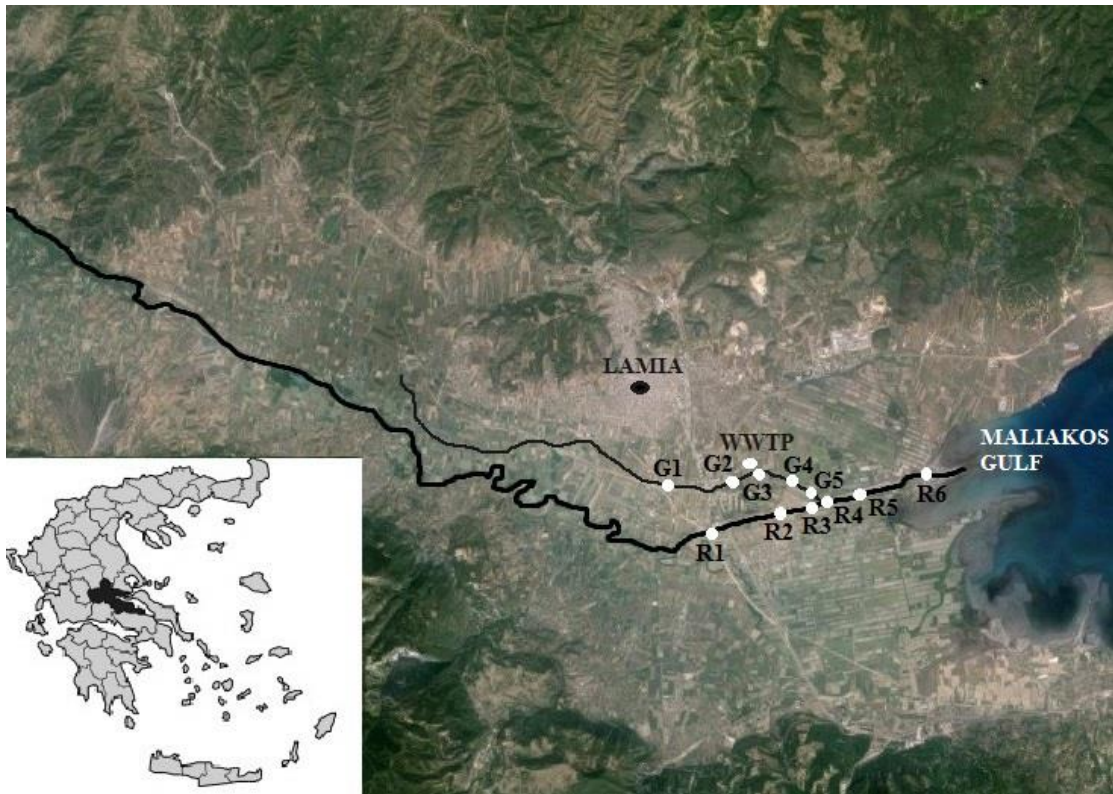
### 9.2 Παρουσία των EDCs και NSAIDs στο Σπερχειό ποταμό

Ως πρώτο στάδιο κρίθηκε σκόπιμο να γίνει μια αποτύπωση της ποιοτικής κατάστασης του υδροσυστήματος του Σπερχειού ποταμού, το οποίο αποτέλεσε το υδάτινο σώμα από το οποίο ελήφθησαν τα δείγματα νερού και ιζήματος για την διεξαγωγή των πειραμάτων που θα αναλυθούν στις επόμενες ενότητες.



Περιοχή και σημεία δειγματοληψίας

Η περιοχή της δειγματοληψίας των ιζημάτων για την πραγματοποίηση των πειραμάτων εργαστηριακής κλίμακας περιλαμβάνει τον ποταμό Σπερχειό και έναν από τους κυριότερους παραποτάμους του, τη Γερμανική τάφρο. Ο Σπερχειός βρίσκεται στην Κεντρική και Ανατολική Ελλάδα (Εικόνα 9.1), η συνολική έκταση της λεκάνης απορροής του είναι 1,829 km<sup>2</sup> και η απόσταση από τις πηγές του έως την εκβολή του στον Μαλιακό κόλπο είναι 82.5 km. Επιπροσθέτως, η μέση παροχή του είναι περίπου 62 m<sup>3</sup> sec<sup>-1</sup>, η οποία ωστόσο κυμαίνεται από τα 22 m<sup>3</sup> sec<sup>-1</sup> (κατά την ξηρή περίοδο) έως τα 110 m<sup>3</sup> sec<sup>-1</sup> (κατά την υγρή περίοδο) (Psomiadis et al., 2004). Αυτό κάνει το ποτάμι εποχιακό με υψηλές ροές κατά τη διάρκεια του χειμώνα και χαμηλές ροές κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού.



**Εικόνα 9.1:** Χάρτης της περιοχής μελέτης όπου φαίνονται τα διαφορετικά σημεία δειγματοληψίας (G1-G5, R1-R6) και το σημείο εκροής της ΕΕΛ (WWTP) που εξυπηρετεί την πόλη της Λαμίας (Google Earth)

Ο Σπερχειός δέχεται νερό από 20 μεγάλους παραπόταμους και 63 μικρότερους, μεταξύ των οποίων είναι η Γερμανική τάφρος, η οποία αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα έργα αντιπλημμυρικής προστασίας και άρδευσης της περιοχής. Συνεπώς, η Γερμανική τάφρος έχει πολύ χαμηλή παροχή νερού κατά τη διάρκεια της ξηρής περιόδου του έτους, ενώ αποτελεί

και τον τελικό αποδέκτη των επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων από την ΕΕΛ που εξυπηρετεί την ευρύτερη πόλη της Λαμίας. Η ΕΕΛ έχει μέση παροχή λυμάτων  $0.2 \text{ m}^3 \text{ sec}^{-1}$ , διαθέτει δευτεροβάθμια επεξεργασία (σύστημα ενεργού ιλύος) και το σημείο διάθεσης των επεξεργασμένων λυμάτων βρίσκεται 2.8 km πριν την συμβολή της τάφρου με το ποτάμι (Εικόνα 9.1). Η παρουσία των εξεταζόμενων ουσιών στα δείγματα υδατικής στήλης που ελήφθησαν από την Γερμανική Τάφρο τεκμηριώθηκε με βάση τα αποτελέσματα αναλύσεων υδατικών δειγμάτων που περιγράφονται στην συνέχεια.

Τα δείγματα ελήφθησαν κατά την ίδια περίοδο για δύο διαφορετικά έτη (Ιούνιο 2014 και 2015). Με δεδομένο ότι το επίπεδο βροχοπτώσεων επηρεάζει άμεσα τη ροή του ποταμιού και επομένως την αραιώση των ενώσεων, τότε η μετρούμενη συγκέντρωσή τους θα αντιπροσωπεύει μία από τις πλέον «επιβαρυμένες περιόδους». Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε σε δώδεκα διαφορετικά σημεία μεταξύ των οποίων, 6 κατά μήκος του Σπερχειού ποταμού (σταθμοί δειγματοληψίας R1-R6, Εικόνα 9.1), 5 κατά μήκος της Γερμανικής τάφρου (σταθμοί δειγματοληψίας G1-G6, Εικόνα 9.1) και ένα δείγμα που αφορούσε τα επεξεργασμένα λύματα της ΕΕΛ (σταθμός δειγματοληψίας WWTP, Εικόνα 9.1).

Τα υγρά δείγματα συλλέχθηκαν σε γυάλινους περιέκτες 1 L αφού προηγουμένως είχαν διηθηθεί υπό πίεση μέσω μεμβρανών ( $0.45 \mu\text{m}$ ) για να απομακρυνθούν τα αιωρούμενα στερεά και τα άλγη, που πιθανώς υπήρχαν. Όλα τα δείγματα διατηρήθηκαν στο σκοτάδι και μεταφέρθηκαν στο εργαστήριο σε ψυγείο και αποθηκεύτηκαν στους  $4 \text{ }^\circ\text{C}$  μέχρι την εκχύλιση της στερεής φάσης και όχι για περισσότερο από 1 ημέρα. Κατά τη στιγμή της δειγματοληψίας στην περιοχή μελέτης προσδιορίστηκαν η θερμοκρασία, το διαλυμένο οξυγόνο και η αγωγιμότητα του νερού ενώ μετέπειτα τα δείγματα χαρακτηρίστηκαν για οργανικές και ανόργανες ουσίες (Πίνακας 9.1).

Πίνακας 9.1: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του νερού του ποταμού Σπερχειού, της Γερμανικής τάφρου και των επεξεργασμένων λυμάτων

	Σημεία Δειγματοληψίας											
	(Σπερχειός ποταμός)						(Γερμανική τάφρος)					
	R1	R2	R3	R4	R5	R6	G1	G2	G3	G4	G5	WWTP
<b>pH</b>	8.02±0.21	8.14±0.11	8.17±0.25	7.94±0.14	8.01±0.17	8.13±0.11	7.87±0.31	7.99±0.41	7.81±0.28	7.88±0.34	8.02±0.32	7.38±0.44
<b>αγωγιμότητα (<math>\mu\text{S cm}^{-1}</math>)</b>	387±41	376±35	371±24	374±54	368±31	360±50	686±49	641±54	672±39	654±47	630±28	677±87
<b>COD (<math>\text{mg L}^{-1}</math>)</b>	4±1	<2	<2	<2	<2	<2	9±2	11±1	16±3	13±2	6±3	37±11
<b>NH<sub>4</sub> -N (<math>\text{mg L}^{-1}</math>)</b>	0.17±0.04	0.12±0.01	0.10±0.01	0.12±0.02	<0.1	<0.1	0.10±0.01	0.12±0.03	3.70±1.2	6.10±2.4	1.90±0.74	5.30±2.8
<b>NO<sub>3</sub> -N (<math>\text{mg L}^{-1}</math>)</b>	2.4±0.8	2.1±0.4	1.9±0.9	2.0±0.7	1.9±0.7	1.8±0.6	2.3±0.9	2.1±1.0	12.1±2.7	19.0±3.8	16.1±3.4	12.3±4.9
<b>P<sub>TOTAL</sub> (<math>\text{mg L}^{-1}</math>)</b>	0.10±0.01	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.60±0.1	0.66±0.1	1.50±0.4	3.00±0.7	1.70±0.4	1.30±0.1

Παρουσία των EDCs και των NSAIDs

Οι μέσες συγκεντρώσεις και οι τυπικές αποκλίσεις των ενώσεων-στόχων για το κάθε σημείο δειγματοληψίας παρουσιάζονται στον Πίνακα 9.2. Όπως φαίνεται, όλα τα EDCs ανιχνεύτηκαν στο ποτάμι, ενώ τα NSAIDs ανιχνεύτηκαν σε πολύ χαμηλότερες συγκεντρώσεις. Πιο αναλυτικά, η NP και οι αιθοξυλιωμένες εννεύλοφαινόλες (NP1EO, NP2EO) ήταν οι κυρίαρχες ενώσεις στο νερό του ποταμιού, ανάμεσα σε αυτές που μελετήθηκαν, και οι συγκεντρώσεις τους σε  $\text{ng L}^{-1}$ , κυμάνθηκαν από 1050 έως 3112 για την NP, από 187 έως 715 για NP1EO και από 51 έως 98 για NP2EO. Από την άλλη πλευρά, η IBU και η NPX ανιχνεύτηκαν σε μικρές συγκεντρώσεις σε όλα τα δείγματα που ελήφθησαν κατά μήκος του ποταμιού ενώ η DCF και η KTP ήταν κάτω από τα όρια ανίχνευσης. Όσον αφορά τα αποτελέσματα των δειγμάτων που ελήφθησαν από τη Γερμανική τάφρο, φαίνεται ότι όλες οι ενώσεις ανιχνεύθηκαν σε υψηλότερες συγκεντρώσεις συγκριτικά με αυτές του ποταμιού, ενώ όλες οι ενώσεις εμφάνισαν αύξηση στα σημεία δειγματοληψίας κατάντη του σημείου εκροής της ΕΕΛ, υποδεικνύοντας ότι τα λύματα επηρεάζουν την ποιότητα του νερού στα σημεία δειγματοληψίας G3, G4 και G5. Επιπλέον, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 9.2, ομοίως με τα δείγματα του ποταμιού, οι φαινολικές ενώσεις (NP, NP1EO, NP2EO και BPA) παρουσίασαν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις ανάμεσα στις υπόλοιπες ουσίες. Εντούτοις, θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι συγκεντρώσεις των ενώσεων, τόσο στο ποτάμι όσο και στην τάφρο, επηρεάζονται έντονα από την παροχή και ως εκ τούτου από την αραιώσή τους. Πιο συγκεκριμένα, η παροχή του ποταμού παρουσιάζει διακυμάνσεις και στην περίπτωση της Γερμανικής τάφρου επηρεάζεται επιπλέον από την παροχή των υγρών αποβλήτων που διατίθενται σε αυτή. Η αυξημένη συγκέντρωση των μικρορύπων στα επιφανειακά ύδατα κατά την ξηρή περίοδο (Ιούλιος-Οκτώβριος), ειδικότερα σε υδατικά σώματα όπου σημαντικό ρόλο παίζει η εποχική μεταβλητότητα των κατακρημνίσεων στην απορροή, έχει αναφερθεί και από άλλους ερευνητές, καθώς και το ότι οι απορρίψεις λυμάτων κυριαρχούν σε μικρές ροές τη συγκεκριμένη περίοδο (Osorio et al., 2012, Aydin & Talinli 2013, Moreno-González et al., 2014, Lara-Martin et al., 2014, Osorio et al., 2014).

Πίνακας 9.2: Η εμφάνιση των ενώσεων-στόχων στο νερό του Σπερχειού ποταμού, της Γερμανικής τάφρου και στα επεξεργασμένα λύματα (ng L<sup>-1</sup>)

		Σημεία Δειγματοληψίας											
		(Σπερχειός ποταμός)						(Γερμανική τάφρος)					
		R1	R2	R3	R4	R5	R6	G1	G2	G3	G4	G5	WWTP
EDCs	NP	2088±117	1112±62	2471±138	2947±165	2825±158	2892±162	4067±228	4024±225	6197±347	5974±335	5144±288	3981±223
	NP1EO	296±7	698±17	512±12	437±10	192±5	413±10	380±9	412±10	766±18	785±19	809±19	810±19
	NP2EO	93±5	60±3	61±3	54±3	61±3	69±4	192±11	256±14	561±31	207±12	283±16	566±32
	TCS	63±2	37±1	44±2	49±2	32±1	50±2	68±3	68±3	144±5	107±4	119±4	105±4
	BPA	76±5	22±1	28±2	80±5	62±4	64±4	157±9	108±6	142±8	155±9	183±11	298±18
NSAIDs	IBU	53±2	77±3	54±2	72±3	54±2	16±1	185±8	124±5	186±8	122±5	180±8	157±7
	NPX	69±1	57±1	53±1	78±1	69±1	61±1	102±1	128±1	169±2	181±2	175±2	178±2
	DCF	<3	<3	<3	<3	<3	<3	82±4	105±6	305±16	234±12	152±8	268±14
	KTP	<3	<3	<3	<3	<3	<3	72±1	73±1	88±1	102±1	91±1	96±1



Μέχρι σήμερα υπάρχουν λίγα διαθέσιμα στοιχεία για την παρουσία και τις συγκεντρώσεις των υπό μελέτη ενώσεων στα επιφανειακά ύδατα της Ελλάδας. Η σύγκριση των αποτελεσμάτων της παρούσας εργασίας με τα δεδομένα παρακολούθησης σε άλλα ελληνικά ποτάμια δείχνει ότι οι συγκεντρώσεις των ουσιών εμπίπτουν στο εύρος που αναφέρεται στη βιβλιογραφία (Arditsoglou & Voutsas, 2010, Stasinakis et al., 2012). Ωστόσο, εξαίρεση αποτέλεσε η συγκέντρωση της NP που ήταν υψηλότερη από αυτή που συνήθως αναφέρεται για τους ποταμούς των ΗΠΑ και της Ευρώπης. Μελέτες σε ποτάμια της Ιβηρικής χερσονήσου έδειξαν ότι τα επίπεδα συγκέντρωσης της ουσίας κυμαίνονται έως τα 1480 και τα 1030 ng L<sup>-1</sup> για τον ποταμό Jarama (Κεντρική Ισπανία) και τον ποταμό Minho (Πορτογαλία) αντίστοιχα (Esteban et al., 2014, Salgueiro González et al., 2015). Επίσης, οι Barber et al. (2015) ανέφεραν συγκεντρώσεις της NP και των NPEOs έως 50 ng L<sup>-1</sup> στον ποταμό Mississippi (ΗΠΑ), ενώ στο «Chicago Sanitary and Ship Canal», η απορροή του οποίου προέρχεται σχεδόν εξ'ολοκλήρου από επεξεργασμένα λύματα που διατίθενται από μονάδα επεξεργασίας λυμάτων, οι ανιχνεύσιμες συγκεντρώσεις ήταν υψηλότερες. Επιπλέον, τα αποτελέσματα για τον ποταμό Taff (Ηνωμένο Βασίλειο) έδειξαν επίπεδα συγκεντρώσεων για την BPA και την TCS έως 68 και 95 ng L<sup>-1</sup> αντίστοιχα (Kasprzyk-Hordern et al., 2008).

Σε ότι αφορά τα NSAIDs, οι Iglesias et al. (2014) αναφέρουν ότι το DCF ανιχνεύτηκε σε εύρος από 2.8 έως 46 ng L<sup>-1</sup> στον ποταμό Minho (Ισπανία), ενώ οι Kasprzyk-Hordern et al. (2008) αναφέρουν συγκεντρώσεις μέχρι και 261 ng L<sup>-1</sup> σε δύο ποτάμια του Ηνωμένου Βασιλείου. Στην ίδια μελέτη, οι ανιχνεύσιμες συγκεντρώσεις ήταν έως και 93, 12 και 113 ng L<sup>-1</sup> για την IBU, την KTP και την NPX αντίστοιχα, στον ποταμό Ely (Ηνωμένο Βασίλειο) (Kasprzyk-Hordern et al., 2008). Τέλος, σε πρόσφατη των Osorio et al. (2016) όπου διερευνήθηκε η παρουσία φαρμακευτικών ουσιών σε τέσσερις λεκάνες απορροής ποταμών στην Ισπανία, οι συγκεντρώσεις των IBU, KTP και NPX κυμάνθηκαν από 2 έως 868, από 1 έως 280, από 0.3 έως 357 και από 0.3 έως 290 ng L<sup>-1</sup> αντίστοιχα.

Τέλος, από τα αποτελέσματα που δίνονται στον Πίνακα 9.2 μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι το ημερήσιο φορτίο των EDCs που απορρίπτεται στο Μαλιακό κόλπο είναι μεγαλύτερο συγκριτικά με το αντίστοιχο των NSAIDs, με τις NP<sub>n</sub>EOs να παρουσιάζουν τις υψηλότερες τιμές. Επιπλέον, αν και οι συγκεντρώσεις των ουσιών στα δείγματα που ελήφθησαν από τον Σπερχειό είναι σχετικά μικρότερες από τις συγκεντρώσεις των δειγμάτων της Γερμανικής τάφρου και της εξόδου της ΕΕΛ, αναμένεται η συνολική συνεισφορά του ποταμού στο συνολικό φορτίο των ενώσεων που καταλήγει στο Μαλιακό κόλπο να είναι σημαντικότερη λόγω της υψηλής παροχής του σε σχέση με την αντίστοιχη της Γερμανικής τάφρου. Επίσης, η ανίχνευση των ουσιών στο νερό του ποταμού αλλά και ανάντη του

σημείου εκροής της ΕΕΛ πιθανώς καταδεικνύει την ύπαρξη πρόσθετων πηγών των ενώσεων στη λεκάνη απορροής, κάτι που μπορεί να οφείλεται στην ύπαρξη του βιομηχανικού συγκροτήματος της Λαμίας, των διάσπαρτων βιομηχανιών και των μικρών οικισμών της ευρύτερης περιοχής.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται αναλυτικά τα πειράματα της διερεύνησης της συμπεριφοράς των ενώσεων-στόχων κατά τη διάθεση των επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων στο υδάτινο περιβάλλον. Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκαν ο μηχανισμός τη φωτοδιάσπασης (9.3) και οι μηχανισμοί της προσρόφησης και βιοαπομάκρυνσης (9.4).

### 9.3 Διερεύνηση της επίδρασης της διεργασίας της φωτοδιάσπασης στην τύχη των ουσιών στόχων στο υδάτινο περιβάλλον

#### 9.3.1 Μεθοδολογία

Τα πειράματα μελέτης της επίδρασης της φωτοδιάσπασης στην τύχη των ενώσεων στόχων στο υδάτινο περιβάλλον υλοποιήθηκαν σύμφωνα με την οδηγία του OECD 316 (2008) και πραγματοποιήθηκαν στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο στην Αθήνα, Ελλάδα (γεωγραφικό πλάτος 37°58'Β, υψόμετρο 160 m πάνω από το επίπεδο της θάλασσας).

##### *Πρωτόκολλο πειραμάτων φωτοδιάσπασης με ηλιακή ακτινοβολία*

Παρακάτω επαναλαμβάνεται για λόγους καλύτερης εποπτείας, περιληπτικά, το πειραματικό πρωτόκολλο που ακολουθήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων φωτοδιάσπασης των υπό εξέταση ουσιών κατά την ακτινοβολή τους με ηλιακή ακτινοβολία.

Σε γυάλινους περιέκτες, οι οποίοι ήταν καλυμμένοι περιμετρικά με αλουμινόχαρτο ώστε η ηλιακή ακτινοβολία να εισέρχεται μόνο από την επιφάνειά τους, τοποθετήθηκαν 2 L υπερκάθαρου νερού ρυθμισμένο σε pH 7 και εμβολιασμένο με τις υπό εξέταση ουσίες σε συγκέντρωση 2000 ng L<sup>-1</sup>. Στη συνέχεια γινόταν καλή ανάδευση ώστε να ομογενοποιηθεί το μίγμα και λαμβάνονταν το πρώτο δείγμα σε χρόνο t=0 για τον προσδιορισμό της αρχικής συγκέντρωσης των ουσιών πριν την έκθεση των δειγμάτων στο φως και την έναρξη της φωτόλυσης. Καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής περιόδου πραγματοποιούνταν συχνές δειγματοληψίες με σκοπό να προσδιοριστεί ο ρυθμός διάσπασης των ουσιών ενώ τα υγρά δείγματα που λαμβάνονταν, διαχειρίζονταν εξολοκλήρου σε απουσία φωτός. Τέλος, πραγματοποιήθηκαν επιπρόσθετα πανομοιότυπα πειράματα ελέγχου, για τη μελέτη της



υδρολύσης ή άλλων διεργασιών που πιθανόν λαμβάνουν χώρα παράλληλα με τη φωτοδιάσπαση, τα οποία διεξήχθησαν σε πλήρως σκοτεινό μέρος.

Υπολογισμοί Χρόνου Ημιζωής

Για να περιγραφεί ποσοτικά η κινητική φωτοδιάσπασης των υπό εξέταση ενώσεων, χρησιμοποιήθηκε κινητική ψευδο-πρώτης τάξης (εξίσωση 9.1) έως ότου επιτεύχθηκε αποικοδόμηση των ενώσεων 90%, ενώ στα αποτελέσματα αναφέρονται μόνο σταθερές ρυθμού διάσπασης ( $k'$ ) σε επίπεδο σημαντικότητας  $p < 0.05$ . Έπειτα, το  $k'$  μετατρέπεται σε χρόνο ημιζωής ( $t_{1/2}$ , ο χρόνος που απαιτείται για να μειωθεί η συγκέντρωση της ουσίας κατά 50%,  $t_{1/2} = -\ln(2)/k'$ ) ενώ οι συντελεστές συσχέτισης ( $R^2$ ) που προέκυψαν για τα διαφορετικά πειράματα κυμάνθηκαν μεταξύ 0.70 και 0.99.

$$C_t = C_0 \times e^{-k't} \quad (9.1)$$

όπου,

$C_t$  και  $C_0$ : η συγκέντρωση των ουσιών ( $\text{ng L}^{-1}$ ) για χρόνο  $t$  και  $t=0$ , αντίστοιχα και

$k'$ : η σταθερά ρυθμού διάσπασης ( $\text{time}^{-1}$ )

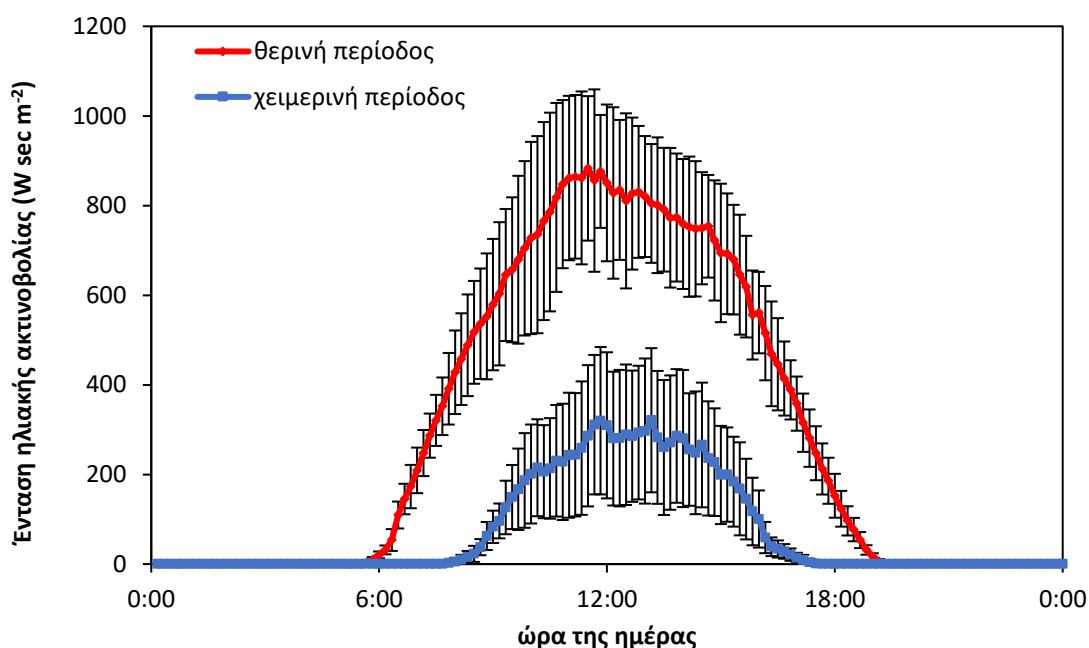
### 9.3.2 Αποτελέσματα και Συζήτηση

#### 9.3.2.1 Επίδραση της εποχικής διακύμανσης της ηλιακής ακτινοβολίας

Ο σκοπός των πειραμάτων που παρουσιάζονται ήταν ο προσδιορισμός της συνεισφοράς της φωτοδιάσπασης μέσω φυσικής ηλιακής ακτινοβολίας στο μετασχηματισμό των υπό εξέταση ουσιών καθώς επίσης και η διερεύνηση της επίδρασης της έντασης της ηλιακής ακτινοβολίας, η οποία σχετίζεται άμεσα με την εποχή του έτους.

Δύο ξεχωριστές σειρές πειραμάτων (εις τριπλούν) διεξήχθησαν για να προσδιοριστεί η επίδραση της διαφορετικής έντασης ηλιακού φωτός στη διάσπαση των ενώσεων. Η πρώτη σειρά πραγματοποιήθηκε από τις 22 Απριλίου έως τις 9 Μαΐου 2013 (θερινή περίοδος) και η δεύτερη από τις 20 Ιανουαρίου έως τις 6 Φεβρουαρίου 2014 (χειμερινή περίοδος). Από τα δεδομένα που συλλέχθηκαν και επεξεργάστηκαν, υπολογίστηκε η μέση ημερήσια προσπίπτουσα ακτινοβολία στα δείγματα κατά τη διάρκεια της πρώτης και της δεύτερης πειραματικής περιόδου και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 9.1. Όπως ήταν αναμενόμενο η ακτινοβολία τη χειμερινή περίοδο μειώθηκε κατά πολύ συγκριτικά με τη θερινή, ενώ επίσης παρατηρήθηκε διαφορά στις ώρες ακτινοβολίας στη διάρκεια της

ημέρας. Και για τις δύο σειρές πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν η έκθεση στο ηλιακό φως ήταν συνεχής για 17 ημέρες ενώ δείγματα προς εξέταση συλλέχθηκαν μετά από τον εμβολιασμό ( $t=0$ ) και σε τακτά χρονικά διαστήματα. Το pH ρυθμίστηκε στο 7.0 και δεν παρουσίασε μεταβολή μεγαλύτερη από 0.2 μονάδες. Η πειραματική θερμοκρασία ήταν περίπου  $17 \pm 4$  °C κατά την πρώτη πειραματική περίοδο (θέρος) και  $8 \pm 3$  °C κατά τη δεύτερη (χειμώνας), ενώ τέλος, παρόμοια πειράματα διεξήχθησαν σε απουσία φωτός και υπό τις ίδιες θερμοκρασιακές συνθήκες.



**Σχήμα 9.1:** Μέση προσπίπτουσα ηλιακή ακτινοβολία κατά τη διάρκεια των διαφορετικών πειραματικών περιόδων

Στον Πίνακα 9.3 δίνονται οι πειραματικά προσδιορισμένοι ρυθμοί φωτοδιάσπασης ( $k'$ ) και οι χρόνοι ημιζωής που υπολογίστηκαν ( $t_{1/2}$ ) για την κάθε ένωση τόσο στα ακτινοβολούμενα όσο και στα σκοτεινά δείγματα για τις δύο πειραματικές περιόδους. Από τα αποτελέσματα φαίνεται ότι η DCF και η KTP παρουσίασαν υψηλή αστάθεια κατά τη διάρκεια και των δύο πειραματικών περιόδων, αφού από την πρώτη κιάλας ημέρα έκθεσης στην ηλιακή ακτινοβολία οι ενώσεις δεν ανιχνεύθηκαν σε κανένα δείγμα, υποδεικνύοντας την ταχεία αποδόμησή τους. Πιο αναλυτικά, η KTP μετά τα 15 min (0.25 h) συνεχούς έκθεσης στο φως μειώθηκε κατά 90% και στις δυο σειρές πειραμάτων και για αυτό η σταθερά διάσπασης και ο χρόνος ημιζωής δεν μπόρεσαν να προσδιοριστούν με μεγαλύτερη ακρίβεια. Επιπλέον, και η DCF παρουσίασε γρήγορη φωτοδιάσπαση αφού η συγκέντρωσή της στο διάλυμα μειώθηκε στο 10% της αρχικής μετά από 2.5 h και 20 h έκθεσης κατά τη θερινή και τη χειμερινή πειραματική περίοδο, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα αυτά των πειραμάτων είναι

σε συμφωνία με τη διεθνή βιβλιογραφία όπου καταγράφονται ως εκτιμώμενοι χρόνοι ημιζωής της KTP, υπό φυσική ηλιακή ακτινοβολία και υπό προσομοιούμενο ηλιακό φως, οι 0.04 h και 0.009 h, αντίστοιχα (Matamoros et al., 2009b), ενώ για την DCF υπολογίστηκε ο χρόνος ημιζωής σε λιγότερο από 0.25 h και 0.65 h για φυσική και τεχνητή ακτινοβολία (Packer et al., 2003, Zhang et al., 2011). Σε ότι αφορά τη NPX, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι φωτοδιασπάται πλήρως μέσω άμεσης φωτόλυσης, ενώ φάνηκε ότι ο χρόνος ημιζωής επηρεάστηκε από τη μεταβολή της έντασης της ακτινοβολίας λόγω εποχικότητας, αφού παρουσίασε αύξηση από τις 7.1 h στις 10.7 h για τη θερινή και τη χειμερινή περίοδο, αντίστοιχα. Η επίδραση της διαφορετικής ακτινοβολίας λόγω της εποχικότητας έχει αναφερθεί σε εργασία τους και από τους Packer et al. (2003).

Αντιθέτως, σε ότι αφορά την περίπτωση της IBU, ο προσδιορισμός των κινητικών φωτοδιάσπασης και ο υπολογισμός του χρόνου ημιζωής δεν μπόρεσαν να εκτιμηθούν, αφού η μείωση της ουσίας δεν ξεπέρασε το 50% για καμία από τις πειραματικές περιόδους. Η αργή φωτοδιάσπαση της ένωσης έχει επίσης αναφερθεί από άλλους (Tixier et al., 2003, Matamoros et al., 2009, Jacobs et al., 2011), ενώ η υψηλή φωτοσταθερότητά της αποδίδεται στη χαμηλή απορρόφηση που παρουσιάζει η ουσία στην περιοχή μήκους κύματος του ηλιακού φάσματος. Σε εργασία τους οι Packer et al. (2003) παρατήρησαν ελάχιστο μετασχηματισμό της IBU μέσω άμεσης ακτινοβολίας χρησιμοποιώντας λάμπα υδραργύρου (5 φορές μεγαλύτερης έντασης από του ηλιακού φωτός).

Αντίστοιχα αποτελέσματα βρέθηκαν και για την BPA, η οποία παρουσίασε εξίσου χαμηλή φωτοδραστικότητα. Πιο αναλυτικά, η διάσπαση της ένωσης δεν ξεπέρασε το 60% μετά από έκθεση σε ηλιακή ακτινοβολία διάρκειας 110 h και το 30% για έκθεση διάρκειας 163 h, κατά τη θερινή και χειμερινή πειραματική περίοδο, αντίστοιχα. Επιπλέον, τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες σκότους, έδειξαν ότι η μείωση δεν ξεπέρασε το 30% και για τις δύο πειραματικές περιόδους μετά από 17 ημέρες. Σε παρόμοια αποτελέσματα κατέληξαν και άλλες ερευνητικές ομάδες, οι οποίες δεν κατέγραψαν απομάκρυνση της BPA μεγαλύτερη του 15% μετά από έκθεση διαλύματος νερού σε προσομοιωτή ηλιακού φωτός (Chang et al., 2013, Zacharakis et al., 2013). Σε ότι αφορά τις ενώσεις NP1EO και NP2EO, παρουσίασαν επίσης αμελητέα απομάκρυνση υπό όλες τις συνθήκες μελέτης, και πιο συγκεκριμένα, η NP2EO δεν διασπάστηκε περισσότερο από 20% και στις δύο πειραματικές περιόδους είτε υπό την παρουσία είτε υπό την απουσία φωτός ενώ και η NP1EO παρουσίασε απομάκρυνση μικρότερη από 50%, εκ της οποίας το 20% εμφανίστηκε και στα σκοτεινά δείγματα.

**Πίνακας 9.3:** Σταθερές ψευδο-πρώτης τάξης ( $k'$ ) και χρόνοι ημιζωής ( $t_{1/2}$ ) φωτοδιάσπασης και υδρόλυσης των επιλεγμένων ουσιών υπό διαφορετικές συνθήκες ακτινοβολήσης

		Θερινή περίοδος				Χειμερινή περίοδος			
		σκοτεινό		ακτινοβολούμενο		σκοτεινό		ακτινοβολούμενο	
		$k'$ ( $h^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (h)	$k'$ ( $h^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (h)	$k'$ ( $h^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (h)	$k'$ ( $h^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (h)
EDCs	BPA	-	-	-	-	-	-	-	-
	TCS	$8.0 \times 10^{-3}$	86.6	$4.23 \times 10^{-1}$	1.6	$3.0 \times 10^{-3}$	231.0	$2.9 \times 10^{-2}$	23.9
	NP	$8.0 \times 10^{-3}$	86.6	$3.5 \times 10^{-2}$	19.8	-	-	$1.8 \times 10^{-2}$	38.5
	NP1EO	-	-	-	-	-	-	-	-
	NP2EO	-	-	-	-	-	-	-	-
NSAIDs	IBU	-	-	-	-	-	-	-	-
	NPX	-	-	$9.7 \times 10^{-2}$	7.1	$4.0 \times 10^{-3}$	693.0	$6.5 \times 10^{-2}$	10.7
	DCF	$7.0 \times 10^{-3}$	99.0	$8.1 \times 10^{-1}$	0.8	$6.0 \times 10^{-3}$	115.5	$1.0 \times 10^{-2}$	6.8
	KTP	$8.0 \times 10^{-3}$	86.6	-	<0.2	$4.0 \times 10^{-3}$	173.3	-	<0.2

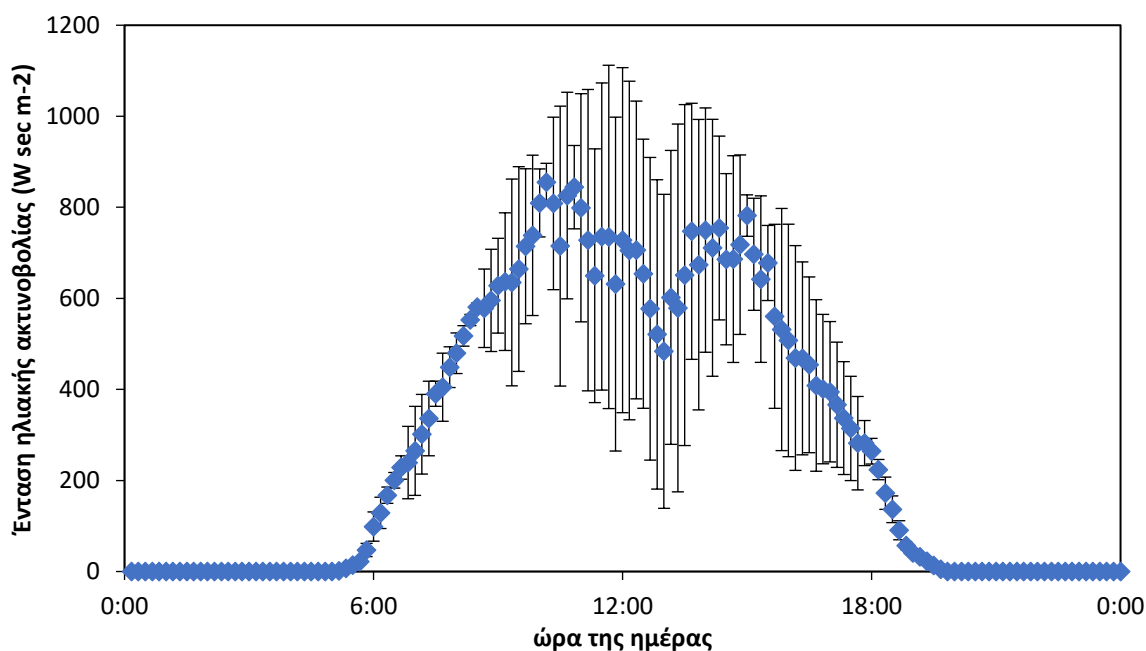
Ανάμεσα στους EDCs που μελετήθηκαν, η TCS εμφάνισε το μεγαλύτερο ρυθμό φωτοδιάσπασης παρουσιάζοντας άμεση και γρήγορη μείωση, της τάξης του 75% από τις πρώτες 2.5 h έκθεσης, κατά τη διάρκεια της θερινής περιόδου. Ωστόσο, ο ρυθμός αυτός μειώθηκε καθώς μεταβλήθηκε η ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας ανάμεσα στις δυο περιόδους και έτσι ο υπολογιζόμενος χρόνος ημιζωής αυξήθηκε από τις 1.6 h στις 23.9 h για τη θερινή και τη χειμερινή περίοδο. Την φωτοαστάθεια της TCS έχουν επίσης αναφέρει σε εργασία τους οι Sanchez-Prado et al. (2006), μετά από πειράματα που έκαναν με τη χρήση προσομοιωτή ηλιακού φωτός, ενώ υπάρχουν μελέτες οι οποίες συνδέουν το ρυθμό και το ποσοστό φωτοδιάσπασης της ένωσης με διάφορους παράγοντες, όπως είναι το pH του διαλύματος, το βάθος του υδατικού μέσου και η ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας (Sabaliunas et al., 2003, McMahon et al., 2008).

Τέλος, σύμφωνα με τους Neamtzu & Frimmel (2006b) ο ρυθμός διάσπασης των ουσιών ενδέχεται να επηρεαστεί και από τις διαφορετικές θερμοκρασιακές συνθήκες που επικρατούν στο διάλυμα. Κατά τη διάρκεια των συγκεκριμένων πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν στη θερινή και στη χειμερινή περίοδο οι μέσες θερμοκρασίες ήταν 17 °C και 8 °C, αντίστοιχα. Αυτή η διαφορά στη θερμοκρασία ενδέχεται να επιταχύνει την κίνηση των μορίων των ενώσεων και να εξασθενήσει τους χημικούς δεσμούς, αυξάνοντας τελικά το ρυθμό απομάκρυνσής τους. Αυτό έδειξαν σε μελέτη τους οι Neamtzu & Frimmel (2006b), οι οποίοι ανέφεραν ταχύτερη φωτοαποδόμηση της NP όταν η θερμοκρασία του διαλύματος αυξήθηκε από 10 °C σε 25 °C καταγράφοντας μείωση της τάξης του 11% και 41%, αντίστοιχα. Ωστόσο όμως, είναι γνωστό ότι οι αντιδράσεις φωτόλυσης προάγονται κυρίως από την

ενέργεια των φωτονίων και όχι τόσο από τη θερμική ενέργεια, για αυτό το λόγο και η επιρροή της θερμοκρασίας στη φωτόλυση αναμένεται να είναι περιορισμένη (Li et al., 2013).

### 9.3.2.2 Επίδραση του pH στη φωτοδιάσπαση

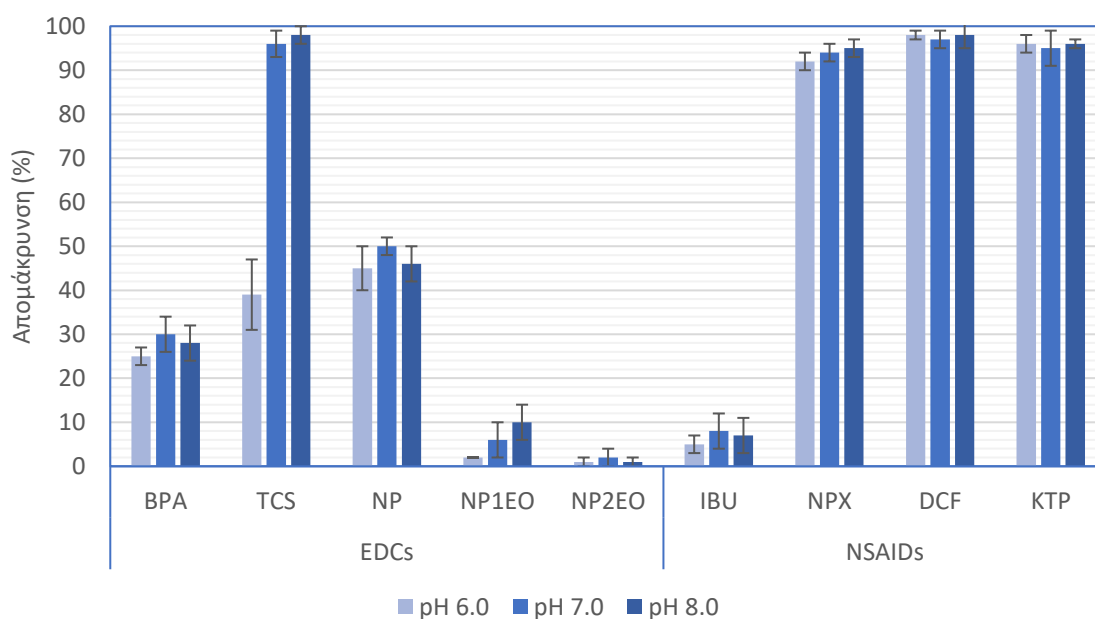
Ο σκοπός των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν και παρουσιάζονται παρακάτω ήταν να διερευνηθεί η επίδραση του pH του διαλύματος στο ρυθμό φωτοδιάσπασης και στο χρόνο ημιζωής των υπό εξέταση ενώσεων. Τα πειράματα διεξήχθησαν τον Ιούνιο του 2013 και οι τιμές pH που μελετήθηκαν ήταν κοντά στις ουδέτερες (6, 7 και 8), καθώς αυτές είναι πιο πιθανό να απαντηθούν σε φυσικά υδάτινα σώματα. Η ρύθμιση του pH έγινε με την προσθήκη λίγων σταγόνων διαλύματος όξινου/δισόξινου φωσφορικού καλίου ( $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$ ), ελεγχόταν καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων και η τιμή του δεν παρουσίαζε αποκλίσεις μεγαλύτερες του 0.2. Στο Σχήμα 9.2 δίνεται η μέση ημερήσια προσπίπτουσα ακτινοβολία στη διάρκεια της πειραματικής περιόδου, η οποία διήρκησε 7 ημέρες.



Σχήμα 9.2: Μέση ημερήσια προσπίπτουσα ηλιακή ακτινοβολία

Στο Σχήμα 9.3 παρουσιάζονται οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις των ενώσεων, μετά από έκθεση στην ηλιακή ακτινοβολία διάρκειας 15 h, για τις διαφορετικές τιμές pH που μελετήθηκαν. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η πλειοψηφία των υπό εξέταση ουσιών δεν παρουσίασε σημαντικές μεταβολές ως προς το ρυθμό φωτοδιάσπασης, δείχνοντας ότι τόσο οι ενώσεις που εμφάνισαν πολύ έντονη φωτοαστάθεια όσο και οι ενώσεις που ήταν

φωτοσταθερές δεν επηρεάστηκαν σημαντικά από το εύρος των τιμών του pH που μελετήθηκαν. Ειδικότερα, σε ότι αφορά την DCF και στην KTP, οι ουσίες κατέγραψαν μείωση μεγαλύτερη του 90% μετά από 2 h και 1h έκθεσης αντίστοιχα, ενώ ανάλογη σταθερότητα υπέδειξαν και οι ενώσεις που ήταν περισσότερο φωτοσταθερές και φάνηκε ότι ο ρυθμός διάσπασής τους ήταν πρακτικά ανεξάρτητος από την τιμή του pH που επικρατούσε στο διάλυμα ( $p > 0.05$ ). Αν και η γρήγορη και απότομη αποδόμηση της DCF, της KTP και της NPX υπό το ηλιακό φάσμα έχει αναφερθεί και από άλλους ερευνητές (Matamoros et al., 2009, Zhang et al., 2011, Vulava et al., 2016), ωστόσο, από έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί με εφαρμογή υπεριώδους ακτινοβολίας, για μεγαλύτερο εύρος και πιο ακραίες τιμές pH, έχει βρεθεί ότι ο ρυθμός φωτοδιάσπασης των ενώσεων μειώνεται καθώς το pH πλησιάζει και πέφτει κάτω από την τιμή pKa (~4.0) των όξινων φαρμακευτικών ουσιών (Molinari et al., 2006, Ercold et al., 2012, Martínez et al., 2013), απαιτώντας υψηλότερη δόση ακτινοβολίας για να επιτευχθεί 90% απομάκρυνση (Lester et al., 2012). Όσον αφορά τις φωτοσταθερές ουσίες, BPA, NP1EO, NP2EO και IBU, δεν κατέγραψαν μείωση μεγαλύτερη του 50%, ούτε στα ακτινοβολούμενα ούτε στα σκοτεινά δείγματα, μετά το πέρας 7 πειραματικών ημερών για καμία τιμή pH. Σε αντίστοιχα αποτελέσματα κατέληξαν και οι Xu et al. (2011) οι οποίοι σε πειράματα που πραγματοποίησαν με χρήση προσομοιωτή ηλιακού φωτός, έδειξαν ότι οι ρυθμοί μείωσης της IBU δεν ήταν σε μετρήσιμα επίπεδα και δεν επηρεάστηκαν από την αύξηση του pH από 6 σε 7.5, 9 ή 11.



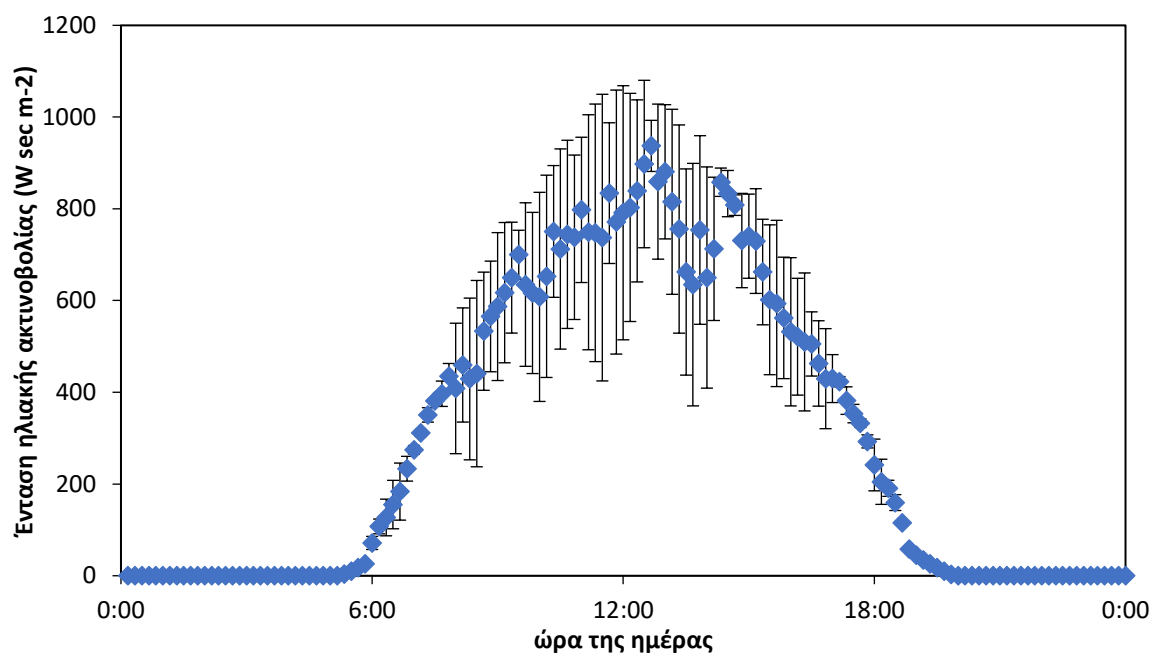
**Σχήμα 9.3:** Επίδραση της τιμής του pH στη φωτοδιάσπαση των υπό εξέταση EDCs και NSAIDs (διάρκεια έκθεσης: 15 h)

Η TCS, από την άλλη πλευρά, εμφάνισε υψηλότερο ρυθμό φωτοδιάσπασης, και επομένως μικρότερο χρόνο ημιζωής, καθώς το pH αυξανόταν προς πιο αλκαλικές τιμές pH. Οι ρυθμοί διάσπασης που υπολογιστήκαν ήταν ίσοι με  $2.1 \times 10^{-2}$ ,  $6.9 \times 10^{-1}$ ,  $9.6 \times 10^{-1} \text{ h}^{-1}$  για pH 6, 7 και 8, αντίστοιχα, ενώ η διαφορά στους ρυθμούς φαίνεται και στο Σχήμα 9.3, όπου είναι σαφές ότι μετά από ακτινοβόληση 15 h, η απομάκρυνση της ένωσης ήταν της τάξης του 40% για pH 6 και έφτασε το 95% για pH 7 και 8. Από παρόμοιες έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί έχει φανεί ότι ο ρυθμός επιβραδύνεται όταν το pH είναι μικρότερο από το pKa της ένωσης (7.9) και συνεπώς σε αλκαλικό περιβάλλον η φωτόλυση ευνοείται συγκριτικά με το όξινο, επιβεβαιώνοντας ότι η ανιονική μορφή της ένωσης είναι περισσότερο φωτοασταθής (Tixier et al., 2002, Sanchez-Prado et al., 2006). Σε ανάλογα αποτελέσματα κατέληξαν σε εργασία τους οι Lester et al. (2012), όπου από πειράματα με υπεριώδη ακτινοβολία υπολόγισαν ότι για να επιτευχθεί το ίδιο ποσοστό απομάκρυνσης καθώς το pH μειώνεται από 8 σε 5, απαιτείται σχεδόν υπερδιπλάσια δόση ακτινοβολίας.

Τέλος, όσον αφορά τη φωτοδιάσπαση της NP, αν και στο Σχήμα 9.3 φαίνεται ότι μετά από 15 h έκθεσης στην ηλιακή ακτινοβολία τα ποσοστά απομάκρυνσης κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα, ο ρυθμός διάσπασης της εμφάνισε αυξητική τάση στις αλκαλικές συγκριτικά με τις πιο όξινες συνθήκες. Πιο αναλυτικά, οι ρυθμοί που προσδιορίστηκαν ήταν ίσοι με  $3.5 \times 10^{-2}$ ,  $5.9 \times 10^{-2}$  και  $8.8 \times 10^{-1} \text{ h}^{-2}$ , και οι χρόνοι ημιζωής που υπολογίστηκαν ήταν 20, 12 και 8 h, για pH 6, 7 και 8, αντίστοιχα. Η αύξηση αυτή στο ρυθμό διάσπασης της ένωσης πιθανότατα εξηγείται από τον υψηλότερο μοριακό συντελεστή απορρόφησης ( $\epsilon$ ) των μορίων της ουσίας όταν επικρατούν αλκαλικές συνθήκες, όπως υποστηρίζουν σε εργασία τους οι Neamtu & Frimmel (2006b).

### 9.3.2.3 Επίδραση της παρουσίας χουμικών οξέων και νιτρικών ιόντων στη φωτοδιάσπαση

Ο σκοπός των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν και παρουσιάζονται παρακάτω ήταν να μελετηθεί η επίδραση της παρουσίας χουμικών και νιτρικών ιόντων στη συμπεριφορά και στο ρυθμό φωτοδιάσπασης των υπό μελέτη ουσιών. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν για δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις νιτρικών ιόντων ( $\text{NO}_3^- = 1$  και  $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) και στην παρουσία  $20 \text{ mg L}^{-1}$  χουμικών οξέων. Το pH ρυθμίστηκε στο 7 και η συνολική διάρκεια της πειραματικής περιόδου ήταν 6 ημέρες (Ιούλιος 2013). Στο Σχήμα 9.4 δίνεται η μέση ημερήσια προσπίπτουσα ακτινοβολία στη διάρκεια της πειραματικής περιόδου, η οποία διήρκεσε 6 ημέρες.



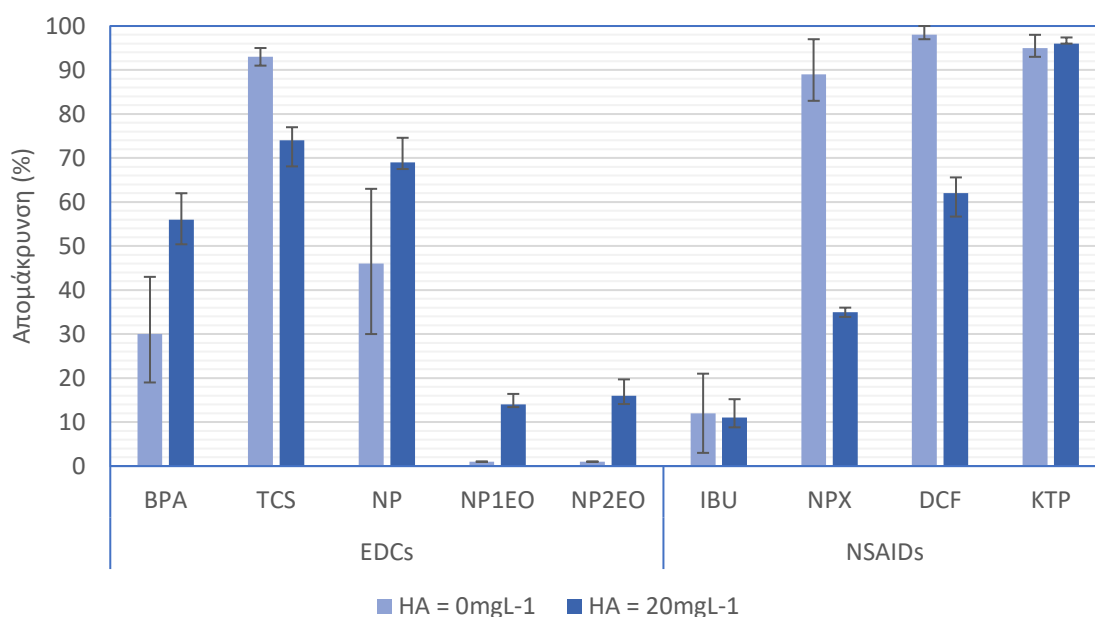
Σχήμα 9.4: Μέση ημερήσια προσπίπτουσα ηλιακή ακτινοβολία

Οι χουμικές ενώσεις, ανάλογα με τη διαλυτότητα τους, μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε χουμικά, φουλβικά οξέα και ημίνες. Τα χουμικά οξέα (HA) είναι τα κυρίαρχα συστατικά μεταξύ των χουμικών ενώσεων και πολύ συχνά είναι παρόντα σε επιφανειακά υδάτινα σώματα. Έχουν μέσο μοριακό βάρος  $2000-5000 \text{ g mol}^{-1}$  και μεγάλη αναλογία των λειτουργικών ομάδων τους περιέχουν οξυγόνο. Όπως περιγράφηκε αναλυτικά σε προηγούμενο κεφάλαιο, τα χρωμοφόρα χουμικά οξέα, απορροφούν ηλιακή ακτινοβολία και διεγείρονται (3HA\*), σε μήκη κύματος μεταξύ 300 και 500 nm, αναγκάζοντας τα μόρια των ενώσεων να διασπαστούν δημιουργώντας ελεύθερες ρίζες (π.χ. ρίζες υδροξυλίου, OH·, ρίζες υπεροξυλίου, ROO·, και ρίζες οξυγόνου, O<sub>2</sub>·) οι οποίες στη συνέχεια ενδέχεται να προκαλέσουν διάσπαση των οργανικών συνθετικών ενώσεων. Ωστόσο, σε πρόσφατη εργασία τους οι Calza et al. (2014) υποστήριξαν ότι αν και η αντίδραση μεταξύ φαινολών και O<sub>2</sub>· μπορεί να λάβει χώρα, ωστόσο είναι λιγότερο σημαντική καθώς το O<sub>2</sub>· είναι πολύ λιγότερο δραστικό συγκριτικά με τη διεγερμένη μορφή (3HA\*) προς τις φαινολικές ενώσεις, και συνεπώς είναι πιθανότερο οι διεγερμένες μορφές των χουμικών οξέων να δρουν απευθείας ως φωτοευαίσθητοποιητές μεταφέροντας άμεσα ενέργεια στα μόρια φαινολικών ενώσεων.

Στο Σχήμα 9.5 παρουσιάζονται οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις των ενώσεων, μετά από 15 h έκθεση στην ηλιακή ακτινοβολία, παρουσία χουμικών οξέων. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η παρουσία χουμικών οξέων αυξάνει το ρυθμό φωτοδιάσπασης των περισσότερων φαινολικών ενώσεων, και μοναδική εξαίρεση αποτέλεσε η TCS. Πιο



αναλυτικά, στα πειράματα όπου είχε προστεθεί διαλυμένη οργανική ύλη, η απομάκρυνση της NP, των NP<sub>n</sub>EOs και της BPA έπειτα από 15 h έκθεσης αυξήθηκε κατά 25%, 15% και 25% φτάνοντας το 70%, 15% και 55% αντίστοιχα, συγκριτικά με τα πειράματα που διεξήχθησαν χωρίς προσθήκη χουμικών οξέων. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε συμφωνία με άλλες μελέτες, οι οποίες έδειξαν ότι οι χουμικές ενώσεις έχουν την ικανότητα να δρουν ως φωτοευαισθητοποιητές ενισχύοντας τη διάσπαση των φαινολών (Neamțu & Frimmel 2006b, Calza et al., 2014), ενώ σε μελέτη τους οι Zhan et al. (2006) αναφέρουν ότι η έμμεση φωτοδιάσπαση της BPA (παρουσία χουμικών οξέων) είναι ταχύτερη συγκριτικά με την άμεση φωτόλυση.

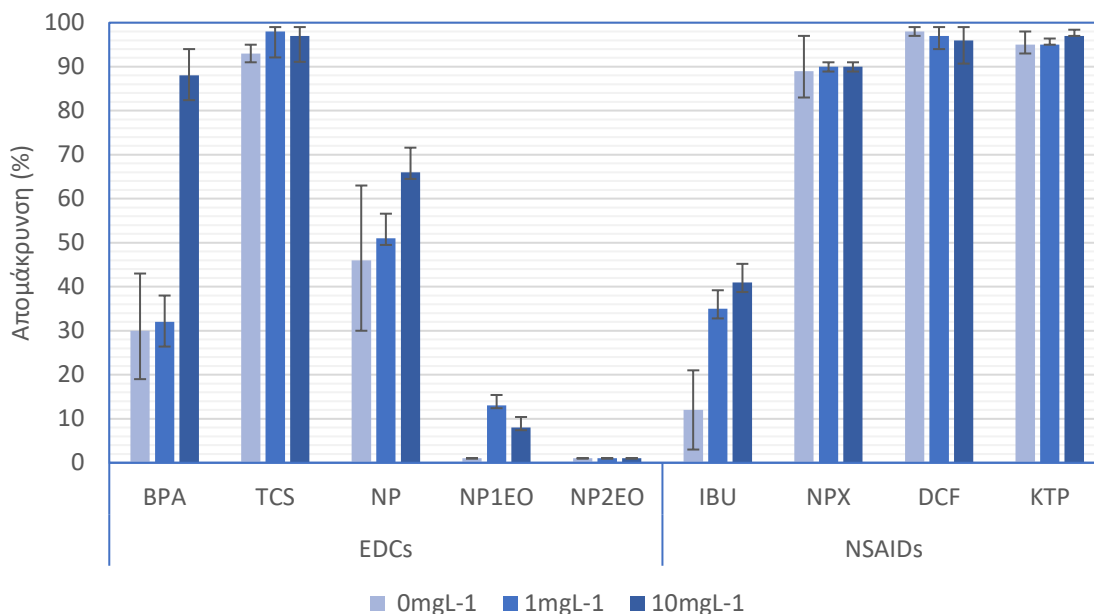


**Σχήμα 9.5:** Επίδραση της παρουσίας χουμικών οξέων (HA) στη φωτοδιάσπαση των υπό εξέταση EDCs και NSAIDs (διάρκεια έκθεσης: 15 h)

Ωστόσο, από την άλλη πλευρά, αν και η έμμεση φωτόλυση αυξάνεται όταν υπάρχουν χουμικά οξέα, ο ρυθμός άμεσης φωτοδιάσπασης συχνά μειώνεται λόγω της απορρόφησης φωτονίων από τις χρωμοφόρες ομάδες που φέρουν οι ενώσεις και οι οποίες δρουν σαν εσωτερικό φίλτρο (Tixier et al., 2002, Edhlund et al., 2006). Η μείωση στην διαπερατότητα της ακτινοβολίας στο διάλυμα για τα παρόντα πειράματα προσδιορίστηκε μέσω της μέτρησης της εκπομπής της ακτινοβολίας στα 290 nm, η οποία βρέθηκε να μειώνεται από 99% για το διάλυμα χωρίς χουμικά οξέα, στο 20% για συγκέντρωση 20 mg L<sup>-1</sup>, υποδεικνύοντας απορρόφηση φωτός από τις χουμικές ενώσεις. Βάσει των αποτελεσμάτων του Σχήματος 9.5, φαίνεται ότι η παρουσία χουμικών στο διάλυμα μειώνει το ρυθμό φωτοδιάσπασης της NPX,

της DCF και της TCS, πιθανότατα λόγω ανταγωνισμού των ενώσεων με τα χρωμοφόρα τμήματα για την απορρόφηση της ακτινοβολίας, λόγω της αλληλοεπικάλυψης των φασμάτων τους, αναστέλλοντας έτσι την άμεση φωτόλυση. Σε παρόμοια αποτελέσματα κατέληξαν οι Vulava et al. (2016) και οι Andreozzi et al. (2003), οι οποίοι σε εργασίες τους βρήκαν ότι η φωτοδιάσπαση της NPX και της DCF επιβραδύνεται όταν προστίθενται χουμικά οξέα ενώ για άλλες φαρμακευτικές ενώσεις δρουν ως φωτοευαισθητοποιητές. Τέλος, όσον αφορά την IBU και την KTP, φάνηκε ότι η παρουσία χουμικών δεν είχε σημαντική επίδραση στις απομακρύνσεις τους (ttest,  $p=0.6$  και  $p=0.64$ , αντίστοιχα) διατηρώντας την φωτοσταθερότητα και την έντονη φωτοαστάθειά τους, αντίστοιχα, όπως αυτή αντανακλάται και από τους μοριακούς συντελεστές απορρόφησης τους. Ωστόσο, σε αντίθετα αποτελέσματα κατέληξαν σε εργασία τους οι Vulava et al. (2016) όπου, μετά από πειράματα που πραγματοποίησαν με προσομοιωτή ηλιακού φωτός, παρατήρησαν ότι τα χουμικά οξέα δρουν ως φωτοευαισθητοποιητές ενισχύοντας τη διάσπαση της IBU.

Σε ότι αφορά τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν παρουσία διαφορετικών συγκεντρώσεων νιτρικών ιόντων, τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 9.6, όπου δίνονται οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις των ενώσεων μετά από 15 h έκθεση στην ηλιακή ακτινοβολία. Βάσει αυτών των αποτελεσμάτων, προκύπτει ότι η αποδοτικότητα της φωτοδιάσπασης ενισχύεται μέσω της παρουσίας νιτρικών ιόντων στο διάλυμα, και πιο συγκεκριμένα, το ποσοστό απομάκρυνσης της NP, της BPA και της IBU, μετά από 15 h έκθεσης, αυξήθηκε από το 45%, το 30% και το 12%, απουσία νιτρικών, στο 65%, 90% και 40%, παρουσία  $10 \text{ mg L}^{-1} \text{ NO}_3^-$ , αντίστοιχα. Η πιθανότερη εξήγηση για την αύξηση της διάσπασης των μέτρια και χαμηλά φωτοαντιδραστικών ενώσεων είναι ότι τα νιτρικά ιόντα δρουν ως φωτοευαισθητοποιητές, κυρίως μέσω της απορρόφησης ενέργειας σε μήκη κύματος μεταξύ 290 nm και 330 nm. Η φωτόλυσή τους οδηγεί στο σχηματισμό  $\text{OH}\cdot$  και  $\text{NO}_2\cdot$ , τα οποία στη συνέχεια ενδέχεται να ενισχύουν την απομάκρυνση των μικροοργανικών ενώσεων (Zerr et al., 1987, Neamt̃u & Frimmel, 2006b, Calza et al., 2012). Η δράση των νιτρικών ιόντων ως φωτοευαισθητοποιητών στην διάσπαση της NP έχει καταγραφεί σε εργασία των Neamt̃u & Frimmel (2006b), οι οποίοι σε πειράματα με προσομοιωτή ηλιακού φωτός και με την παρουσία αρκετά μεγαλύτερης συγκέντρωσης νιτρικών ( $63 \text{ mg L}^{-1}$ ), παρατήρησαν ταχύτερη απομάκρυνση της ένωσης.



**Σχήμα 9.6:** Επίδραση της παρουσίας νιτρικών ιόντων ( $\text{NO}_3^-$ ) στη φωτοδιάσπαση των υπό εξέταση EDCs και NSAIDs (διάρκεια έκθεσης: 15 h)

Από την άλλη πλευρά, η παρουσία νιτρικών ιόντων στο διάλυμα δεν επηρέασε το ρυθμό διάσπασης των έντονα φωτοασταθών ουσιών, δηλαδή της DCF (ttest,  $p=0.76$ ), της KTP (ttest,  $p=0.75$ ), της NPX (ttest,  $p=0.93$ ) και της TCS (ttest,  $p=0.62$ ), και τα ποσοστά απομάκρυνσής τους ήταν όμοια σε όλες τις εξεταζόμενες συγκεντρώσεις νιτρικών μετά από 15 h έκθεσης σε ηλιακή ακτινοβολία. Σε εργασία τους με προσομοιωτή ηλιακού φωτός οι Zhang et al. (2011) αναφέρουν ότι παρουσία  $\text{NO}_3^-$  και  $\text{NO}_2^-$  και αυξανόμενης της συγκέντρωσής τους, η DCF παρουσίασε μείωση στο ρυθμό απομάκρυνσής της, κάτι που αιτιολογήθηκε μέσω της επικάλυψης των φασμάτων εκπομπής των ιόντων και της ουσίας και συνεπώς στον ανταγωνισμό για την απορρόφηση της ακτινοβολίας. Ωστόσο, η μείωση στο ρυθμό αποδόμησης που καταγράφηκε ήταν μικρή, αφού με την αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων από  $0 \text{ mg L}^{-1}$  σε  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , ο ρυθμός μεταβλήθηκε από  $0.205 \text{ min}^{-1}$  σε  $0.174 \text{ min}^{-1}$  (Zhang et al., 2011). Τέλος, η NP2EO έδειξε αμελητέα απομάκρυνση για όλες τις συγκεντρώσεις νιτρικών που μελετήθηκαν ( $<10\%$ ), όπως και στα προηγούμενα πειράματα φωτοδιάσπασης.

### 9.3.3 Συμπεράσματα

Από τα πειράματα φωτοδιάσπασης που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη συνάγεται το συμπέρασμα ότι η αποτελεσματικότητα της διεργασίας και οι χρόνοι ημιζωής

των ενώσεων εξαρτώνται έντονα τόσο από το φάσμα απορρόφησης των ουσιών, δηλαδή την ικανότητά τους να απορροφούν ενέργεια στο μήκος κύματος του ηλιακού φωτός, όσο και από την ένταση της προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας. Πιο συγκεκριμένα, υψηλή απομάκρυνση παρατηρήθηκε για την KTP, DCF, NPX και TCS, οι οποίες είναι έντονα φωτοασταθείς ενώσεις και η άμεση φωτόλυση φαίνεται να είναι η κυρίαρχη διεργασία αποδόμησής τους στο υδάτινο περιβάλλον. Αντιθέτως, μεγάλη σταθερότητα στη φωτοδιάσπαση επέδειξαν οι ενώσεις IBU, BPA, NP1EO και NP2EO.

Από τα αποτελέσματα των επιμέρους πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν προκύπτει ότι η επίδραση της τιμής του pH που επικρατεί στο διάλυμα, στην απόδοση της διεργασίας, εξαρτάται από τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των ενώσεων και πιο συγκεκριμένα από τη σταθερά διάστασης της ουσίας ( $pK_a$ ). Για τις τιμές pH που μελετήθηκαν (6,7 και 8) η πλειοψηφία των ενώσεων δεν παρουσίασε καμία σημαντική μεταβολή στο ρυθμό απομάκρυνσής τους. Μοναδική εξαίρεση αποτέλεσε η TCS, όπου η αύξηση του pH επέφερε σημαντικές μεταβολές στην απομάκρυνση της, καταγράφοντας υψηλότερο ρυθμό φωτόλυσης για πιο αλκαλικά pH, ειδικά όταν η τιμή του pH είναι μεγαλύτερη από την τιμή  $pK_a$  της ουσίας, όπου κυριαρχεί στην πιο φωτοαντιδραστική μορφή της. Η επίδραση της παρουσίας χουμικών οξέων και νιτρικών ιόντων στο ρυθμό φωτοδιάσπασης των ουσιών είναι σε συνάρτηση με το φάσμα απορρόφησης της εκάστοτε ουσίας και τη δράση τους ως φωτοευαισθητοποιητές.

Τέλος, τα αποτελέσματα των πειραμάτων ακτινοβολίας παρουσία φωτοευαισθητοποιητών έδειξαν ότι οι έμμεσες φωτοχημικές διεργασίες είναι λιγότερο αποτελεσματικές και δεν μπορούν να ανταγωνιστούν με την άμεση φωτόλυση, και ειδικότερα στην περίπτωση των φωτοαντιδραστικών ενώσεων.

## 9.4 Διερεύνηση της επίδρασης των διεργασιών προσρόφησης και βιοαπομάκρυνσης στην τύχη των ουσιών στόχων στο υδάτινο περιβάλλον

### 9.4.1 Μεθοδολογία

#### Συλλογή ιζήματος και νερού ποταμού

Όπως παρουσιάστηκε αναλυτικά σε προηγούμενο κεφάλαιο, δείγματα νερού συλλέχθηκαν από το Σπερχειό ποταμό και πιο συγκεκριμένα από ένα σημείο κατά μήκος του ποταμού (Εικόνα 9.1, σημείο R3), όπου αν και δεν δέχεται άμεσα επεξεργασμένα λύματα από ΕΕΛ, εντούτοις αφού λαμβάνει απορρίψεις και απορροές όμβριων υδάτων από διάφορες ανθρωπογενείς δραστηριότητες (π.χ. κτηνοτροφία, γεωργία) παρουσιάζει σημαντικά επίπεδα συγκεντρώσεων των ενώσεων στόχων. Επιπλέον, τα δείγματα του ιζήματος που συλλέχθηκαν ήταν από τις όχθες της Γερμανικής τάφρου, κοντά στο σημείο εκροής της ΕΕΛ της Λαμίας (Εικόνα 9.1, σημείο G3), έτσι ώστε η χρησιμοποιούμενη μικροβιακή κοινότητα να είναι εγκλιματισμένη σε πραγματικές συνθήκες (παρουσία μικροοργανικών ενώσεων λόγω απόρριψης αποβλήτων) και με ρεαλιστική πυκνότητα.

Το ίζημα συλλέχθηκε από το επιφανειακό στρώμα (βάθος 0-5 cm) και στη συνέχεια κοσκινίστηκε ώστε να απομακρυνθούν πέτρες και άλλα υλικά (>2mm), ενώ το νερό του ποταμού διηθήθηκε από μεμβράνες (0.45 μm) ώστε να απαλλαγεί από την αιωρούμενη σωματιδιακή ύλη και τα άγη. Τα δείγματα του ιζήματος και του νερού τοποθετήθηκαν σε καλά πλυμένα μπουκάλια και διατηρήθηκαν στους 4°C μέχρι ότου να χρησιμοποιηθούν και όχι για περισσότερο από 1 ημέρα. Επιπροσθέτως, πραγματοποιήθηκαν επί τόπου μετρήσεις pH, διαλυμένου οξυγόνου και αγωγιμότητας, και τα δείγματα ιζήματος και νερού χαρακτηρίστηκαν για οργανικά και ανόργανα θρεπτικά στοιχεία ενώ προσδιορίστηκαν επίσης οι συγκεντρώσεις υποβάθρου των ενώσεων στόχων (Πίνακας 9.4).

## Κεφάλαιο 9

**Πίνακας 9.4:** Συγκεντρώσεις υποβάθρου των ενώσεων-στόχων και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων του νερού και του ιζήματος

	pH	EC ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	NH <sub>3</sub> ( $\text{mg L}^{-1}$ )	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ( $\text{mg L}^{-1}$ )	TP ( $\text{mg L}^{-1}$ )	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ( $\text{mg L}^{-1}$ )			
Νερό ποταμού	8.1	371	0.10	1.9	0.04	37			
	NP ( $\text{ng L}^{-1}$ )	NP1EO ( $\text{ng L}^{-1}$ )	NP2EO ( $\text{ng L}^{-1}$ )	TCS ( $\text{ng L}^{-1}$ )	BPA ( $\text{ng L}^{-1}$ )	IBU ( $\text{ng L}^{-1}$ )	NPX ( $\text{ng L}^{-1}$ )	DCF ( $\text{ng L}^{-1}$ )	KTP ( $\text{ng L}^{-1}$ )
	2414±178	475±37	116±27	77±9	25±5	22	28	<3	<3
Ίζημα ποταμού (ξηρό βάρος)	DW* (%)	Organic carbon (%)	TP ( $\text{g Kg}^{-1}$ )	TKN ( $\text{g Kg}^{-1}$ )	Fe ( $\text{g Kg}^{-1}$ )	Mn ( $\text{mg Kg}^{-1}$ )	Ni ( $\text{mg Kg}^{-1}$ )	Cd ( $\text{mg Kg}^{-1}$ )	Cu ( $\text{mg Kg}^{-1}$ )
	55.4	6.2	3.1	4.8	35.2	485	110	5.7	96
	As ( $\mu\text{g Kg}^{-1}$ )	Hg ( $\mu\text{g Kg}^{-1}$ )	Zn ( $\text{mg Kg}^{-1}$ )						
	25	1.1	220						
	NP ( $\text{ng g}^{-1}$ )	NP1EO ( $\text{ng g}^{-1}$ )	NP2EO ( $\text{ng g}^{-1}$ )	TCS ( $\text{ng g}^{-1}$ )	BPA ( $\text{ng g}^{-1}$ )	IBU ( $\text{ng g}^{-1}$ )	NPX ( $\text{ng g}^{-1}$ )	DCF ( $\text{ng g}^{-1}$ )	KTP ( $\text{ng g}^{-1}$ )
	42±22	31±19	36±12	19±8	15±5	122	181	234	102

\* DW (%): Ποσοστό ξηρού βάρους (%)

Πρωτόκολλο πειραμάτων βιοαπομάκρυνση/προσρόφησης

Τα πειράματα που διεξήχθησαν για τη μελέτη των μηχανισμών της βιοαπομάκρυνσης και της προσρόφησης σχεδιάστηκαν και πραγματοποιήθηκαν με βάση τις οδηγίες του ΟΟΣΑ: 308, Αερόβιος και Αναερόβιος Μετασχηματισμός σε Υδατικά Συστήματα Ιζημάτων (OECD, 2002) και 309, Αερόβια ανοργανοποίηση σε επιφανειακά νερά – Τεστ προσομοίωσης βιοαπομάκρυνσης (2004). Όλα τα πειράματα εκτελέστηκαν ταυτόχρονα για όλες τις διαφορετικές συνθήκες οξειδοαναγωγής (αερόβιες, αναερόβιες, ανοξικές και θεικοαναγωγικές), ενώ απαιτήθηκε μια περίοδος λίγων ημερών για την επίτευξη σταθερότητας στα συστήματα, όπως αυτή αντανακλάται από τη συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου, το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του ιζήματος και του νερού, το pH, τις μηδενικές συγκεντρώσεις νιτρικών και θειικών ιόντων, όπου αυτό είναι απαραίτητο, και από τον μακροσκοπικό διαχωρισμό των φάσεων. Στη συνέχεια, οι προς εξέταση ουσίες προστέθηκαν ως μείγμα, με ονομαστική συγκέντρωση  $40 \mu\text{g L}^{-1}$  της κάθε ουσίας ανά αντιδραστήρα. Όλες οι επώσεις διεξήχθησαν χωρίς ανακίνηση, σε συνθήκες απουσίας φωτός, ώστε να αποκλειστεί η άμεση και έμμεση φωτόλυση. Τα πειράματα εκτελέστηκαν εις διπλούν και τα δείγματα για τον προσδιορισμό των κινητικών μείωσης λαμβάνονταν μετά τον εμβολιασμό με τις ουσίες (σε χρόνο  $t=0$ ) και σε τακτά χρονικά διαστήματα, διηθούνταν και αποθηκεύονταν μέχρι την ανάλυσή τους.

Αερόβια πειράματα

Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε αερόβιες συνθήκες, διεξήχθησαν σε γυάλινες φιάλες 1 L με αναλογία όγκου ιζήματος: νερού 1:3 (200 g υγρού ιζήματος και 600 mL νερό ποταμού), το πάχος στρώματος του ιζήματος ήταν 2.5 cm και το ξηρό βάρος του ανά αντιδραστήρα επώασης ήταν περίπου 110 g. Η υδατική φάση αεριζόταν συνεχώς με πεπιεσμένο αέρα χαμηλής ροής στην επιφάνεια της υδατινής στήλης διευκολύνοντας έτσι τη μεταφορά του οξυγόνου σε όλο το σώμα του υγρού. Η συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου (DO) και το pH προσδιορίζονταν περιοδικά καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων ( $\text{DO} = 8.45 \pm 0.99 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 8.0 \pm 0.3$ ). Η συγκέντρωση οξυγόνου ήταν πάντα κοντά στο επίπεδο κορεσμού και συνεπώς δεν ήταν περιοριστικός παράγοντας. Επιπροσθέτως, προκειμένου να εξεταστούν πιθανές διαφορές στην απομάκρυνση των ενώσεων και να διερευνηθεί η ύπαρξη άλλου πιθανού περιοριστικού παράγοντα στο σύστημα, έγιναν επιπρόσθετες δοκιμές με επιπλέον προσθήκη διαλυτής οργανικής ύλης (οξικό νάτριο,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ :  $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) και θρεπτικών συστατικών (άζωτο,  $\text{NH}_4\text{Cl-N}$ :  $20 \text{ mg L}^{-1}$ , φωσφόρος,  $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-P}$ :  $10 \text{ mg L}^{-1}$ ).

### Πειράματα σε συνθήκες έλλειψης οξυγόνου

Τα αναερόβια πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε γυάλινους αντιδραστήρες (serum bottles) των 160 mL, οι οποίοι περιείχαν 37.5 g υγρού ιζήματος και 112.5 mL νερού ποταμού (αναλογία όγκου 1: 3). Η ποσότητα του ιζήματος που προστέθηκε στις φιάλες είχε ως αποτέλεσμα το ύψος του στρώματος του ιζήματος να είναι περίπου 2.5 cm. Στη συνέχεια, οι επωάσεις σφραγίστηκαν με πώματα βουτυλίου ώστε να εξασφαλίζονται αεροστεγείς συνθήκες και απαλλάχθηκαν από το παγιδευμένο οξυγόνο μέσω της προσθήκης αερίου αζώτου. Επίσης, προστέθηκε resazurin, ένας δείκτης οξειδοαναγωγής ώστε να επιβεβαιώνονται οι αναερόβιες συνθήκες καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων.

Τα συστήματα αφέθηκαν να πιάσουν συνθήκες ισορροπίας για περίπου 2 εβδομάδες, μέχρις ότου να εξαντληθούν οι δότες ηλεκτρονίων. Για την προσομοίωση των αναερόβιων (έλλειψη οξυγόνου και ιόντων), των ανοξικών (παρουσία νιτρικών) και των θεικοαναγωγικών συνθηκών (περίσσεια θειικών), μετά το πέρας της περιόδου εξισορρόπησης, προστέθηκαν στις διαφορετικές επωάσεις είτε 20 mg NO<sub>3</sub>-N L<sup>-1</sup>, είτε 40 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> L<sup>-1</sup> για την εγκαθίδρυση ανοξικών και θεικοαναγωγικών συνθηκών, αντίστοιχα, ενώ δεν προστέθηκαν ιόντα στους αντιδραστήρες που θα διεξάγονταν τα καθαρά αναερόβια πειράματα. Επίσης, κατά τη διάρκεια των ανοξικών και των θεικοαναγωγικών πειραμάτων, τα νιτρικά και τα θειικά ιόντα παρακολουθούνταν συνεχώς και αφού παρατηρήθηκε η αποτελεσματική κατανάλωσή τους, προσθέτονταν όποτε ήταν αναγκαίο ώστε να διατηρούνται οι ίδιες συνθήκες οξειδοαναγωγής. Επιπλέον, τα βιολογικά ενεργά συστήματα τροφοδοτούνταν καθημερινά με αέριο άζωτο στην επιφάνεια της υδάτινης στήλης με σκοπό την απομάκρυνση των παραγόμενων αερίων, ενώ για σκοπούς ομοιομορφίας, τροφοδοτούνταν επίσης και οι αποστειρωμένες φιάλες. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι κατά τη διάρκεια των πειραμάτων η μεταφορά μεταξύ ιζήματος/νερού, και συνεπώς η ανταλλαγή μεταξύ ύδατος και ιζήματος ήταν περιορισμένη και αργή, αποφεύγοντας εντελώς οποιαδήποτε διαταραχή του διαχωρισμού υγρής-στερεής φάσης καθώς και της εναιώρησης του ιζήματος.

Τέλος, προκειμένου να αξιολογηθεί οποιοσδήποτε άλλος πιθανός περιοριστικός παράγοντας, διεξήχθησαν επιπλέον δοκιμές υπό ταυτόσημες συνθήκες, με μόνη διαφορά την προσθήκη διαλυτού οργανικού άνθρακα (οξικό νάτριο, CH<sub>3</sub>COONa: 100 mg L<sup>-1</sup>) και θρεπτικών συστατικών (άζωτο, NH<sub>4</sub>Cl-N: 20 mg L<sup>-1</sup>, φωσφόρος, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-P: 10 mg L<sup>-1</sup>).

### Αποστειρωμένα πειράματα

Παρόμοια πειράματα διεξήχθησαν υπό αποστειρωμένες συνθήκες καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής περιόδου με σκοπό να εκτιμηθεί η μείωση των υπό εξέταση ουσιών μέσω



αβιοτικών διεργασιών, όπως η υδρόλυση, η πτητικοποίηση και η προσρόφηση. Οι πειραματικές συνθήκες ήταν πανομοιότυπες με τα πειράματα που παρουσιάστηκαν παραπάνω, ωστόσο, προηγουμένως είχε ανασταλεί πλήρως η μικροβιακή δραστηριότητα μέσω αποστείρωσης του νερού και του ιζήματος, η οποία πραγματοποιήθηκε εις διπλούν μέσα σε διάστημα 24 h, με αυτόκαυστο στους 121 °C για 20 min. Πιο αναλυτικά, πειράματα που περιείχαν μόνο αποστειρωμένο νερό ποταμού, χρησιμοποιήθηκαν για να εκτιμηθεί η υδρόλυση ή / και η πτητικότητα των ενώσεων και πειράματα που περιείχαν αποστειρωμένο νερό ποταμού και ίζημα πραγματοποιήθηκαν ώστε να εξεταστούν άλλοι αβιοτικοί μηχανισμοί όπως η προσρόφηση. Τα πειράματα ελέγχου πραγματοποιήθηκαν για τις αερόβιες και για τις καθαρά αναερόβιες συνθήκες, οι οποίες αντιπροσωπεύουν όλες τις αναγωγικές συνθήκες που μελετήθηκαν (ανοξικές και θεικοαναγωγικές). Οι ουσίες προστέθηκαν ως μίγμα στην ίδια συγκέντρωση, όπως περιγράφηκε παραπάνω.

Αναλύσεις φθορίζουσας επιτόπου υβριδοποίησης (FISH)

Για τις ανάγκες της παρούσας διδακτορικής εργασίας πραγματοποιήθηκαν επιπρόσθετες αναλύσεις τόσο στο αρχικό ίζημα της Γερμανικής Τάφρου, το οποίο χρησιμοποιήθηκε για τη δημιουργία των μικρόκοσμων και λαμβάνεται ως ίζημα αναφοράς, όσο και στα ιζήματα των αερόβιων και αναερόβιων επώσεων μετά το πέρας της πειραματικής περιόδου, και ως στόχο είχαν την ανίχνευση και ταυτοποίηση των μικροοργανισμών στο ίζημα των αερόβιων και αναερόβιων επώσεων, ώστε να διαπιστωθούν οι διαφοροποιήσεις μεταξύ των μικροβιακών κοινοτήτων που αναπτύχθηκαν υπό διαφορετικές οξειδοαναγωγικές συνθήκες. Οι συγκεκριμένες παρατηρήσεις πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο της φθορίζουσας επιτόπου υβριδοποίησης (Fluorescence In Situ Hybridization, FISH).

Υπολογισμοί

Για να περιγράψουν ποσοτικά οι κινητικές μετασχηματισμού των υπό εξέταση ενώσεων χρησιμοποιήθηκαν κινητικές ψευδο-πρώτης τάξης (εξίσωση 9.2) μέχρις ότου η εκάστοτε ουσία να παρουσιάσει 95% μείωση ενώ στα αποτελέσματα αναφέρονται μόνο σταθερές ρυθμού διάσπασης ( $k'$ ) σε επίπεδο σημαντικότητας  $p < 0.05$ .

$$C_t = C_0 \times e^{-k' t} \quad (9.2)$$

όπου,  $C_t$  και  $C_0$ : η συγκέντρωση των ουσιών ( $\text{ng L}^{-1}$ ) για χρόνο  $t$  και  $t=0$ , αντίστοιχα και  $k'$ : η σταθερά ρυθμού διάσπασης ( $\text{time}^{-1}$ )

Ο βαθμός της βιοαπομάκρυνσης εκτιμήθηκε χρησιμοποιώντας τα αποτελέσματα των αποστειρωμένων πειραμάτων για τη διόρθωση αυτών που λαμβάνονται από τις βιολογικά ενεργές επώσεις. Πιο συγκεκριμένα, οι μέσες τιμές των αποτελεσμάτων των αβιοτικών πειραμάτων αφαιρέθηκαν από τις μέσες τιμές των αβιοτικών/βιοτικών πειραμάτων, παράγοντας νέα διαγράμματα στα οποία αντικατοπτρίζονται οι διαφορές στην αρχική συγκέντρωση των ενώσεων λόγω της μείωσή τους μέσω βιοαπομάκρυνσης. Στις περιπτώσεις όπου τα αποτελέσματα των αποστειρωμένων και των μη αποστειρωμένων επώσεων αποκλίνουν λιγότερο από 10%, τότε θεωρήθηκε ότι η μείωση οφείλεται κατά κύριο λόγο στις αβιοτικές διεργασίες (OECD, 2004). Στη συνέχεια, ο ρυθμός μείωσης  $k$  μετατρέπεται σε  $DT_{50}$  (χρόνος μείωσης, ο χρόνος που χρειάζεται για να μειωθεί η συγκέντρωση της ένωσης κατά 50%,  $DT_{50} = -\ln(2) / k$ ).

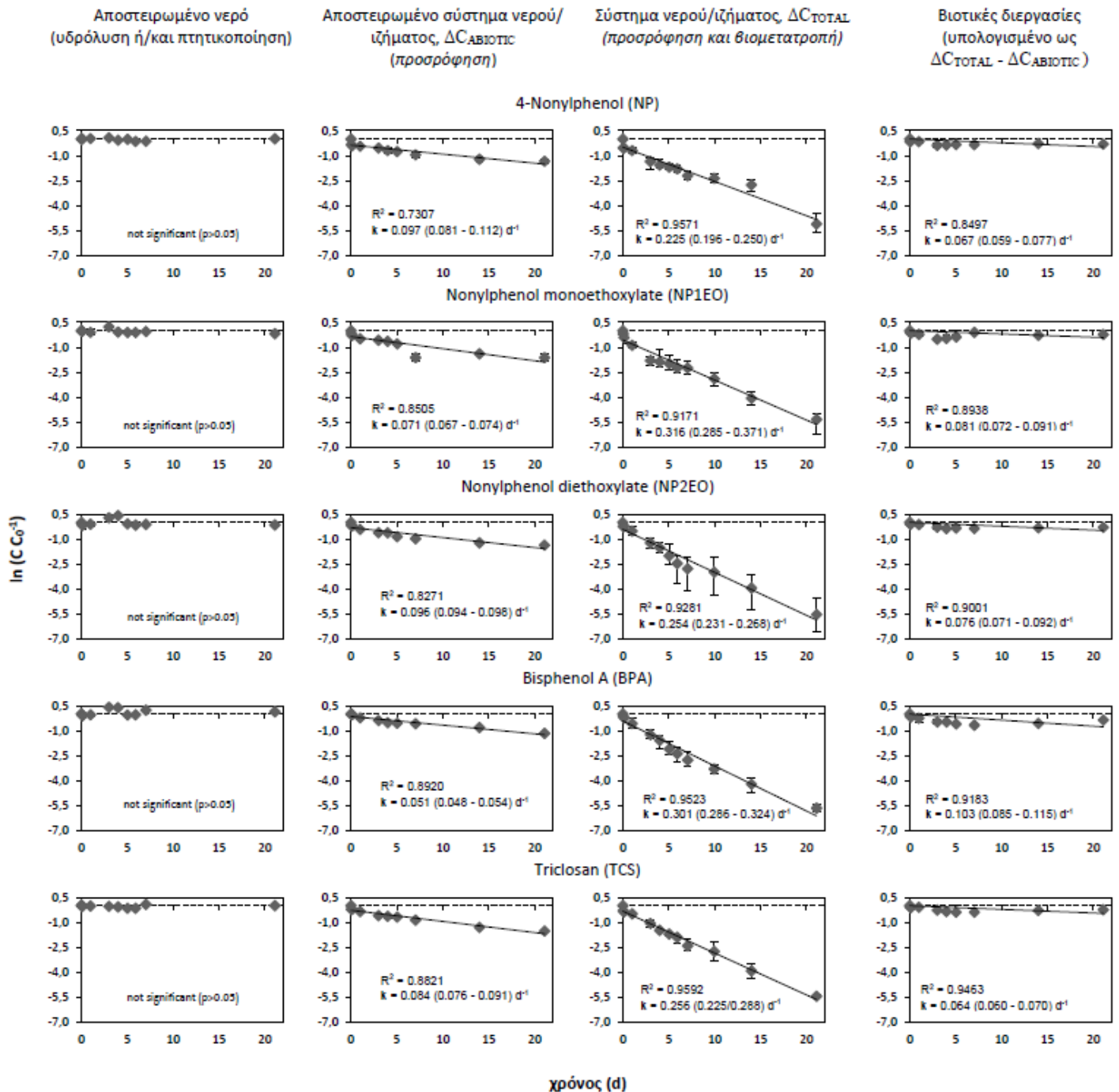
### 9.4.2 Αποτελέσματα και Συζήτηση

Η χρονική μεταβολή της κάθε υπό μελέτη ένωσης εκτιμήθηκε με βάση τα αποτελέσματα των αποστειρωμένων και βιολογικά ενεργών πειραμάτων για τις διαφορετικές συνθήκες οξειδοαναγωγής που μελετήθηκαν, και απεικονίσθηκε σε γραμμικά διαγράμματα ( $\ln C/C_0$ ) συναρτήσει του χρόνου ( $t$ ). Στα Σχήματα 9.7 και 9.8 δίνονται ενδεικτικά τα διαγράμματα μείωσης των υπό μελέτη ενώσεων υπό αερόβιες συνθήκες, ενώ παρόμοια αποτελέσματα που εξήχθησαν από τα πειράματα όλων των οξειδοαναγωγικών συνθηκών (αερόβιων, αναερόβιων, ανοξικών και θεικοαναγωγικών) παρουσιάζονται στα Σχήματα A.1-A.6 στο Παράρτημα A.

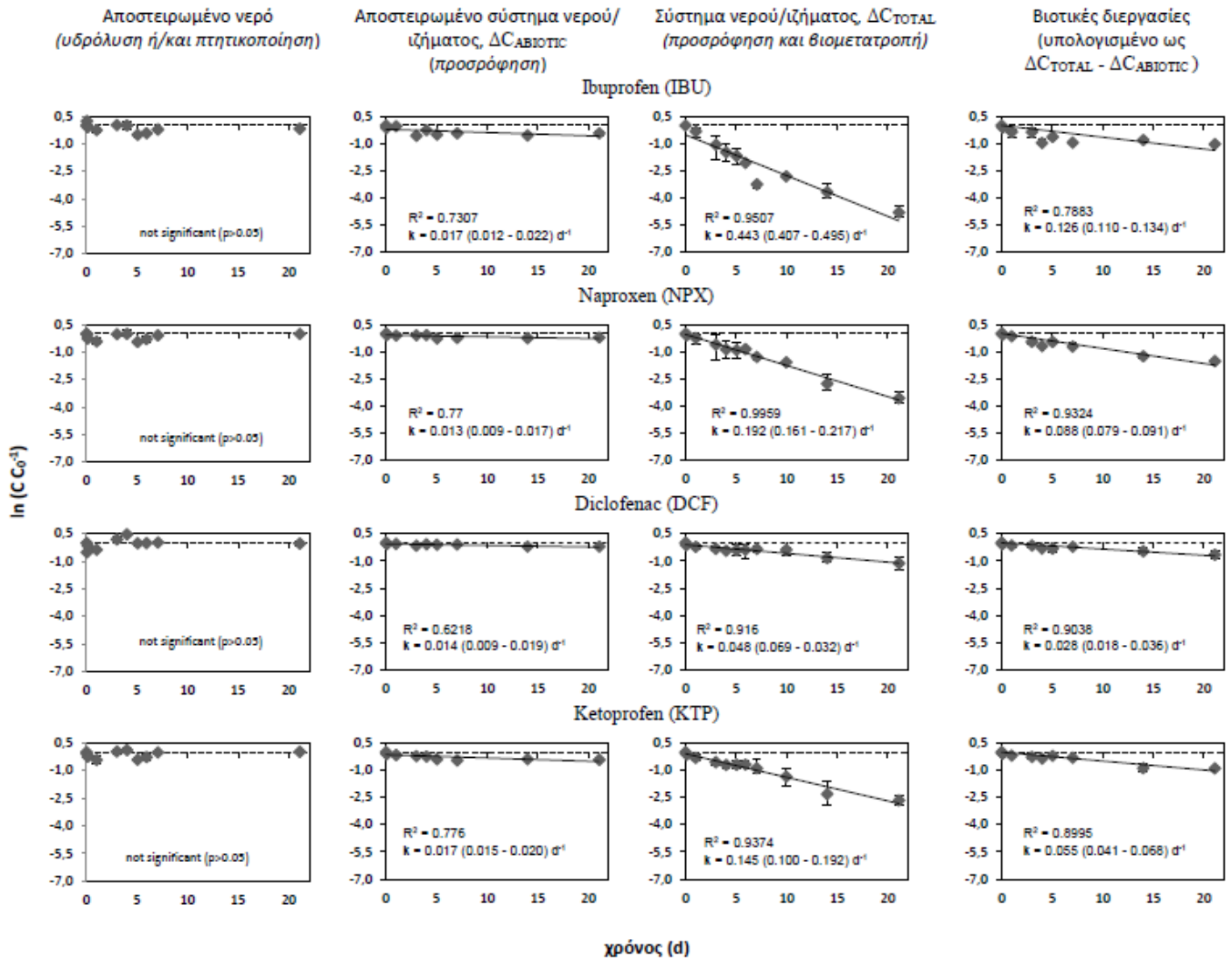
Επιπλέον, όπως περιγράφηκε αναλυτικά σε προηγούμενη παράγραφο, τα πειράματα σχεδιάστηκαν με στόχο τη διερεύνηση των χωριστών διεργασιών που ενδέχεται να συμβάλλουν στην απομάκρυνση των επιλεγμένων ενώσεων από το υδάτινο περιβάλλον. Αναλυτικά οι σταθερές ρυθμού ψευδο-πρώτης τάξης ( $k$ ) και οι χρόνοι μείωσης ( $DT_{50}$ ) των ενώσεων για όλες τις συνθήκες που μελετήθηκαν υπολογίστηκαν από τα διαγράμματα που παρατίθενται στο Παράρτημα A (Σχήματα A.1-A.12) και τα αποτελέσματα δίνονται στους Πίνακες 9.5 και 9.6, για τα EDCs και NSAIDs, αντίστοιχα. Πιο συγκεκριμένα :

- το  $k_{HYDR/VOL}$ , εκφράζει το ρυθμό που παρατηρήθηκε από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με το αποστειρωμένο νερό ποταμού και κυρίως αναφέρεται στην υδρόλυση ή/και στην πιθανή πτητικοποίηση των ενώσεων από το διάλυμα,
- το  $k_{ABIOTIC}$ , εκφράζει το συνολικό ρυθμό της αβιοτικής απομάκρυνσης ο οποίος υπολογίστηκε από τα πειράματα με το αποστειρωμένο σύστημα νερού ποταμού και ιζήματος. Πρέπει να σημειωθεί ότι στις περιπτώσεις όπου η υδρόλυση και η πτητικοποίηση είναι αμελητέες ως διεργασίες, ο ρυθμός αυτός είναι ίσος με το ρυθμό απομάκρυνσης που οφείλεται στην προσρόφηση (θεωρώντας ότι η προσρόφηση είναι ο κύριος αβιοτικός μηχανισμός που λαμβάνει χώρα στα συγκεκριμένα συστήματα) και
- το  $k_{TOTAL}$ , το οποίο υπολογίστηκε από τα πειράματα που διεξήχθησαν με το βιολογικά ενεργό σύστημα νερού ποταμού και ιζήματος και εκφράζει την συνολική μείωση των υπό εξέταση ενώσεων, εξαιτίας τόσο των αβιοτικών όσο και των βιοτικών διεργασιών.

Τέλος, το  $k_{BIO}$ , αναφέρεται στην απομάκρυνση που μπορεί να αποδοθεί αποκλειστικά στο βιολογικό μετασχηματισμό και υπολογίστηκε μέσω των διορθωμένων αποτελεσμάτων που προέκυψαν από τις βιολογικά ενεργές επώσεις (μέσω της μεθοδολογίας που έχει αναλυθεί στην ενότητα 9.4.1).



**Σχήμα 9.7:** Χρονικά προφίλ των αποστειρωμένων και βιολογικά ενεργών πειραμάτων, μαζί με τα διορθωμένα αποτελέσματα για τα EDCs υπό **αερόβιες συνθήκες** (στις παρενθέσεις δίνονται οι πιθανές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στο κάθε σύστημα)  $R^2$ : συντελεστής προσδιορισμού.  $k$ : σταθερά ταχύτητας διάδοσης ψευδο πρώτης τάξης



**Σχήμα 9.8:** Χρονικά προφίλ των αποστειρωμένων και βιολογικά ενεργών πειραμάτων, μαζί με τα διορθωμένα αποτελέσματα για τα NSAIDs υπό **αερόβιες συνθήκες** (στις παρενθέσεις δίνονται οι πιθανές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στο κάθε σύστημα)  $R^2$ : συντελεστής προσδιορισμού.  $k$ : σταθερά ταχύτητας διάδοσης ψευδο πρώτης τάξης

Πίνακας 9.5: Σταθερές ρυθμού μείωσης ψευδο-πρώτης τάξης (k) για τα EDCs και οι υπολογισμένοι χρόνοι μείωσης (DT50 = ln (2)/k)

	Υδρόλυση /πτητικοποίηση (αποστειρωμένο νερό) (n=2)	Αβιοτικές διεργασίες (αποστειρωμένο σύστημα νερού/ιζήματος) (n=2)		Βιοτικές + Αβιοτικές διεργασίες (σύστημα νερού/ιζήματος) (n=6)		Βιοτικές διεργασίες (υπολογισμένο)		
		Οξειδοαναγωγικές Συνθήκες	$k_{HYDR/VOL}$ ( $d^{-1}$ )	$k_{ABIOTIC}$ ( $d^{-1}$ )	DT <sub>50.ABIOTIC</sub> (d)	$k_{TOTAL}$ ( $d^{-1}$ )	DT <sub>50.TOTAL</sub> (d)	$k_{BIO}$ ( $d^{-1}$ )
NP	Αερόβιες	$\Delta C/C_0 < 5\%$	$0.097 \pm 0.022$	$7.4 \pm 1.7$	$0.225 \pm 0.018$	$3.2 \pm 0.3$	$0.067 \pm 0.006$	$10.4 \pm 0.9$
	Ανοξικές	$\Delta C/C_0 < 5\%$	$0.102 \pm 0.002$	$6.8 \pm 0.1$	$0.116 \pm 0.005$	$6.0 \pm 0.3$	$\Delta C_{BIO} < 10\%$	$\Delta C_{BIO} < 10\%$
	Καθαρά Αναερόβιες	$\Delta C/C_0 < 5\%$	$0.102 \pm 0.002$	$6.8 \pm 0.1$	$0.111 \pm 0.003$	$6.3 \pm 0.2$	$\Delta C_{BIO} < 10\%$	$\Delta C_{BIO} < 10\%$
	Θεικοαναγωγικές	$\Delta C/C_0 < 5\%$	$0.102 \pm 0.002$	$6.8 \pm 0.1$	$0.111 \pm 0.003$	$6.2 \pm 0.1$	$\Delta C_{BIO} < 10\%$	$\Delta C_{BIO} < 10\%$
NP1EO	Αερόβιες	$\Delta C/C_0 < 5\%$	$0.071 \pm 0.005$	$9.9 \pm 0.7$	$0.3156 \pm 0.031$	$2.2 \pm 0.2$	$0.081 \pm 0.007$	$8.6 \pm 0.7$
	Ανοξικές	$\Delta C/C_0 < 5\%$	$0.094 \pm 0.004$	$7.4 \pm 0.3$	$0.107 \pm 0.002$	$6.5 \pm 0.1$	$\Delta C_{BIO} < 10\%$	$\Delta C_{BIO} < 10\%$
	Καθαρά Αναερόβιες	$\Delta C/C_0 < 5\%$	$0.094 \pm 0.004$	$7.4 \pm 0.3$	$0.105 \pm 0.001$	$6.6 \pm 0.1$	$\Delta C_{BIO} < 10\%$	$\Delta C_{BIO} < 10\%$
	Θεικοαναγωγικές	$\Delta C/C_0 < 5\%$	$0.094 \pm 0.004$	$7.4 \pm 0.3$	$0.105 \pm 0.004$	$6.6 \pm 0.2$	$\Delta C_{BIO} < 10\%$	$\Delta C_{BIO} < 10\%$
NP2EO	Αερόβιες	$\Delta C/C_0 < 5\%$	$0.096 \pm 0.003$	$7.2 \pm 0.2$	$0.254 \pm 0.014$	$2.7 \pm 0.2$	$0.076 \pm 0.009$	$9.2 \pm 1.0$

	Ανοξικές	$\Delta C/C_0 < 5\%$	$0.089 \pm 0.001$	$7.8 \pm 0.1$	$0.109 \pm 0.002$	$6.4 \pm 0.1$	$\Delta C_{\text{BIOTIC}} < 10\%$	$\Delta C_{\text{BIOTIC}} < 10\%$
	Καθαρά Αναερόβιες	$\Delta C/C_0 < 5\%$	$0.089 \pm 0.001$	$7.8 \pm 0.1$	$0.100 \pm 0.004$	$7.0 \pm 0.2$	$\Delta C_{\text{BIOTIC}} < 10\%$	$\Delta C_{\text{BIOTIC}} < 10\%$
	Θεικοαναγωγικές	$\Delta C/C_0 < 5\%$	$0.089 \pm 0.001$	$7.8 \pm 0.1$	$0.103 \pm 0.003$	$6.7 \pm 0.2$	$\Delta C_{\text{BIOTIC}} < 10\%$	$\Delta C_{\text{BIOTIC}} < 10\%$
BPA	Αερόβιες	$\Delta C/C_0 < 5\%$	$0.051 \pm 0.004$	$13.6 \pm 1.1$	$0.301 \pm 0.015$	$2.3 \pm 0.1$	$0.103 \pm 0.011$	$6.8 \pm 0.8$
	Ανοξικές	$\Delta C/C_0 < 5\%$	$0.053 \pm 0.001$	$13.2 \pm 0.3$	$0.070 \pm 0.002$	$9.9 \pm 0.3$	$\Delta C_{\text{BIOTIC}} < 10\%$	$\Delta C_{\text{BIOTIC}} < 10\%$
	Καθαρά Αναερόβιες	$\Delta C/C_0 < 5\%$	$0.053 \pm 0.001$	$13.2 \pm 0.3$	$0.065 \pm 0.001$	$10.7 \pm 0.1$	$\Delta C_{\text{BIOTIC}} < 10\%$	$\Delta C_{\text{BIOTIC}} < 10\%$
	Θεικοαναγωγικές	$\Delta C/C_0 < 5\%$	$0.053 \pm 0.001$	$13.2 \pm 0.3$	$0.070 \pm 0.001$	$9.9 \pm 0.2$	$\Delta C_{\text{BIOTIC}} < 10\%$	$\Delta C_{\text{BIOTIC}} < 10\%$
TCS	Αερόβιες	$\Delta C/C_0 < 5\%$	$0.084 \pm 0.011$	$8.4 \pm 1.1$	$0.256 \pm 0.024$	$2.7 \pm 0.3$	$0.064 \pm 0.004$	$10.9 \pm 0.6$
	Ανοξικές	$\Delta C/C_0 < 5\%$	$0.103 \pm 0.001$	$6.7 \pm 0.1$	$0.139 \pm 0.002$	$5.0 \pm 0.1$	$\Delta C_{\text{BIOTIC}} < 10\%$	$\Delta C_{\text{BIOTIC}} < 10\%$
	Καθαρά Αναερόβιες	$\Delta C/C_0 < 5\%$	$0.103 \pm 0.001$	$6.7 \pm 0.1$	$0.123 \pm 0.007$	$5.6 \pm 0.3$	$\Delta C_{\text{BIOTIC}} < 10\%$	$\Delta C_{\text{BIOTIC}} < 10\%$
	Θεικοαναγωγικές	$\Delta C/C_0 < 5\%$	$0.103 \pm 0.001$	$6.7 \pm 0.1$	$0.119 \pm 0.002$	$5.8 \pm 0.1$	$\Delta C_{\text{BIOTIC}} < 10\%$	$\Delta C_{\text{BIOTIC}}^* < 10\%$

\*  $\Delta C_{\text{BIOTIC}} < 10\%$ : οι μέσες τιμές των αποτελεσμάτων από τα μη αποστειρωμένα και τα αποστειρωμένα πειράματα αποκλίνουν κατά λιγότερο από 10%

Πίνακας 9.6: Σταθερές ρυθμού μείωσης ψευδο-πρώτης τάξης (k) για τα NSAIDs και οι υπολογισμένοι χρόνοι μείωσης ( $DT_{50} = \ln(2)/k$ )

	Οξειδοαναγωγικές Συνθήκες	Υδρόλυση /πτητικοποίηση (αποστειρωμένο νερό) (n=2)	Αβιοτικές διεργασίες (αποστειρωμένο σύστημα νερού/ιζήματος) (n=2)		Βιοτικές + Αβιοτικές διεργασίες (σύστημα νερού/ιζήματος) (n=6)		Βιοτικές διεργασίες (υπολογισμένο)	
		$k_{HYDR/VOL}$ ( $d^{-1}$ )	$k_{ABIOTIC}$ ( $d^{-1}$ )	$DT_{50.ABIOTIC}$ (d)	$k_{TOTAL}$ ( $d^{-1}$ )	$DT_{50.TOTAL}$ (d)	$k_{BIO}$ ( $d^{-1}$ )	$DT_{50.BIO}$ (d)
IBU	Αερόβιες	$\Delta C/C_0 < 5\%$	$0.017 \pm 0.007$	$44.1 \pm 17.4$	$0.443 \pm 0.030$	$1.6 \pm 0.1$	$0.126 \pm 0.011$	$5.5 \pm 0.5$
	Ανοξικές	$\Delta C/C_0 < 5\%$	$0.020 \pm 0.002$	$34.5 \pm 3.7$	$0.051 \pm 0.003$	$13.7 \pm 0.8$	$0.011 \pm 0.001$	$66.2 \pm 3.6$
	Καθαρά Αναερόβιες	$\Delta C/C_0 < 5\%$	$0.020 \pm 0.002$	$34.5 \pm 3.7$	$0.040 \pm 0.0071$	$18.1 \pm 3.9$	$0.012 \pm 0.001$	$60.4 \pm 3.7$
	Θεικοαναγωγικές	$\Delta C/C_0 < 5\%$	$0.020 \pm 0.002$	$34.5 \pm 3.7$	$0.067 \pm 0.003$	$10.4 \pm 0.4$	$0.015 \pm 0.002$	$47.8 \pm 7.6$
NPX	Αερόβιες	$\Delta C/C_0 < 5\%$	$0.013 \pm 0.004$	$57.8 \pm 16.3$	$0.1920 \pm 0.020$	$3.6 \pm 0.4$	$0.088 \pm 0.005$	$7.9 \pm 0.4$
	Ανοξικές	$\Delta C/C_0 < 5\%$	$0.011 \pm 0.001$	$66.2 \pm 4.5$	$0.157 \pm 0.009$	$4.4 \pm 0.2$	$0.057 \pm 0.003$	$12.1 \pm 0.5$
	Καθαρά Αναερόβιες	$\Delta C/C_0 < 5\%$	$0.011 \pm 0.001$	$66.2 \pm 4.5$	$0.106 \pm 0.010$	$6.6 \pm 0.6$	$0.030 \pm 0.001$	$23.9 \pm 3.6$
	Θεικοαναγωγικές	$\Delta C/C_0 < 5\%$	$0.011 \pm 0.001$	$66.2 \pm 4.5$	$0.143 \pm 0.018$	$4.9 \pm 0.7$	$0.062 \pm 0.015$	$11.6 \pm 2.5$
DCF	Αερόβιες	$\Delta C/C_0 < 5\%$	$0.014 \pm 0.005$	$55.0 \pm 20.2$	$0.048 \pm 0.011$	$15.1 \pm 3.7$	$0.028 \pm 0.010$	$26.5 \pm 7.5$



	Ανοξικές	$\Delta C/C_0 < 5\%$	$0.011 \pm 0.003$	$65.2 \pm 16.8$	$0.022 \pm 0.001$	$31.0 \pm 1.8$	$0.011 \pm 0.001$	$66.2 \pm 3.6$
	Καθαρά Αναερόβιες	$\Delta C/C_0 < 5\%$	$0.011 \pm 0.003$	$65.2 \pm 16.8$	$0.010 \pm 0.001$	$71.0 \pm 5.0$	$\Delta C_{\text{BIOTIC}} < 10\%$	$\Delta C_{\text{BIOTIC}} < 10\%$
	Θεικοαναγωγικές	$\Delta C/C_0 < 5\%$	$0.011 \pm 0.003$	$65.2 \pm 16.8$	$0.011 \pm 0.001$	$67.4 \pm 7.4$	$\Delta C_{\text{BIOTIC}} < 10\%$	$\Delta C_{\text{BIOTIC}}^* < 10\%$
ΚΤΡ	Αερόβιες	$\Delta C/C_0 < 5\%$	$0.017 \pm 0.004$	$42.1 \pm 10.5$	$0.142 \pm 0.021$	$5.0 \pm 0.7$	$0.055 \pm 0.011$	$13.0 \pm 2.7$
	Ανοξικές	$\Delta C/C_0 < 5\%$	$0.019 \pm 0.007$	$35.6 \pm 1.3$	$0.085 \pm 0.005$	$8.2 \pm 0.4$	$0.023 \pm 0.002$	$31.0 \pm 2.7$
	Καθαρά Αναερόβιες	$\Delta C/C_0 < 5\%$	$0.019 \pm 0.007$	$35.6 \pm 1.3$	$0.087 \pm 0.010$	$8.0 \pm 1.0$	$0.021 \pm 0.002$	$34.0 \pm 2.7$
	Θεικοαναγωγικές	$\Delta C/C_0 < 5\%$	$0.019 \pm 0.007$	$35.6 \pm 1.3$	$0.108 \pm 0.006$	$6.5 \pm 0.4$	$0.022 \pm 0.002$	$31.3 \pm 2.5$

\*  $\Delta C_{\text{BIOTIC}} < 10\%$ : οι μέσες τιμές των αποτελεσμάτων από τα μη αποστειρωμένα και τα αποστειρωμένα πειράματα αποκλίνουν κατά λιγότερο από 10%

### 9.4.2.1 Αβιοτικά πειράματα

Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα αβιοτικά πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με αποστειρωμένο νερό (Πίνακες 9.5-9.6 και Σχήματα 9.7-9.8 και A.1-A.2), η υδρόλυση ή/και η πτητικοποίηση για όλες τις υπό μελέτη ενώσεις ήταν αμελητέες ως διεργασίες ( $p > 0.05$ ) υπό όλες τις οξειδοαναγωγικές συνθήκες που εξετάστηκαν. Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με τις χαμηλές τιμές των σταθερών του νόμου του Henry και τις τιμές  $pK_a$  των ενώσεων και συνεπώς η πτητικοποίηση δεν αναμένεται να αποτελεί μια σημαντική διεργασία. Επιπλέον, βάσει της χημική δομής των ενώσεων, ούτε υδρόλυση αναμένεται να λάβει χώρα στο σύστημα, αφού οι ουσίες στερούνται λειτουργικών ομάδων που μπορούν να υδρολυθούν υπό περιβαλλοντικές συνθήκες (pH 5 έως 9). Έτσι, σύμφωνα με τα παραπάνω, η μείωση των υπό μελέτη ουσιών στο σύστημα αποστειρωμένου νερού ποταμού ήταν αμελητέα ( $p \geq 0.05$ ) και γι' αυτό οι ρυθμοί  $k_{HYDR/VOL}$  δεν εκτιμήθηκαν (Πίνακες 9.5-9.6).

Από την άλλη πλευρά, αυτό δεν συμβαίνει στα αβιοτικά πειράματα που διεξήχθησαν με το σύστημα αποστειρωμένου νερού/ιζήματος, μέσω των οποίων προσδιορίστηκε η ικανότητα των ενώσεων να προσροφώνται. Πιο συγκεκριμένα, όσον αφορά τα EDCs, όπως μπορεί να παρατηρηθεί από τα Σχήματα 9.7 και A.1, παρουσιάζουν μέτρια έως υψηλή προσρόφηση στο ίζημα και στα αιωρούμενα στερεά, εν αντιθέσει με τα NSAIDs των οποίων η προσρόφηση ήταν σχετικά χαμηλή και το μεγαλύτερο μέρος τους παρέμεινε στην υδατική φάση (Σχήματα 9.8 και A.2). Αυτό αναμενόταν βάσει των τιμών  $k_{ow}$  και  $k_{oc}$ , καθώς και βάσει του pH των πειραματικών συστημάτων σε συνδυασμό με τις τιμές  $pK_a$  των ενώσεων. Πιο συγκεκριμένα, σε ότι αφορά τα EDCs, στις παρούσες πειραματικές τιμές pH ( $pH = 8.0 \pm 0.3$ ) η NP, οι NPEs και η BPA είναι σχεδόν εξολοκλήρου στη μη-ιονισμένη τους μορφή ( $pK_a$  9.5-10.5), και η TCS βρίσκεται κατά περίπου 50% σε ουδέτερη και 50% σε ανιονική μορφή ( $pK_a$  7.9). Επίσης, όλες οι ενώσεις παρουσιάζουν μέτρια και υψηλή υδροφοβικότητα ( $\log k_{ow} = 3.3-4.7$  και  $\log k_{oc} = 2.5-4.5$ ). Οι παραπάνω φυσικοχημικές ιδιότητες σε συνδυασμό με το υψηλό οργανικό περιεχόμενο (6%) του ιζήματος συμβάλλουν στη σημαντική μείωση των EDCs από την υγρή φάση, ενώ από τα προαναφερθέντα προκύπτει ότι η προσρόφηση των ενώσεων ελέγχεται κυρίως από μη ιοντικές / μη πολικές αλληλεπιδράσεις με το ίζημα. Αντιθέτως, σε ότι αφορά τα NSAIDs, τα οποία παρουσίασαν μικρή τάση προσρόφησης στο ίζημα, στο pH που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα οι ουσίες κυριαρχούν στην ιονισμένη τους μορφή ( $pH > pK_a$ ). Οι αρνητικά φορτισμένες ενώσεις σε συνδυασμό με το ότι και τα ιζήματα είναι συνήθως αρνητικά φορτισμένα λόγω της σύνθεσής τους (Borgnino et al., 2010, Wang et al., 2014), οδηγούν στην ηλεκτροστατική άπωση ανάμεσα σε όμοια φορτία (ίζημα - NSAIDs), που

έχει ως αποτέλεσμα την αποδυνάμωση, των φαινομένων προσρόφησης. Αυτά τα ευρήματα είναι σε συμφωνία με άλλες μελέτες όπου καταγράφεται αφενός για τα NSAIDs η ελάχιστη μείωσή τους κατά την προεπεξεργασία και την πρωτοβάθμια καθίζηση των λυμάτων (Martín et al., 2012, Stasinakis et al., 2013, Yan et al., 2014) και αφετέρου για τα EDCs η σημαντική τους παρουσία στη λυματολόαση (Samaras et al., 2013, Yu et al., 2013), καθώς και η συσσώρευσή τους σε πυρήνες ιζημάτων (Yamashita et al., 2000). Επιπλέον, από εργασίες που πραγματοποιήθηκαν με σκοπό τη μελέτη της τύχης των EDCs κατά την επεξεργασία λυμάτων, έδειξαν ότι η προσρόφηση στα στερεά επηρεάζεται από το ποσοστό της οργανικής ύλης που υπάρχει σε αυτά, αφού η υψηλή περιεκτικότητα της ιλύος σε οργανικό φορτίο οδηγεί σε υψηλότερη προσροφητική ικανότητα των ενώσεων (Fauser et al., 2003; Stasinakis et al., 2013).

Υπό τις παρούσες πειραματικές συνθήκες η ανάμιξη, τόσο των αποστειρωμένων όσο και των βιολογικά ενεργών επωάσεων, χαρακτηρίστηκε από μια πολύ αργή κίνηση της υδατικής φάσης μέσω της επιφάνειας, λόγω της έγχυσης αέρα (στην περίπτωση αερόβιων πειραμάτων) ή αερίου αζώτου (στην περίπτωση αναερόβιων πειραμάτων), όπως περιγράφηκε αναλυτικά σε προηγούμενη παράγραφο. Αυτό οδήγησε σε μια αργή και περιορισμένη μεταφορά μεταξύ νερού και ιζήματος, και συνεπώς μπορεί να υποθεθεί ότι η μείωση των ενώσεων μέσω της προσρόφησης, καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής περιόδου, περιγράφεται μέσω ενός κινητικού φαινομένου παρά μέσω μιας κατάστασης ισορροπίας, η οποία ωστόσο θα μπορούσε να επιτευχθεί μέσα σε μόλις λίγες μέρες στην περίπτωση όμως που τα πειράματα γίνονταν υπό συνθήκες πλήρους μίξης.

Παρόμοια αποτελέσματα σχετικά με τη διεργασία της προσρόφησης παρατηρούνται και σε άλλες μελέτες στη βιβλιογραφία, οι οποίες είτε έχουν πραγματοποιηθεί σύμφωνα με την ίδια οδηγία του ΟΟΣΑ όπως και στην παρούσα εργασία (308) (Löffler et al., 2005, Radke & Maier, 2014) είτε υπό πολύ παρόμοιες πειραματικές συνθήκες (Lin et al., 2010). Αναλυτικότερα, τα εφαρμοζόμενα πειραματικά πρωτόκολλα περιελάμβαναν μια πολύ αργή ή απουσία ανάμιξης των συστημάτων καθ' όλη τη διάρκεια της επώασης. Σε όλες τις εργασίες η διεργασία της προσρόφησης φάνηκε να είναι ένα κινητικό φαινόμενο για τις ενώσεις που εμφάνισαν μέτρια υδροφοβικότητα και τάση προσρόφησης στα ιζήματα (όπως στην παρούσα μελέτη), παρουσιάζοντας στατιστικά σημαντική μείωση και φτάνοντας με δυσκολία σε κατάσταση ισορροπίας μέχρι τέλος των επωάσεων.

Εν κατακλείδι, όπως θα συζητηθεί εκτενέστερα σε επόμενη παράγραφο, υπό αναερόβιες, ανοξικές και θεικοαναγωγικές συνθήκες, η προσρόφηση φαίνεται ότι είναι ο κυρίαρχος μηχανισμός απομάκρυνσης των EDCs από την υδατική φάση, ενώ υπό αερόβιες

συνθήκες η απομάκρυνση οφείλεται κυρίως σε βιολογική δραστηριότητα. Επιπλέον, σε ότι αφορά τα NSAIDs, συγκρίνοντας τις τιμές των ρυθμών μείωσής τους στα αποστειρωμένα και βιολογικά ενεργά συστήματα (Πίνακας 9.6), συμπεραίνεται ότι οι αβιοτικές διεργασίες δεν αποτελούν κυρίαρχους μηχανισμούς απομάκρυνσης και συνεπώς η παρατηρούμενη μείωση της συγκέντρωσής τους αποδίδεται στη μικροβιακή δραστηριότητα.

### 9.4.2.2 Αερόβια πειράματα

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα πειράματα που διεξήχθησαν υπό αερόβιες συνθήκες, δείχνουν ότι όλες οι υπό μελέτη ενώσεις μετασχηματίζονται μέσω βιολογικής δραστηριότητας και ότι οι αερόβιοι μικροοργανισμοί που παρουσιάζουν την ικανότητα αποικοδόμησής τους ενδημούν ευρέως σε ιζήματα ποταμών (Σχήματα 9.7-9.8). Αυτά αντανακλώνται από τους υψηλούς ρυθμούς μείωσης που παρατηρούνται στα βιολογικά ενεργά πειράματα και συνεπώς από τις χαμηλές τιμές  $DT_{50}$  που υπολογίστηκαν (Πίνακες 9.5-9.6). Πιο συγκεκριμένα, για τις σταθερές διάσπασης και τους χρόνους υποδιπλασιασμού  $DT_{50}$  των EDCs και των NSAIDs, η αύξουσα σειρά των αποτελεσμάτων είναι  $TCS \rightarrow NP \rightarrow NP2EO \rightarrow NP1EO \rightarrow BPA$  και  $DCF \rightarrow KTP \rightarrow NPX \rightarrow IBU$ , αντίστοιχα. Με την ίδια σειρά, οι αντίστοιχοι ρυθμοί μετασχηματισμού μετρήθηκαν σε  $0.064 \pm 0.004 \text{ d}^{-1}$  (TCS),  $0.067 \pm 0.006 \text{ d}^{-1}$  (NP),  $0.076 \pm 0.009 \text{ d}^{-1}$  (NP2EO),  $0.081 \pm 0.007 \text{ d}^{-1}$  (NP1EO),  $0.103 \pm 0.011 \text{ d}^{-1}$  (BPA) με  $DT_{50}$   $10.9 \pm 0.6 \text{ d}$ ,  $10.4 \pm 0.9 \text{ d}$ ,  $9.2 \pm 1.0 \text{ d}$ ,  $8.6 \pm 0.7 \text{ d}$ ,  $6.8 \pm 0.8 \text{ d}$  για τα EDCs, και σε  $0.028 \pm 0.010 \text{ d}^{-1}$  (DCF),  $0.055 \pm 0.011 \text{ d}^{-1}$  (KTP),  $0.088 \pm 0.005 \text{ d}^{-1}$  (NPX),  $0.126 \pm 0.011 \text{ d}^{-1}$  (IBU) με  $DT_{50}$   $26.5 \pm 7.5 \text{ d}$ ,  $13.0 \pm 2.7 \text{ d}$ ,  $7.9 \pm 0.4 \text{ d}$ ,  $5.5 \pm 0.5 \text{ d}$  για τα NSAIDs.

Επιπλέον, για την πλειοψηφία των υπό μελέτη ενώσεων, παρατηρήθηκε η γρήγορη διάσπασή τους από την αρχή της πειραματικής περιόδου ενώ δεν παρατηρήθηκε φάση υστέρησης. Ο συνδυασμός αυτών των παρατηρήσεων υποδεικνύει ότι η μικροβιακή κοινότητα που χρησιμοποιήθηκε στις επωάσεις, ήταν εγκλιματισμένη σε αυτές τις χημικές ενώσεις. Επίσης, αρκετές μελέτες δείχνουν ότι η παρουσία μικρορύπων στο υδάτινο περιβάλλον εξαρτάται από το αν το υδατικό σύστημα είναι αποδέκτης επεξεργασμένων λυμάτων ή όχι, ενώ στην πρώτη περίπτωση τα μετρούμενα επίπεδα των συγκεντρώσεών τους συνδέονται στενά με την εγγύτητα των σημείων δειγματοληψίας με το σημείο εκροής των εγκαταστάσεων (Kolpin et al., 2002, Stasinakis et al., 2012, Nam et al., 2014, Osorio et al., 2016). Οι παραπάνω συσχετισμοί ενδέχεται να ενισχύουν το επιχείρημα ότι η μικροβιακή κοινότητα που υπάρχει στα ιζήματα που επιλέχθηκαν για την παρούσα εργασία είναι εγκλιματισμένη στις συγκεκριμένες μικροοργανικές ενώσεις και δεν παρουσιάζουν οξεία τοξικότητα στις μελετώμενες συγκεντρώσεις.

Όσον αφορά τα EDCs, ο υψηλός βιομετασχηματισμός τους υπό αερόβιες συνθήκες έχει αναφερθεί και σε άλλες μελέτες μέσω της χρήσης διαφορετικών μικροβιακών κοινοτήτων (π.χ. μικροοργανισμοί από χώμα, μικροοργανισμοί ανάμικτου υγρού από ΕΕΛ, απομονωμένα στελέχη μικροοργανισμών) (Shibata et al., 2006, Ying et al., 2007, Lu et al., 2009, Buitrón et al., 2015, Różalska et al., 2015, Chiavola et al. 2016). Πιο αναλυτικά, στα βιολογικά ενεργά συστήματα, 90% μείωση της αρχικής συγκέντρωσης των ουσιών επιτεύχθηκε στην 14<sup>η</sup>, 10<sup>η</sup>, 10<sup>η</sup>, 5<sup>η</sup> και 7<sup>η</sup> πειραματική ημέρα για την NP, NP1EO, NP2EO, BPA και TCS, αντίστοιχα. Ωστόσο, θα πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στην παρατηρούμενη μείωση και την εκτιμώμενη κινητική των NP, NP1EO και NP2EO, αφού είναι γνωστό ότι οι NPEs μικρής αλυσίδας και η NP αποτελούν συχνά παραπροϊόντα των NPEs μεγαλύτερης αλυσίδας (Planas et al., 2002, Soares et al., 2008). Παρομοίως, και άλλες μελέτες βιομετασχηματισμού καταγράφουν ότι η απομάκρυνση των μητρικών ενώσεων οδηγεί στο σχηματισμό παραπροϊόντων βιοαπομάκρυνσης (Careghini κ.ά., 2015, Murdoch & Sanin, 2016, Ma et al., 2016) τα οποία συχνά είναι πιο ανθεκτικά σε περαιτέρω αποδόμηση ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις εμφανίζουν υψηλότερη τάση βιοσυσσώρευσης στα ψάρια και στους υδρόβιους οργανισμούς (Bester, 2003).

Αντίστοιχα αποτελέσματα παρατηρήθηκαν και για τα NSAIDs, τα οποία παρουσίασαν υψηλή βιοαπομάκρυνση υπό αερόβιες συνθήκες. Πιο συγκεκριμένα, η IBU εμφάνισε γρήγορη μείωση από τις πρώτες κιόλας ώρες της πειραματικής περιόδου, κάτι που είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα από μελέτες άλλων ερευνητών οι οποίοι επίσης παρατήρησαν υψηλή βιοαπομάκρυνση με τη χρήση μικροοργανισμών από ΕΕΛ (Collado et al., 2012). Όσον αφορά την KTP, παρουσίασε ελαφρώς βραδύτερο ρυθμό απομάκρυνσης, με μέτρια μείωση κατά τις πρώτες ημέρες των πειραμάτων και εντονότερη μετά τη 10<sup>η</sup> ημέρα και μέχρι το τέλος της πειραματικής περιόδου. Στην περίπτωση της NPX, η τιμή του DT<sub>50,Bio</sub> που υπολογίστηκε ήταν 7.9 ± 0.4 d. Ωστόσο, σε προηγούμενη μελέτη των Grenni et al. (2013), η οποία διεξήχθη επίσης με αυτόχθονη μικροβιακή κοινότητα από ίζημα ποταμού που εκτίθεται χρονίως στην ουσία, κατέληξε σε σημαντικά μεγαλύτερο χρόνο υποδιπλασιασμού (DT<sub>50</sub> = 27 d). Αυτή η διαφορά στα αποτελέσματα μπορεί να αποδοθεί στις διαφορετικές πειραματικές συνθήκες, όπως η θερμοκρασία, ενώ θα πρέπει επίσης να υπογραμμιστεί ότι ο χρόνος DT<sub>50</sub> που αναφέρεται στη μελέτη των Grenni et al. (2013) έχει υπολογιστεί συμπεριλαμβάνοντας και τη φάση υστέρησης των 20 d που προηγήθηκε της βιοαπομάκρυνσης (αν εξαιρεθεί, το DT<sub>50</sub> θα ήταν περίπου 7 d). Στην παρούσα μελέτη, η μείωση της NPX άρχισε από την αρχή της πειραματικής περιόδου μέχρις ότου να φτάσει το 90% η απομάκρυνσή της την 14<sup>η</sup> ημέρα. Τέλος, αντίθετα με τις υπόλοιπες φαρμακευτικές

ουσίες, η DCF παρουσίασε αργή απομάκρυνση από την υδατική φάση τόσο στα αποστειρωμένα όσο και στα βιολογικά ενεργά πειράματα (Σχήμα 9.8 και Πίνακας 9.6) και συνεπώς ούτε η προσρόφηση ούτε η βιοαπομάκρυνση μπορούν να θεωρηθούν ως κυρίαρχες διαδικασίες απομάκρυνσης στο υδάτινο περιβάλλον. Τα αποτελέσματα των αερόβιων πειραμάτων για όλη τη διάρκεια της πειραματικής περιόδου για την κάθε υπό μελέτη ένωση είναι διαθέσιμα επίσης στα Σχήματα A.7 και A.8 (Παράρτημα A).

### 9.4.2.3 Πειράματα σε απουσία οξυγόνου

Τρεις διαφορετικές σειρές πειραμάτων διεξήχθησαν υπό συνθήκες απουσίας οξυγόνου, και πιο συγκεκριμένα, πειράματα σχεδιάστηκαν και πραγματοποιήθηκαν υπό αναερόβιες (πλήρης απουσία ελευθέρου (-O<sub>2</sub>) ή άλλου αποδέκτη ηλεκτρονίων (NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), υπό ανοξικές (παρουσία NO<sub>3</sub>) και υπό θεικοαναγωγικές συνθήκες (παρουσία SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη παράγραφο. Τα αποτελέσματα αυτών των πειραμάτων για όλη τη διάρκεια της πειραματικής περιόδου παρουσιάζονται για την κάθε υπό μελέτη ένωση στα Σχήματα A.11 και A.12 του Παραρτήματος A, ενώ τα διαγράμματα με τις καμπύλες των κινητικών είναι διαθέσιμα στα Σχήματα A.3 και A.6 (Παράρτημα A).

Όπως φαίνεται από τις σταθερές ρυθμού μείωσης και τους αντίστοιχους χρόνους DT<sub>50</sub> (Πίνακας 9.5) που προσδιορίστηκαν για τα EDCs, ελλείψει οξυγόνου, οι αβιοτικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στις επώασεις είναι εκείνες που καθορίζουν ως επί το πλείστον το ρυθμό απομάκρυνσής τους από το νερό. Συγκεκριμένα, οι ρυθμοί απομάκρυνσης από τα αβιοτικά πειράματα ( $k_{ABIOTIC}$ ) είναι περίπου ίσοι με τους συνολικά παρατηρούμενους ρυθμούς ( $k_{TOTAL}$ ) και σε όλες τις περιπτώσεις διαφέρουν λιγότερο από 10% υποδεικνύοντας ότι η απομάκρυνση που παρατηρήθηκε ήταν κατά κύριο λόγο αβιοτική. Αντιθέτως, τα NSAIDs, κατά τη διάρκεια των αναερόβιων πειραμάτων με αποστειρωμένο σύστημα νερού/ιζήματος παρουσίασαν χαμηλή και αργή μείωση στη συγκέντρωσή τους (Πίνακας 9.6), με τους ρυθμούς  $k_{ABIOTIC}$  να είναι αρκετά μικρότεροι από τους ρυθμούς  $k_{TOTAL}$  που προσδιορίστηκαν, με μοναδική εξαίρεση να αποτελεί η DCF η οποία έδειξε μικρές διαφορές στους αντίστοιχους ρυθμούς υποδεικνύοντας την απουσία βιοδιάσπασης.

Σε ότι αφορά την BPA, δύο προηγούμενες μελέτες έδειξαν ότι σε συστήματα ιζημάτων δεν απομακρύνεται υπό αναερόβιες συνθήκες, ακόμη και μετά από μακρά περίοδο επώασης (140 ή 162 ημέρες) (Voordeckers et al., 2002; Chang et al., 2011), ενώ και οι Yang et al. (2015) έδειξαν την αργή αποδόμηση της ένωσης υπό ανοξικές και θεικοαναγωγικές συνθήκες, αφού παρατήρησαν σχεδόν πλήρη απομάκρυνσή της (> 90%) σε μικρόκοσμους αποτελούμενους από ιζήματα ποταμού μετά από μια περίοδο επώασης 120 d. Επίσης, σε

μελέτη τους οι Ying et al. (2008) κατέγραψαν τη σχεδόν εξολοκλήρου ανατολή της μικροβιακής αποδόμησης της BPA και της NP υπό συνθήκες απουσίας οξυγόνου, καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι οι ενώσεις μπορούν να χαρακτηριστούν ως επίμονες σε συστήματα ανοξικών υπόγειων υδάτων. Εν αντιθέσει, οι Lu et al. (2009) ανέφεραν ότι οι NPEs είναι εύκολα βιοαποδομήσιμες σε συστήματα ιζημάτων εκβολών ποταμών υπό αναερόβιες συνθήκες, ενώ παρατήρησαν επίσης ότι τυχόν διαφορές στις μικροβιακές κοινότητες μεταξύ των σημείων δειγματοληψίας οδήγησαν σε διαφορετικές ικανότητες βιοαπομάκρυνσης των ενώσεων. Μέχρι σήμερα δεν έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία πειράματα σχετικά με την απομάκρυνση της TCS υπό συνθήκες απουσίας οξυγόνου σε συστήματα ιζήματος ποταμού, ωστόσο υπάρχουν διαθέσιμες μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί με τη χρήση εδάφους και επιβεβαιώνουν την αργή διάσπαση της ουσίας υπό αναερόβιες συνθήκες (Ying et al., 2007, Carr et al., 2010). Σε αντίθετα αποτελέσματα έχουν καταλήξει οι Samaras et al. (2014) από μελέτη που διεξήγαγαν με βιομάζα αναερόβιου χωνευτή ΕΕΛ, η οποία έδειξε αυξημένη απομάκρυνση της ουσίας υπό συνθήκες απουσίας οξυγόνου ενώ και οι Gangadharan Puthiya Veetil et al. (2012) παρατήρησαν ταχεία βιοαπομάκρυνση της ουσίας υπό ανοξικές, θεικοαναγωγικές και μεθανογενείς συνθήκες από απομονωμένα βακτήρια (δηλ. *Pseudomonas sp.*). Οι παρατηρούμενες διαφορές μεταξύ της παρούσας και των δύο παραπάνω μελετών, μπορούν να αποδοθούν στις διαφορετικές, πολύ υψηλότερες, πειραματικές θερμοκρασίες (δηλ. 35 ° C και 55 ° C) καθώς και στη διαφορετική δομή της μικροβιακής κοινότητας, αφού και στις δύο μελέτες χρησιμοποιήθηκαν εμπλουτισμένες καλλιέργειες από ιλύ αναερόβιας χώνευσης λυμάτων.

Σε ότι αφορά την DCF, το 60% περίπου της συγκέντρωσής της απομακρύνθηκε κατά τη διάρκεια των 30 ημερών πειραματικής περιόδου υπό όλες τις αναερόβιες συνθήκες (Σχήμα A.12, Παράρτημα Α). Εντούτοις, από πειράματα που έχουν πραγματοποιηθεί με τη χρήση μικροοργανισμών από αναερόβιο χωνευτή έχουν προκύψει αντιφατικά αποτελέσματα, αφού σε μελέτη τους οι Lathi & Oikari (2011) κατέληξαν ότι η DCF δεν βιοαποδομείται ενώ σε αντίστοιχη μελέτη τους οι Samaras et al. (2014) βρήκαν ότι η απομάκρυνση της ένωσης ξεπέρασε το 80%. Από την άλλη πλευρά, όπως φαίνεται στον Πίνακα 9.6, συγκριτικά με τα υπόλοιπα NSAIDs, η NPX επέδειξε τον ταχύτερο ρυθμό μείωσης, ενώ ο αποτελεσματικός μετασχηματισμός της στα βαθύτερα στρώματα ανοξικών ιζημάτων, σε αντίθεση με την DCF και την IBU, έχει αναφερθεί και από τους Kunkel & Radke (2008).

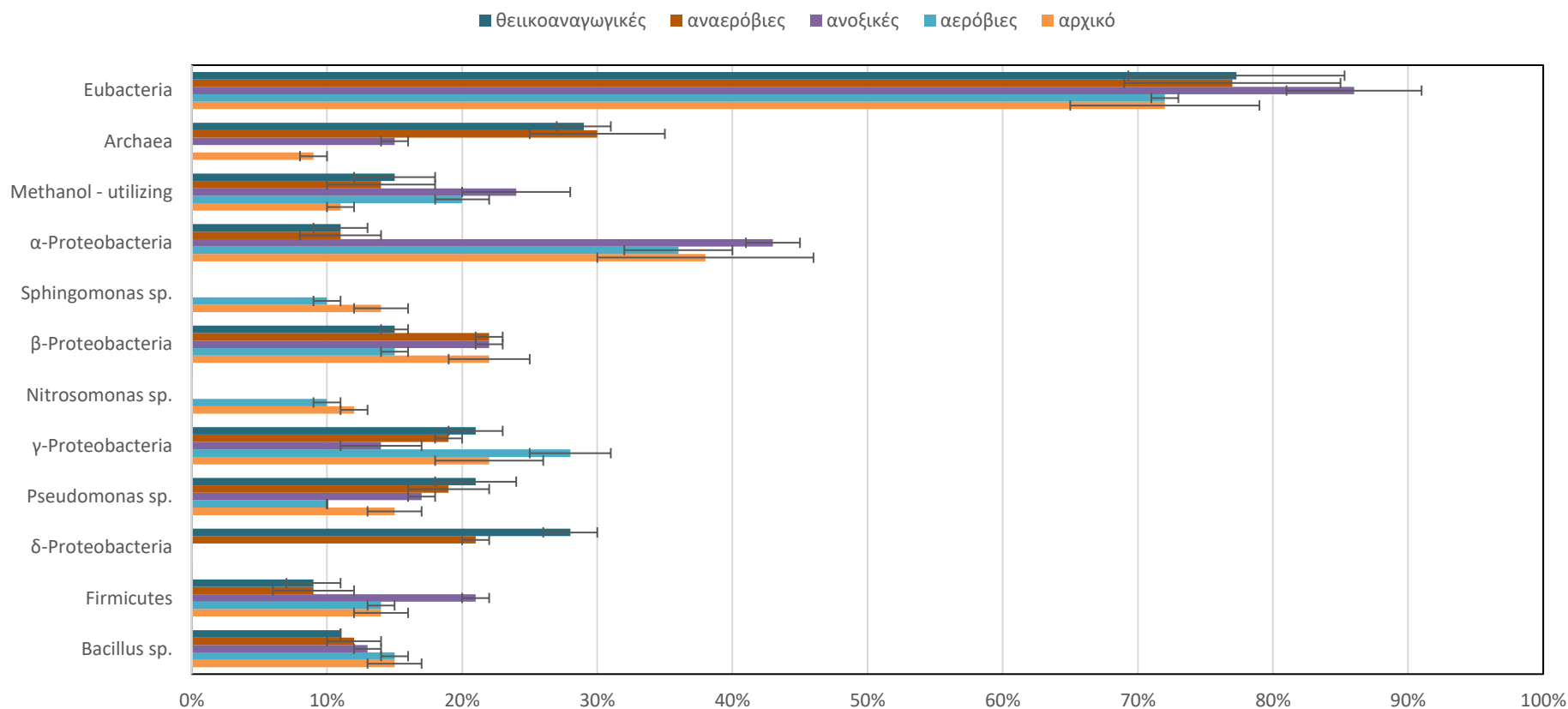
### 9.4.2.4 Σύγκριση των πειραμάτων υπό διαφορετικές συνθήκες οξειδοαναγωγής

Στο Σχήμα 9.9 δίνονται αναλυτικά τα αποτελέσματα των μικροβιακών πληθυσμών που αναγνωρίστηκαν με τη μέθοδο της FISH στο αρχικό ιζήμα ποταμού και στο ιζήμα υπό τις διαφορετικές συνθήκες οξειδοαναγωγής (αερόβιες, ανοξικές, αναερόβιες και θεικοαναγωγικές). Τα διαφορετικά πειράματα που λειτουργούσαν υπό ανοξικές και θεικοαναγωγικές συνθήκες έδειξαν αποτελεσματική απομάκρυνση των  $\text{NO}_3^-$  και των  $\text{SO}_4^{2-}$ , η οποία αντιστοιχούσε σε μέσες τιμές κατανάλωσης περίπου  $3.5 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1} \text{ d}^{-1}$  and  $7.0 \text{ mg SO}_4^{2-} \text{ L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ , υποδεικνύοντας την παρουσία μικροβιακής δραστηριότητας μέσα στις επώασεις.

Αναφορικά με τα αποτελέσματα της ανάλυσης FISH (Σχήμα 9.9) φάνηκε ότι οι κυρίαρχες ομάδες μικροοργανισμών στα ιζήματα διαφέρουν αναλόγως των συνθηκών οξειδοαναγωγής που επικρατούν σε αυτά. Πιο συγκεκριμένα, στο αρχικό δείγμα του ιζήματος του ποταμού φαίνεται ότι τα Βακτήρια (Eubacteria:  $72\% \pm 7\%$ ) υπερίσχυαν κατά πολύ των Αρχαίων (Archaea:  $9\% \pm 1\%$ ), ενώ συγκρίνοντάς τα με τα αποτελέσματα των αερόβιων μικρόκοσμων φαίνεται ότι η σύνθεση της μικροβιακής κοινότητας που καταγράφηκε ήταν παρόμοια, υποδηλώνοντας ότι τα δύο δείγματα είχαν παρόμοιες γεωχημικές συνθήκες. Επιπλέον, σε ότι αφορά στα  $\alpha$ -πρωτεοβακτήρια, επικράτησαν έναντι άλλων ομάδων υπό αερόβιες ( $36\% \pm 8\%$ ) και υπό ανοξικές συνθήκες ( $43\% \pm 2\%$ ) ενώ τα  $\delta$ -πρωτεοβακτήρια επικράτησαν υπό θεικοαναγωγικές συνθήκες ( $28\% \pm 7\%$ ) κυρίως λόγω των βακτηρίων που μειώνουν τα θειικά ιόντα (Sulfate Reducing Bacteria, SRBs). Ο πληθυσμός των  $\gamma$ -πρωτεοβακτηρίων ήταν σε υψηλά επίπεδα σε όλες τις επώασεις ( $17\%$ - $28\%$ ), ενώ υπό ανοξικές και αναερόβιες συνθήκες αντιπροσωπευτική ομάδα αποτέλεσαν τα *Pseudomonas* spp. ( $16\%$ - $21\%$  των συνολικών κυττάρων). Αυτή η τάση είναι σύμφωνη με τα ευρήματα έρευνας των Yang et al. (2014), όπου παρατήρησαν ότι τα  $\gamma$ -πρωτεοβακτήρια και τα  $\alpha$ -πρωτεοβακτήρια ήταν οι επικρατούσες ομάδες μικροοργανισμών σε μικρόκοσμους ιζημάτων τα οποία απομάκρυναν αποτελεσματικά την BPA υπό αερόβιες συνθήκες. Αν και τα *Sphingomonas* spp. είναι συχνά παρόντα σε πειράματα βιοαπομάκρυνσης μικρορύπων (Hay et al., 2001, Zhang et al., 2013), εντούτοις στα παρόντα πειράματα ανιχνεύτηκαν μόνο σε ένα μικρό ποσοστό στις αερόβιες επώασεις ( $10\%$ - $15\%$ ). Επιπροσθέτως, από τα αποτελέσματα φάνηκε ότι σχεδόν όλο τον πληθυσμό του φύλλου Firmicutes ( $2\%$ - $21\%$ ) αποτέλεσαν τα *Bacillus* spp. ( $5\%$ - $20\%$  των συνολικών κυττάρων) για όλα τα πειράματα, ενώ όσον αφορά στα απονιτροποιητικά βακτήρια που χρησιμοποιούν μεθανόλη (Methanol - utilizing), το ποσοστό κυμάνθηκε μεταξύ  $10\%$  και  $26\%$  με την υψηλότερη παρουσία να ανιχνεύεται στις ανοξικές συνθήκες όπως ήταν αναμενόμενο. Τέλος, στις επώασεις που μελετήθηκαν υπό αναερόβιες και θεικοαναγωγικές



συνθήκες φάνηκε ότι το ποσοστό των αρχαίων αυξήθηκε από 10%, που μετρήθηκε στο αρχικό και στο αερόβιο ίζημα, φτάνοντας περίπου το 30%.



**Σχήμα 9.9:** Ποσοστό του γένους ή της κλάσης που εξετάζεται (target) προς το σύνολο των μικροοργανισμών (target/DAPI) που αναγνωρίστηκαν στο αρχικό δείγμα του ιζήματος του ποταμού και του ιζήματος από τους μικρόκοσμους υπό τις διαφορετικές συνθήκες οξειδοαναγωγής (αερόβιες, ανοξικές, αναερόβιες και θειικοαναγωγικές).

Συγκρίνοντας τα πειραματικά αποτελέσματα από τις διαφορετικές συνθήκες οξειδοαναγωγής, είναι ξεκάθαρο ότι η υδρόλυση ήταν αμελητέα ( $p > 0,05$ ) για όλες τις υπό μελέτη ενώσεις. Όσον αφορά τη διεργασία της προσρόφησης στο ίζημα, για τα NSAIDs ήταν αργή και περιορισμένη, καθιστώντας τη βιομετατροπή ως κυρίαρχο μηχανισμό μείωσης των ουσιών αυτών, είτε παρουσία είτε απουσία οξυγόνου. Από την άλλη πλευρά, στα EDCs, φαίνεται ότι η προσρόφηση έπαιξε σημαντικό ρόλο, μειώνοντας τη συγκέντρωσή τους από την υγρή φάση, ενώ δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές μεταξύ τόσο των αερόβιων όσο και των αναερόβιων συνθηκών. Επιπλέον, από τα πειράματα με το βιολογικά ενεργό σύστημα νερού ποταμού και ιζήματος, φάνηκε ότι ο ρυθμός βιομετασχηματισμού όλων των ενώσεων μειώθηκε υπό συνθήκες απουσίας οξυγόνου συγκριτικά με τις αερόβιες (Πίνακες 9.5 και 9.6).

Πιο αναλυτικά, για τα EDCs, υπό αναερόβιες συνθήκες δεν παρατηρήθηκε σημαντική μικροβιακή αποδόμηση για σχεδόν τρεις εβδομάδες, ενώ αντιθέτως, σημαντική αερόβια αποδόμηση παρατηρήθηκε μέσα στις πρώτες μέρες. Οι αξιοσημείωτα υψηλότεροι ρυθμοί βιομετατροπής των συνθετικών οργανικών ενώσεων, και ειδικότερα των φαινολών, παρουσία οξυγόνου, σε εδάφη, σε ιζήματα και σε λάσπες από ΕΕΛ, έχουν αναφερθεί και από άλλους ερευνητές στη βιβλιογραφία (Ying & Kookana, 2003, Ferguson & Brownawell, 2003, Ying et al. 2007, Bradley et al. 2008, Lu et al. 2009, Kim & Cunningham, 2014, Bradley et al. 2016).

Αντίστοιχα αποτελέσματα παρατηρήθηκαν και για τα NSAIDs, όπου φάνηκε ότι ο ρυθμός βιολογικού μετασχηματισμού τους αναστέλλεται υπό την απουσία οξυγόνου συγκριτικά με τις αερόβιες συνθήκες. Ο βραδύτερος ρυθμός μετασχηματισμού της NPX υπό ανοξικές συνθήκες έχει περιγραφεί και από τους Durán-Álvarez et al. (2015) από εργασία που έκαναν με αφιλτράριστα λύματα και επιφανειακά ύδατα. Αντιστοίχως, και η IBU έδειξε να επηρεάζεται έντονα από τις διαφορετικές συνθήκες οξειδοαναγωγής, αφού υπό αερόβιες συνθήκες παρουσίασε υψηλό ποσοστό απομάκρυνσης (90% την ημέρα 6) ενώ υπό αναερόβιες συνθήκες η απομάκρυνσή του ήταν σημαντικά μικρότερη (40% την ημέρα 6, Σχήμα A.12, Παράρτημα Α). Τα παραπάνω ευρήματα είναι σε συμφωνία με αποτελέσματα από προηγούμενες εργασίες που πραγματοποιήθηκαν με ιζήματα υγροτόπων και λάσπες από ΕΕΛ, όπου ο ρυθμός μετασχηματισμού οργανικών μικρορύπων ήταν βραδύτερος υπό ανοξικές, αναερόβιες και θεικοαναγωγικές συνθήκες (Zwiener & Frimmel, 2003, Joss et al., 2004, Suarez et al., 2010, Conkle et al., 2012). Τέλος, η DCF ήταν η πλέον σταθερή ουσία από τα NSAIDs, αφού η απομάκρυνσή της μετά από 21 ημέρες επώασης υπό αερόβιες συνθήκες (αφαιρώντας το ποσοστό που αντιστοιχεί στην αβιοτική απομάκρυνση) ήταν περίπου 40%

ενώ υπό αναερόβιες συνθήκες η μείωσή της έφτασε μόλις το 20% (Σχήμα A.12, Παράρτημα A) υποδηλώνοντας ότι η απομάκρυνση της ένωσης καθοδηγείται κυρίως από αβιοτικές διεργασίες.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα αερόβια πειράματα νερού ποταμού και ιζήματος προσομοιώνουν το στρώμα του ιζήματος που βρίσκεται στη διεπιφάνεια νερού/ιζήματος ενός αεριζόμενου υδατικού συστήματος, ενώ τα αναερόβια πειράματα αντιπροσωπεύουν είτε ένα κακώς αναμειγνυόμενο αργά κινούμενο ποτάμι το οποίο δέχεται σημαντική οργανική ρύπανση, είτε στρώματα ιζήματος κάτω από το αερόβιο στρώμα. Βάσει των αποτελεσμάτων της παρούσας διατριβής και της ήδη υπάρχουσας βιβλιογραφίας, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η μείωση των ενώσεων επηρεάζεται σε σημαντικό βαθμό από τα ειδικά χαρακτηριστικά του υδάτινου σώματος. Το pH, η θερμοκρασία, η συγκέντρωση οργανικής ύλης και το επίπεδο αερισμού των ιζημάτων καθορίζουν και επηρεάζουν τη φυσικοχημική συμπεριφορά καθώς και τη μικροβιακή δραστηριότητα σε ένα σύστημα, και συνεπώς είτε ενισχύεται είτε μειώνεται ο ρυθμός αποδόμησης των ενώσεων. Σε συμφωνία με τα παραπάνω, οι Kunkel & Radke (2008) αναφέρουν ότι ο ρυθμός βιομετασχηματισμού των συνθετικών οργανικών ενώσεων μειώνεται όταν η ανταλλαγή νερού μεταξύ της διεπιφάνειας νερού/ιζήματος είναι αργή, προκαλώντας έτσι την ταχεία εδραίωση αναερόβιων συνθηκών στο ίζημα.

Επιπροσθέτως, σημαντική παράμετρο για την άμεση και αποτελεσματική διάσπαση των ενώσεων αποτελεί η ποικιλομορφία και η ποσότητα των μικροβιακών κοινοτήτων που υπάρχουν στα ιζήματα. Προς επίρρωση των ανωτέρω οι Lu et al. (2009) έδειξαν ότι οι διαφορές στη μικροβιακή κοινότητα μεταξύ διαφορετικών σημείων δειγματοληψίας κατά μήκος του ίδιου ποταμού οδήγησαν σε διαφορετικές ικανότητες βιομετασχηματισμού, παρατηρώντας ότι τα ιζήματα των ρηχών νερών παρουσίασαν υψηλότερη ικανότητα αποδόμησης συγκριτικά με εκείνα των βαθύτερων. Από την άλλη πλευρά ωστόσο, σε αντίστοιχη μελέτη τους, οι Bradley et al. (2008) έδειξαν ότι δεν υπήρχαν σημαντικές διαφοροποιήσεις στην αποτελεσματική αερόβια αποικοδόμηση της NP, χρησιμοποιώντας ιζήματα ποταμών από διαφορετικές γεωγραφικές περιοχές. Αυτά τα αποτελέσματα, ενδέχεται να οφείλονται στην παρουσία εγκλιματισμένων μικροοργανισμών σε όλα τα δείγματα ιζημάτων, τα οποία παρότι δεν ήταν σε άμεση επίδραση από την απόρριψη λυμάτων, εντούτοις βρίσκονταν σε αστικά ποτάμια και ρέματα και συνεπώς υπήρχε μεγάλη πιθανότητα να είναι εκτεθειμένα σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες (Bradley et al., 2008). Τέλος, η σημασία της ποικιλομορφίας των μικροοργανισμών στη βιομετατροπή των οργανικών μικρορύπων έχει επίσης αναφερθεί σε μονάδες επεξεργασίας λυμάτων, όπου ο

μεγαλύτερος χρόνος παραμονής στερεών επιτρέπει τον εμπλουτισμό των βακτηρίων που αναπτύσσονται με αργούς ρυθμούς και κατά συνέπεια δημιουργείται μια πιο ποικίλη βιοκοινότητα η οποία ενισχύει τη βιομετατροπή (Clara et al. 2005).

## 9.5 Τύχη των EDCs και NSAIDs στο περιβάλλον

Ο μετασχηματισμός των υπό μελέτη ενώσεων και άλλων οργανικών ουσιών στα φυσικά νερά είναι ένας συνδυασμός επιμέρους διεργασιών απομείωσης, όπως η υδρόλυση, η προσρόφηση, η βιοαπομάκρυνση και, στην περίπτωση των επιφανειακών υδάτων, η πτητικοποίηση και η φωτοδιάσπαση. Σε συνθήκες πεδίου, όλες αυτές οι διεργασίες λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα και για αυτό εκτελέστηκαν ξεχωριστά πειράματα ώστε να συντεθεί η ολοκληρωμένη εικόνα. Εργασίες που έχουν δημοσιευτεί μέχρι σήμερα σχετικά με τη μείωση των συνθετικών οργανικών ενώσεων κατά μήκος ποταμών ή ρεμάτων, συσχετίζουν τους δυνητικούς μηχανισμούς απομάκρυνσης με αρκετές παραμέτρους, όπως η υδρολογία, η θολότητα και η διαπερατότητα του νερού στο φως, το υδραυλικό καθεστώς, οι αλληλεπιδράσεις στη διεπιφάνεια νερού-ιζήματος, η θερμοκρασία και η δομή των μικροβιακών κοινοτήτων που υπάρχουν (Lu et al. 2009, Radke et al. 2010, Lewandowski et al. 2011, Xu et al., 2011, Kunkel and Radke, 2012, Arlos et al. 2014, Burke et al. 2014, Grenni et al., 2014, Radke & Maier, 2014, Roberts et al. 2016).

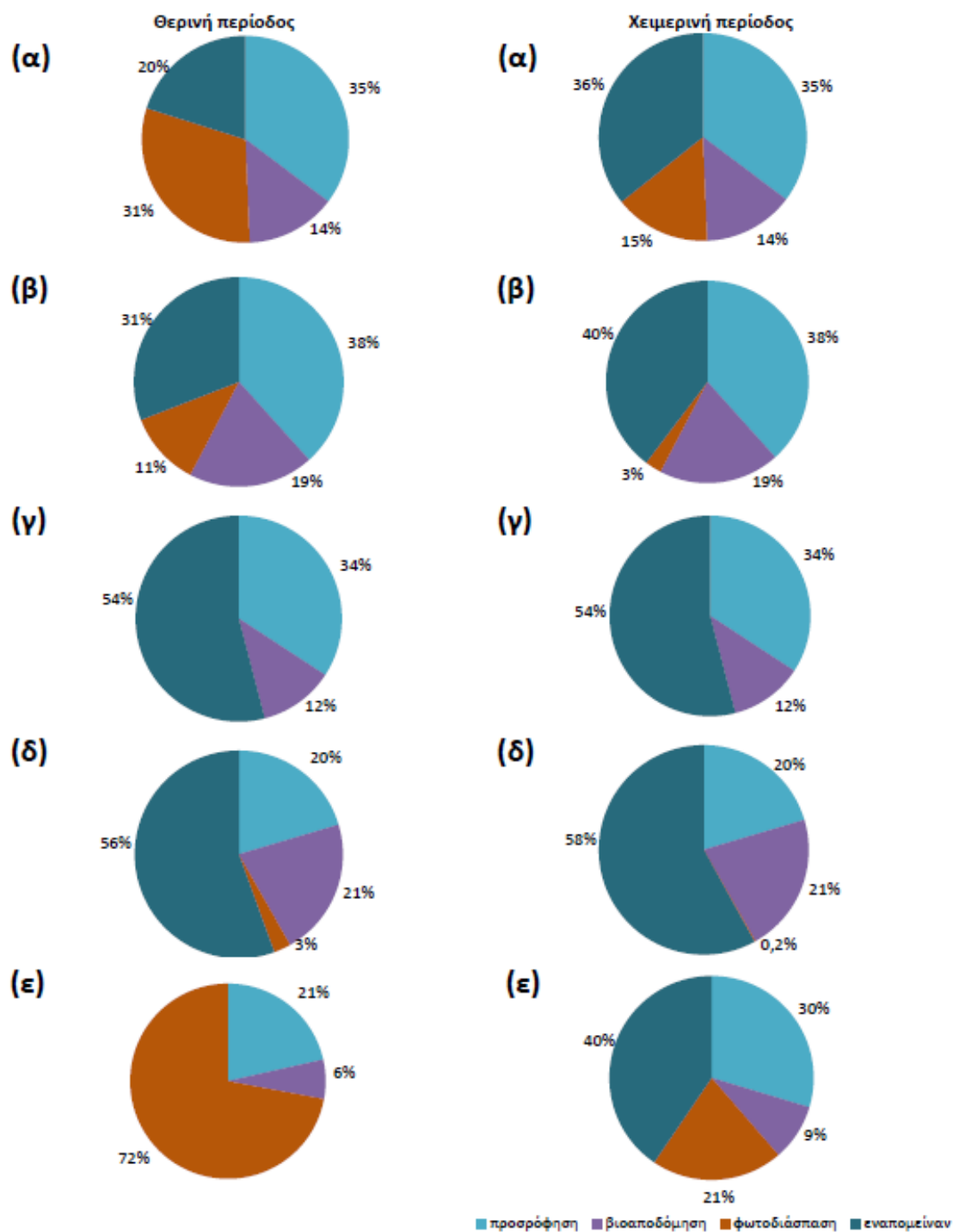
Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω και για να κατανοηθούν πληρέστερα οι μηχανισμοί που διέπουν την τύχη των υπό μελέτη ουσιών στα επιφανειακά ύδατα, συνδυάστηκαν τα αποτελέσματα από τα διαφορετικά πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή και έχουν ήδη παρουσιασθεί. Για λόγους καλύτερης εποπτείας, αναφέρονται εκ νέου περιληπτικά οι πειραματικές συνθήκες της μελέτης φωτοδιάσπασης, η οποία διεξήχθη στην Αθήνα υπό φυσική ηλιακή ακτινοβολία (γεωγραφικό πλάτος  $37^{\circ} 58' N$ , υψόμετρο 160 m από την επιφάνεια της θάλασσας) για μια πειραματική περίοδο 17 ημερών συνεχούς έκθεσης κατά τη διάρκεια θερινής και χειμερινής περιόδου, με σκοπό να διερευνηθεί η επίδραση της εποχικότητας στη διάσπαση των ενώσεων. Η μέση ηλιακή ακτινοβολία το μεσημέρι κατά τη διάρκεια της πρώτης και της δεύτερης περιόδου έκθεσης ήταν  $851 \pm 175 W m^{-2}$  και  $310 \pm 163 W m^{-2}$ , αντίστοιχα, ενώ ο συνολικός χρόνος έκθεσης ανά ημέρα ήταν περίπου 13.5 ώρες και 9 ώρες, αντίστοιχα. Τα πειράματα έκθεσης διεξήχθησαν σε γυάλινους κυλινδρικούς περιέκτες με ρυθμισμένο υπερκάθαρο νερό ( $pH 7.0 \pm 0.2$ ) για να αποκλεισθούν τυχόν επιδράσεις αιωρούμενων στερεών και διαλυμένων ουσιών στην παρατηρούμενη ταχύτητα άμεσης φωτόλυσης.

Στα Σχήματα 9.10 και 9.11 παρουσιάζεται η συμβολή κάθε επιμέρους διεργασίας στο συνολικό ποσοστό μείωσης της κάθε υπό μελέτη ένωσης, για τις αερόβιες συνθήκες κατά τη διάρκεια μιας (1) ημέρας την θερινή και την χειμερινή περίοδο. Το ποσοστό της αποδόμησης που αποδίδεται στους διαφορετικούς μηχανισμούς, όπως παρουσιάζεται στα Σχήματα 9.10 και 9.11, έχει υπολογιστεί μέσω του συνδυασμού των πειραματικών αποτελεσμάτων που αφορούν στην προσρόφηση και στη βιοαπομάκρυνση των ενώσεων και των ρυθμών φωτοδιάσπασής τους, όπως αυτοί εκτιμήθηκαν από τις προηγούμενες σειρές πειραμάτων κατά τις διαφορετικές συνθήκες ακτινοβολίας. Πιο συγκεκριμένα, τα αποτελέσματα που αφορούν στην ποσοστιαία απομάκρυνση κάθε ένωσης αναφορικά με την προσρόφηση προκύπτουν από τα αβιοτικά συστήματα νερού/ιζήματος μετά από χρόνο επώασης  $t = 1$  d, ενώ τα ποσοστά μείωσης που αφορούν στη βιοαπομάκρυνση, για τον ίδιο χρόνο ( $t = 1$  d), έχουν υπολογιστεί με αφαίρεση  $\Delta C_{\text{TOTAL}} - \Delta C_{\text{ABIOTIC}}$  όπως περιγράφηκε σε προηγούμενη ενότητα. Επιπροσθέτως, η ποσοστιαία μείωση λόγω φωτοδιάσπασης έχει υπολογιστεί χρησιμοποιώντας τις σταθερές ρυθμού φωτόλυσης της κάθε ένωσης ξεχωριστά λαμβάνοντας υπόψιν το διαφορετικό χρόνο έκθεσης για μία (1) καλοκαιρινή και χειμερινή ημέρα (13.5 h και 9 h ακτινοβολίας αντίστοιχα). Περαιτέρω λεπτομερή αποτελέσματα σχετικά με την ποσοστιαία συνεισφορά των ξεχωριστών διεργασιών στη μείωση όλων των ενώσεων υπό συνθήκες απουσίας οξυγόνου κατά τις δύο περιόδους του έτους είναι διαθέσιμα στα Σχήματα A.13-A.18 (Παράρτημα A).

Σε ότι αφορά τα EDCs, σύμφωνα με τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο Σχήμα 9.10, φαίνεται ότι υπό αερόβιες συνθήκες η NP και η TCS, ενώσεις με μέτρια και υψηλή φωτοαντιδραστικότητα αντίστοιχα, μετασχηματίζονται κυρίως μέσω φωτόλυσης και παρά τον υψηλό ρυθμό βιοαπομάκρυνσης που παρουσίασαν υπό αερόβιες, η βιομετατροπή καθίσταται μάλλον μικρής σημασίας διεργασία συγκριτικά με τις αβιοτικές διεργασίες (φωτοδιάσπαση-προσρόφηση). Ωστόσο, αυτό δεν ισχύει για τα φωτοσταθερά και χαμηλής φωτοευαισθησίας EDCs (NP1EO, NP2EO και BPA), όπου κυρίαρχοι μηχανισμοί απομάκρυνσης από την υδάτινη στήλη του ποταμού φάνηκε ότι είναι η προσρόφηση και η βιοαπομάκρυνση. Επιπλέον, συγκρίνοντας τα αποτελέσματα που προέκυψαν για τις δύο διαφορετικές εποχές του έτους, φαίνεται ότι στις φωτοσταθερές ενώσεις όπως είναι και αναμενόμενο, η συνεισφορά της φωτόλυσης μειώθηκε με τη μείωση της έντασης της ακτινοβολίας (κατά τη διάρκεια της χειμερινής περιόδου) ενώ για τις ουσίες που δεν είναι εύκολα φωτοδιασπασίμες, οι διαφορές που παρατηρούνται είναι μικρές. Επιπλέον, βάσει των αποτελεσμάτων που δίνονται στα Σχήματα A.13-A.15 του Παρατήματος A, η τύχη των EDCs φαίνεται να επηρεάζεται σημαντικά από τις συνθήκες οξειδοαναγωγής, μειώνοντας

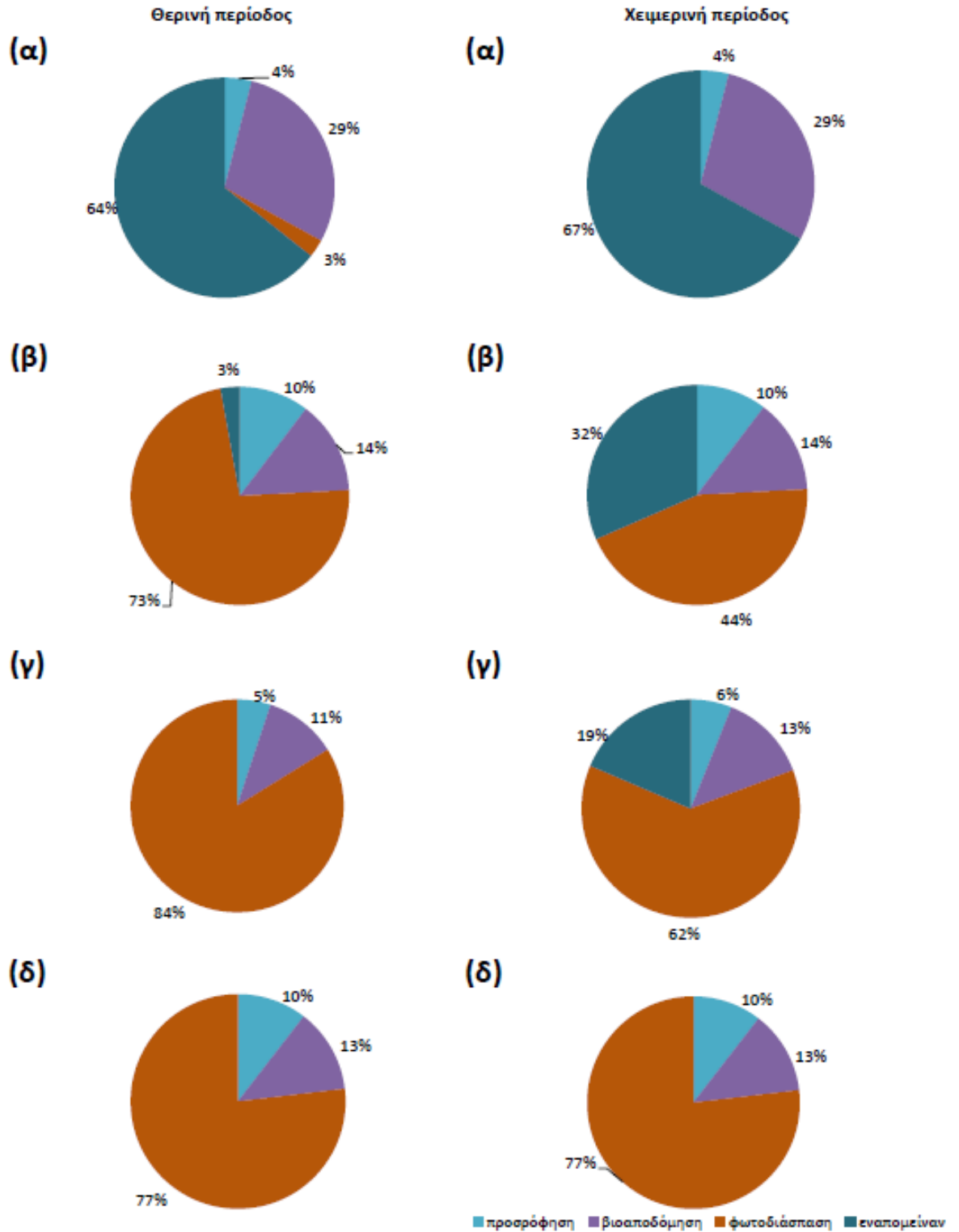
δραστικά την ποσοστιαία συνεισφορά του βιομετασχηματισμού υπό συνθήκες απουσίας οξυγόνου, αυξάνοντας παράλληλα σημαντικά το ποσοστό της μάζας των ενώσεων που παραμένει στην υγρή φάση. Συμπερασματικά, προκύπτει ότι η παρουσία αναερόβιων συνθηκών είχε σαν αποτέλεσμα την επικράτηση της προσρόφησης ως κυρίαρχο μηχανισμό μείωσης για τις φωτοσταθερές ενώσεις, ενώ για την NP και την TCS που παρουσίασαν σχετική φωτοευαισθησία, ο συνδυασμός της φωτόλυσης μαζί με την προσρόφηση αποτέλεσαν τις επικρατούσες διεργασίες απομάκρυνσης.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο Σχήμα 9.11 για τα NSAIDs, ο κυρίαρχος μηχανισμός μετασχηματισμού της KTP, της NPX και της DCF στο υδάτινο περιβάλλον είναι η φωτόλυση. Πιο αναλυτικά, παρά το σημαντικό ρυθμό βιοαπομάκρυνσης που παρατηρήθηκε για τις συγκεκριμένες ουσίες υπό αερόβιες συνθήκες, εντούτοις λόγω της έντονης φωτοαστάθειας που παρουσίασαν, η βιοδιάσπαση φάνηκε ότι αποτελεί αμελητέα διαδικασία συγκριτικά με τη φωτοδιάσπαση. Εξαιρέση αποτέλεσε η IBU, η οποία δεν προσροφάται στο ίζημα και είναι πολύ σταθερή στην ηλιακή ακτινοβολία, και ως εκ τούτου ο κυρίαρχος μηχανισμός απομάκρυνσής της από το νερό υπό αερόβιες συνθήκες φαίνεται ότι είναι η βιοδιάσπαση. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι η τύχη της IBU επηρεάζεται έντονα από τις συνθήκες οξειδοαναγωγής, δεδομένου ότι ο μετασχηματισμός της αποδίδεται εξ ολοκλήρου στη βιοαπομάκρυνση η οποία μειώνεται, κάτω από όλες τις συνθήκες που δοκιμάστηκαν, ελλείπει οξυγόνου (Σχήματα A.16-A.18 του Παρατήματος A).



**Σχήμα 9.10:** Η συνεισφορά κάθε μεμονωμένης διαδικασίας στο συνολικό ποσοστό απομάκρυνσης των EDCs υπό αερόβιες συνθήκες κατά τη διάρκεια μιας (1) ημέρας την θερινή και την χειμερινή περίοδο (α: NP, β: NP1EO, γ: NP2EO, δ: BPA, ε: TCS)





**Σχήμα 9.11:** Η συνεισφορά κάθε μεμονωμένης διαδικασίας στο συνολικό ποσοστό απομάκρυνσης των NSAIDs υπό αερόβιες συνθήκες κατά τη διάρκεια μιας (1) ημέρας την θερινή και την χειμερινή περίοδο (α: IBU, β: NPX, γ: DCF, δ: KTP)

Συμπερασματικά και για τις δύο ομάδες ενώσεων τα αποτελέσματα καταδεικνύουν ότι οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στα υδάτινα σώματα και καθορίζουν τη μείωση των μικρορύπων, είναι δυναμικές και ενδέχεται να ποικίλουν εποχιακά και γεωγραφικά, ως αποτέλεσμα υδροκλιματικών, υδροβιολογικών, υδρολογικών και ποιοτικών χαρακτηριστικών των υδάτινων σωμάτων. Τέλος, παρά το γεγονός ότι οι υπό μελέτη ενώσεις παρουσιάζουν υψηλούς ρυθμούς και ποσοστά μετασχηματισμού στα φυσικά νερά, εντούτοις πολλές ερευνητικές εργασίες επιβεβαιώνουν τη συχνή ανίχνευση και την επίμονη παρουσία τους στο υδάτινο περιβάλλον (Kolpin et al. 2002, Loos et al. 2009, Osorio et al., 2012, Azzouz & Ballesteros, 2013, Esteban et al. 2014, Garrido et al. 2016, Jin & Zhu et al. 2016, Xu et al. 2016). Αυτό πιθανώς να αποδίδεται στη διαρκή και σταθερή διάθεση των μικρορύπων μέσω των απορρίψεων επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων, κάτι που έχει ως αποτέλεσμα την «ψευδο-επίμονη» παρουσία τους στο υδάτινο περιβάλλον, παρόλο που οι χρόνοι ημιζωής τους είναι μικροί (Daughton, 2003, Caracciolo et al., 2015).

### 9.6 Συμπεράσματα

Από τις σειρές των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή, και αφορούν τη μελέτη της προσρόφησης και της βιοαπομάκρυνσης, φαίνεται ότι η τύχη των υπό μελέτη ενώσεων στα επιφανειακά νερά καθορίζεται τόσο από τις φυσικοχημικές ιδιότητες των ουσιών όσο και του υδάτινου σώματος, ενώ ο ρυθμός βιομετατροπής τους επηρεάζεται έντονα από τις συνθήκες οξειδοαναγωγής που επικρατούσαν στη διεπιφάνεια νερού/ιζήματος. Πιο αναλυτικά, τα αποτελέσματα από τα συγκεκριμένα πειράματα, σε ότι αφορά στα EDCs που μελετήθηκαν, καταδεικνύουν ότι αυτά απομακρύνονται γρήγορα από την υγρή φάση υπό αερόβιες συνθήκες, με σχετικά υψηλούς ρυθμούς προσρόφησης και βιομετασχηματισμού, ενώ για τα NSAIDs η απομάκρυνση οφείλεται κυρίως στη βιομετατροπή και η προσρόφηση δεν διαδραματίζει σημαντικό ρόλο. Ωστόσο, όταν επικρατούν συνθήκες απουσίας διαλυμένου οξυγόνου (ανοξικές, αναερόβιες και θεικοαναγωγικές), η βιοαπομάκρυνση μειώνεται δραματικά, υποδεικνύοντας την αναστολή της ικανότητας των μικροοργανισμών να διασπάσουν την πλειοψηφία των ενώσεων. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο ρυθμός βιοαπομάκρυνσης στο ίζημα μπορεί να ενισχυθεί κυρίως με την επικράτηση αερόβιων συνθηκών στον πυθμένα του υδάτινου σώματος.

Επιπλέον, η παρουσία οξυγόνου και κατ' επέκταση η ποικιλομορφία των μικροοργανισμών που αναπτύσσονται και επικρατούν στο ίζημα, παίζει σημαντικό ρόλο στην οδό αποδόμησης των μικρορύπων στο υδάτινο σώμα, αφού η συνεισφορά κάθε

διαφορετικού μηχανισμού μείωσης μεταβάλλεται ανάλογα με τις οξειδοαναγωγικές συνθήκες που επικρατούν, επηρεάζοντας εάν οι κυρίαρχες διεργασίες απομάκρυνσης είναι αβιοτικές (προσρόφηση ή/και φωτόλυση) ή βιοτικές. Πιο συγκεκριμένα, οι ενώσεις με μέτρια έως χαμηλή φωτοαντιδραστικότητα φαίνεται ότι μειώνονται κατά κύριο λόγο μέσω της προσρόφησης, για την πλειοψηφία των EDCs, και του βιολογικού μετασχηματισμού, για το IBU, υπό αερόβιες συνθήκες, ενώ το αντίστροφο ισχύει όταν επικρατούν αναερόβιες συνθήκες όπου κυριαρχούν κατά κύριο λόγο μόνο οι αβιοτικοί μηχανισμοί για όλες τις μελετώμενες ενώσεις. Αντιθέτως, αυτό δεν ισχύει για τις ενώσεις που αποδεικνύονται ιδιαίτερας φωτοενεργές, καθώς θεωρώντας ότι στις συνθήκες πεδίου τα επιφανειακά νερά εκτίθενται στο ηλιακό φως για μεγάλες περιόδους, η κυρίαρχη διεργασία μείωσης είναι η φωτόλυση υπό όλες τις μελετώμενες συνθήκες οξειδοαναγωγής.



#### IV. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΕΡΕΥΝΑ



## 10.1 Σύνοψη και Τελικά Συμπεράσματα

Στόχος της παρούσας διδακτορικής διατριβής είναι η μελέτη της συμπεριφορά δύο κατηγοριών συνθετικών οργανικών ενώσεων (ενδοκρινικοί διαταράκτες και φαρμακευτικές ενώσεις) κατά την απολύμανση των δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων και κατά τη διάθεσή τους στο υδάτινο περιβάλλον. Με βάση τα αποτελέσματα και την ανάλυση που προηγήθηκε έχουν προκύψει τα ακόλουθα βασικά συμπεράσματα:

### *Συμπεριφορά των EDCs και NSAIDs κατά την απολύμανση σε ΕΕΛ*

Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκαν δύο από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους απολύμανσης των δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων, η χλωρίωση και η υπεριώδης ακτινοβολία. Από τα πειράματα διαπιστώθηκε ότι καμία από τις δύο μεθόδους δεν μπορεί να αποτελέσει αξιόπιστη λύση για την πλήρη απομάκρυνση των υπό εξέταση ουσιών από τις ΕΕΛ. Σε ότι αφορά στη **χλωρίωση**, φάνηκε ότι αν και κάποιες από τις ενώσεις παρουσίασαν ικανοποιητική απομάκρυνση για τις συνήθεις χρησιμοποιούμενες δόσεις χλωρίου (30 – 150 mg Cl<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>) ωστόσο αρκετές εμφάνισαν μέτρια ή και χαμηλή αντιδραστικότητα. Σε γενικές γραμμές, οι ενώσεις, BPA, TCS, NPX και DCF, κατέγραψαν υψηλή απομάκρυνση (>70%) σε όλες τις συνθήκες που μελετήθηκαν (χρόνου επαφής και συγκέντρωσης υπολειμματικού χλωρίου), ενώ χαμηλή αποτελεσματικότητα είχε η χλωρίωση στην απομάκρυνση της IBU, της KTP και των NP<sub>n</sub>EOs. Από τα ειδικότερα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν προέκυψε ότι:

1. **Ο κρίσιμος παράγοντας που καθορίζει την αποτελεσματικότητα της χλωρίωσης ως προς την απομάκρυνση των υπό εξέταση ουσιών είναι ο χρόνος επαφής τους με το χλώριο και όχι η αρχική δόση οξειδωτικού που εφαρμόζεται.**
2. **Η μείωση των συγκεντρώσεων των ενώσεων μέσω χλωρίωσης, επηρεάζεται κυρίως από το pH των λυμάτων, το οποίο καθορίζει τόσο την κυρίαρχη μορφή των ουσιών στο διάλυμα όσο και την κυρίαρχη μορφή του χλωρίου σε αυτό.**
3. **Η επίδραση της συγκέντρωσης των αιωρούμενων στερεών στην απόδοση της διεργασίας εξαρτάται σημαντικά από τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των υπό μελέτη ενώσεων και πιο συγκεκριμένα από την τάση που αυτά παρουσιάζουν να προσροφώνται στη σωματιδιακή φάση.**
4. **Ο σχηματισμός των παραπροϊόντων χλωρίωσης των NP, BPA και DCF εξαρτάται από το χρόνο αντίδρασης με το οξειδωτικό. Αναλυτικότερα, παρατηρήθηκε ότι αν και το μεγαλύτερο μέρος της οξείδωσης των μητρικών ενώσεων**

ολοκληρώνεται από τα πρώτα κιόλας λεπτά της αντίδρασης, εντούτοις το χρονικό προφίλ σχηματισμού των παραπροϊόντων υποδηλώνει ότι αυτά συνεχίζουν να παράγονται ακόμα και πέρα από αυτό το χρονικό πλαίσιο, κυρίως λόγω του περαιτέρω μετασχηματισμού τους σε άλλες ενώσεις.

Σε ότι αφορά στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με την εφαρμογή της **υπεριώδους ακτινοβολίας** φάνηκε ότι, για δόσεις που συνήθως υιοθετούνται για την καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών από τα δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα ( $10-80 \text{ mW sec cm}^{-2}$ ), δεν είναι αποτελεσματική στην απομάκρυνση της πλειοψηφίας των υπό εξέταση ενώσεων. Μοναδικές εξαιρέσεις αποτέλεσαν οι φαρμακευτικές ουσίες DCF και KTP, ενώ ακόμη και μετά την εφαρμογή υψηλότερων δόσεων ακτινοβολίας ( $1000 \text{ mW sec cm}^{-2}$ ) η διάσπαση για τις περισσότερες από τις μελετώμενες ενώσεις παρέμεινε ελάχιστη. Από τα επιμέρους πειράματα που διεξήχθησαν προέκυψε ότι:

- 1. Τα χαρακτηριστικά των λυμάτων, και πιο συγκεκριμένα το pH, η παρουσία αιωρούμενων στερεών και διαλυμένης οργανικής ύλης, σε εύρος συγκεντρώσεων που είναι πιθανό να ανιχνευθούν σε δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα, δεν επηρεάζουν την απόδοση της υπεριώδους ακτινοβολίας ως προς την απομάκρυνση των έτσι κι αλλιώς, έντονα φωτοασταθών (KTP) όσο και των φωτοσταθερών ενώσεων (IBU, NPX, BPA, NP<sub>n</sub>EOs). Μόνο η TCS φάνηκε να επηρεάζεται από το διαφορετικό pH των λυμάτων, αφού παρουσίασε υψηλότερο ρυθμό φωτόλυσης για pH 8 συγκριτικά με τις χαμηλότερες τιμές, γεγονός που οφείλεται στις φυσικοχημικές ιδιότητές της, και πιο συγκεκριμένα στις ιδιότητες απορρόφησης υπεριώδους ακτινοβολίας οι οποίες μεταβάλλονται ανάλογα με το βαθμό ιονισμού των ουσιών.**
- 2. Από τη μελέτη σχηματισμού των παραπροϊόντων της DCF συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολίας, φάνηκε ότι δημιουργούνται μια σειρά από προϊόντα άμεσης φωτόλυσης τα οποία ενδεχομένως οφείλονται στη διάσπαση τόσο της DCF όσο και στην περαιτέρω διάσπαση των ίδιων των παραπροϊόντων της.**

#### *Συμπεριφορά των EDCs και NSAIDs κατά τη διάθεσή τους στο υδάτινο περιβάλλον*

Στην παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκαν πειράματα για τη διερεύνηση της τύχης των EDCs και NSAIDs μετά τη διάθεσή τους μέσω επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων σε



φυσικό υδάτινο σώμα, εκτιμώντας το ρόλο των διαφορετικών βιοτικών και αβιοτικών διεργασιών που πιθανόν λαμβάνουν χώρα σε αυτό. Αναλυτικότερα, μελετήθηκε η συνεισφορά της φωτοδιάσπασης, της προσρόφησης και της βιοαπομάκρυνσης στη μείωση των ουσιών από την υδάτινη στήλη. Σε ότι αφορά στη **φωτοδιάσπαση** των υπό μελέτη ενώσεων, παρατηρήθηκε υψηλή απομάκρυνση για τις KTP, DCF, NPX και TCS, οι οποίες είναι έντονα φωτοασταθείς ενώσεις ενώ, αντιθέτως, μεγάλη σταθερότητα στη διεργασία παρουσίασαν οι ενώσεις IBU, BPA, NP1EO και NP2EO. Επιπροσθέτως, από τα επιμέρους πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, τα κυριότερα συμπεράσματα που προέκυψαν είναι ότι:

1. **Η αποτελεσματικότητα της φωτόλυσης και ο χρόνος ημιζωής των υπό μελέτη ενώσεων εξαρτώνται σημαντικά τόσο από το φάσμα απορρόφησης των ουσιών, δηλαδή την ικανότητά τους να απορροφούν ενέργεια στο μήκος κύματος του ηλιακού φωτός, όσο και από την ένταση της προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας**, αφού όπως παρατηρήθηκε, κατά τη διάρκεια της χειμερινής περιόδου οι ρυθμοί άμεσης φωτόλυσης ήταν μικρότεροι συγκριτικά με αυτούς που καταγράφηκαν κατά τη θερινή περίοδο που η ηλιακή ακτινοβολία είναι εντονότερη.
2. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι **η επίδραση που έχει, στην απόδοση της φωτοδιάσπασης, η τιμή του pH που επικρατεί στο διάλυμα, εξαρτάται από τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της εκάστοτε ένωσης και πιο συγκεκριμένα από τη σταθερά διάσπασης της ουσίας ( $pK_a$ )**. Πιο αναλυτικά, για τις τιμές pH που εξετάστηκαν (6, 7 και 8), και είναι πιθανότερο να επικρατούν σε φυσικούς αποδέκτες, η πλειοψηφία των ενώσεων που μελετήθηκαν δεν παρουσίασε καμία σημαντική μεταβολή στο ρυθμό διάσπασης. Εξαίρεση αποτέλεσε η TCS, στην οποία η αύξηση του pH επέφερε σημαντικές μεταβολές στην απομάκρυνσή της καταγράφοντας υψηλότερο ρυθμό άμεσης φωτόλυσης σε τιμές pH μεγαλύτερες της τιμής  $pK_a$  της ουσίας. Σε τιμές pH μεγαλύτερες της τιμής  $pK_a$  της TCS, η ουσία κυριαρχεί στην ιονισμένη, και συνεπώς στην πιο φωτοαντιδραστική, μορφή της.
3. Επιπλέον, μελετήθηκε η επίδραση της παρουσίας φωτοευαίσθητοποιητών οι οποίοι είναι πιθανό να υπάρχουν σε έναν φυσικό υδάτινο αποδέκτη, όπως είναι τα χουμικά οξέα και τα νιτρικά ιόντα. Από τα πειράματα αυτά φάνηκε ότι **οι φωτοευαίσθητοποιητές μπορούν να μεταβάλλουν, αφενός το ρυθμό άμεσης φωτόλυσης των ενώσεων δρώντας ως εσωτερικά φίλτρα επικαλύπτοντας το φάσμα απορρόφησής τους και αφετέρου το ρυθμό έμμεσης φωτόλυσης μέσω**

της δράσης τους ως φωτοευαισθητοποιητές, δηλαδή με τη διάσπαση ή/και τη διέγερσή τους σε πιο αντιδραστικές μορφές. Τέλος, τα αποτελέσματα των πειραμάτων ακτινοβόλησης παρουσία φωτοευαισθητοποιητών έδειξαν ότι οι έμμεσες φωτοχημικές διεργασίες είναι λιγότερο αποτελεσματικές και δεν μπορούν να ανταγωνιστούν με την άμεση φωτόλυση, και ειδικότερα στην περίπτωση των φωτοαντιδραστικών ενώσεων.

Στη συνέχεια αναφέρονται επιγραμματικά τα κυριότερα συμπεράσματα που προέκυψαν από τα πειράματα που αφορούν τη μελέτη της συνεισφοράς της προσρόφησης και της βιοαπομάκρυνσης στη μείωση των επιλεγμένων ουσιών από την υδάτινη στήλη (αποκλείοντας το μηχανισμό της φωτοδιάσπασης), παρουσία διαφορετικών συνθήκων οξειδοαναγωγής (αερόβιες, ανοξικές, αναερόβιες και θεικοαναγωγικές):

1. **Η τύχη των υπό μελέτη ενώσεων στα επιφανειακά νερά καθορίζεται τόσο από τις φυσικοχημικές ιδιότητες της εκάστοτε ουσίας όσο και του υδάτινου σώματος, ενώ ο ρυθμός βιολογικού μετασχηματισμού τους επηρεάζεται έντονα από τις αλληλεπιδράσεις και τις συνθήκες οξειδοαναγωγής που επικρατούν στη διεπιφάνεια νερού/ιζήματος.** Αναλυτικότερα, τα αποτελέσματα για τις δύο ομάδες ενώσεων που μελετήθηκαν έδειξαν ότι, **τα EDCs απομακρύνονται με σχετικά υψηλούς ρυθμούς από την υγρή στήλη μέσω της προσρόφησης και της βιοαπομάκρυνσης, ενώ σε ότι αφορά στα NSAIDs η απομάκρυνση οφείλεται κατά κύριο λόγο στη βιομετατροπή, αφού οι συγκεκριμένες ενώσεις δεν προσροφώνται σε σημαντικό βαθμό στο ιζήμα.**
2. Επιπλέον, αναφορικά με τα επιμέρους πειράματα που διεξήχθησαν προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση των διαφορετικών συνθηκών οξειδοαναγωγής που ενδέχεται να επικρατούν σε ένα φυσικό υδάτινο σώμα ή/και στα διαφορετικά στρώματα του ιζήματος, παρατηρήθηκε ότι **η βιοαπομάκρυνση των υπό μελέτη ενώσεων μειώνεται δραματικά όταν εδραιώνονται συνθήκες μειωμένου οξυγόνου συγκριτικά με τις αερόβιες, υποδεικνύοντας την μειωμένη ικανότητα της μικροβιακής κοινότητας που αναπτύσσεται στο ιζήμα κάτω από αυτές τις συνθήκες να διασπά την πλειοψηφία των υπό μελέτη ενώσεων.**

Εν κατακλείδι, συνδυάζοντας τα αποτελέσματα από τα διαφορετικά και ξεχωριστά πειράματα που πραγματοποιήθηκαν για τη μελέτη της συνεισφοράς των βιοτικών και

αβιοτικών διεργασιών, τα ευρήματα της παρούσας διατριβής παρέχουν σημαντικές πληροφορίες σχετικά με την περιβαλλοντική συμπεριφορά και τύχη των οργανικών μικρορύπων στα επιφανειακά υδάτινα σώματα. Πιο συγκεκριμένα, προκύπτει ότι, **η παρουσία οξυγόνου στο υδάτινο σώμα και η επικράτηση αερόβιων ή αναερόβιων συνθηκών στη διεπιφάνεια του συστήματος νερού/ιζήματος παίζει σημαντικό ρόλο στην οδό αποδόμησης των μικρορύπων σε έναν φυσικό αποδέκτη**, αφού όπως φάνηκε από τα πειράματα, οι οξειδοαναγωγικές συνθήκες που επικρατούν ενδέχεται να μεταβάλλουν τη συνολική συνεισφορά κάθε μηχανισμού απομάκρυνσης των ενώσεων από την υδάτινη στήλη, επηρεάζοντας το εάν οι κυρίαρχες διεργασίες μείωσης είναι οι βιοτικές (βιοαπομάκρυνση) ή οι αβιοτικές (προσρόφηση, φωτόλυση). Αναλυτικότερα:

- Οι ενώσεις που εμφάνισαν μέτρια έως χαμηλή φωτοαντιδραστικότητα (EDCs: NP1EO-NP2EO-BPA, NSAIDS: IBU) αποδείχθηκε ότι μειώνονται από την υδάτινη στήλη κυρίως μέσω του βιολογικού μετασχηματισμού και της προσρόφησης (εκτός από την IBU) όταν επικρατούσαν αερόβιες συνθήκες, ενώ αυτό αντιστράφηκε όταν οι επικρατούσες συνθήκες οξειδοαναγωγής ήταν μειωμένου οξυγόνου, καθιστώντας τους αβιοτικούς μηχανισμούς κυρίαρχους μηχανισμούς μείωσής τους.
- Αντιθέτως, για τις ενώσεις που φάνηκαν ότι είναι έντονα φωτοασταθείς (NSAIDS: NPX-DFC-KTP) αποδεικνύεται ότι η κυρίαρχη διεργασία απομάκρυνσης είναι η φωτοδιάσπαση είτε παρουσία είτε απουσία οξυγόνου, ενώ για τις φωτοευαίσθητες ενώσεις οι οποίες ωστόσο παρουσίασαν παράλληλα υψηλή ικανότητα προσρόφησης στο ίζημα (EDCs: NP-TCS), η φωτόλυση μαζί με την προσρόφηση αποτέλεσαν τις επικρατούσες διεργασίες απομάκρυνσης, θεωρώντας ότι στις πραγματικές συνθήκες πεδίου τα επιφανειακά ύδατα εκτίθενται στην ηλιακή ακτινοβολία για ικανοποιητικό χρόνο.

Τέλος, από τα παραπάνω ευρήματα συμπεραίνεται ότι ο ρυθμός βιοαπομάκρυνσης που παρατηρείται στο ίζημα μπορεί να ενισχυθεί κυρίως με την επικράτηση αερόβιων συνθηκών στη διεπιφάνεια νερού/ιζήματος, δηλαδή στον πυθμένα του υδάτινου σώματος. Οι συνθήκες που επικρατούν στα ιζήματα ενός ποταμού εξαρτώνται από τα υδρομορφολογικά χαρακτηριστικά και τις πιέσεις που δέχεται ο ποταμός, όπως για παράδειγμα το οργανικό φορτίο και το φορτίο αμμωνιακού αζώτου, την ταχύτητα του ποταμού, την σύσταση των ιζημάτων, την δημιουργία τύρβης στον πυθμένα του ποταμού, την μεταφορά φερτών, κ.α.

## **10.2 Προτεινόμενη Μελλοντική Έρευνα**

Βασιζόμενοι στα συμπεράσματα της παρούσας διδακτορικής διατριβής για την τύχη των ενδοκρινικών διαταρακτών και των αντιφλεγμονωδών φαρμάκων κατά την απολύμανση των δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων και κατά τη διάθεσή τους στο υδάτινο περιβάλλον, η έρευνα στο μέλλον θα μπορούσε να κινηθεί σε δύο κατευθύνσεις. Η μία αφορά στην ενίσχυση της αποτελεσματικότητας της απομάκρυνσης των συγκεκριμένων ουσιών από τις ΕΕΛ μέσω νέων τεχνολογιών, αφού όπως έχει αποδειχθεί οι εγκαταστάσεις αποτελούν την κύρια οδό των ρύπων το φυσικό περιβάλλον, και η άλλη αφορά στην εμβάθυνση της μελέτη της τύχης των μητρικών ενώσεων αλλά κυρίως των παραπροϊόντων τους μετά τη διάθεσή τους στο περιβάλλον.

Σε ότι αφορά στην τριτοβάθμια επεξεργασία με οξειδωτικές μεθόδους όπως είναι η χλωρίωση και η υπεριώδης ακτινοβολία τα αποτελέσματα υποδεικνύουν τη μερική ή πλήρη απομάκρυνση συγκεκριμένων συνθετικών ενώσεων. Ωστόσο, η μέτρια αποτελεσματικότητα αυτών των μεθόδων και η παράλληλη δημιουργία παραπροϊόντων τοξικότερων από τις αρχικές ενώσεις δημιουργεί την ανάγκη για μελέτη νέων, αποτελεσματικότερων και ασφαλέστερων τεχνολογιών. Υπό αυτό το πρίσμα, αν και τα τελευταία χρόνια έχει αρχίσει να διερευνάται η δυνατότητα απομάκρυνσης των επικίνδυνων μικρορύπων μέσω προχωρημένων μεθόδων οξείδωσης, οι οποίες, σε αρκετές περιπτώσεις, καθιστούν εφικτή την απομάκρυνση συνθετικών οργανικών ενώσεων, εντούτοις εξακολουθεί να υπάρχει πλήρες ή μερικό έλλειμμα γνώσης για την τύχη διάφορων οργανικών μικρορύπων κατά την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων μέσω προχωρημένων μεθόδων οξείδωσης. Αυτό σε συνδυασμό με την εξέλιξη της νανοτεχνολογίας αποτελεί σημαντική πρόκληση για τη μελέτη της συνδυαστικής χρήσης νανοσωματιδίων με τις ήδη υπάρχουσες και ευρέως χρησιμοποιούμενες μεθόδους οξείδωσης (ενδεικτικά πραγματοποίηση δοκιμών με τη χρήση συνδυασμού της φωτοκατάλυσης με νανοσωματίδια του οξειδίου του τιτανίου,  $TiO_2$ , υπερήχων με  $H_2O_2$ ), για την απαλλαγή των αποβλήτων από μικρορύπους και με στόχο την μετέπειτα ασφαλή διάθεση, ανάκτηση και επαναχρησιμοποίησή τους. Επιπλέον, υπάρχει σχεδόν πλήρες έλλειμμα δεδομένων σχετικά με τα παραπροϊόντα που σχηματίζουν διάφορες κατηγορίες συνθετικών οργανικών ενώσεων κατά την επεξεργασία των λυμάτων μέσω προχωρημένων μεθόδων οξείδωσης και ως εκ τούτου, δεν υπάρχουν δεδομένα ούτε για την τοξικότητα των παραπροϊόντων τους σε υδρόβιους οργανισμούς μετά τη διάθεσή τους.

Επιπροσθέτως, σημαντική πρόκληση για μελλοντική έρευνα αποτελούν οι «πράσινες» απορρυπαντικές μέθοδοι του πόσιμου νερού και των λυμάτων που βασίζονται στην εξέλιξη της νανοτεχνολογίας (ενδεικτικά η σύνθεση νανοσωματιδίων σιδήρου μηδενικού σθένους με

τη χρήση φυσικών υλικών ή/και τροφίμων ως αναγωγικούς παράγοντες, π.χ. καφές, πράσινο τσάι, κανέλα) και παρουσιάζουν σημαντικά πλεονεκτήματα τα οποία αφορούν κυρίως στην ευρύτητα της γκάμας των ουσιών που μπορούν να απομακρύνουν, στο χαμηλό ενεργειακό κόστος, στο μικρό περιβαλλοντικό τους αποτύπωμα και τέλος στην απλότητα και την ευκολία της ενσωμάτωσης τους στις ήδη υφιστάμενες εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού και λυμάτων.

Τέλος, η μελλοντική έρευνα σχετικά με τη διάθεση των μικρορύπων στο φυσικό περιβάλλον θα μπορούσε να αφορά στη μελέτη ως προς την αναγνώριση και τον ποσοτικό προσδιορισμό των προϊόντων μετασχηματισμού των μητρικών ενώσεων μετά την είσοδό τους στο περιβάλλον. Η διερεύνηση αυτή σε συνδυασμό με αντίστοιχες μελέτες που θα εξετάζουν την τοξικότητα των εκάστοτε παραπροϊόντων θα βοηθούσε στην πληρέστερη κατανόηση της συμπεριφοράς των μικρορύπων και στην ακριβέστερη εκτίμηση τόσο του περιβαλλοντικού κινδύνου, λόγω της παρουσίας τους, όσο και της διαχείρισης διακινδύνευσής (ρίσκου) του.



## Βιβλιογραφία

### Διεθνής

- Abegglen C., Joss A., McArdell C.S., Fink G., Schlüsener M.P., Ternes T.A., Siegrist H. The fate of selected micropollutants in a single-house MBR. *Water Research* (2009) 43, 2036-2046.
- Acero J.L., Benitez F.J., Real J., Roldan G. Kinetics of aqueous chlorination of some pharmaceuticals and their elimination from water matrices. *Water Research* (2010) 44, 4158-4170.
- Aga D.S. *Fate of Pharmaceuticals in the Environment and in Water Treatment Systems*. CRC Press Taylor & Francis Group LLC (2008) ISBN 978-1-4200-5232-9.
- Agüera A., Perez Estrada L.A., Ferrer I., Thurman E.M., Malato S., Fernández-Alba A.R., Application of time-of-flight mass spectrometry to the analysis of phototransformation products of diclofenac in water under natural sunlight. *Journal of Mass Spectrometry* (2005) 40, 908–915.
- Ahel M. & Giger W. Partitioning of alkylphenols and alkylphenol polyethoxylates between water and organic solvents. *Chemosphere* (1993) 26, 1471-1478.
- Ahel M., Giger W., Koch M. Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment – I. Occurrence and transformation in sewage treatment. *Water Research* (1994a) 28, 1131-1142.
- Ahel M., Scully F.E., Hoigne J., Giger W. Photochemical Degradation of Nonylphenol and Nonylphenol Polyethoxylates in Natural Waters. *Chemosphere* (1994b) 28, 1361-1368.
- Alvarino T., Suarez S., Lema J.M., Omil F. Understanding the removal mechanisms of PPCPs and the influence of main technological parameters in anaerobic UASB and aerobic CAS reactors. *Journal of Hazardous Materials* (2014) 278, 506-513.
- American Public Health Association, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21st edition, Centennial Edition, Washington, D.C., USA (2005), ISBN: 0875530478.
- Andreozzi R., Raffaele M., Nicklas P. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere* (2003) 50, 1319–1330.
- Annamalai J. and Namasivayam V. Endocrine disrupting chemicals in the atmosphere: Their effects on humans and wildlife. *Environment International* (2015) 76, 78-97.
- Arditsoglou A. & Voutsas D. Partitioning of endocrine disrupting compounds in inland waters and wastewaters discharged into the coastal area of Thessaloniki, Northern Greece. *Environmental Science and Pollution Research* (2010) 17, 529–538.
- Arlos M.J., Bragg L.M., Servos M.R., Parker W.J. Simulation of the fate of selected pharmaceuticals and personal care products in a highly impacted reach of a Canadian watershed. *Science of The Total Environment* (2014) 485-486, 193-204.
- Arslan-Alaton I., Shayin S., Olmez-Hanci T.. The hydroxyl radical scavenging effect of textile preparation auxiliaries on the photochemical treatment of nonylphenol ethoxylate, *Environmental Technology* (2012) 33, 419-427.

- Ashton D., Hilton M., Thomas K. V. Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom. *Science of the Total Environment* (2004) 333, 18.
- Aydin E. & Talinli I. Analysis, occurrence and fate of commonly used pharmaceuticals and hormones in the Buyukcekmece Watershed, Turkey. *Chemosphere* (2013) 90, 2004–2012.
- Azzouz A., & Ballesteros E. Influence of seasonal climate differences on the pharmaceutical, hormone and personal care product removal efficiency of a drinking water treatment plant. *Chemosphere* (2013) 93, 2046-2054.
- Baeza C., Knappe D.R.U. Transformation kinetics of biochemically active compounds in low-pressure UV Photolysis and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation processes. *Water Research* (2011) 45, 4531–4543.
- Balch G. & Metcalfe C. Developmental effects in Japanese medaka (*Oryzia latipes*) exposed to nonylphenol ethoxylated and their degradation products, *Chemosphere* (2006) 62, 1214-1223.
- Barber L.B., Loyo-Rosales J.E., Rice C.P., Minarik T.A., Oskouie A.K. Endocrine disrupting alkylphenolic chemicals and other contaminants in wastewater treatment plant effluents, urban streams, and fish in the Great Lakes and Upper Mississippi River Regions. *Science of the Total Environment* (2015) 517, 195–206.
- Barceló D. & Petrovic M. (2007). Analysis, fate and removal of pharmaceuticals in the water cycle. *Comprehensive Analytical Chemistry* (vol. 50), Wilson & Wilson's (2007), ISBN: 978-0-444-53052-3.
- Barnes K.K., Kolpin D.W., Furlong E.T., Zaugg S.D., Meyer M.T., Barber L.B. A national reconnaissance of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States—I) groundwater. *Science of the Total Environment* (2008) 402, 192–200.
- Bartels P. & von Tümpling W., Solar radiation influence on the decomposition process of diclofenac in surface waters. *Science of the Total Environment*. (2007) 374, 143–155.
- Bedoux G., Roig B., Thomas O., Dupont, V. Le Bot B. Occurrence and toxicity of antimicrobial triclosan and by-products in the environment. *Environmental Science and Pollution Research*, (2012) 19, 1044-1065.
- Behera S.K., Kim H.W., Oh J.E., Park H.S. Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea. *Science of the Total Environment* (2011) 409, 4351-4360.
- Ben W., Sun P., Huang C.H. Effects of combined UV and chlorine treatment on chloroform formation from triclosan. *Chemosphere* (2016) 150, 715-722.
- Bendz D., Paxéus N.A., Ginn T.R., Loge F.J. Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Höje River in Sweden. *Journal of Hazardous Materials* (2005) 122, 195-204.
- Bennett E.R. & Metcalfe C.D. Distribution of degradation products of alkylphenol ethoxylates near sewage treatment plants in the Lower Great Lakes, North America. *Environmental Toxicology and Chemistry* (2000) 19, 784–792.
- Bennie D.T., Sullivan C.A., Lee H.B., Peart T.E., Maguire R.J. Occurrence of alkylphenols and alkylphenol mono- and diethoxylates in natural waters of the Laurentian Great Lakes



- basin and the upper St. Lawrence River. *Science of the Total Environment* (1997) 193, 263-275.
- Benotti M., Trenholm R., Vanderford B., Holady J., Stanford B., Snyder S., 2009. Pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in U.S drinking water. *Environmental Science and Technology* (2009) 43, 597–603.
- Bester K. Triclosan in a sewage treatment process – balances and monitoring data. *Water Research* (2003) 37, 3891-3896.
- Birkett J.W. & Lester J.N. *Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Processes*, Lewis Publishers (2003), London ISBN 9781566706018.
- Borgnino L., Garcia M.G., del Hidalgo M.V., Avena M., De Pauli C.P., Blesa M.A., Depetris P.J. Modeling the acid–base surface properties of aquatic sediments, *Aquatic Geochemistry* (2010) 16, 279–291.
- Boyd G., Zhang S., Grimm D. Naproxen removal from water by chlorination and biofilm processes. *Water Research* (2005) 39, 668–676.
- Boyd G.R., Reemtsma H., Grimm D.A., Mitra S. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface and treated waters of Louisiana, USA and Ontario, Canada. *Science of the Total Environment* (2004) 311, 135–149.
- Bradley P.M., Barber L.B., Kolpin D.W., McMahon P.B., Chapelle F.H. Potential for 4-n-nonylphenol biodegradation in stream sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry* (2008) 27, 260–265.
- Bradley P.M., Battaglin W.A., Iwanowicz L.R., Clark J.M., Journey C.A. Aerobic biodegradation potential of endocrine-disrupting chemicals in surface-water sediment at Rocky Mountain National Park, USA. *Environmental Toxicology and Chemistry*(2016) 35, 1087-1096.
- Brooke L. & Thursby G. *Ambient aquatic life water quality criteria: Nonylphenol*. Washington DC: U.S. Environmental Protection Agency (2005) EPA-822-R-05-005.
- Brown N.J., Paxeus N., Förlin L., Larsson D.J. Variations in bioconcentration of human pharmaceuticals from sewage effluents into fish blood plasma. *Environmental Toxicology and Pharmacology* (2007) 24, 267-274.
- Bueno M.J.M., Gomez M.J., Herrera S., Hernando M.D., Agüera A., Fernández-Alba A.R., Occurrence and persistence of organic emerging contaminants and priority pollutants in five sewage treatment plants of Spain: two years pilot survey monitoring. *Environmental Pollution* (2012) 164, 267–273.
- Buitrón G., Torres-Bojorges A.X., Cea-Barcia G. Removal of p-nonylphenol isomers using nitrifying sludge in a membrane sequencing batch reactor. *Chemical Engineering Journal* (2015) 281, 860–868.
- Burke V., Greskowiak J., Asmuß T., Bremermann R., Taute T., Massmann G. Temperature dependent redox zonation and attenuation of wastewater-derived organic micropollutants in the hyporheic zone. *Science of The Total Environment* (2014) 482-483, 53-61.
- Buser, H.R., Poiger, T., Müller, M.D. Occurrence and Environmental Behavior of the Chiral Pharmaceutical Drug Ibuprofen in Surface Waters and in Wastewater. *Environmental Science and Technology* (1999) 33, 2529-2535.

- Buth J.M., Ross M.R., McNeil K., Arnold W.A. Reprint of: Removal and formation of chlorinated triclosan derivatives in wastewater treatment plants using chlorine and UV disinfection. *Chemosphere* (2011) 85, 284–289.
- Calafat A.M., Ye X., Wong L.Y., Reidy J.A., Needham L.L. Urinary concentrations of triclosan in the U.S. population: 2003-2004. *Environmental Health Perspectives* (2008) 116, 303-307.
- Calza P., Vione D., Minero C. The role of humic and fulvic acids in the phototransformation of phenolic compounds in seawater. *Science of the Total Environment* (2014) 493, 411-418.
- Calza P., Vione D., Novelli A., Pelizzetti E., Minero C. The role of nitrite and nitrate ions as photosensitizers in the phototransformation of phenolic compounds in seawater. *Science of the Total Environment* (2012) 439, 67–75.
- Canonica S., Meunier L., von Gunten U. Phototransformation of selected pharmaceuticals during UV treatment of drinking water. *Water Research* (2008) 42, 121-128
- Canosa P., Morales S., Rodriguez I., Rubi E., Cela R., Gomez M. Aquatic degradation of triclosan and formation of toxic chlorophenols in presence of low concentrations of free chlorine. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (2005) 383, 1119-1126.
- Caracciolo A.B., Topp E., Grenni P. Pharmaceuticals in the environment: biodegradation and effects on natural microbial communities. A review. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* (2015) 106, 25-36.
- Carballa M., Omil F., Lema J.M. Comparison of predicted and measured concentrations of selected pharmaceuticals, fragrances and hormones in Spanish sewage. *Chemosphere* (2008) 72, 1118–1123.
- Carballa M., Omil F., Lema J.M., Llompart M., Garcia-Jares C., Rodriguez I., Ternes T. Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Research* 38 (2004), 2918-2926.
- Careghini A., Mastorgio A.F., Saponaro S., Sezenna E. Bisphenol A, nonylphenols, benzophenones, and benzotriazoles in soils, groundwater, surface water, sediments, and food: a review. *Environmental Science and Pollution Research* (2015) 22, 5711–5741.
- Carlisle J., Chan D., Golub M., Henkel S., Painter P., Wu, L. Toxicological Profile for Bisphenol A. Integrated Risk Assessment Branch Office of Environmental Health Hazard Assessment California Environmental Protection Agency (2009).
- Carlson J.C., Stefan M.I., Parnis J.M., Metcalfe C.D. Direct UV photolysis of selected pharmaceuticals, personal care products and endocrine disruptors in aqueous solution. *Water Research* (2015) 84, 350-361.
- Carr D.L., Morse A.N., Zak J.C., Anderson T.A. Microbially mediated degradation of common pharmaceuticals and personal care products in soil under aerobic and reduced oxygen conditions. *Water, Air, and Soil Pollution* (2010) 216, 1-4, 633-642.
- Chang B.V., Yuan S.Y., Chiou C.C. Biodegradation of bisphenol-A in river sediment. *Journal of Environmental Science and Health* (2011) 46(9), 931-937.
- Chang C., Fu Y., Hu M., Wang C., Shan G., Zhu L. Photodegradation of bisphenol A by highly stable palladium-doped mesoporous graphite carbon nitride (Pd/mpg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) under simulated solar light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental* (2013) 142-143, 553-560.

- Chau W.C., Wu J., Cai Z. Investigation of levels and fate of triclosan in environmental waters from the analysis of gas chromatography coupled with ion trap mass spectrometry. *Chemosphere* (2008) 73 (1 Suppl), S13-S17.
- Chen H.W, Liang C.H., Wu Z.M., Lin T.F, Chiang P.C., Wang G.S. Occurrence and assessment of treatment efficiency of nonylphenol, octylphenol and bisphenol A on drinking water in Taiwan. *Science of the Total Environment* (2013) 449, 20-28.
- Chen J., Ahn K.C., Gee N.A., Gee S.J., Hammock B.D. Lasley B.L. Antiandrogenic properties of parabens and other phenolic containing small molecules in personal care products. *Toxicology and Applied Pharmacology* (2007) 221, 278-284.
- Chen P.J., Linden K.G., Hinton D.E., Linden K.G. Biological assessment of bisphenol A degradation in water following direct photolysis and UV advanced oxidation. *Chemosphere* (2006) 65,1094–1102.
- Chen X., Pauly U., Rehfus S., Bester K. Personal care compounds in a reed bed sludge treatment system. *Chemosphere* (2009) 76, 1094-1101.
- Chen X., Vollertsen J., Nielsen J.L., Dall A.G., Bester K. Degradation of PPCPs in activated sludge from different WWTPs in Denmark. *Ecotoxicology* (2015) 24, 2073-2080.
- Chiavola A., Tedesco P., Boni M.R. Fate of Some Endocrine Disruptors in Batch Experiments Using Activated and Inactivated Sludge. *Water, Air, & Soil Pollution* (2016) 227:424.
- Clara M., Strenn B., Gans O., Martinez E., Kreuzinger N., Kroiss H. Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. *Water Research* (2005) 39, 4797–4807.
- Cleuvers M. Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxen, and acetylsalicylic acid. *Ecotoxicology and Environmental Safety* (2004) 59, 309–315.
- Cleuvers, M. Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects. *Toxicology Letters* (2003) 142, 185-194.
- Colerangle J.B. & Roy D. Exposure of environmental estrogenic compound nonylphenol to 20 noble rats alters cell-cycle kinetics in the mammary gland. *Endocrine* (1996) 4, 115–122.
- Collado N., Buttiglieri G., Ferrando-Climent L., Rodriguez-Mozaz S., Barceló D., Comas J., Rodriguez-Roda I. Removal of ibuprofen and its transformation products: Experimental and simulation studies. *Science of The Total Environment* (2012) 433, 296-301.
- Commission Directive 98/15/EC of 27 February 1998 amending Council Directive 91/271/EEC with respect to certain requirements established in Annex I thereof. *Official Journal of the European Communities* (1998). No. L 67/29.
- Commission Implementing Regulation (EU) No 321/2011 of 1 April 2011 amending Regulation (EU) No 10/2011 as regards the restriction of use of Bisphenol A in plastic infant feeding bottles Text with EEA relevance. *Official Journal of the European Communities* (2011). No. L 87/1.
- Conkle J.L., Gan J., Anderson M.A. Degradation and sorption of commonly detected PPCPs in wetland sediments under aerobic and anaerobic conditions. *Journal of Soils and Sediments* (2012) 12, 1164–1173.

- Cuklev F., Fick J., Cvijovic M., Kristiansson E., Förlin L., Larsson D.G.J. Does ketoprofen or diclofenac pose the lowest risk to fish? *Journal of Hazardous Materials* (2012) 229–230, 100–106.
- Dann A.B. & Hontela A. Triclosan: environmental exposure, toxicity and mechanisms of action. *Journal of Applied Toxicology* (2011) 31, 285-311.
- Daughton C.G. Cradle-to-cradle stewardship of drugs for minimizing their environmental disposition while promoting human health. I. Rationale for and avenues toward a green pharmacy, *Environmental Health Perspectives* (2003) 111, 757-774.
- Deborde M. & von Gunten U. Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment—Kinetics and mechanisms: A critical review. *Water Research* (2008) 42, 13–51.
- Decision No 2455/2001/EC of the European Parliament and of the Council of 20 November 2001 establishing the list of priority substances in the field of water policy and amending Directive 2000/60/EC. *Official Journal of the European Communities* (2001). No. L 331/1.
- Díaz-Reval M.I., Ventura-Martínez R., Deciga-Campos M., Terrón J.A., Cabre F., López-Munoz F.J. Evidence of a central mechanism of action of S-(+)-ketoprofen. *European Journal of Pharmacology* (2004) 483, 241-248.
- Diniz M.S., Salgado P., Pereira V.J., Carvalho G., Oehmen A., Reis M.A.M., Noronha J.P. Ecotoxicity of ketoprofen, diclofenac, atenolol and their photolysis byproducts in zebra fish (*Danio rerio*). *Science of the Total Environment* (2015) 505, 282-289.
- Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy. *Official Journal of the European Communities* (2000). No. L 327/1.
- Directive 2003/53/EC of the European Parliament and of the Council of 18 June 2003 amending for the 26th time Council Directive 76/769/EEC relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (nonylphenol, nonylphenol ethoxylate and cement). *Official Journal of the European Union* (2003). No. L 178/24.
- Directive 2006/118/EC of the European Parliament and the Council of 12 of December 2006 on the protection of ground water against pollution and deterioration. *Official Journal of the European Union* (2006). No. L. 372/19.
- Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy, amending and subsequently repealing Council Directives 82/176/EEC, 83/513/EEC, 84/156/EEC, 84/491/EEC, 86/280/EEC and amending Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council. *Official Journal of the European Union* (2008). No. L 348/84.
- Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy. *Official Journal of the European Union* (2013). No. L 226/1.
- Directive 91/271/EEC of the European Parliament and of the Council of 21 May 1991 concerning urban waste water treatment. *Official Journal of the European Communities* (1991). No. L 135/40.

- Dobor J., Varga M., G. Záray, Biofilm controlled sorption of selected acidic drugs on river sediments characterized by different organic carbon content. *Chemosphere* 87 (2012) 105–110.
- Dodds E.C. & Lawson W. Molecular structure in relation to estrogenic activity: compounds without a phenanthrene nucleus. *Proceedings of the Royal Society, Series B, Biological Sciences* (1938) 125, 222–232.
- Drewes J.E., Hemming J., Ladenburger S.J., Schaaue J., Sonzogni W. An assessment of endocrine disrupting activity changes during wastewater treatment through the use of bioassays and chemical measurements. *Water Environment Research* (2005) 77, 12–23.
- Dulov A., Dulova N., Trapido M. Photochemical degradation of nonylphenol in aqueous solution: The impact of pH and hydroxyl radical promoters. *Journal of Environmental Sciences* (2013) 25, 1326–1330.
- Durán-Álvarez J.C., Prado B., González D., Sánchez Y., Jiménez-Cisneros B. Environmental fate of naproxen carbamazepine and triclosan in wastewater, surface water and wastewater irrigated soil—results of laboratory scale experiments. *Science of the Total Environment* (2015) 538, 350–362.
- Edlund B.L., Arnold W.A., McNeill K. Aquatic photochemistry of nitrofurantoin antibiotics. *Environmental Science and Technology* (2006) 40, 5422–5427.
- Elliott S.N., McKnight W., Cirino G., Wallace J.L. A nitric oxide-releasing non-steroidal anti-inflammatory drug accelerates gastric ulcer healing in rats. *Gastroenterology* (1995) 109, 524–530.
- EPA 330.5 Methods for the Chemical Analysis of Water and Wastes, Chlorine, Total Residual (1978) (Spectrophotometric, DPD) (MCAWW) (EPA/600/4-79/020).
- Epold I., Dulova N., Trapido M. Degradation of diclofenac in aqueous solution by homogeneous and heterogeneous photolysis. *Environmental Engineering & Ecological Science* (2012) ISSN 2050-1323, doi: 10.7243/2050-1323-1-3.
- Erler C. & Novak J. Bisphenol A Exposure: Human Risk and Health Policy. *Journal of Pediatric Nursing* (2010) 25, 400-407.
- Esteban S., Gorga M., Petrovic M., González-Alonso S., Barceló D., Valcárcel Y. Analysis and occurrence of endocrine-disrupting compounds and estrogenic activity in the surface waters of Central Spain. *Science of the Total Environment* (2014) 466–467, 939–951.
- European Chemical Bureau (ECB) European Union Risk Assessment Report. 4-Nonylphenol (Branched) and Nonylphenol CAS Nos: 84852-15-3 and 25154-52-3; EINECS Nos: 284-325-5 and 246-672-0 (2002), EUR 20387 EN.
- Evgenidou E.N., Konstantinou I.K., Lambropoulou D.A. Occurrence and removal of transformation products of PPCPs and illicit drugs in wastewaters: A review. *Science of the Total Environment* (2015) 505, 905-926.
- Fair P.A., Lee H., Adams J., Darling C., Pacepavicius G., Alae M., Bossart G.D., Henry N., Muir D. Occurrence of triclosan in plasma of wild Atlantic bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus*) and in their environment. *Environmental Pollution* (2009) 157, 2248-2254.
- Fals P., Andersen H.R., Ledin A., La Cour Jansen J., Impact of solid retention time and nitrification capacity on the ability of activated sludge to remove pharmaceuticals. *Environmental Technology* (2012) 33, 865–872.

- Fang T.H., Nan F.H., Chin T.S, Feng H.M. The occurrence and distribution of pharmaceutical compounds in the effluents of a major sewage treatment plant in Northern Taiwan and the receiving coastal waters, *Marine Pollution Bulletin*, (2012) 64,1435-1444.
- Fang Y., Chun H., Xuexiang H., Jiuhui Q., Min Y. Degradation of selected pharmaceuticals in aqueous solution with UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Water Research* (2009) 43, 1766 – 1774.
- Fausser P., Vikelsøe J., Sørensen P.B., Carlsen L. Phthalates, nonylphenols and LAS in an alternately operated wastewater treatment plant—fate modelling based on measured concentrations in wastewater and sludge. *Water Research* (2003) 37, 1288-1295.
- Fent K., Weston A.A., Caminada D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals (Review). *Aquatic Toxicology* (2006) 76, 122-159.
- Ferguson PL. & Brownawell B.J. Degradation of nonylphenol ethoxylates in estuarine sediment under aerobic and anaerobic conditions. *Environmental Toxicology and Chemistry* (2003) 22, 1189–1199.
- Ferrando-Climent L., Collado N., Buttiglieri G., Gros M., Rodriguez-Roda I., Rodriguez-Mozaz S., Barceló D. Comprehensive study of ibuprofen and its metabolites in activated sludge batch experiments and aquatic environment. *Science of The Total Environment* (2012) 438, 404-413.
- Fromme H., Kuchler T., Otto T., Pilz K., Müller J., Wenzel A. Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the environment. *Water Research* (2002) 36, 1429-1438.
- Gagnon C., Lajeunesse A., Cejka P., Gagné F., Hausler R. Degradation of selected acidic and neutral pharmaceutical products in a primary-treated wastewater by disinfection processes. *Ozone: Science and Engineering* (2008) 30, 387–392.
- Gallard H., Leclercq A., Croué J.P. Chlorination of bisphenol A: kinetics and by-products formation. *Chemosphere* (2004) 56, 465-73.
- Gangadharan Puthiya Veetil P., Vijaya Nadaraja A., Bhasi A., Khan S., Bhaskaran K., Degradation of triclosan under aerobic, anoxic, and anaerobic conditions. *Applied Biochemistry and Biotechnology* (2012) 167, 1603-1612.
- Gao X., Chen H., Schwarzschild M.A., Ascherio A. Use of ibuprofen and risk of Parkinson disease. *Neurology* (2011) 76, 863-869.
- Gao Y. & Deshusses M.A. Adsorption of clofibric acid and ketoprofen onto powdered activated carbon: effect of natural organic matter. *Environmental technology* (2011) 33, 1719-1727.
- Garrido E., Camacho-Muñoz D., Martín J., Santos A., Santos J.L., Aparicio I., Alonso E. Monitoring of emerging pollutants in Guadiamar River basin (South of Spain): analytical method, spatial distribution and environmental risk assessment. *Environmental Science and Pollution Research* (2016) 23, 25127–25144.
- Gatidou G., Thomaidis N.S., Stasinakis A.S., Lekkas T.D. 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* (2007) 1138, 32-41.
- Gee R.H., Charles A., Taylor N., Darbre P.D. Oestrogenic and androgenic activity of triclosan in breast cancer cells. *Journal of Applied Toxicology* (2008) 27, 78-91.

- Gomez C., Constantine L., Moen M., Vaz A., Huggett D.B. Ibuprofen metabolism in the liver and gill of rainbow trout, *Oncorhynchus mykiss*. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* (2011) 86, 247–251.
- Gomez M.J., Martinez-Bueno M.J., Lacorte S., Fernandez-Alba A.R., Aguera A., Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast. *Chemosphere* (2006) 66, 993-1002.
- Gonzalez-Rey M., Tapie N., Le Menach K., Divier M.H., Budzinski H., Bebianno M.J. Occurrence of pharmaceutical compounds and pesticides in aquatic systems. *Marine Pollution Bulletin* (2015) 96, 384–400.
- Gou Y.-Y., Lin S.b, Que D.E., Tayo L.L., Lin D.Y., Chen K.C., Chen, F.A., Chiang P.C., Wang G.S., Hsu Y.C., Chuang K.P., Chuang, C.Y., Tsou T.C., Chao H.R. Estrogenic effects in the influents and effluents of the drinking water treatment plants. *Environmental Science and Pollution Research* (2016) 23, 8518-8528.
- Gracia-Lor E., Sancho J.V., Serrano R., Hernández F. Occurrence and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment plants at the Spanish Mediterranean area of Valencia. *Chemosphere* (2012) 87, 453 – 462.
- Green G. A. Understanding NSAIDs: From to COX-2. *Clinical Cornerstone* (2001) 3, 50-59.
- Grenni P., Patrolecco L., Ademollo N., Di Lenola M., Caracciolo A.B. Capability of the natural microbial community in a river water ecosystem to degrade the drug naproxen. *Environmental Science and Pollution Research* (2014) 21 13470–13479.
- Grenni P., Patrolecco L., Ademollo N., Tolomei A., Caracciolo A.B. Degradation of Gemfibrozil and Naproxen in a river water ecosystem. *Microchemical Journal* (2013) 107, 158-164.
- Gröning J., Held C., Garten C., Claußnitzer U., Kaschabek S.R., Schlömann M. Transformation of diclofenac by the indigenous microflora of river sediment sand identification of a major intermediate, *Chemosphere* (2007) 69, 509–516.
- Gros M., Petrovic M., Ginebreda A., Barcelo D. Removal of pharmaceuticals during wastewater treatment and environmental risk assessment using hazard indexes. *Environment International* (2010) 36, 15–26.
- Han, S., Choi, K., Kim, J., Ji, K., Kim, S., Ahn, B., Yun, J., Choi, K., Khim, J.S., Zhang, X.W. Giesy, J.P. Endocrine disruption and consequences of chronic exposure to ibuprofen in Japanese medaka (*Oryzias latipes*) and freshwater cladocerans *Daphnia magna* and *Moina macrocopa*. *Aquatic Toxicology* (2010) 98, 256–264.
- Hargus S.J., Martin B.M., George J.W., Pohl L.R. Covalent modification of rat liver dipeptidyl peptidase IV (CD26) by the non-steroidal anti-inflammatory drug DCF. *Chemical Research in Toxicology* (1995) 8, 993–996.
- Hay A.G., Dees P.M., Saylor G.S. Growth of a bacterial consortium on triclosan. *FEMS Microbiology Ecology* (2001) 36, 105–112.
- Heath R.J., Rubin R.J., Holland D.R., Zhang E., Snow M.E., Rock C.O. Mechanism of Triclosan Inhibition of Bacterial Fatty Acid Synthesis. *The Journal of Biological Chemistry* (1999) 274, 11110-11114.
- Heberer, T., 2002. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters* 131, 5–17.
- Heckmann L.H., Callaghan A., Hooper H., Connon R., Hutchinson T., Maund S., Sibly R. Chronic toxicity of ibuprofen to *Daphnia magna*: Effects on life history traits and population dynamics. *Toxicology Letters* (2007) 172, 137–145.

- Heidler J. & Halden R.U. Mass balance assessment of triclosan removal during conventional sewage treatment. *Chemosphere* (2007) 66, 362-369.
- Hernandez-Raquet G., Soef A., Delgenès N., Balaguer, P. Removal of the endocrine disrupter nonylphenol and its estrogenic activity in sludge treatment processes. *Water Research* (2007) 41, 2643-2651.
- Hernando M.D., Mezcua M., Fernandez-Alba A.R., Barcelo D. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. *Journal of Talanta* (2006) 69, 334-342.
- Hess-Wilson J.K. & Knudsen K.E. Endocrine disrupting compounds and prostate cancer. *Cancer Letters* (2006) 241, 1-12.
- Hey G., Grabic R., Ledin A., la Cour Jansen J. & Andersen H. R. Oxidation of pharmaceuticals by chlorine dioxide in biologically treated wastewater, *Chemical Engineering Journal* (2012) 185-186, 236-342.
- Hickey E.J., Raje R.R., Reid V.E., Gross S.M., Ray S.D. Diclofenac induced in vivo nephrotoxicity may involve oxidative stress-mediated massive genomic DNA fragmentation apoptotic cell death. *Free Radical Biology and Medicine* (2001) 31, 139-152.
- Hoeger, B., Kollner, B., Dietrich, D.R. and Hitzfeld B.C. Water-borne DCF affects kidney and gill integrity and selected immune parameters in brown trout (*Salmo trutta f. fario*). *Aquatic Toxicology* (2005) 75, 53–64.
- Hohenblum P., Gans O., Moche W., Scharf S., Lorbeer G. Monitoring of selected estrogenic hormones and industrial chemicals in ground waters and surface waters in Austria. *Science of the Total Environment* (2004) 333, 185–193.  
[http://www.who.int/selection\\_medicines/country\\_lists/en/index.html](http://www.who.int/selection_medicines/country_lists/en/index.html).
- Hu J.Y., Aizawa T., Ookubo S. Products of aqueous chlorination of bisphenol A and their estrogenic activity. *Environmental Science and Technology* (2002a) 36, 1980-1987.
- Hu J.Y., Xie G.H., Aizawa T. Products of aqueous chlorination of 4-nonylphenol and their estrogenic activity. *Environmental Toxicology and Chemistry* (2002b) 21, 2034-2039.
- Huang B., Li X., Sun W., Ren D., Li X., Li X., Liu Y., Li Q., Pan X. Occurrence, removal, and fate of progestogens, androgens, estrogens, and phenols in six sewage treatment plants around Dianchi Lake in China. *Environmental Science and Pollution Research* (2014) 21, 12898-12908.
- Iglesias A., Nebot C., Vázquez B.I., Coronel-Olivares C., Abuín C.M.F., Cepeda A. Monitoring the Presence of 13 Active Compounds in Surface Water Collected from Rural Areas in Northwestern Spain. *International Journal of Environmental Research and Public Health* (2014) 11, 5251-5272.
- Inam E., Offiong N.A., Kang S., Yang P., Essien J. Assessment of the Occurrence and Risks of Emerging Organic Pollutants (EOPs) in Ikpa River Basin Freshwater Ecosystem, Niger Delta-Nigeria. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* (2015) 95, 624–631.
- Inotai A., Hankó B., Mészáros Á. Trends in the non-steroidal anti-inflammatory drug market in six Central-Eastern European countries based on retail information. *Pharmacoepidemiology and Drug Safety* (2010) 19, 183-190.
- Ishibashi H., Hirano M., Matsumura N., Watanabe N., Takao Y., Arizono K. Reproductive effects and bioconcentration of 4-nonylphenol in medaka fish (*Oryzias latipes*). *Chemosphere* (2006) 65, 1019–1026.



- Jacobs L.E., Fimmen R.L., Chin Y.P., Mash H.E., Weavers L.K. Fulvic acid mediated photolysis of ibuprofen in water. *Water research* (2011) 45, 4449-4458.
- Jeffries, K.M., Jackson L.J., Ikononou M.G., Habibi H.R. Presence of Natural and Anthropogenic Organic Contaminants and potential Fish Health Impacts along two River Gradients in Alberta, Canada. *Environmental Toxicology and Chemistry* (2010) 29, 2379-2387.
- Jelic A., Gros M., Ginebrenda A., Cespedes-Sánchez R., Ventura F., Petrovic, M. Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment. *Water Research* (2011) 45, 1165–1176.
- Jin H. & Zhu L. Occurrence and partitioning of bisphenol analogues in water and sediment from Liaohe River Basin and Taihu Lake, China. *Water Research* (2016) 103, 343-351.
- John D.M., House W.A. & White G.F. Environmental fate of nonylphenol ethoxylates: differential adsorption of homologs components of river sediment. *Environmental Toxicology and Chemistry* (2000) 19, 293–300.
- Jonkers N., Sousa A., Galante-Oliveira S., Barroso CM., Kohler HP., Giger W. Occurrence and sources of selected phenolic endocrine disruptors in Ria de Aveiro, Portugal. *Environmental Science and Pollution Research International* (2010) 17,834-843.
- Joss A., Andersen H., Ternes T., Richle P.R., Siegrist H. Removal of estrogens in municipal wastewater treatment under aerobic and anaerobic Conditions: consequences for plant optimization, *Science of the Total Environment* (2004) 38, 3047–3055.
- Joss A., Zabaczynski S., Göbel A., Hoffmann B., Löffler D., McArdell C.S., Ternes T.A., Thomsen A., Siegrist H. Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: proposing a classification scheme. *Water Research* (2006) 40, 1686–1696.
- Kasprzyk-Hordern B, Dinsdale RM, Guwy AJ. The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. *Water Research* (2009) 43, 363–80.
- Kasprzyk-Hordern, B.; Dinsdale, R.M.; Guwy, A.J. The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK. *Water Research* (2008) 42, 3498–3518.
- Kawaguchi M., Ito R., Honda H., Endo N., Okanouchi N., Saito K., Seto Y., Nakazawa H. Determination of urinary triclosan by stir bar sorptive extraction and thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography B* (2008) 875, 577-580.
- Kim I. & Tanaka H. Photodegradation characteristics of PPCPs in water with UV treatment. *Environment International* (2009) 35 793–802.
- Kim I., Yamashita N., Tanaka H. Performance of UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes for the removal of pharmaceuticals detected in secondary effluent of a sewage treatment plant in Japan. *Journal of Hazardous Materials* (2009a) 166, 1134 – 1140.
- Kim I., Yamashita N., Tanaka H. Photodegradation of pharmaceuticals and personal care products during UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatments. *Chemosphere* (2009b) 77 518-525.
- Kim S., Lee S., Kim C., Liu X., Seo J., Jung H., Ji K., Hong S., Park J., Khim J.S., Yoon S., Lee W., Park J., Choi K. 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* (2014) 470-471, 1509-1516.

- Kim W.S. & Cunningham J.A. Biodegradation of bisphenol-A and 17 $\beta$ -estradiol under alternating aerobic/anoxic conditions. *Environmental Engineering Science* (2014) 31, 232-242.
- Kimura K., Hara H., Watanabe Y. Elimination of selected acidic pharmaceuticals from municipal wastewater by an activated sludge system and membrane bioreactors. *Environmental Science and Technology* (2007) 41, 3708-3714.
- Kolpin W.D., Furlong T.E., Meyer M.T., Thurman E.M., Zaugg S.D., Barber L.B., Buxton H.T. Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999-2000: A National Reconnaissance. *Environmental Science and Technology* (2002) 36, 1202–1211.
- Kolpin W.D., Skopec M., Meyer M.T., Furlong E.D., Zaugg S.D. Urban contribution of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants to streams during differing flow conditions. *Science of the Total Environment* (2004) 328, 119–130.
- Kosjek H., Heath E., Krbavcic A. Determination of non-steroidal anti-inflammatory drug (NSAIDs) residues in water samples. *Environmental International* (2005) 31, 679-685.
- Kosma C.I., Lambropoulou D.A., Albanis T.A. Occurrence and removal of PPCPs in municipal and hospital wastewaters in Greece. *Journal of Hazardous Materials* (2010) 179, 804-817.
- Kosma, C. I., Lambropoulou, D. A., & Albanis, T. A. Investigation of PPCPs in wastewater treatment plants in Greece: Occurrence, removal and environmental risk assessment. *Science of The Total Environment* (2014) 466-467, 421-438.
- Kotnik K., Kosjek T., Žegura B., Filipič M., Heath E. Photolytic fate and genotoxicity of benzophenone-derived compounds and their photodegradation mixtures in the aqueous environment. *Chemosphere* (2016) 147, 114-123.
- Kovacic M., Juretic Perisic D., Biosic M., Kusic H., Babic S., Loncaric Bozic A. UV photolysis of diclofenac in water; kinetics, degradation pathway and environmental aspects. *Environmental Science and Pollution Research* (2016) 23, 14908–14917.
- Kreuzinger N., Clara M., Strenn B., Kroiss, H. Relevance of the sludge retention time (SRT) as design criteria for wastewater treatment plants for the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals from wastewater. *Water Science and Technology* (2004) 50, 49-56.
- Kunkel U. & Radke M. Fate of pharmaceuticals in rivers: Deriving a benchmark dataset at favorable attenuation conditions. *Water Research* (2012) 46, 5551-5565.
- Kunkel U. & Radke M., Biodegradation of acidic pharmaceuticals in bed sediments: insight from a laboratory experiment, *Environmental Science and Technology* (2008) 42, 7273–7279.
- Kunkel U. & Radke M., Reactive tracer test to evaluate the fate of pharmaceuticals in rivers, *Environmental Science and Technology* (2011) 45, 6296–6302.
- La Guardia M.J., Hale R.C, Harvey E., Bush E., Ciparis S. Persistence and Migration of Alkylphenol Ethoxylate Degradation Products Associated with Land-applied Biosolids. *Proceedings of the Water Environment Federation, Micro constituents and Industrial Water Quality* (2009) 16, 495-510.
- Lagana A., Bacaloni A., Leva I.D., Faberi A., Fago G., Marino A. Analytical methodologies for determining the occurrence of endocrine disrupting chemicals in sewage treatment plants and natural waters. *Analitica Chimica Acta* (2004) 501, 79 – 88.

- Lahti M. & Oikari A., Microbial transformation of pharmaceuticals naproxen, bisoprolol, and diclofenac in aerobic and anaerobic environments. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* (2011) 61, 202–210.
- Lahti M. & Oikari A., Microbial transformation of pharmaceuticals naproxen, bisoprolol, and diclofenac in aerobic and anaerobic environments. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* (2011) 61, 202–210.
- Lara-Martín P.A., González-Mazo E., Petrovic M., Barceló D., Brownawell B.J. Occurrence, distribution and partitioning of nonionic surfactants and pharmaceuticals in the urbanized Long Island Sound Estuary (NY). *Marine Pollution Bulletin* (2014) 85, 710-719.
- Lee H.J., Chattopadhyay S., Gong E.Y., Ahn R.S., Lee K. Antiandrogenic effects of bisphenol A and nonylphenol on the function of androgen receptor. *Toxicological Sciences* (2003) 75, 40–46.
- Lee P.C. & Lee W. In vivo estrogenic action of nonylphenol in immature female rats. *Bulletin of Environmental Contamination Toxicology* (1996) 57, 341–348.
- Lenz K., Beck V. Fuerhacker M. Behaviour of bisphenol A (BPA), 4-nonylphenol (4-NP) and 4-nonylphenol ethoxylates (4-NP1EO, 4-NP2EO) in oxidative water treatment processes. *Water Science and Technology* (2004) 50, 141-147.
- Lester Y., Mamane H., Avisar D. Enhanced Removal of Micropollutants from Groundwater, using pH Modification Coupled with Photolysis. *Water Air Soil Pollution* (2012) 223, 1639-1647.
- Lewandowski J., Putschew A., Schwesig D., Neumann C., Radke M. Fate of organic micropollutants in the hyporheic zone of a eutrophic lowland stream: Results of a preliminary field study. *Science of The Total Environment* (2011) 409, 1824-1835.
- Li M.H. Acute toxicity of 30 pharmaceutically active compounds to freshwater planarians, *Dugesia japonica*. *Toxicological & Environmental Chemistry* (2013) 95, 1157-1170.
- Li Y., Duan X., Li X., Zhang D. Photodegradation of nonylphenol by simulated sunlight. *Marine Pollution Bulletin* (2013) 66, 47-52.
- Lin A.Y.-C., Lin C.-A., Tung H.-H., Chary N.S. Potential for biodegradation and sorption of acetaminophen, caffeine, propranolol and acebutolol in lab-scale aqueous environments. *Journal of Hazardous Materials* (2010) 183, 242-250.
- Lindholm-Lehto P.C., Ahkola H.S.J., Knuutinen J.S., Herve S.H. Widespread occurrence and seasonal variation of pharmaceuticals in surface waters and municipal wastewater treatment plants in central Finland. *Environmental Science and Pollution Research* (2016) 23, 7985-7997.
- Lindqvist N., Tuhkanen T., Kronberg L. Occurrence of acidic pharmaceuticals in raw and treated sewages and in receiving waters. *Water Research* (2005) 39, 2219–2228.
- Lindstrom A., Buerge I.J., Poiger T., Bergqvist P.A., Muller M.D., Buser H.R. Occurrence and environmental behavior of the bactericide triclosan and its methyl derivate in surface waters and in wastewater. *Environmental Science and Technology* (2002) 36, 2322 - 2329.
- Liu J., Lu G., Xie Z., Zhang Z., Li S., Yan Z. Occurrence, bioaccumulation and risk assessment of lipophilic pharmaceutically active compounds in the downstream rivers of sewage treatment plants. *Science of The Total Environment* (2015) 511, 54-62.

- Löffler D., Römbke J., Meller M., Ternes T.A. Environmental Fate of Pharmaceuticals in Water/Sediment Systems. *Environmental Science & Technology*, (2005) 39, 5209-5218.
- Loos R, Locoro G, Comero S, Contini S, Schwesig D, Werres F, Balsaa P, Gans O, Weiss S, Blaha L, Bolchi M, Gawlik B.M. Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water. *Water Research* (2010) 44, 4115–26.
- Loos R., Carvalho R., Antonio D.C., Comero S., Locoro G., Tavazzi S., Paracchini B., Ghiani M, Lettieri T., Blaha L., Jarosova B., Voorspoels S., Servaes K., Haglund P., Fick J., Lindberg R.H., Schwesig D., Gawlik B.M. EU-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents. *Water Research* (2013) 4, 6475-6487.
- Loos R., Gawlik B.M., Locoro G., Rimaviciute E., Contini S., Bidoglio G. EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters. *Environmental Pollution* (2009) 157, 561–568.
- Lu J., He Y., Wu J., Jin Q. Aerobic and anaerobic biodegradation of nonylphenol ethoxylates in estuary sediment of Yangtze River, China. *Environmental Geology* (2009) 57, 1-8.
- Lu Z. & Gan J., Isomer-specific biodegradation of nonylphenol in river sediments and structure-biodegradability relationship, *Environmental Science and Technology* (2014) 48, 1008–1014.
- Luo Y., Guo W., Ngo H.H., Nghiem L.D., Hai F.I., Zhang J., Liang S., Wang X.C. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the Total Environment* (2014) 473-474, 619-641.
- Ma W., Yan Y., Ma M., Zhang Y., Nie C., Lun X. Effect of biochar on migration and biodegradation of 4-n-nonylphenol (NP) during river-based groundwater recharge with reclaimed water. *Desalination and Water Treatment* (2016) 57, 29316-29327.
- Maeng S.K., Choi B.G., Lee K.T., Song K.G. Influences of solid retention time, nitrification and microbial activity on the attenuation of pharmaceuticals and estrogens in membrane bioreactors. *Water Research* (2013) 47, 3151-3162.
- Maki H., Okamura H., Aoyama I., Fujita M. Halogenation and toxicity of the biodegradation products of a nonionic surfactant, nonylphenol ethoxylate. *Environmental Toxicology and Chemistry* (1998) 17, 650-654.
- Marco-Urrea E., Perez-Trujillo M., Blanquez P., Vicent T. Caminal G. Biodegradation of the analgesic naproxen by *Trametes versicolor* and identification of intermediates using HPLC-DAD-MS and NMR. *Bioresource Technology* (2010) 101, 2159-2166.
- Martín J., Camacho-Munoz D., Santos J., Aparicio I., Alonso E. 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* (2012) 239-240, 40-47.
- Martínez C., Vilarino S., Fernández M.I., Faria J., Canle L. M., Santaballa, J.A. Mechanism of degradation of ketoprofen by heterogeneous photocatalysis in aqueous solution. *Applied Catalysis B: Environmental*, (2013) 142-143, 633-646.
- Matamoros V., Duhec A., Albaiges J., Bayona J.M., 2009. Photodegradation of Carbamazepine, Ibuprofen, Ketoprofen and 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol in Fresh and Seawater. *Water Air and Soil Pollution* (2009b) 196, 161 – 168.

- Matamoros V., Hijosa, M., Bayona J.M. Assessment of the pharmaceutical active compounds removal in wastewater treatment systems at enantiomeric level. Ibuprofen and naproxen. *Chemosphere* (2009a) 75, 200-205.
- McBain A.J., Bartolo R.G., Catrenich C.E., Charbonneau D., Ledder R.G., Price B.B., Gilbert P. Exposure of Sink Drain Microcosms to Triclosan: Population Dynamics and Antimicrobial Susceptibility. *Applied and Environmental Microbiology* (2003) 69, 5433-5442.
- McGettigan P. & Henry D. Use of Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs That Elevate Cardiovascular Risk: An Examination of Sales and Essential Medicines Lists in Low-, Middle-, and High-Income Countries. *PLoS Medicine* (2013) 10, e1001388.
- McMahon T, Shamim N, Gowda S, Angle G, Leighton T. 5-Chloro-2-(2,4-dichlorophenoxy) phenol (Triclosan): Risk Assessment for the Reregistration Eligibility Decision (RED) Document. Case No 2340. PC Code: 054901. DP Barcode: 373535. US EPA, Washington DC, 17 April 2008.
- Melcer H., Monteith H., Staples C., Klecka G. The Removal of Alkylphenol Ethoxylate Surfactants in Activated Sludge Systems. *Proceedings of the Water Environmental Federation WEFTEC* (2006) 1695-1708.
- Mendes A.J. "The endocrine disruptors: a major medical challenge". *Food and Chemical Toxicology* (2002) 40, 781-788.
- Metcalfe C.D., Koenig B.G., Bennie D.T., Servos M., Ternes T.A., Hirsch R. Occurrence of neutral and acidic drugs in the effluents of Canadian sewage treatment plants. *Environmental Toxicology and Chemistry* (2003) 22, 2872–2880.
- Mink P.J., Adami H.O., Trichopoulos D., Britton N.L., Mandel J.S. Pesticides and prostate cancer: a review of epidemiologic studies with specific agricultural exposure information. *European Journal of Cancer Prevention* (2008) 17, 97-110.
- Mohapatra D.B, Brar S.K, Tyagi R., Surampalli R. Occurrence of bisphenol A in wastewater and wastewater sludge of CUQ treatment plant. *Journal of Xenobiotics* (2011) 1, 9-16.
- Molinari R., Pirillo F., Loddo V., Palmisano L. Heterogeneous photocatalytic degradation of pharmaceuticals in water by using polycrystalline TiO<sub>2</sub> and a nanofiltration membrane reactor. *Catalysis Today* (2006) 118, 205–213.
- Montes-Grajales D. & Olivero-Verbel J., EDCs DataBank: 3D-Structure database of endocrine disrupting chemicals. *Toxicology* (2015) 327, 87-94.
- Moreno-González P., Rodríguez-Mozaz S., Gros M., Pérez-Cánovas E., Barceló D., León V.M. Input of pharmaceuticals through coastal surface watercourses into a Mediterranean lagoon (Mar Menor, SE Spain): Sources and seasonal variations. *Science of the Total Environment* (2014) 490, 59-72.
- Muhamad M.S., Salim M.R., Lau W.J., Yusop Z. A review on bisphenol A occurrences, health effects and treatment process via membrane technology for drinking water. *Environmental Science and Pollution Research* (2016),1-19.
- Mulcahy D.M., Tuomi P., Larsen R.S. Differential Mortality of Male Spectacled Eiders (*Somateria fischeri*) and King Eiders (*Somateria spectabilis*) Subsequent to Anesthesia with Propofol, Bupivacaine, and Ketoprofen. *Journal of Avian Medicine and Surgery* (2003) 17, 117-123.

- Murdoch F.K. & Sanin F.D. Biotransformation of Nonylphenol Diethoxylate in anaerobic digesters: Accumulation of metabolites and their effects on digester performance. *International Biodeterioration and Biodegradation* (2016) 110, 61-68.
- Murdoch R.W., Hay A.G. Genetic and chemical characterization of ibuprofen degradation by *Sphingomonas Ibu-2*. *Microbiology (United Kingdom)* (2013) 159, 621-632.
- Naidoo V. & Swan G.E. Diclofenac toxicity in Gyps vulture is associated with decreased uric acid excretion and not renal portal vasoconstriction. *Comparative Biochemistry and Physiology - C Toxicology and Pharmacology* (2009) 149, 269-274.
- Naidoo V., Wolter K., Cromarty D., Diekmann M., Duncan N., Meharg A.A, Taggart M.A., Venter L., Cuthbert R. Toxicity of non-steroidal anti-inflammatory drugs to Gyps vultures: a new threat from KFN. *Biology Letters* (2010) 6, 339–341.
- Nakada N., Shinohar H., Murata A., Kiri K., Managaki S., Sato N., Takada H. Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant. *Water Research* (2007) 41, 4373-4382.
- Nakada N., Tanishima T., Shinohara H., Kiri K., Takada H., Pharmaceutical chemicals and endocrine disrupters in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment. *Water Research*. (2006) 40(17) 3297-3303.
- Nallani G., Paulos P., Constantine L., Venables B., Huggett D. Bioconcentration of ibuprofen in fathead minnow (*Pimephales promelas*) and channel catfish (*Ictalurus punctatus*). *Chemosphere* (2011) 84, 1371–1377.
- Nam S.W., Jo B.I., Yoon Y., Zoh K.D. Occurrence and removal of selected micropollutants in a water treatment plant. *Chemosphere* (2014) 95, 156-165.
- Neamțu M. & Frimmel F.H. Degradation of endocrine disrupting bisphenol A by 254 nm irradiation in different water matrices and effect on yeast cells. *Water Research* (2006a) 40, 3745–3750.
- Neamțu M. & Frimmel F.H. Photodegradation of endocrine disrupting chemical nonylphenol by simulated solar UV-irradiation. *Science of the Total Environment* (2006b) 369, 295 – 306.
- Nie Y., Qiang Z., Zhang H., Ben W. Fate and seasonal variation of endocrine-disrupting chemicals in a sewage treatment plant with A/A/O process. *Separation and Purification Technology* (2012) 84, 9–15.
- Nilsson C.A., Andersson K., Rappe C., Westermark S.O. Chromatographic evidence for the formation of chlorodioxins from chloro-2-phenoxyphenols. *Journal of Chromatography* (1974) 96, 137-147.
- Noutsopoulos C., Mamais D., Mpouras T., Kokkinidou D., Samaras V., Antoniou K., Gioldasi M. The role of activated carbon and disinfection on the removal of endocrine disrupting chemicals and non-steroidal anti-inflammatory drugs from wastewater. *Environmental Technology (United Kingdom)* (2014) 35, 698-708.
- Noutsopoulos C., Mamais D., Samaras V., Bouras T., Marneri M., Antoniou K. Effect of wastewater chlorination on endocrine disruptor removal. *Water Science and Technology* (2013) 67, 1551–1556.
- Oaks J.L., Gilbert M., Virani M.Z., Watson R.T., Meteyer C.U., Rideout B.A., Shivaprasad H.L., Ahmed S., Chaudhry M.J.I., Arshad M., Mahmoud S., All A., Khan A.A. DCF residues as

- the cause of vulture population decline in Pakistan. *Journal of Nature* (2004) 427, 630-633.
- OECD (2002) (Organisation for Economic Cooperation and Development), Guidelines for Testing of Chemicals, Aerobic and Anaerobic Transformation in Aquatic Sediment Systems. Protocol 308, 24/04/2002.
- OECD (2004) (Organisation for Economic Cooperation and Development), Guidelines for Testing of Chemicals, Aerobic Mineralisation in Surface Water – Simulation Biodegradation Test. Protocol 309, 13/04/2004.
- OECD (2008) (Organisation for Economic Cooperation and Development), Guidelines for the testing of chemicals. Phototransformation of chemicals in water – Direct Photolysis. Protocol 316, 3/10/2008.
- Okada H., Tokunaga T., Liu X., Takayanagi S., Matsushima A., Shimohigashi Y. Direct Evidence Revealing Structural Elements Essential for the High Binding Ability of Bisphenol A to Human Estrogen-Related Receptor- $\gamma$ . *Environmental Health Perspectives* (2008) 116, 32–38.
- Oketola A.A. & Fagbemigun T.K., Determination of nonylphenol octylphenol and bisphenol-A in water and sediments of two major rivers in Lagos, Nigeria. *Journal of Environmental Protection* (2013) 4, 38–45.
- Olsen A.M.S., Fosbøl E.L., Lindhardsen J., Folke F., Charlot M., Selmer C., Gislason G.H. Duration of Treatment With Non-steroidal Anti-Inflammatory Drugs and Impact on Risk of Death and Recurrent Myocardial Infarction in Patients With Prior Myocardial Infarction: A Nationwide Cohort Study. *Circulation* (2011) , ISSN: 0009-7322. Online ISSN: 1524-4539
- Oppenländer T. Photochemical purification of water and air, advanced oxidation processes (AOPs): principles, reaction mechanisms. *Reactor Concepts* (2003), 368.
- Osenbrück K., Gläser H.R., Knöller K., Weise S.M., Möder M., Wennrich R., Schirmer M., Reinstorf F., Busch W., Strauch G. Sources and transport of selected organic micropollutants in urban ground water underlying the city of Halle (Saale), Germany. *Water Research* (2007) 41, 3259–3270.
- Osorio V., Larrañaga A., Aceña J., Pérez S., Barceló D. Concentration and risk of pharmaceuticals in freshwater systems are related to the population density and the livestock units in Iberian Rivers. *Science of the Total Environment* (2016) 540, 267–277.
- Osorio V., Marcé R., Pérez S., Ginebreda A., Cortina J.L., Barceló D. Occurrence and modeling of pharmaceuticals on a sewage-impacted Mediterranean river and their dynamics under different hydrological conditions. *Science of the Total Environment* (2012) 440, 3–13.
- Osorio V., Proia L., Ricart M., Pérez S., Ginebreda A., Cortina J.L., Sabater S., Barceló D. Hydrological variation modulates pharmaceutical levels and biofilm responses in a Mediterranean river. *Science of the Total Environment* (2014) 472, 1052-1061.
- Packer J.L., Werner J.J., Latch D.E., McNeill K., Arnold W.A. Photochemical fate of pharmaceuticals in the environment: Naproxen, diclofenac, clofibric acid, and ibuprofen. *Aquatic Sciences* (2003) 65, 342–351.

- Palomer A., Pascual J., Cabre M., Borrás L., Gonzalez G., Aparici M., Mauleon D. Structure-Based Design of Cyclooxygenase-2 Selectivity into Ketoprofen. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* (2002) 12, 533-537.
- Papageorgiou M., Kosma C., Lambropoulou D. Seasonal occurrence, removal, mass loading and environmental risk assessment of 55 pharmaceuticals and personal care products in a municipal wastewater treatment plant in Central Greece. *Science of The Total Environment* (2016) 543, 547-569.
- Patureau D., Delgenes N., Delgenes J.P. Impact of sewage sludge treatment processes on the removal of the endocrine disrupters nonylphenol ethoxylates. *Chemosphere* (2008) 72, 586-591.
- Pereira V.J., Linden K.G., Weinberg H.S. Evaluation of UV irradiation for photolytic and oxidative degradation of pharmaceutical compounds in water. *Water Research* (2007) 41, 4413-4423.
- Petrie B., McAdam E.J., Scrimshaw M.D., Lester J.N., Cartmel E. Fate of drugs during wastewater treatment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* (2013) 49, 145-159.
- Petrovic M., Diaz A., Ventura F., Barceló D. Occurrence and removal of estrogenic short-chain ethoxy nonylphenolic compounds and their halogenated derivatives during drinking water production. *Environmental Science and Technology* (2003) 37, 4442-4448.
- Pinkston K.E. & Sedlak D.L. Transformation of aromatic ether- and amine-containing pharmaceuticals during chlorine disinfection. *Environmental Science and Technology*, (2004) 38, 4019-4025.
- Planas C., Guadayolb J.M., Droguet M., Escalas A., Rivera J., Caixach J. Degradation of polyethoxylated nonylphenols in a sewage treatment plant, Quantitative analysis by isotopic dilution-HRGC/MS, *Water Research* (2002) 36, 982-988.
- Pomati F., Orlandi C., Cleric M., Luciani F., Zuccato E. Effects and Interactions in an Environmentally Relevant Mixture of Pharmaceuticals. *Toxicological Sciences* (2008) 102, 129-137.
- Pomies M., Choubert J.M., Wisniewski C., Miège C., Budzinski H., Coquery M. Lab-scale experimental strategy for determining micropollutant partition coefficient and biodegradation constants in activated sludge. *Environmental Science and Pollution Research* (2015) 22, 4383-4395.
- Pookpoosa I., Jindal R., Morknoy D., Tantrakarnapa K. Occurrence and efficacy of bisphenol A (BPA) treatment in selected municipal wastewater treatment plants, Bangkok, Thailand. *Water Science and Technology* (2015) 72, 463-471.
- Pothitou P., & Voutsas D. Endocrine disrupting compounds in municipal and industrial wastewater treatment plants in Northern Greece. *Chemosphere* (2008) 73, 1716-1723.
- Psomiadis E.M., Migiros G., Parcharidis I., Poulos S. Short period change detection of Sperchios Lower Delta area using space radar images. *Bulletin of the Geological Society of Greece* (2004) XXXVI/2, 919-927.
- PubChem Project. USA: National Center for Biotechnology Information, Online PubChem Compound Database, «<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pccompound>».
- Quintana J.B., Rodil R., Lopez-Mahia P., Muniategui-Lorenzo S., Prada-Rodriguez P. Investigating the chlorination of acidic pharmaceuticals and by-product formation aided by an experimental design methodology. *Water Research* (2010) 44, 243 – 255.



- Quintana J.B., Weiss S., Reemtsma T. Pathways and metabolites of microbial degradation of selected acidic pharmaceutical and their occurrence in municipal wastewater treated by a membrane bioreactor. *Water Research* (2005) 39, 2654–2664.
- Radjenovic J., Petrovic M., Barceló D., 2009. Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment. *Water Research* (2009) 43, 831–841.
- Radke M. & Maier M.P., Lessons learned from water/sediment-testing of pharmaceuticals, *Water Research* (2014) 55, 63–73.
- Radke M., Ulrich H., Wurm C., Kunkel U. Dynamics and Attenuation of Acidic Pharmaceuticals along a River Stretch. *Environmental Science & Technology* (2010) 44, 2968–2974.
- Rafqah S., Wong-Wah-Chung P., Nelieu S., Einhorn J., Sarakha M. Phototransformation of triclosan in the presence of TiO<sub>2</sub> in aqueous suspension: Mechanistic approach. *Applied Catalysis B: Environmental* (2006) 66, 119–125.
- Regnery J. & Püttmann W. Occurrence and fate of organophosphorus flame retardants and plasticizers in urban and remote surface waters in Germany. *Water Research* (2010) 44, 4097–104.
- Roberts J., Kumar A., Du J., Hepplewhite C., Ellis D.J., Christy A.G., Beavis S.G. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Australia's largest inland sewage treatment plant, and its contribution to a major Australian river during high and low flow. *Science of The Total Environment* (2016) 541, 1625-1637.
- Rocha M.J., Cruzeiro C., Reis M., Rocha E., Pardal M. Determination of seventeen endocrine disruptor compounds and their spatial and seasonal distribution in Ria Formosa Lagoon (Portugal). *Environmental Monitoring and Assessment* (2013) 185, 8215-8226.
- Rogers H.R. Sources, behaviour and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludges. *The Science of the Total Environment* (1996) 185, 1-3, 3-26.
- Rosal R., Rodriguez A., Perdigon-Melon J. A., Petre A., Calvo E. G., Gomez M.J., Fernandez-Alba A.R. Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. *Water Research* (2009) 44, 578-588.
- Rosenfeldt E.J. & Linden K.G. Degradation of Endocrine Disrupting Chemicals Bisphenol A, Ethinyl Estradiol, and Estradiol during UV Photolysis and Advanced Oxidation. *Environmental Science and Technology* (2004) 38: 5476 – 5483.
- Różalska S., Soboń A., Pawłowska J., Wrzosek M., Długoński J. Biodegradation of nonylphenol by a novel entomopathogenic *Metarhizium robertsii* strain. *Bioresource Technology* (2015) 191, 166-172.
- Rule K.L., Ebbet V.R., Vikesland P. Formation of chloroform and chlorinated Organics by free chlorine-mediated Oxidation of Triclosan. *Environmental Science and Technology* (2005) 39, 3176-3185.
- Sabaliunas D., Webb S.F., Hauk A., Jacob M., Eckhoff W.S. Environmental fate of Triclosan in the River Aire Basin, UK. *Water Research* (2003) 37, 3145-3154.
- Salgado R., Pereira V.J., Carvalho G., Soeiro R., Gaffney V., Almeida C., Vale Cardoso V., Ferreira E., Benoliel M.J., Ternes T.A., Oehmen A., Reis M.A.M., Noronha J.P. Photodegradation kinetics and transformation products of ketoprofen, diclofenac and atenolol in pure

- water and treated wastewater. *Journal of Hazardous Materials* (2013) 244–245, 516–527.
- Salgueiro-González N., Turnes-Carou I., Besada V., Muniategui-Lorenzo S., López-Mahía P., Prada-Rodríguez D. Occurrence, distribution and bioaccumulation of endocrine disrupting compounds in water, sediment and biota samples from a European river basin. *Science of the Total Environment* (2015) 529, 121–130.
- Samaras V.G., Stasinakis A.S., Mamais D., Thomaidis N.S., Lekkas T.D. Fate of selected pharmaceuticals and synthetic endocrine disrupting compounds during wastewater treatment and sludge anaerobic digestion. *Journal of Hazardous Materials* (2013) 244–245, 259–267.
- Samaras V.G., Stasinakis A.S., Thomaidis N.S., Mamais D., Lekkas T.D. Fate of selected emerging micropollutants during mesophilic, thermophilic and temperature co-phased anaerobic digestion of sewage sludge. *Bioresource Technology* (2014) 162, 365–372.
- Samaras V.G., Thomaidis N.S., Stasinakis A.S., Lekkas T.D. An analytical method for the simultaneous trace determination of acidic pharmaceuticals and phenolic endocrine disrupting chemicals in wastewater and sewage sludge by gas chromatography-mass spectrometry, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (2011) 399, 2549–2561.
- Sanchez S., Alarcon de la Lastra C., Ortiz P., Motilva V., Martin M.J. Gastrointestinal tolerability of metamizol, acetaminophen, and DCF in subchronic treatment in rats. *Digestive Diseases Sciences* (2002) 47, 2791–2798.
- Sanchez-Prado L., Llompert M., Lores M., Garcia-Jares C., Bayona J. M., Cela R. Monitoring the photochemical degradation of triclosan in wastewater by UV light and sunlight using solid-phase microextraction. *Chemosphere* (2006) 65, 1338–1347.
- Saravanan M., Karthika S., Malarvizhi A., Ramesh M. Ecotoxicological impacts of clofibrac acid and DCF in common carp (*Cyprinus carpio*) fingerlings: hematological, biochemical, ionoregulatory and enzymological response. *Journal of Hazardous Materials* (2011) 195, 188–194.
- Sarmah, A.K., Northcott, G.L. Laboratory degradation studies of four endocrine disruptors in two environmental media. *Environmental Toxicology and Chemistry* (2008) 27, 819–827
- Scheytt T., Mersmann P., Lindstädt R. & Heberer T. Determination of sorption coefficients of pharmaceutically active substances carbamazepine, diclofenac, and ibuprofen, in sandy sediments. *Chemosphere* (2005) 60, 245–253.
- Schwaiger J., Ferling H., Mallow U., Wintermayr H., Negele R.D. Toxic effects of the non-steroidal antiinflammatory drug DCF: Part I. Histopathological alterations and bioaccumulation in rainbow trout. *Aquatic Toxicology* (2004) 68, 141–150.
- Schwaiger J., Ferling H., Mallow U., Wintermayr H., Negele R.D. Toxic effects of the non-steroidal antiinflammatory drug DCF: Part I. Histopathological alterations and bioaccumulation in rainbow trout. *Aquatic Toxicology* (2004) 68, 141–150.
- Shanmugam G., Sampath S., Selvaraj K.K., Larsson D.G.J., Ramaswamy B.R. Non-steroidal anti-inflammatory drugs in Indian rivers. *Environmental Science and Pollution Research* (2014) 21, 921–931.

- Shao B., Hu J., Yang M. Nonylphenol ethoxylates and their biodegradation intermediates in water and sludge of a sewage treatment plant. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* (2003) 70, 527–532.
- Shareef A., Williams M., Kookana R. Concentration of Selected Endocrine Disrupting Chemicals and Pharmaceutical and Personal Care Products Entering Wastewater Treatment Plants in South East Queensland. East Queensland. Urban Water Security Research Alliance Technical Report ISSN 1836-5566 (Online) No 20 (2010).
- Shibata A., Inoue Y., Katayama A. Aerobic and anaerobic biodegradation of phenol derivatives in various paddy soils. *Science of The Total Environment* (2006) 367, 979–987.
- Sim W.J., Lee J.W., Oh J.E. Occurrence and fate of pharmaceuticals in wastewater treatment plants and rivers in Korea. *Environmental Pollution* (2010) 158, 1938-1947.
- Simazaki D., Fujiwara J., Manabe S., Matsuda M., Asami M., Kunikane S. Removal of selected pharmaceuticals by chlorination, coagulation- sedimentation and powdered activated carbon treatment. *Water Science and Technology* (2008) 58, 1129-1135.
- Singer H., Müller S., Tixier C., Pillonel L. Triclosan: Occurrence and Fate of a Widely Used Biocide in the Aquatic Environment: Field Measurements in Wastewater Treatment Plants. *Environmental Science and Technology* (2002) 36, 4998-5004.
- Sipma J., Osuna B., Collado N., Monclús H., Ferrero G., Comas J., Rodriguez-Roda I. Comparison of removal of pharmaceuticals in MBR and activated sludge systems. *Desalination* (2010) 250, 653-659.
- Soares A., Guieysse B., Jefferson B., Cartmell E. & Lester J.N. Nonylphenol in the environment: A critical review on occurrence, fate, toxicity and treatment in wastewaters, *Environmental International* (2008) 34, 1033-1049.
- Song M., Liang D., Liang Y., Chen M., Wang F., Wang H., Jiang G. Assessing developmental toxicity and estrogenic activity of halogenated bisphenol A on zebrafish (*Danio rerio*). *Chemosphere* (2014) 112, 275-281.
- Soufan M., Deborde M., Legube B. Aqueous chlorination of diclofenac: Kinetic study and transformation products identification. *Water Research* (2012) 46, 3377-3386.
- Stackelberg P.E., Gibs J., Furlong E.T., Meyer M. T., Zaugg S.D., Lippincott R.L. Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds. *Science of the Total Environment* (2007) 377, 255-272.
- Staples C. A., Dom, P.B., Klecka G.M., O’Block S.T., Harris, L.R. A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A. *Chemosphere* (1998) 36, 2149-2173.
- Stasinakis A.S., Gatidou G., Mamais D., Thomaidis N.S., Lekkas T.D. Occurrence and fate of endocrine disrupters in Greek sewage treatment plants. *Water Research* (2008) 42, 1796-1804.
- Stasinakis A.S., Kordoutis C.I., Tsiouma V.C., Gatidou G. and Thomaidis N.S. Removal of selected endocrine disrupters in activated sludge systems: effect of sludge retention time on their sorption and biodegradation. *Bioresource Technology* (2010) 101, 2090–2095.
- Stasinakis A.S., Mermigka S., Samaras V.G., Farmaki E., Thomaidis N.S. Occurrence of endocrine disrupters and selected pharmaceuticals in Aisonas River (Greece) and environmental risk assessment using hazard indexes. *Environmental Science and Pollution Research* (2012) 19, 1574–1583.

- Stasinakis A.S., Petalas A.V., Mamais D., Thomaidis N.S., Gatidou G. and Lekkas T.D. Investigation of triclosan fate and toxicity in continuous-flow activated sludge systems. *Chemosphere* (2007) 68, 375–381.
- Stasinakis A.S., Thomaidis N.S., Arvaniti O.S, Asimakopoulos A.G., Samaras V.G., Ajibola A., Mamais D., Lekkas T.D. Contribution of primary and secondary treatment on the removal of benzothiazoles, benzotriazoles, endocrine disruptors, pharmaceuticals and perfluorinated compounds in a sewage treatment plant. *Science of The Total Environment* (2013) 463–464, 1067–1075.
- Suarez S., Lema J.M., Omil F. Removal of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) under nitrifying and denitrifying conditions, *Water Research* (2010) 44, 3214–3224.
- Suárez S., Ramil M., Omil F., Lema J.M. Removal of pharmaceutically active compounds in nitrifying–denitrifying plants. *Water Science and Technology* (2005) 52, 9-14.
- Svenningsen H., Henriksen T., Priemé A., Johnsen A.R. Triclosan affects the microbial community in simulated sewage-drain-field soil and slows down xenobiotic degradation. *Environmental Pollution* (2011) 159, 1599-1605.
- Szabó R.K., Megyeri Cs., Illés E., Gajda-Schranz K., Mazellier P., Dombi A., Phototransformation of ibuprofen and ketoprofen in aqueous solutions. *Chemosphere* (2011) 84, 1658–1663.
- Tauxe-Wuersch, A., De Alencastro, L.F., Grandjean, D. and Taradellas, J. Occurance of several acidic drugs in sewage treatment plants in Switzerland and risk assessment. *Water Research* (2005) 39, 1761- 1772.
- Teijon G., Candela L., Tamoh K., Molina-Díaz A., Fernández-Alba A.R. Occurrence of emerging contaminants, priority substances (2008/105/CE) and heavy metals in treated wastewater and groundwater at Depurbaix facility (Barcelona, Spain). *Science of the Total Environment* (2010) 408, 3584–3595.
- Ternes T.A., Herrmann N., Bonerz M., Knacker T., Siegrist H., Joss A. A rapid method to measure the solid–water distribution coefficient (Kd) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge. *Water Research* (2004) 38, 4075-4084.
- Thomaidis N.S., Asimakopoulos A.G., Bletsou A.A. Emerging contaminants: a tutorial mini-review. *Global Nest Journal* (2012) 14, 72–79.
- Thomas K.V., Hurst M.R., Matthiessen P., Sheahan D., Williams R.J. Toxicity characterisation of organic contaminants in stormwaters from an agricultural headwater stream in South East England. *Water Research* (2001) 35, 2411–2416.
- Thompson A., Griffin P. and Cartmell E. The fate and Removal of Triclosan during Wastewater Treatment. *Water Environmental Research* (2005) 77, 63-67.
- Thurman M. Accurate-mass identification of chlorinated and brominated products of 4-nonyphenol, nonyphenol, nonyphenol dimmers, and other endocrine disruptors, *Journal of Mass Spectrometry* (2006) 41, 1287-1297.
- Tixier C., Singer H., Oellers S., Muller S.R. Occurrence and Fate of Carbamazepine, Clofibric Acid, Diclofenac, Ibuprofen, Ketoprofen, and Naproxen in Surface Waters. *Environmental Science and Technology* (2003) 37, 1061–1068.
- Tixier C., Singer H.P., Canonica S., Muller S.R. Phototransformation of triclosan in surface waters: A relevant elimination process for this widely used-biocide-Laboratory studies, field measurements and modeling. *Environmental Science and Technology* (2002) 36, 3482-3489.

- Toxicology Data Network (TOXNET), U.S. National Library of Medicine, National Institutes of Health, Health & Human Services «<http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>».
- Tran N.H., Urase T., Kusakabe O. The characteristics of enriched nitrifier culture in the degradation of selected pharmaceutically active compounds. *Journal of Hazardous Materials* (2009) 171, 1051-1057.
- Trelle S., Reichenbach S., Wandel S., Hildebrand P., Tschannen B., Villiger P., Jüni P. Cardiovascular safety of non-steroidal anti-inflammatory drugs: network meta-analysis. *BMJ* (2011) 342, c7086, 154.
- Triebkorn R., Casper H., Heyd A., Eikemper R., Kohler H.R., Schwaiger J. Toxic effects of non-steroidal antiinflammatory drug DCF: Part II. Cytological effects in liver, kidney, gills and intestine of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Aquatic Toxicology* (2004) 68, 151-166.
- Urase T. & Kikuta T. Separate estimation of adsorption and degradation of pharmaceutical substances and estrogens in the activated sludge process. *Water Research* (2005) 39, 1289–1300.
- Verlicchi P., Al Aukidy M., Zambello E., Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment—A review, *Science of the Total Environment* (2012) 429 123-155.
- Vione D., Minella M., Maurino V., Minero C. Indirect photochemistry in sunlit surface waters: Photoinduced production of reactive transient species. *Chemistry - A European Journal* (2014), 20, 10590-10606.
- Voordeckers J.W., Fennell D.E., Jones K., Haggblom M.M. Anaerobic biotransformation of tetrabromobisphenol A, tetrachlorobisphenol A, and bisphenol A in estuarine sediments. *Environmental Science & Technology* (2002) 36(4), 696-701.
- Vulava V.M., Cory W.C., Murphey V.L., Ulmer C.Z. Sorption, photodegradation, and chemical transformation of naproxen and ibuprofen in soils and water. *Science of the Total Environment* (2016) 565, 1063-1070
- Wang C., Shi H., Adams C.D., Gamagedara S., Stayton I., Timmons T., Ma Y. Investigation of pharmaceuticals in Missouri natural and drinking water using high performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Water Research* (2011) 45, 1818–28.
- Wang Y., Hu L., Wang Q., Lu G., Li Y. Adsorption Behaviors of 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol in Sediment-Water System in Northern Taihu Lake, China. *The Scientific World Journal* (2014), Article ID 371075.
- Wang Y., Liu H., Liu G., Xie Y. Oxidation of diclofenac by aqueous chlorine dioxide: Identification of major disinfection byproducts and toxicity evaluation. *Science of The Total Environment* (2014) 473–474, 437-445.
- Weigel S., Berger U., Jensen E., Kallenborn R., Thoresen H., Huhnerfuss H. Determination of selected pharmaceuticals and caffeine in sewage and seawater from Tromsø/Norway with emphasis on ibuprofen and its metabolites. *Chemosphere* (2004) 56, 583-592.
- Westerhoff P., Yoon Y., Snyder S., Wert E. Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes. *Environmental Science and Technology* (2005) 39, 6649-6663.

- WHO 19<sup>th</sup> edition Model List of Essential Medicines. (April 2015). Reprint of the text on the WHO Medicines website <http://www.who.int/medicines/publications/essentialmedicines/en/>.
- WHO, NSAIDs listed on national Essential Medicines Lists; World Health Organisation (2012) Essential Medicines Selection. Available at: [http://www.who.int/selection\\_medicines/country\\_lists/en/](http://www.who.int/selection_medicines/country_lists/en/).
- Winkler M., Lawrence J.R., Neu T.R. Selective degradation of ibuprofen and clofibric acid in two model river biofilm systems. *Water Research* (2001) 35, 3197–3205.
- Wishart D.S., Knox C., Guo A.C., Shrivastava S., Hassanali M., Stothard P., Chang Z., Woolsey J. DrugBank: a comprehensive resource for in silico drug discovery and exploration. *Nucleic acids research* (2006) 34 Database Issue, D668-672. Available at: <http://redpoll.pharmacy.ualberta.ca/drugbank/>.
- Wolff M.S., Teitelbaum S.L., Windham G., Pinney S.M., Britton J.A., Chelimo C. Pilot study of urinary biomarkers of phytoestrogens, phthalates, and phenols in girls. *Environmental Health Perspectives* (2007) 115, 116-121.
- Xiang Y., Fang J., Shang C. Kinetics and pathways of ibuprofen degradation by the UV/chlorine advanced oxidation process. *Water Research* (2016) 90, 301-308.
- Xu B., Mao D., Luo Y., Xu L. Sulfamethoxazole biodegradation and biotransformation in the water–sediment system of a natural river, *Bioresource technology* (2011) 102, 7069–7076.
- Xu G., Ma S., Tang L., Sun R., Xiang J., Xu B., Bao Y., Wu M. Occurrence, fate, and risk assessment of selected endocrine disrupting chemicals in wastewater treatment plants and receiving river of Shanghai, China. *Environmental Science and Pollution Research* (2016) 23, 25442–25450.
- Xu Y., Nguyen T.V., Reinhard M., Gin K.Y.H. Photodegradation kinetics of p-tert-octylphenol, 4-tert-octylphenoxy-acetic acid. *Chemosphere* (2011) 85, 790-796.
- Yamamoto H., Nakamura Y., Moriguchi S., Nakamura Y., Honda Y., Tamura I., Hirata Y., Hayashi A., Sekizawa J. Persistence and partitioning of eight selected pharmaceuticals in the aquatic environment: Laboratory photolysis, biodegradation, and sorption experiments. *Water Research* (2009) 43, 351–362.
- Yamamoto T. & Yasuhara A. Chlorination of BPA in aqueous media: formation of chlorinated BPA congeners and degradation to chlorinated phenolic compounds. *Chemosphere* (2002) 46, 1215–1223.
- Yamashita N., Kannan K., Imagawa T., Villeneuve D., Hasimoto S., Miyazaki A., Giesy J.P. Vertical Profile of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins, Dibenzofurans, Naphthalenes, Biphenyls, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and Alkylphenols in a Sediment Core from Tokyo Bay. *Environmental Science and Technology* (2000) 34, 3560 - 3567.
- Yan Q., Gao X., Chen, Y.P., Peng X.Y., Zhang Y.X., Gan X.M., Zi C.F., Guo J.S. 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* (2014) 470-471, 618-630.
- Yang Y., Wang Z., He T., Dai Y., Xie S. Sediment Bacterial Communities Associated with Anaerobic Biodegradation of Bisphenol A. *Microbial Ecology* (2015) 70(1), 97-104.

- Yang Y., Wang Z., Xie S. Aerobic biodegradation of bisphenol A in river sediment and associated bacterial community change. *Science of the Total Environment* (2014) 470-471, 1184-1188.
- Ying G.G. & Kookana R.S. Degradation of Five Selected Endocrine-Disrupting Chemicals in Seawater and Marine Sediment. *Environmental Science & Technology* (2003) 37, 1256-1260.
- Ying G.G. & Kookana R.S. Triclosan in wastewaters and biosolids from Australian wastewater treatment plants. *Environmental International* (2007) 33, 199-205.
- Ying G.G., Kookana R.S., Kolpin D.W. Occurrence and removal of pharmaceutically active compounds in sewage treatment plants with different technologies. *Journal of Environmental Monitoring* (2009) 11, 1498-1505.
- Ying G.G., Kookana R.S., Kumar A., Mortimer M. Occurrence and implications of estrogens and xenoestrogens in sewage effluents and receiving waters from South East Queensland. *Science of the Total Environment* (2009) 407, 5147-5155.
- Ying G.G., Toze S., Hanna J., Yu X.Y., Dillon P.J., Kookana R.S. Decay of endocrine-disrupting chemicals in aerobic and anoxic groundwater. *Water research* (2008) 42(4-5), 1133-1141.
- Ying G.G., Williams B., Kookana R. Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates- a review. *Environmental International* (2002) 28, 215-226.
- Ying G.G., Yu X.Y., Kookana R.S. Biological degradation of triclocarban and triclosan in a soil under aerobic and anaerobic conditions and comparison with environmental fate modelling. *Environmental Pollution* (2007), 150, 300-305.
- Yokota H., Seki M., Maeda M., Oshima Y., Tadokoro H., Honjo T. Life-cycle toxicity of 4-nonylphenol to medaka (*Oryzias latipes*). *Environmental Toxicology and Chemistry* (2001) 20, 2552–2560.
- Yu Y., Wu L., Chang A. C. Seasonal variation of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants. *Science of the Total Environment* (2013) 442, 310-316.
- Zacharakis A., Chatzisyneon E., Binas V., Frontistis Z., Venieri D., Mantzavinos D. Solar Photocatalytic Degradation of Bisphenol A on Immobilized ZnO or TiO<sub>2</sub>. *International Journal of Photoenergy* (2013), 570587.
- Zepp R.G. & Cline D.M. Rates of direct photolysis in aquatic environment. *Environmental Science and Technology* (1977), 11, 359–366.
- Zepp R.G., Hoigne J., Bader H. Nitrate-Induced photo oxidation of trace organic chemicals in water. *Environmental Science and Technology* (1987) 21, 443 - 450.
- Zhan, M., Yang, X., Xian, Q., Kong, L. Photosensitized degradation of bisphenol A involving reactive oxygen species in the presence of humic substances. *Chemosphere* (2006) 63, 378-386.
- Zhang C., Li Y., Wang C., Niu L., Cai W. Occurrence of endocrine disrupting compounds in aqueous environment and their bacterial degradation: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* (2016) 46, 1-59.
- Zhang N., Liu G., Liu H., Wang Y., He Z., Wang G. Diclofenac photodegradation under simulated sunlight: Effect of different forms of nitrogen and Kinetics. *Journal of Hazardous Materials* (2011) 192, 411-418.

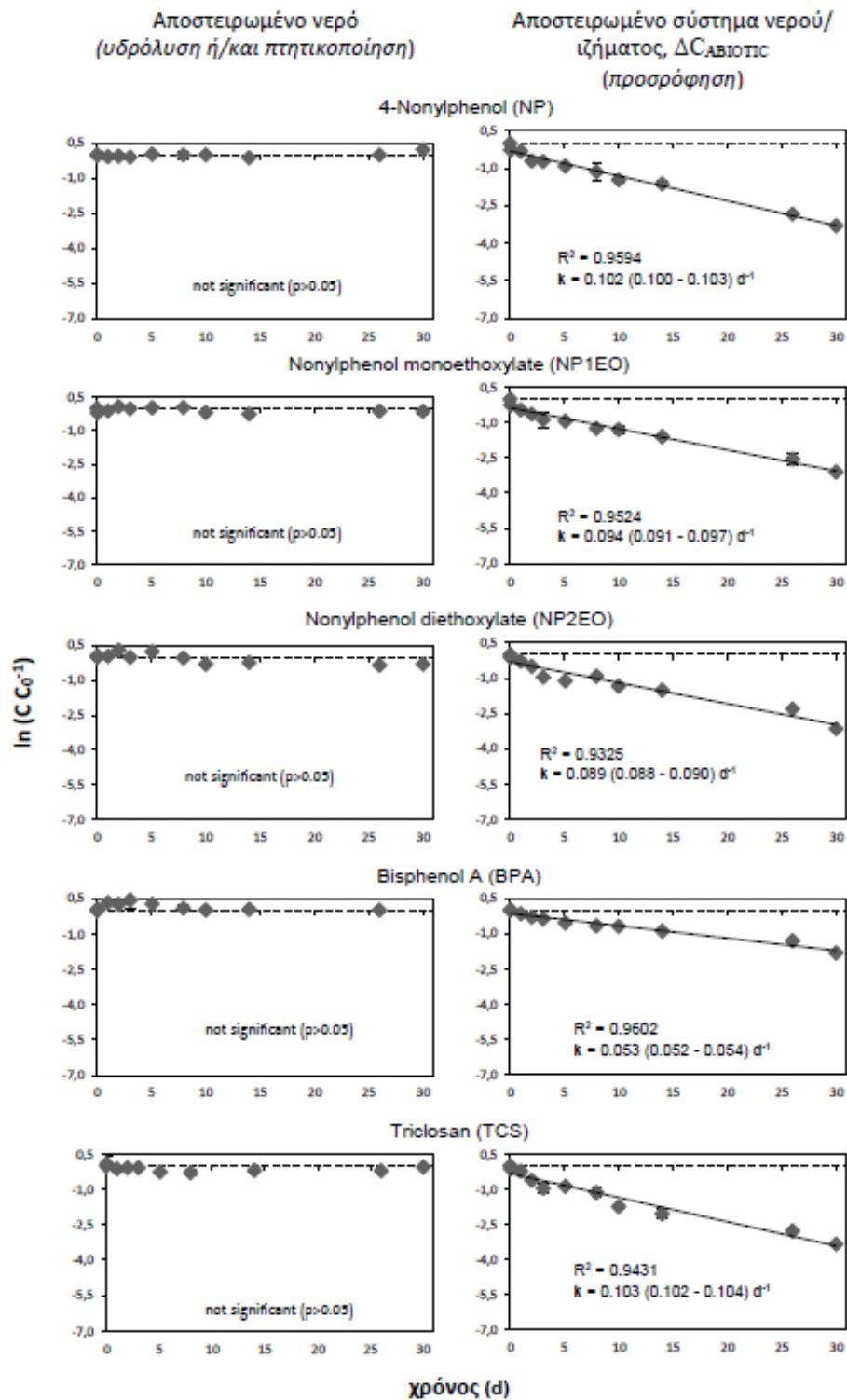
- Zhang W.W, Yin K., Chen L.X. Bacteria-mediated bisphenol A degradation. *Applied Microbiology and Biotechnology* (2013) 97, 5681-5689.
- Zhang Y., Geißen S.U., Gal C. Carbamazepine and Diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere* (2008) 73, 1151-1161.
- Zhao F. Biodegradation of triclosan by a triclosan-degrading isolate and an ammonia-oxidizing bacterium. MSc Thesis, Office of Graduate Studies of Texas A&M University (2006), U.S.A., 69 pp.
- Zhou Y., Boudreau D.M., Freedman A.N. Trends in the use of aspirin and non steroidal anti-inflammatory drugs in the general U.S. population. *Pharmacoepidemiology and Drug Safety* (2014) 23, 43-50.
- Ziylan A. & Ince N.H. The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and fresh water: treatability by conventional and non-conventional processes. *Journal of Hazardous Materials* (2011) 187, 24-36.
- Zorita S., Mårtensson L., Mathiasson L. Occurrence and removal of pharmaceuticals in a municipal sewage treatment system in the south of Sweden. *Science of the Total environment* (2009) 407, 2760-2770.
- Zwiener C. & Frimmel F.H. Short-term tests with a pilot sewage plant and biofilm reactors for the biological degradation of the pharmaceutical compounds clofibric acid ibuprofen, and diclofenac, *Science of the Total Environment* (2003) 309, 201–211.
- Zwiener C., Seeger S., Glauner T., Frimmel F.H. Metabolites from the biodegradation of pharmaceutical residues of ibuprofen in biofilm reactors and batch experiments. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (2002) 372, 569–575.

## **Ελληνική**

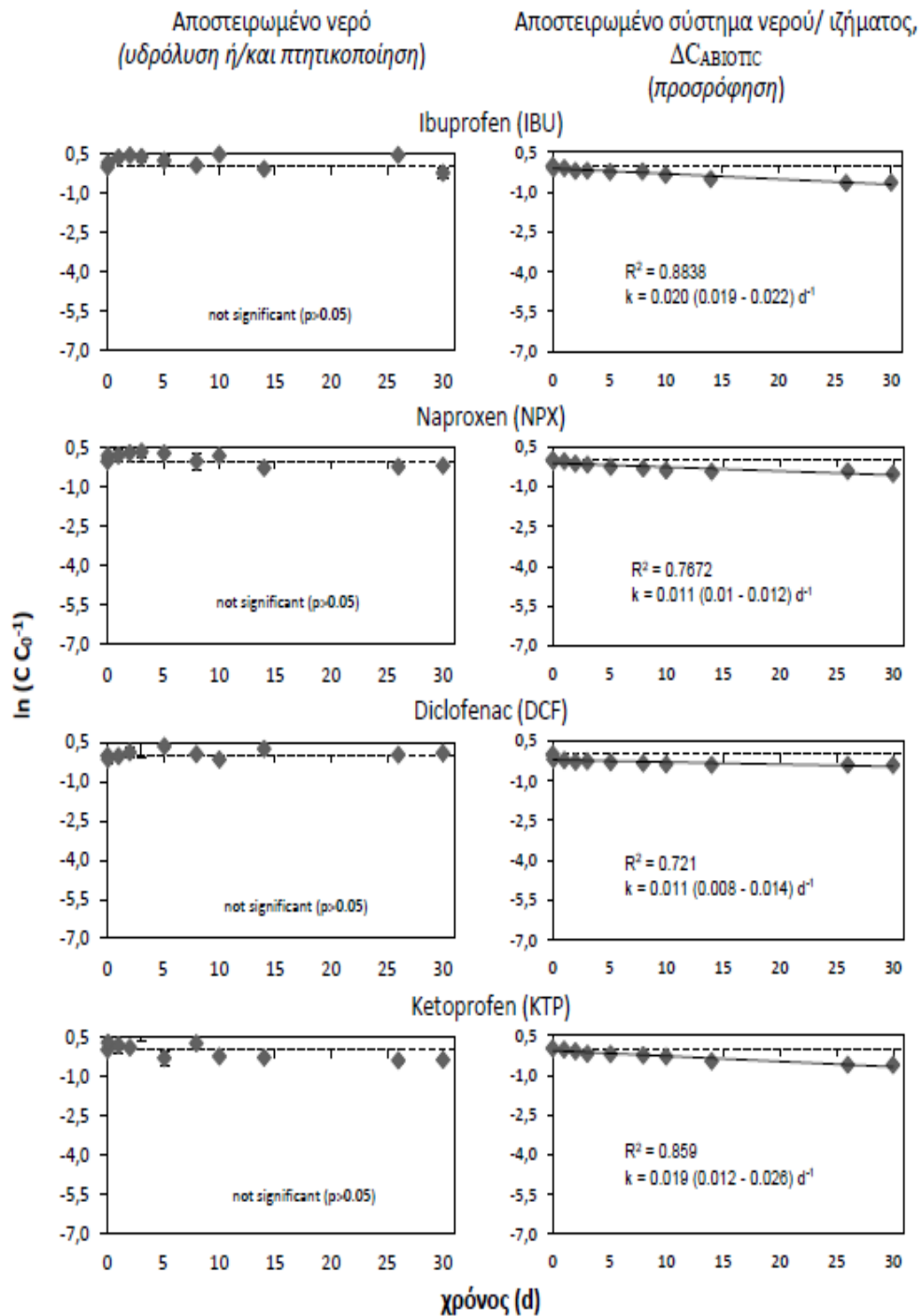
- ΚΥΑ οικ.145116/2011- Καθορισμός μέτρων, όρων και διαδικασιών για την επαναχρησιμοποίηση επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων και άλλες διατάξεις (2011).



## A. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

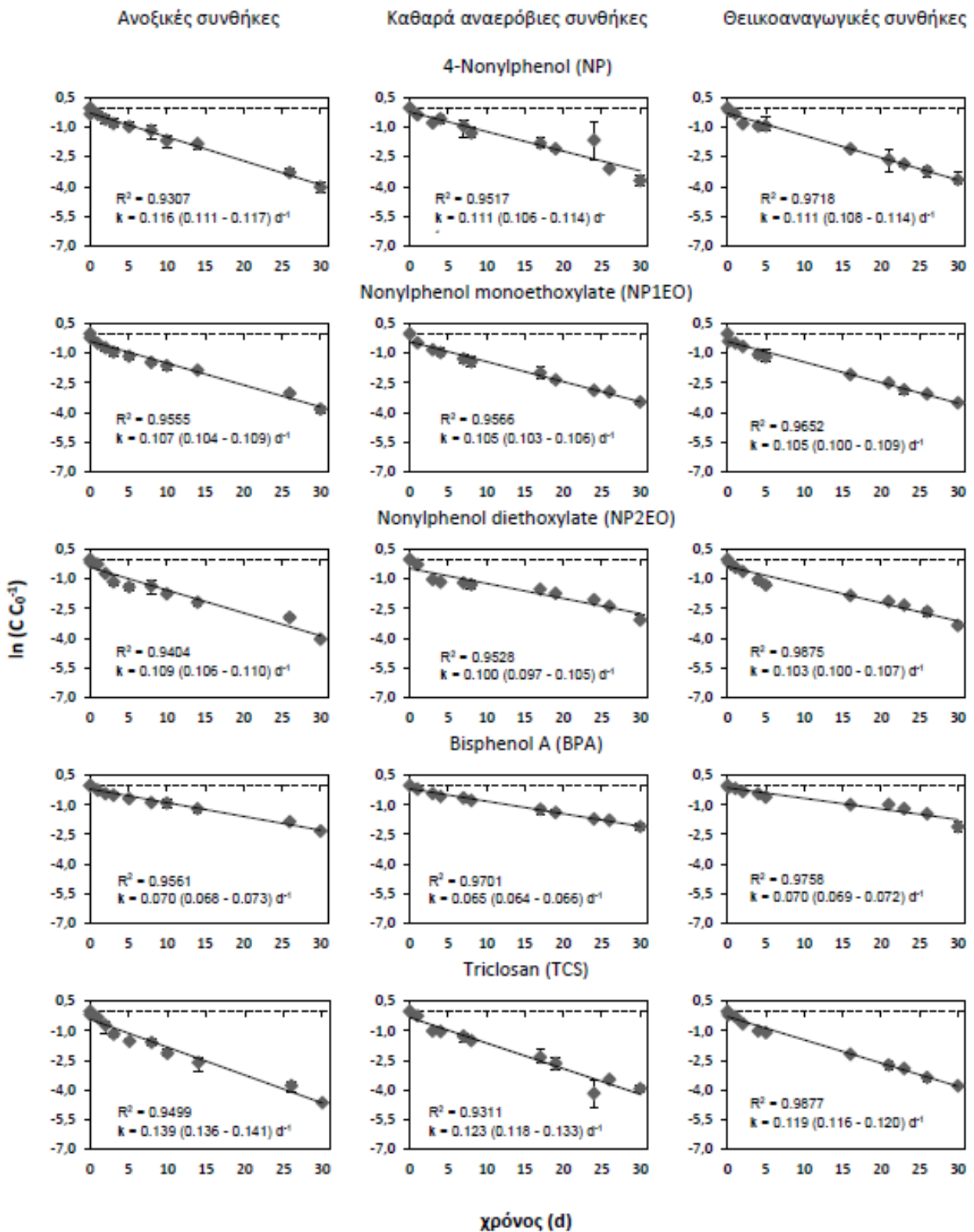


**Σχήμα A.1:** Χρονικά προφίλ των αποστειρωμένων πειραμάτων για τα EDCs υπό **ανοξικές συνθήκες**.  $R^2$ : συντελεστής συσχέτισης,  $k$ : σταθερά ρυθμού διάσπασης ψευδο πρώτης τάξης ( $\text{time}^{-1}$ )



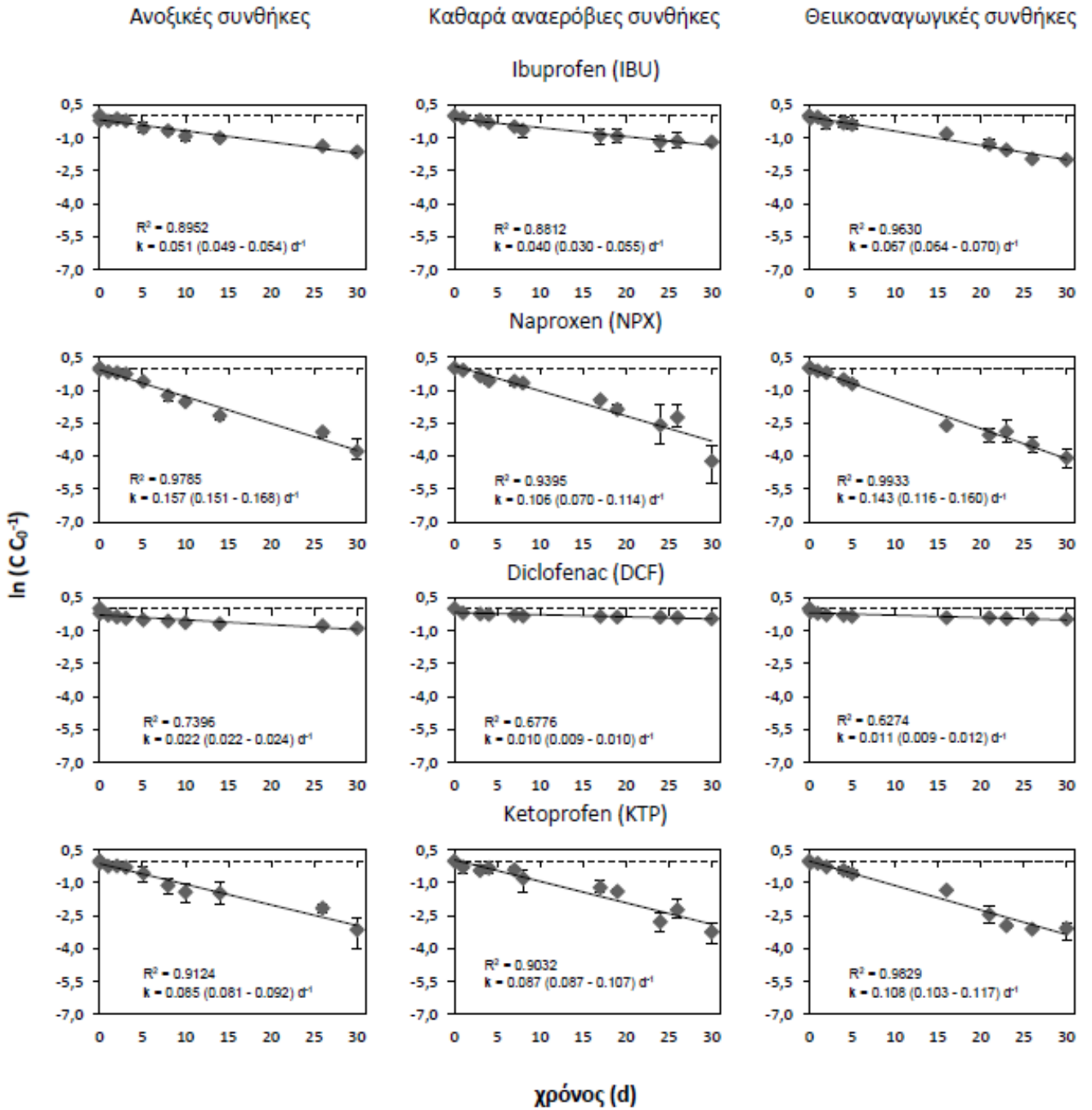
**Σχήμα Α.2:** Χρονικά προφίλ των αποστειρωμένων πειραμάτων για τα NSAIDs υπό **ανοξικές συνθήκες**.  $R^2$ : συντελεστής συσχέτισης,  $k$ : σταθερά ρυθμού διάσπασης ψευδο πρώτης τάξης ( $\text{time}^{-1}$ )

Σύστημα νερού/ιζήματος,  $(C/C_0)_{\text{TOTAL}}$   
(προσρόφηση και βιομετατροπή)



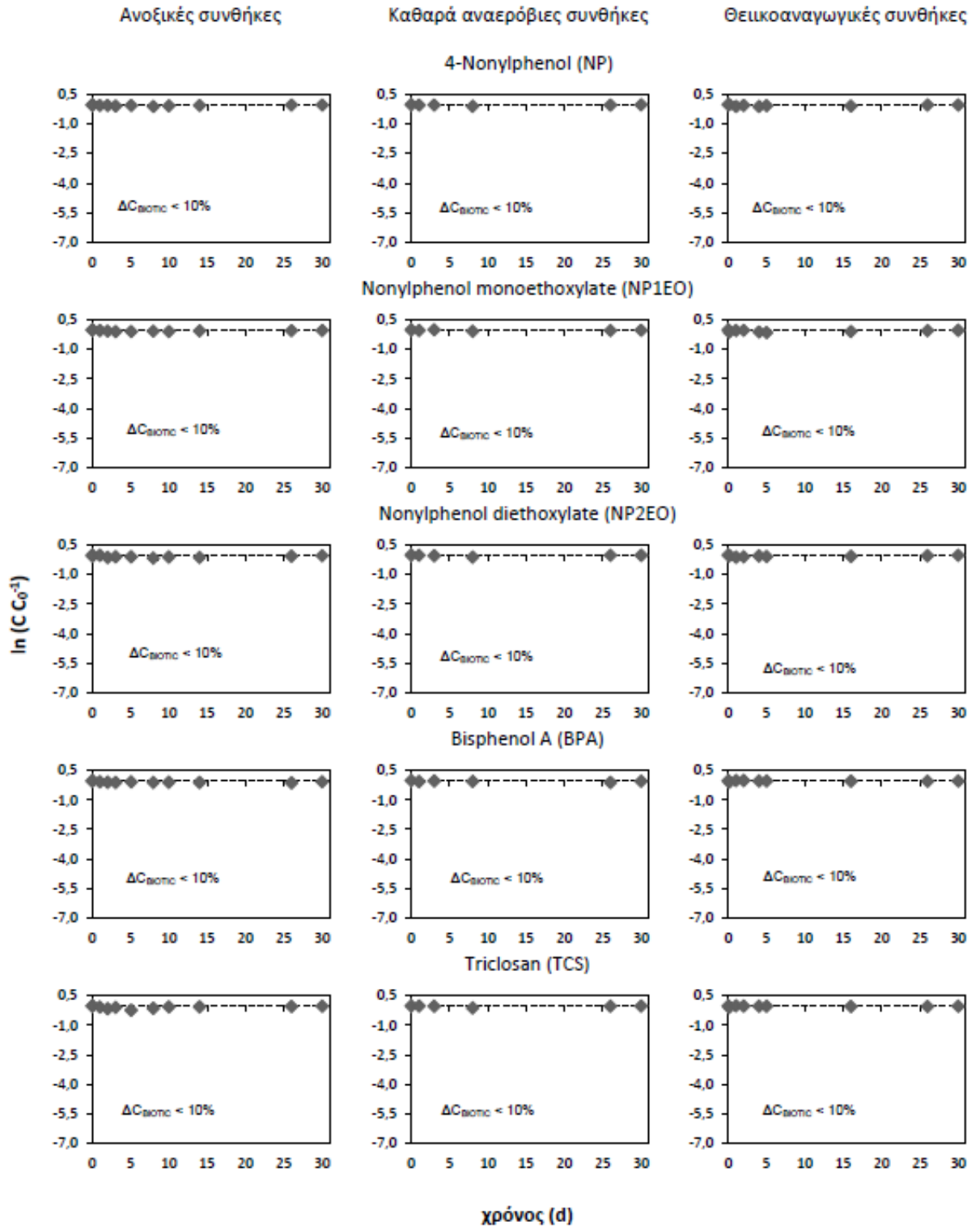
Σχήμα Α.3: Χρονικά προφίλ των βιολογικά ενεργών πειραμάτων για τα EDCs υπό **ανοξικές, καθαρά αναερόβιες και θεικοαναγωγικές συνθήκες**.  $R^2$ : συντελεστής συσχέτισης,  $k$ : σταθερά ρυθμού διάσπασης ψευδο πρώτης τάξης (time<sup>-1</sup>)

Σύστημα νερού/ιζήματος, (C/C<sub>0</sub>)<sub>TOTAL</sub>  
(προσρόφηση και βιομετατροπή)



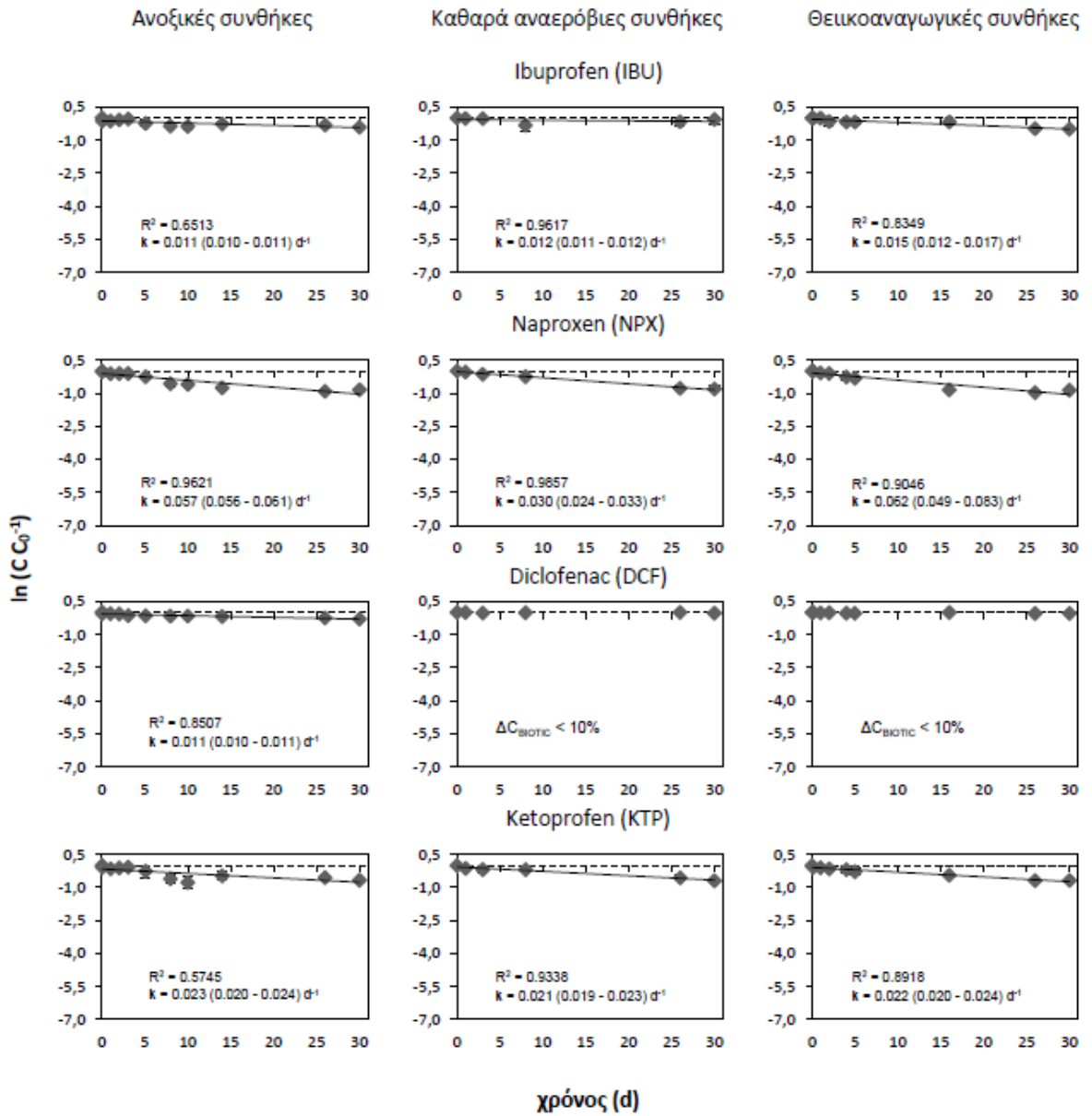
**Σχήμα Α.4:** Χρονικά προφίλ των βιολογικά ενεργών πειραμάτων για τα NSAIDs υπό ανοξικές, καθαρά αναερόβιες και θεικοαναγωγικές συνθήκες.  $R^2$ : συντελεστής συσχέτισης,  $k$ : σταθερά ρυθμού διάσπασης ψευδο πρώτης τάξης (time<sup>-1</sup>)

Βιοτικές διεργασίες  
(υπολογισμένο ως  $\Delta C_{\text{BIOΤΙC}} - \Delta C_{\text{ΑΒΙΟΤΙC}}$ )

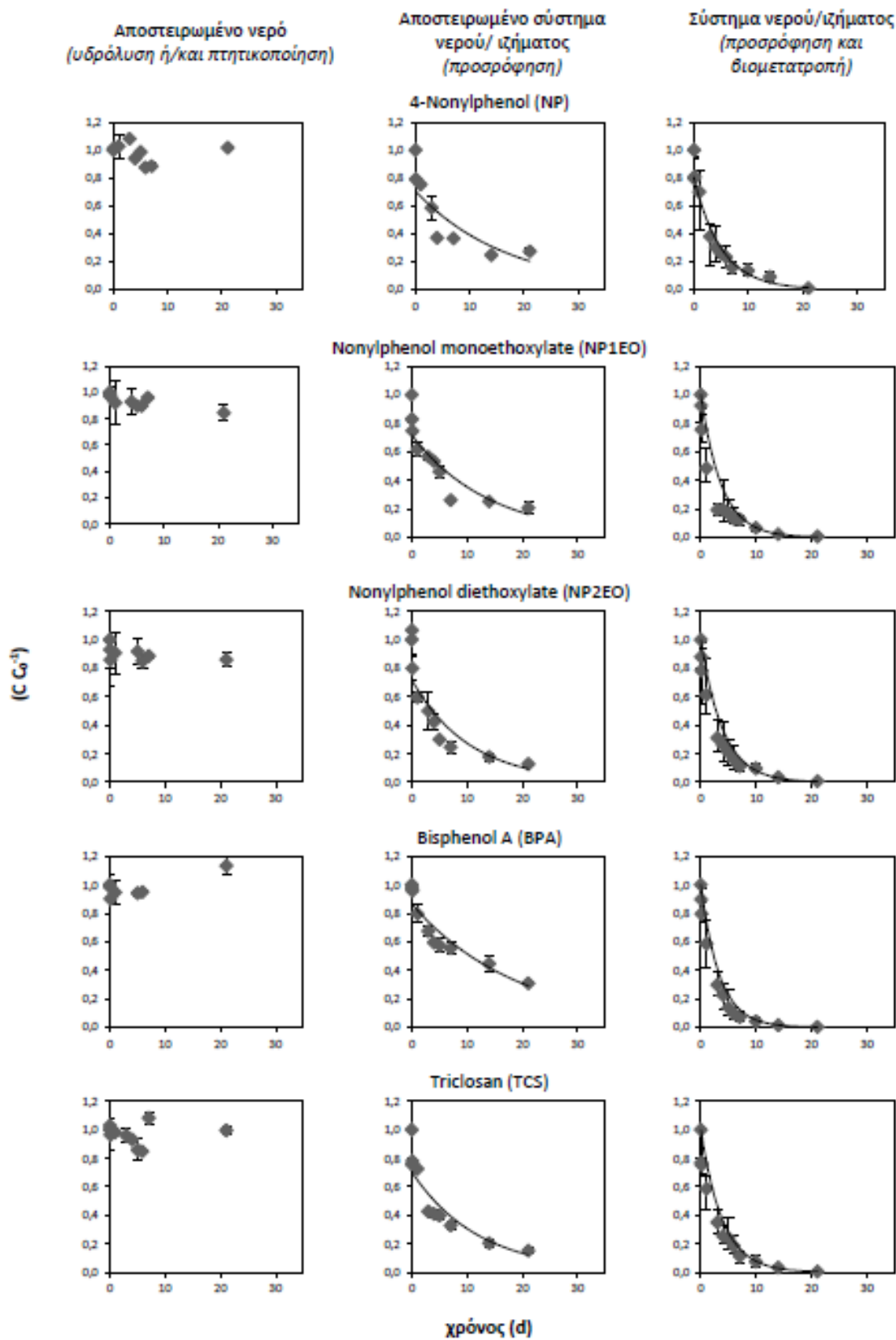


Σχήμα Α.5: Διορθωμένα αποτελέσματα (βιοαπομάκρυνση) για τα EDCs υπό ανοξικές, καθαρά αναερόβιες και θεικοαναγωγικές συνθήκες.  $R^2$ : συντελεστής συσχέτισης,  $k$ : σταθερά ρυθμού διάσπασης ψευδο πρώτης τάξης ( $\text{time}^{-1}$ )

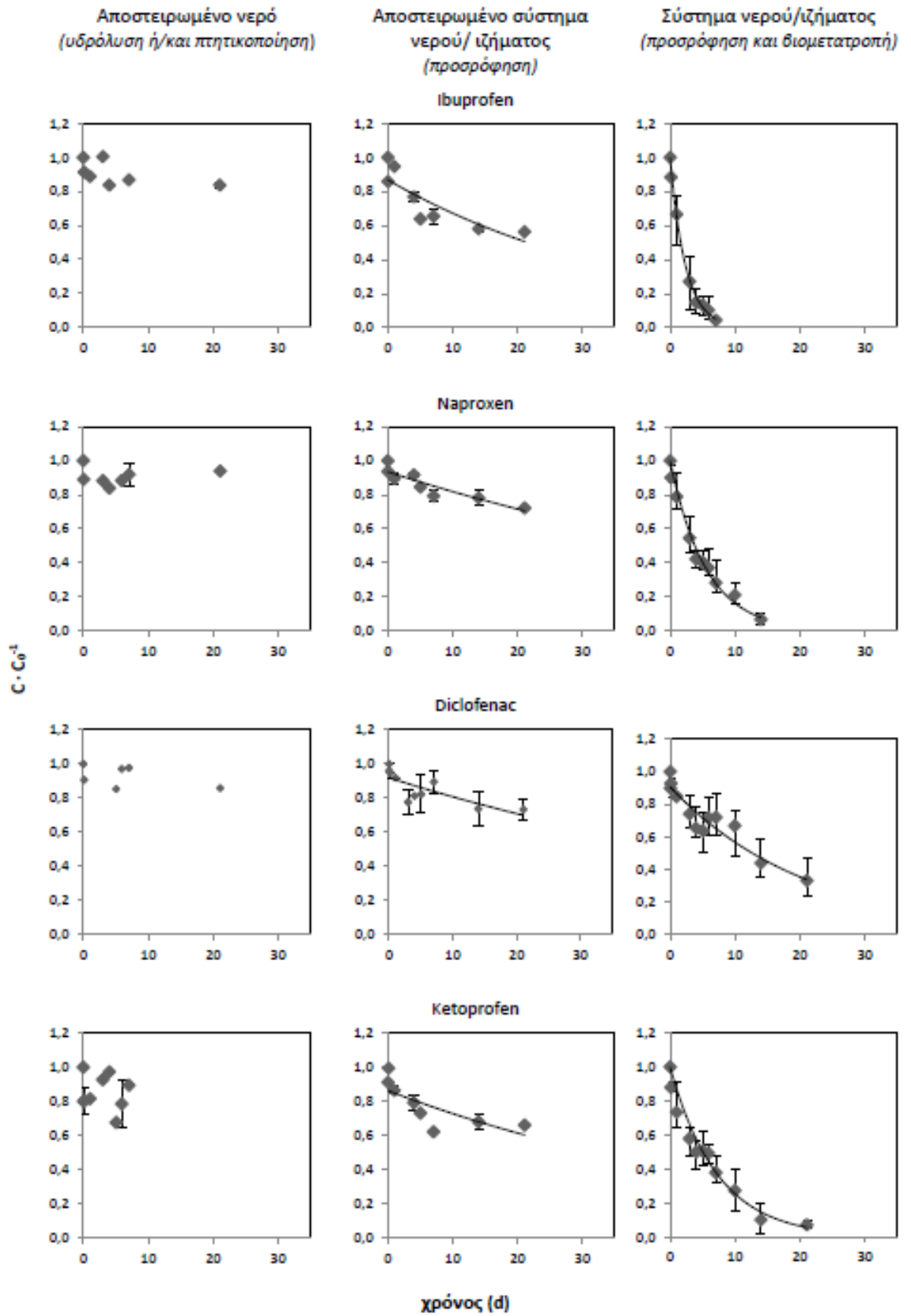
Βιοτικές διεργασίες  
(υπολογισμένο ως  $\Delta C_{TOTAL} - \Delta C_{ABIOTIC}$ )



Σχήμα Α.6: Διορθωμένα αποτελέσματα (βιοαπομάκρυνση) για τα NSAIDs υπό **ανοξικές, καθαρά αναερόβιες και θεικοαναγωγικές συνθήκες**.  $R^2$ : συντελεστής συσχέτισης,  $k$ : σταθερά ρυθμού διάσπασης ψευδο πρώτης τάξης (time<sup>-1</sup>)

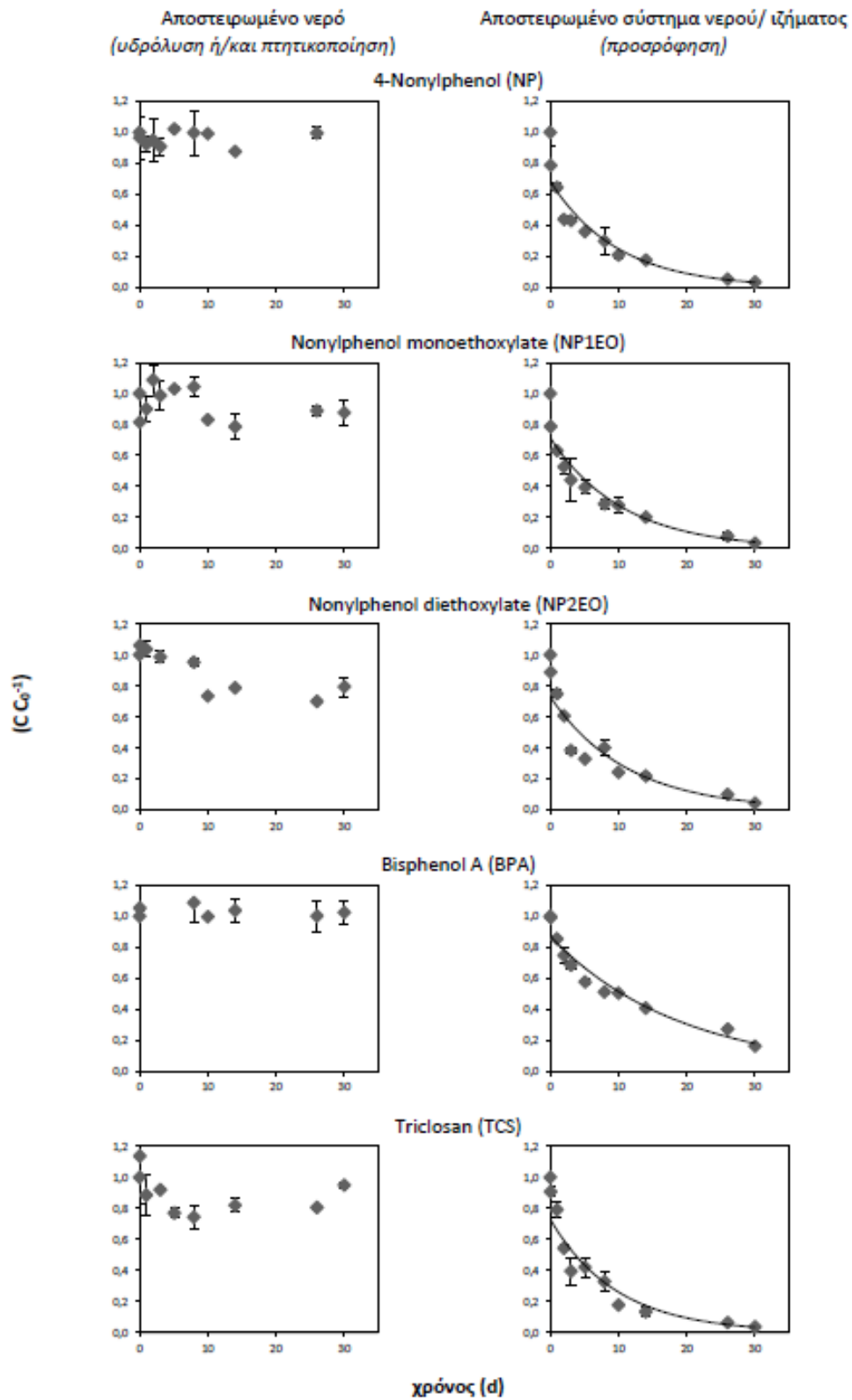


Σχήμα Α.7: Χρονικά προφίλ των EDCs για τα αποστειρωμένα και βιολογικά ενεργά πειράματα υπό αερόβιες συνθήκες.

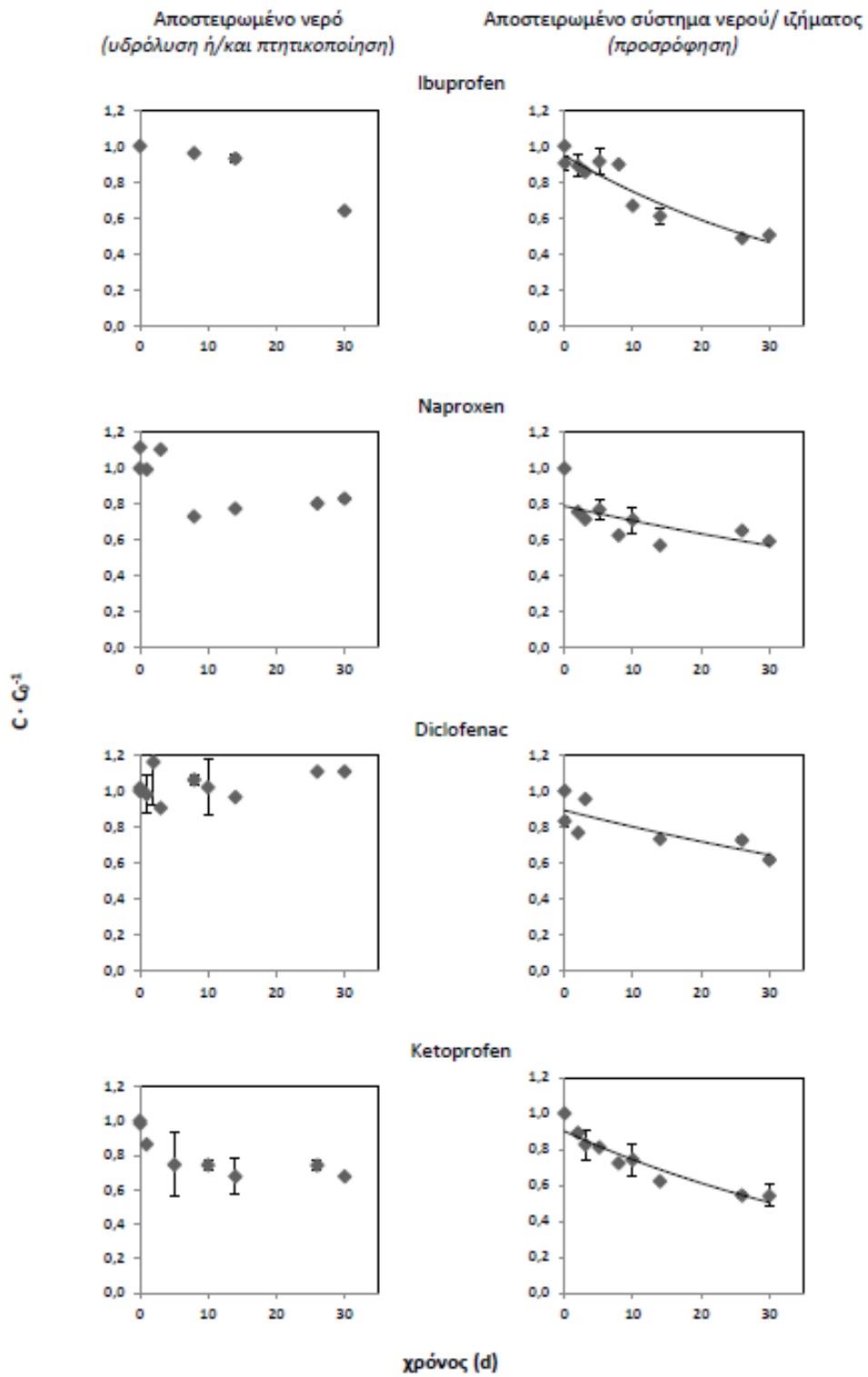


**Σχήμα Α.8:** Χρονικά προφίλ των NSAIDs για τα αποστειρωμένα και βιολογικά ενεργά πειράματα υπό αερόβιες συνθήκες.





Σχήμα Α.9: Χρονικά προφίλ των EDCs για τα αποστειρωμένα πειράματα EDCs υπό ανοξικές συνθήκες.



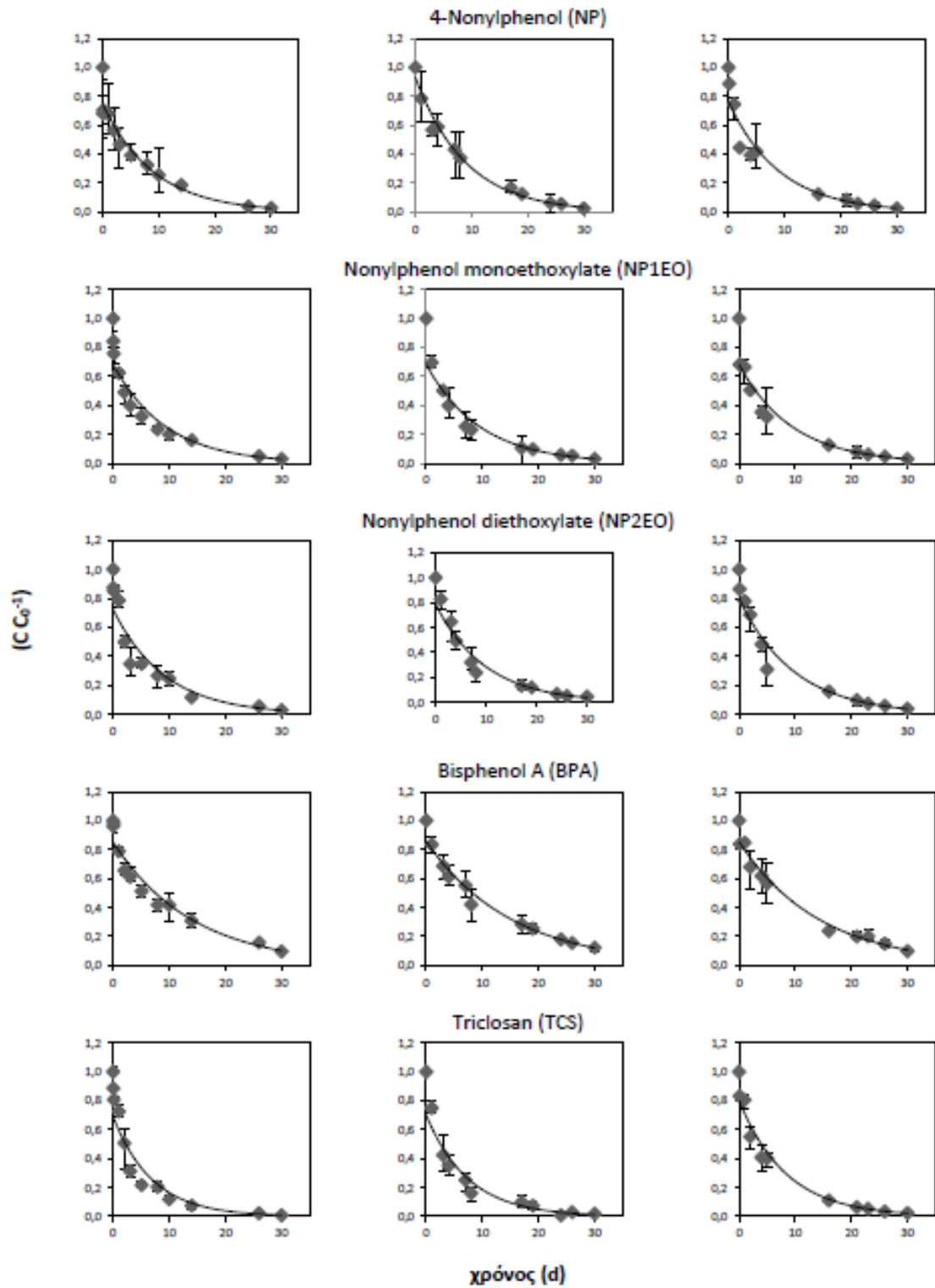
**Σχήμα A.10:** Χρονικά προφίλ των NSAIDs για τα αποστειρωμένα πειράματα NSAIDs υπό ανοξικές συνθήκες.

Σύστημα νερού/ιζήματος  
(προσρόφηση και βιομετατροπή)

Ανοξικές συνθήκες

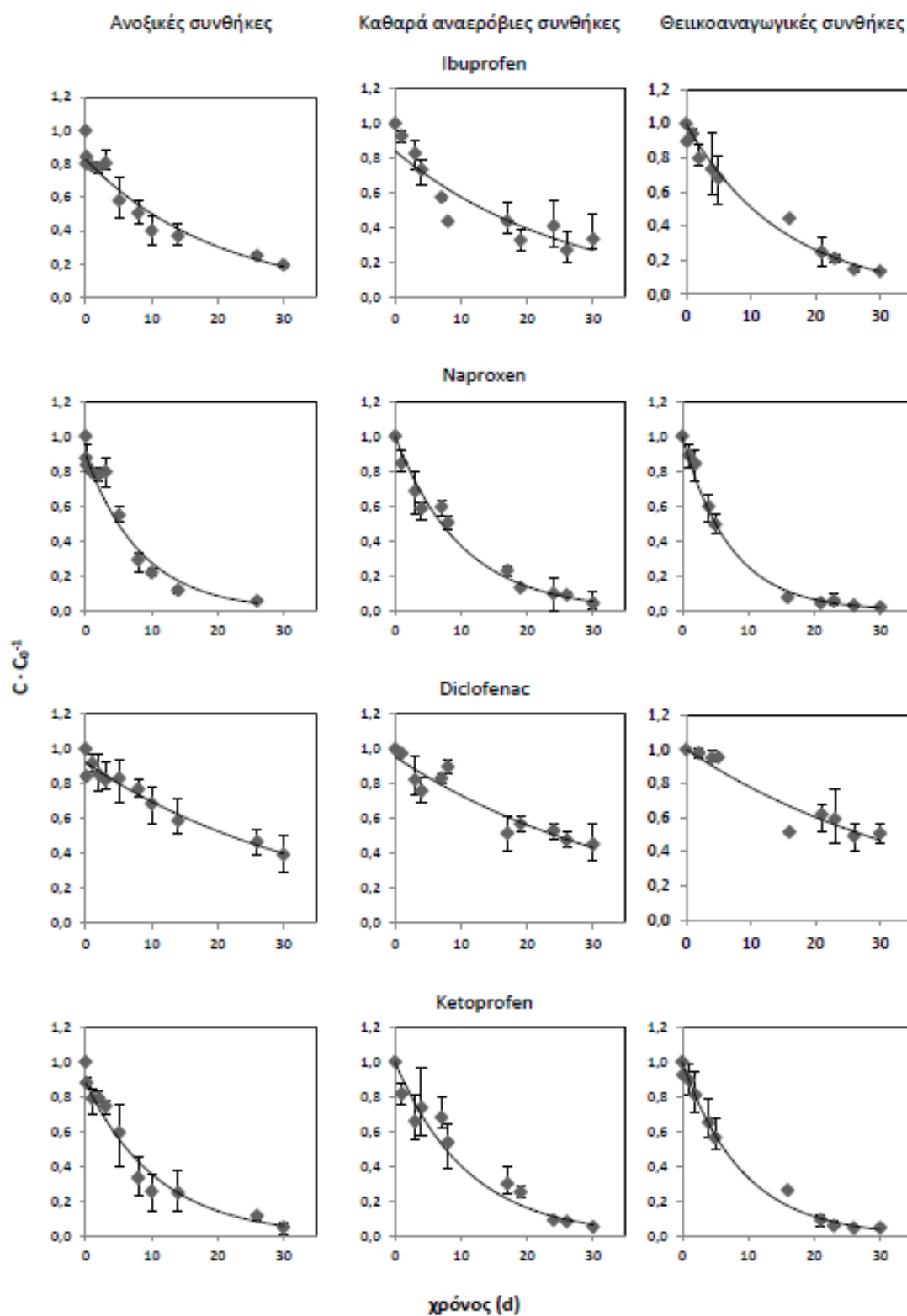
Καθαρὰ αναερόβιες συνθήκες

Θεικοαναγωγικές συνθήκες

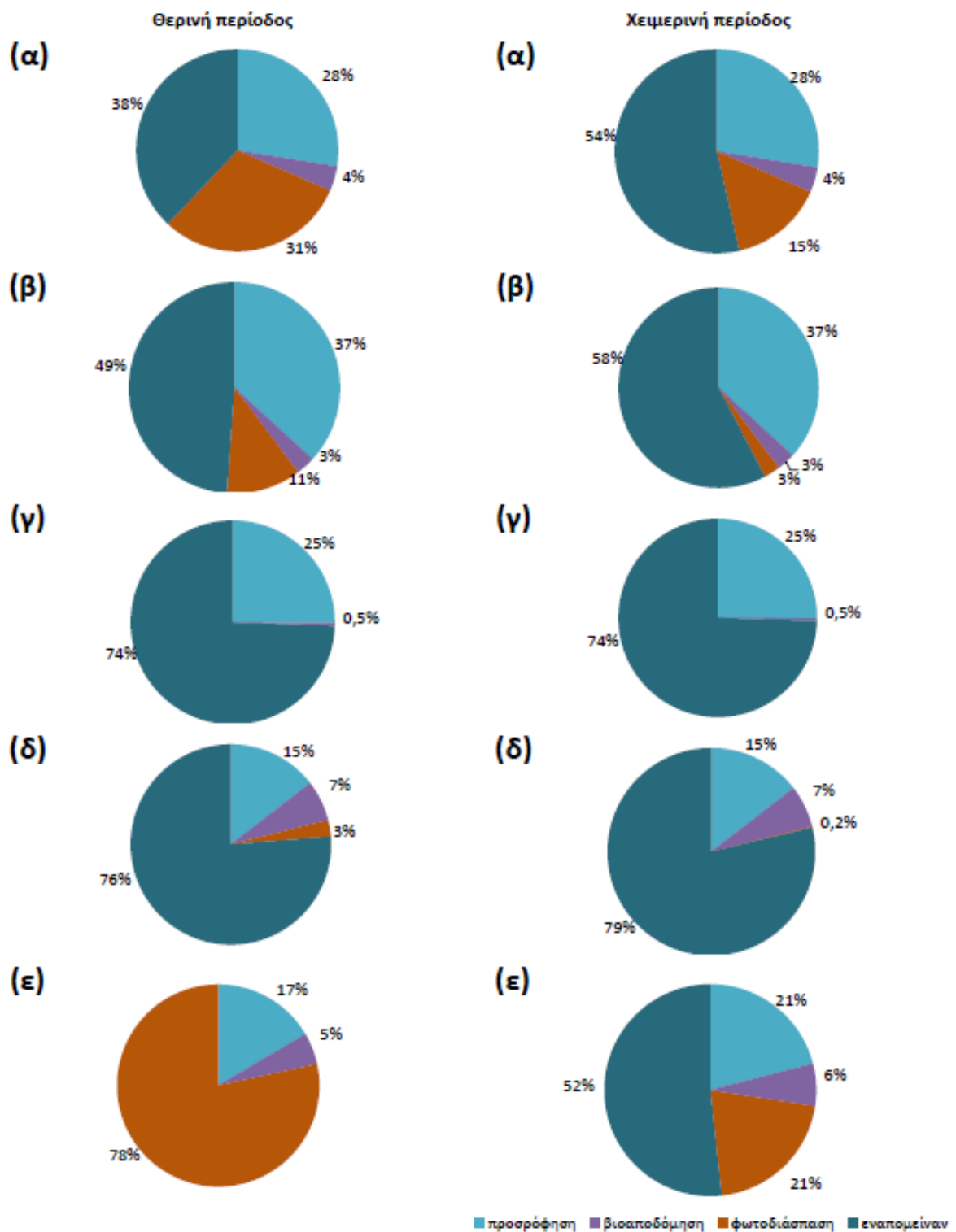


Σχήμα A.11: Χρονικά προφίλ των βιολογικά ενεργών πειραμάτων για τα EDCs υπό ανοξικές, καθαρά αναερόβιες και θεικοαναγωγικές συνθήκες.

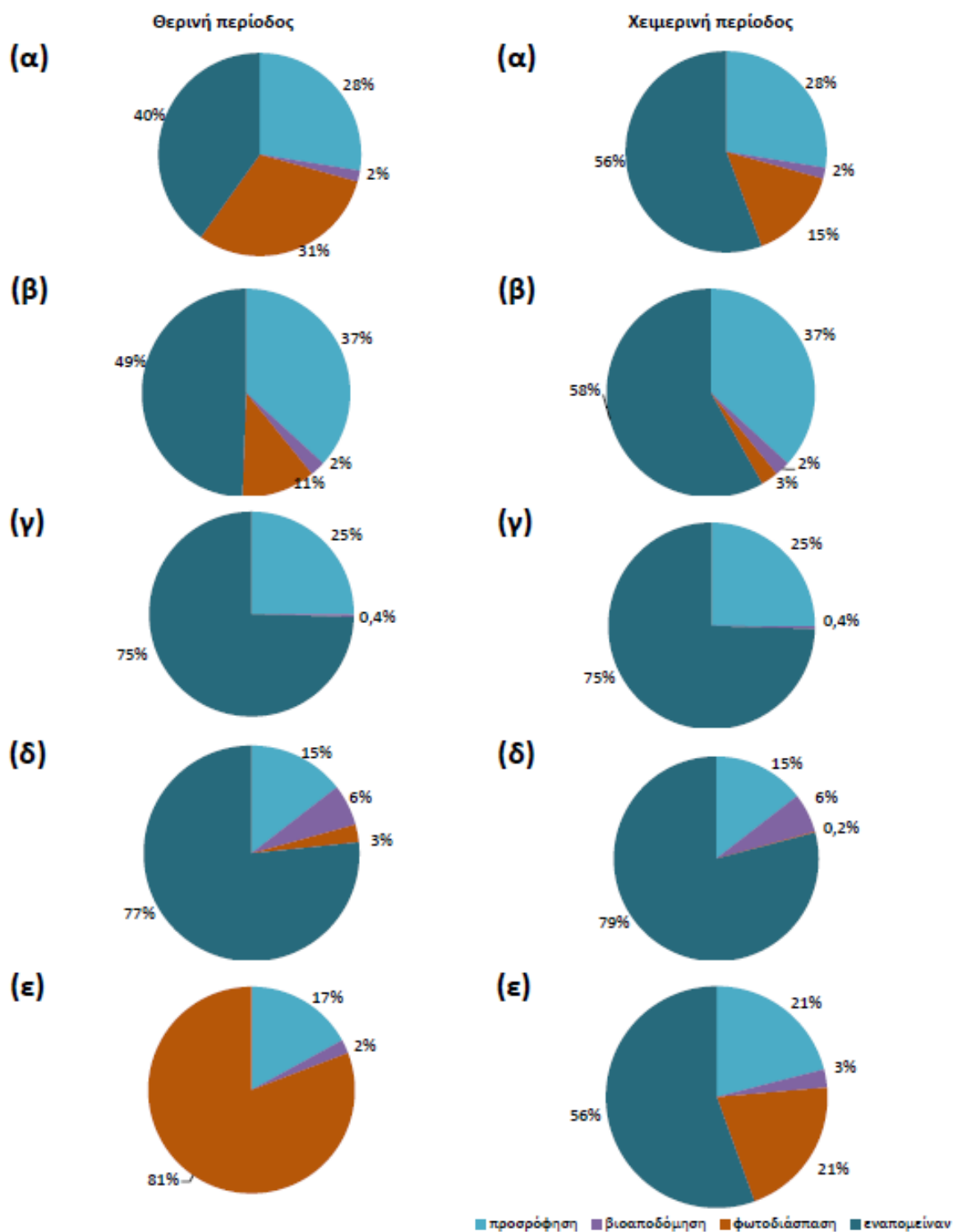
Σύστημα νερού/ιζήματος  
(προσρόφηση και βιομετατροπή)



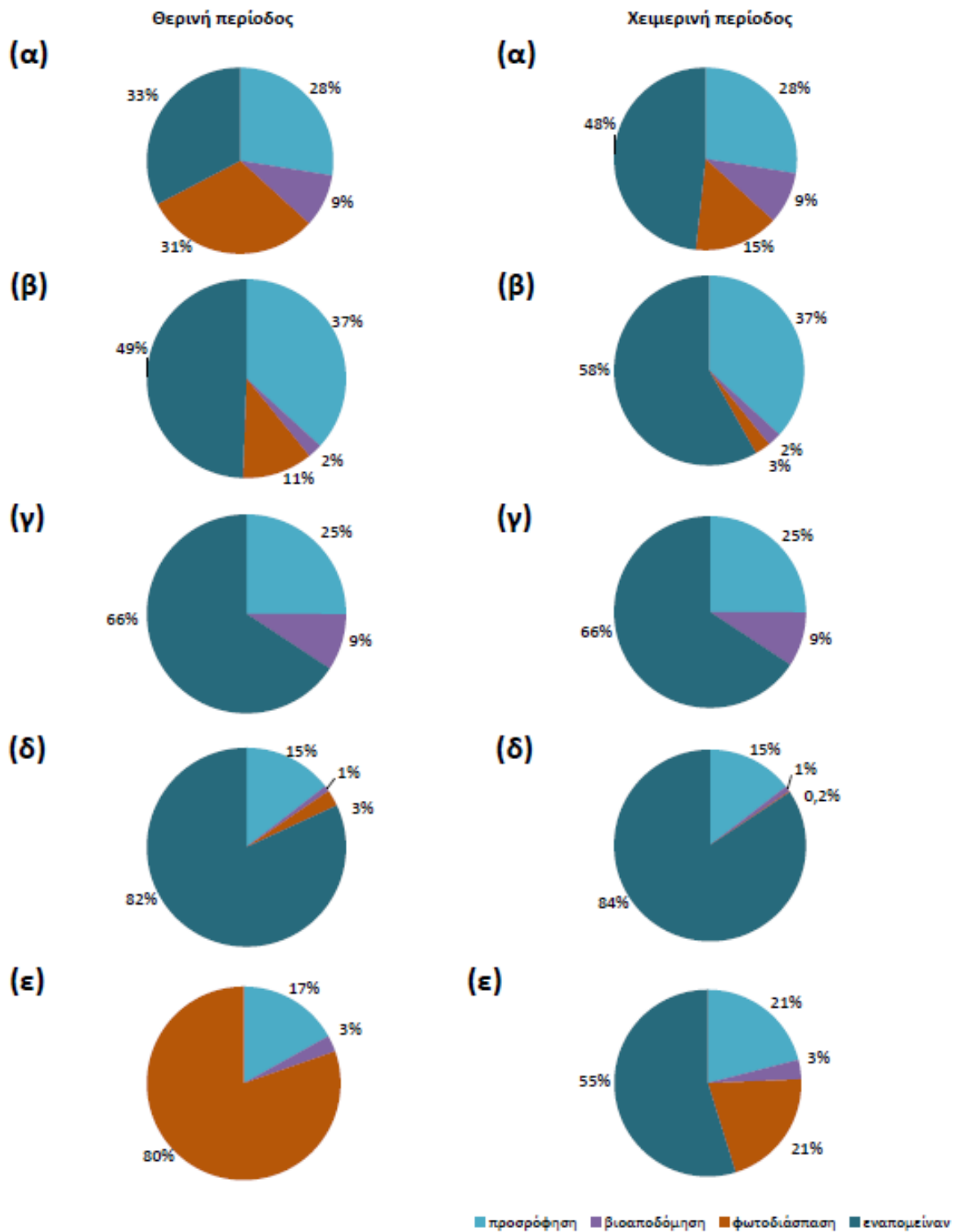
**Σχήμα Α.12:** Χρονικά προφίλ των βιολογικά ενεργών πειραμάτων για τα NSAIDs υπό ανοξικές, καθαρὰ αναερόβιες και θεικοαναγωγικές συνθήκες.



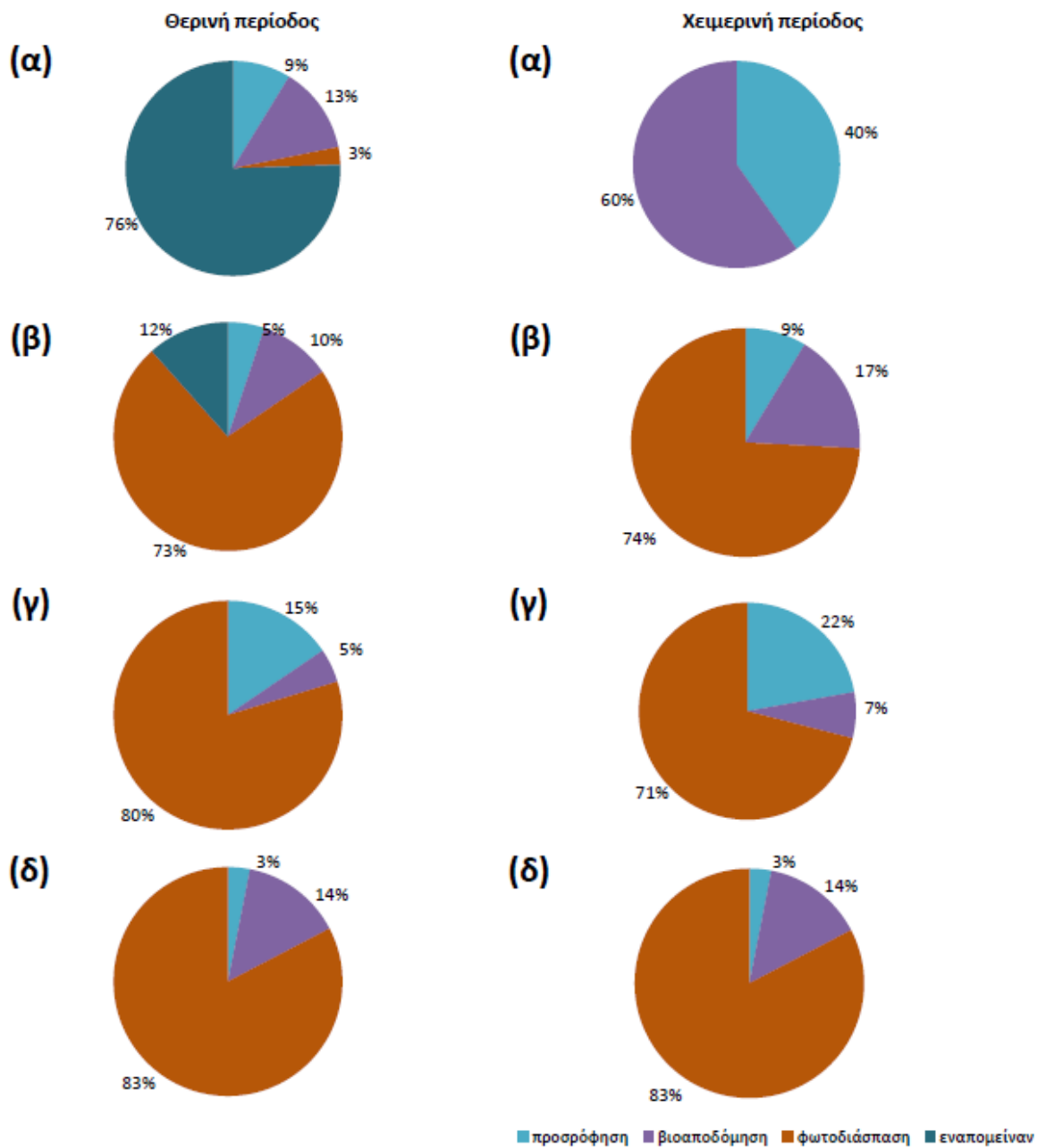
**Σχήμα Α.13:** Η συνεισφορά κάθε μεμονωμένης διαδικασίας στο συνολικό ποσοστό απομάκρυνσης των EDCs υπό **ανοξικές συνθήκες** κατά τη διάρκεια μιας (1) ημέρας την θερινή και την χειμερινή περίοδο (α: NP, β: NP1EO, γ: NP2EO, δ: BPA, ε: TCS)



**Σχήμα A.14:** Η συνεισφορά κάθε μεμονωμένης διαδικασίας στο συνολικό ποσοστό απομάκρυνσης των EDCs υπό **καθαρά αναερόβιες συνθήκες** κατά τη διάρκεια μιας (1) ημέρας την θερινή και την χειμερινή περίοδο (α: NP, β: NP1EO, γ: NP2EO, δ: BPA, ε: TCS)

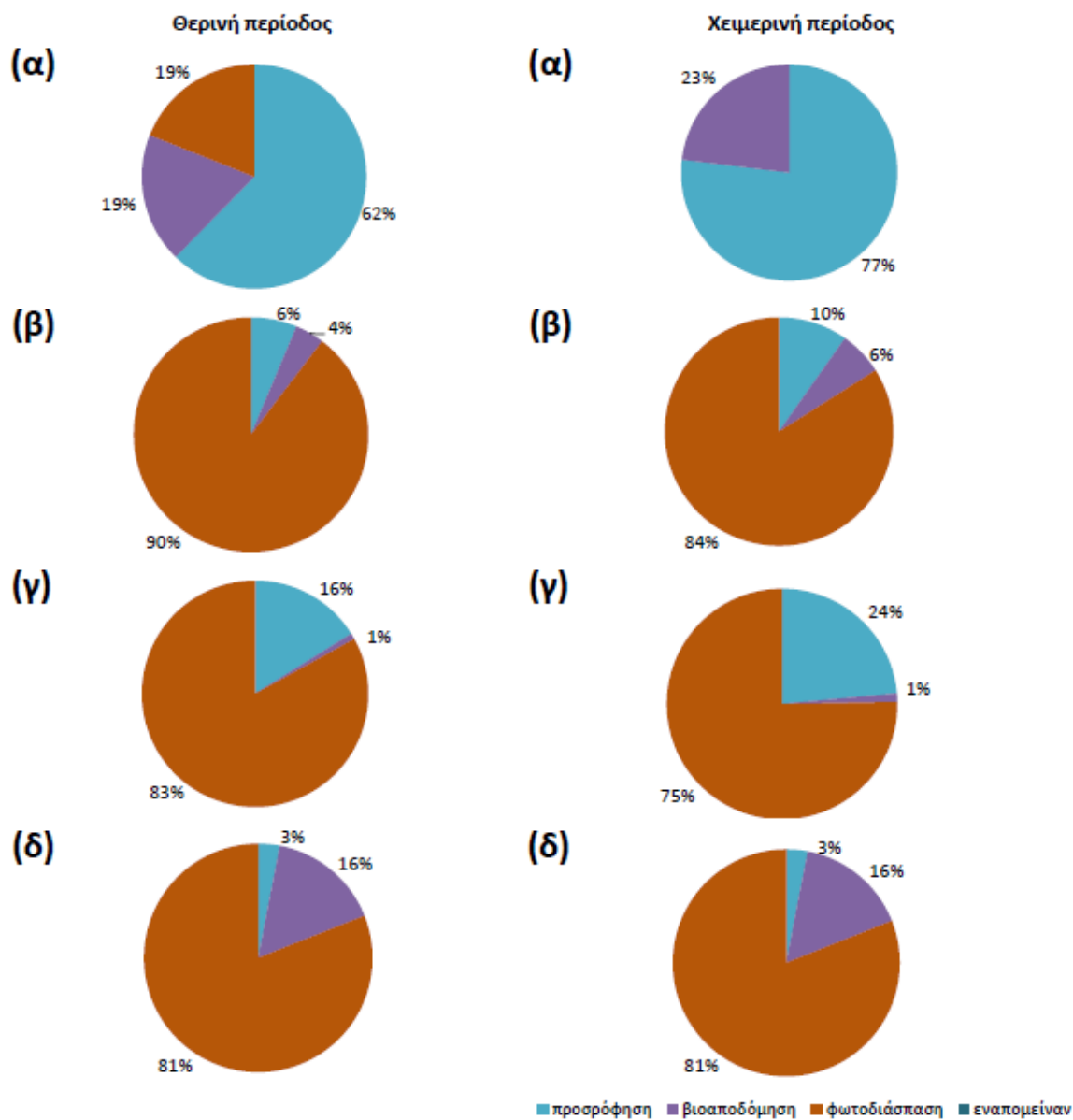


**Σχήμα A.15:** Η συνεισφορά κάθε μεμονωμένης διαδικασίας στο συνολικό ποσοστό απομάκρυνσης των EDCs υπό **θεικοαναγωγικές συνθήκες** κατά τη διάρκεια μιας (1) ημέρας την θερινή και την χειμερινή περίοδο (α: NP, β: NP1EO, γ: NP2EO, δ: BPA, ε: TCS)

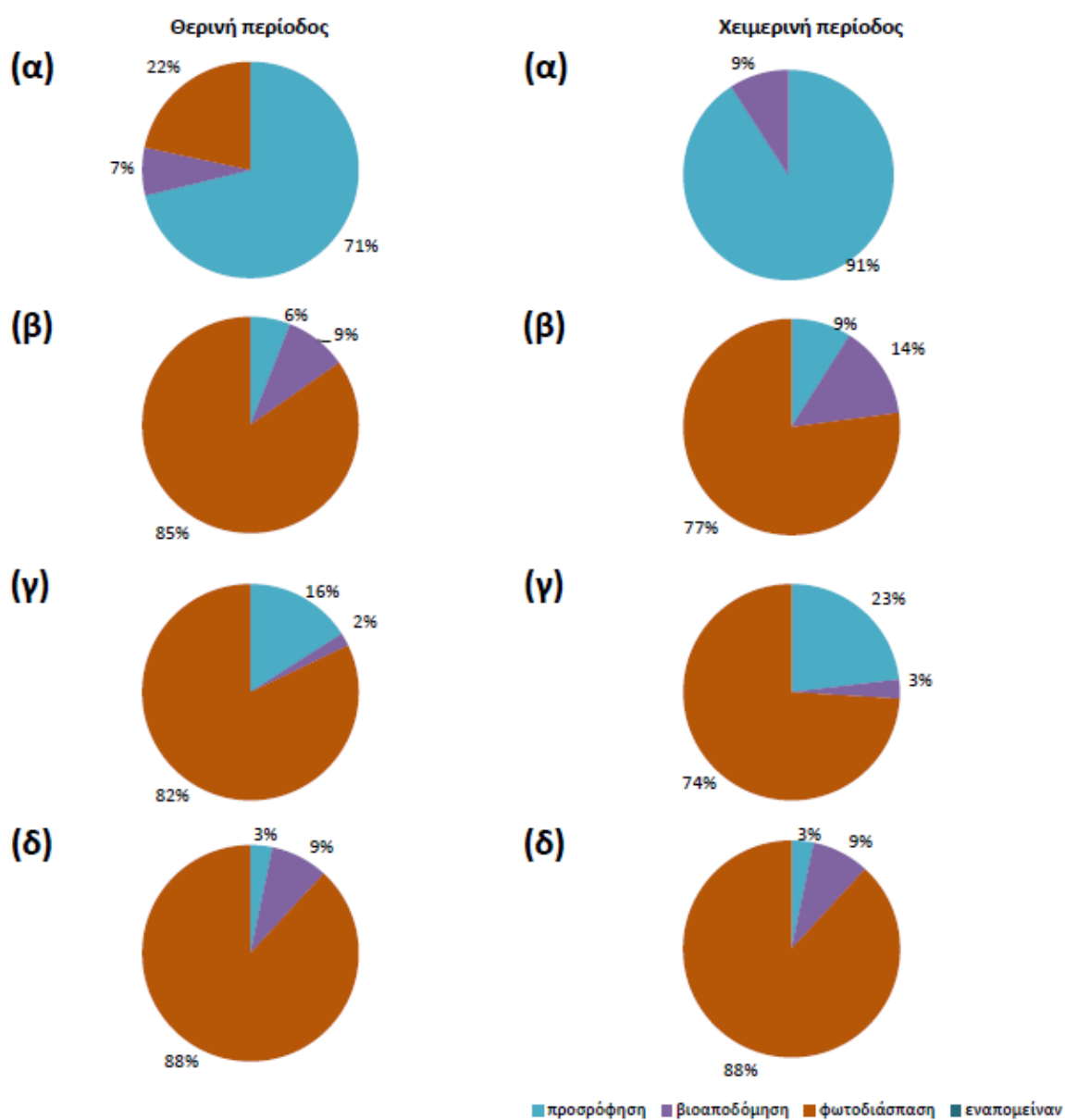


**Σχήμα A.16:** Η συνεισφορά κάθε μεμονωμένης διαδικασίας στο συνολικό ποσοστό απομάκρυνσης των NSAIDs υπό **ανοξικές συνθήκες** κατά τη διάρκεια μιας (1) ημέρας την θερινή και την χειμερινή περίοδο (α: IBU, β: NPX, γ: DCF, δ: KTP)





**Σχήμα A.17:** Η συνεισφορά κάθε μεμονωμένης διαδικασίας στο συνολικό ποσοστό απομάκρυνσης των NSAIDs υπό **καθαρά αναερόβιες συνθήκες** κατά τη διάρκεια μιας (1) ημέρας την θερινή και την χειμερινή περίοδο (α: IBU, β: NPX, γ: DCF, δ: KTP)



**Σχήμα Α.18:** Η συνεισφορά κάθε μεμονωμένης διαδικασίας στο συνολικό ποσοστό απομάκρυνσης των NSAIDs υπό **θεικοαναγωγικές συνθήκες** κατά τη διάρκεια μιας (1) ημέρας την θερινή και την χειμερινή περίοδο (α: IBU, β: NPX, γ: DCF, δ: KTP)

