

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
NATIONAL TECHNICAL UNIVERSITY OF ATHENS



ΤΜΗΜΑ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΤΗΣ ΤΥΧΗΣ
ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΚΑΙ ΕΝΔΟΚΡΙΝΙΚΩΝ
ΔΙΑΤΑΡΑΚΤΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΛΥΜΑΤΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Πάλλα Βασιλική

Επιβλέπων: Νουτσόπουλος Κ., Αναπληρωτής Καθηγητής

Αθήνα, Μάρτιος 2019

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

Copyright © Πάλλα Βασιλική, 2019.

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσεως, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης.

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

Ευχαριστίες ...

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, στο τμήμα Πολιτικών Μηχανικών.

Ολοκληρώνοντας την προσπάθεια αυτή, οφείλω να ευχαριστήσω τον κ. Κωνσταντίνο Νουτσόπουλο, Αναπληρωτή Καθηγητή της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών, για την ανάθεση της εργασίας, καθώς και για την αμέριστη βοήθεια και συνεχή καθοδήγησή του καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησής της.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Έλενα Κουμάκη, διδακτορικό στο τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, για τη βοήθεια και την καθοδήγησή της κατά τη διεκπεραίωση της εργασίας.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω τις φίλες και τους φίλους μου για την συμπαράσταση και το ενδιαφέρον που έδειχναν όλο αυτό το διάστημα.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω ένα τεράστιο ευχαριστώ στην οικογένειά μου, η οποία όλα αυτά τα χρόνια πιστεύει στις δυνατότητές μου και υποστηρίζει και ενθαρρύνει κάθε μου προσπάθεια.

Αθήνα, Μάρτιος 2019

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

Περιεχόμενα

1	Εισαγωγή.....	1
2	Βιβλιογραφική ανασκόπηση.....	3
2.1	Εισαγωγή.....	3
2.2	Αναδυόμενοι Οργανικοί Μικρορύποι.....	5
2.2.1	Ενδοκρινικοί Διαταράκτες (Endocrine Disruptors, EDCs)	5
2.2.2	Φαρμακευτικές Ουσίες (Pharmaceuticals, Phs).....	20
2.3	Διεργασίες απομάκρυνσης μικροοργανικών ενώσεων σε μία ΕΕΛ	38
2.3.1	Εισαγωγή.....	38
2.3.2	Υδρόλυση/Πτητικοποίηση.....	39
2.3.3	Ρόφηση	40
2.3.4	Βιοαποικοδόμηση (Biodegradation).....	41
2.3.5	Φωτοδιάσπαση (Photodegradation).....	42
3	Μοντέλα προσομοίωσης λειτουργίας Εγκατάστασης Επεξεργασίας Λυμάτων .	43
3.1	Εισαγωγή.....	43
3.2	Μοντέλο Προσομοίωσης της λειτουργίας ΕΕΛ – Μοντέλο Ενεργού Ιλύος Νο. 1 (ASM1)	44
3.2.1	Εισαγωγή.....	44
3.2.2	Συστατικά μαθηματικού μοντέλου	44
3.2.3	Δεξαμενή Πρωτοβάθμιας Καθίζησης	47
3.2.4	Βιολογικός Αντιδραστήρας.....	48
3.2.5	Δεξαμενή τελικής καθίζησης.....	62
3.2.6	Παραδοχές μοντέλου	63
3.3	Υπομοντέλο προσομοίωσης διεργασιών των μικροοργανικών ρυπαντών..	64
3.3.1	Εισαγωγή.....	64
3.3.2	Συστατικά μαθηματικού υπομοντέλου.....	64
3.3.3	Διεργασίες υπομοντέλου.....	65
3.3.4	Παράμετροι του μαθηματικού υπομοντέλου	75

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

3.3.5	Παραδοχές / Θεωρήσεις υπομοντέλου	76
4	Εφαρμογές μοντέλου προσομοίωσης.....	77
4.1	Εισαγωγή.....	77
4.2	Προσομοιούμενο σύστημα	77
4.3	Ρύθμιση του μοντέλου.....	80
4.4	Ανάλυση Ευαισθησίας.....	87
4.5	Αξιολόγηση επίδρασης λειτουργικών παραμέτρων στην τύχη των μικροοργανικών ενώσεων στην εγκατάσταση.....	95
4.5.1	Επίδραση του χρόνου παραμονής στερεών (SRT).....	96
4.5.2	Επίδραση του επιπέδου διαλυμένου οξυγόνου (DO set points)	100
4.5.3	Επίδραση του ποσοστού συγκράτησης στερεών (Capture Rate, CR).....	102
5	Συμπεράσματα	107
6	Βιβλιογραφικές αναφορές.....	110

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 2.1: Φυσικοχημικές ιδιότητες της BPA.....	8
(PubChem & TOXNET)	8
Πίνακας 2.2: Συγκεντρώσεις της BPA στην εκροή ΕΕΛ	10
(Κουμακί, 2018).....	10
Πίνακας 2.3: Φυσικοχημικές ιδιότητες της TCS (PubChem & TOXNET).....	12
Πίνακας 2.4: Συγκεντρώσεις της TCS στην εκροή ΕΕΛ	14
(Κουμακί, 2018).....	14
Πίνακας 2.5: Φυσικοχημικές ιδιότητες της NP-NP1EO-NP2EO.....	17
(PubChem & TOXNET)	17
Πίνακας 2.6: Συγκεντρώσεις της NP-NP1EO-NP2EO στην εκροή ΕΕΛ.....	19
(Κουμακί, 2018).....	19
Πίνακας 2.7: Φυσικοχημικές ιδιότητες της IBP (PubChem & TOXNET)	23
Πίνακας 2.8: Συγκεντρώσεις της IBP και των μεταβολιτών της στην εκροή ΕΕΛ.	25
(Κουμακί, 2018).....	25
Πίνακας 2.9: Φυσικοχημικές ιδιότητες της DCF.....	27
(PubChem & TOXNET)	27
Πίνακας 2.10: Συγκεντρώσεις της DCF στην εκροή ΕΕΛ (Κουμακί, 2018).....	29
Πίνακας 2.11: Φυσικοχημικές της NPX (PubChem & TOXNET).....	31
Πίνακας 2.12: Συγκεντρώσεις της NPX στην εκροή ΕΕΛ (Κουμακί, 2018).....	32
Πίνακας 2.13: Φυσικοχημικές ιδιότητες της KFN (PubChem & TOXNET).....	35
Πίνακας 2.14: Συγκεντρώσεις της KFN στην εκροή ΕΕΛ (Κουμακί, 2018).....	36
Πίνακας 3.1: Συστατικά του μοντέλου ASM1	47
Πίνακας 3.2: Κινητικές διεργασίες ASM1 (Henze et al., 2010).....	52
Πίνακας 3.3: Στοιχειομετρία και διεργασίες ASM1 (Henze et al., 2010)	58
Πίνακας 3.4: Τυπικές τιμές παραμέτρων για ουδέτερο pH	61
(Ανδρεαδάκης Α., Νουτσόπουλος Κ.).....	61
Πίνακας 3.5: Τυπικές τιμές χαρακτηριστικών των λυμάτων σε αστικά απόβλητα (Ανδρεαδάκης Α., Νουτσόπουλος Κ.).....	62
Πίνακας 4.1: Χαρακτηριστικά εισροώντων λυμάτων.....	78
Πίνακας 4.2: Αρχικές συγκεντρώσεις συστατικών	79
Πίνακας 4.3: Τιμές της παραμέτρου K_d για κάθε ένωση έπειτα από ρύθμιση.....	81
Πίνακας 4.4: Εμφάνιση μικροοργανικών ενώσεων στην είσοδο και στη δευτεροβάθμια έξοδο λυμάτων (σε $ng L^{-1}$), (Stasinakis et al., 2013)	82
Πίνακας 4.5: Τιμές της παραμέτρου K_{bio} για κάθε ένωση έπειτα από ρύθμιση	84

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

Πίνακας 4.6: Τιμές της παραμέτρου Kd_2 για κάθε ένωση έπειτα από ρύθμιση..... 85

Πίνακας 4.7: Συγκεντρώσεις εξόδου στην έξοδο της δευτεροβάθμιας καθίζησης ... 86

Πίνακας 4.8: Τιμές λειτουργικών παραμέτρων 95

Κατάλογος Σχημάτων

Εικόνα 2.1: 2D και 3D χημική δομή BPA.....	7
(Montes-Grajales & Olivero-Verbel, 2015)	7
Εικόνα 2.2: Χημική δομή TCS (Montes-Grajales & Olivero-Verbel, 2015)	12
Εικόνα 2.3: Χημική δομή της NP (a), NP1EO (b), NP2EO (c)	16
(Montes-Grajales & Olivero-Verbel, 2015, PubChem)	16
Εικόνα 2.4: Χημική δομή IBP (PubChem)	22
Εικόνα 2.5: Χημική δομή DCF (PubChem)	27
Εικόνα 2.6: Χημική δομή NPX (PubChem)	31
Εικόνα 2.7: Χημική δομή KFN (PubChem)	34
Σχήμα 3.1: Μεταβολή του ρυθμού συναρτήσεως της Ss	49
Σχήμα 3.2: Μεταβολή του ρυθμού συναρτήσεως της Ss	50
Σχήμα 3.3: Μεταβολή του ρυθμού υδρόλυσης συναρτήσεως του λόγου X_S/X_{BH}	52
Εικόνα 3.1: Σχέδιο της τύχης ενός μικρορύπου (mp) σε έναν βιολογικό αντιδραστήρα (M.Pomies et. al., 2013)	65
Σχήμα 4.1: Διάγραμμα προσομοιούμενης εγκατάστασης	80
Εικόνα 4.1: Θέσεις εισόδου και εξόδου για τη πρωτοβάθμια καθίζηση	81
Σχήμα 4.2: Τύχη των μικρορύπων κατά τη διάρκεια επεξεργασίας λυμάτων.....	82
(Stasinakis et al., 2013)	82
Εικόνα 4.2: Θέσεις εισόδου και εξόδου για τη δευτεροβάθμια καθίζηση	83
Σχήμα 4.3: Ανάλυση ευαισθησίας για την NP στη θέση 34.....	88
Σχήμα 4.4: Ανάλυση ευαισθησίας για την TCS στη θέση 34.....	89
Σχήμα 4.5: Ανάλυση ευαισθησίας για την BPA στη θέση 34.....	89
Σχήμα 4.6: Ανάλυση ευαισθησίας για την NPX στη θέση 34	90
Σχήμα 4.7: Ανάλυση ευαισθησίας για την DCF στη θέση 34	90
Σχήμα 4.8: Ανάλυση ευαισθησίας για την KFN στη θέση 34.....	91
Σχήμα 4.9: Ανάλυση ευαισθησίας για την NP στη θέση 37.....	92
Σχήμα 4.10: Ανάλυση ευαισθησίας για την NP στη θέση 38.....	93
Σχήμα 4.11: Ανάλυση ευαισθησίας για την NP στη θέση 39.....	93
Σχήμα 4.12: Ανάλυση ευαισθησίας για την NP στη θέση 40.....	94
Σχήμα 4.13: Μεταβολή συγκεντρώσεων κάθε συνιστώσας συναρτήσεως του SRT για την NP	97
Σχήμα 4.14: Μεταβολή συγκεντρώσεων κάθε συνιστώσας συναρτήσεως του SRT για την TCS.....	97

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

Σχήμα 4.15: Μεταβολή συγκεντρώσεων κάθε συνιστώσας συναρτήσει του SRT για την BPA.....	98
Σχήμα 4.16: Μεταβολή συγκεντρώσεων κάθε συνιστώσας συναρτήσει του SRT για την NPX.....	98
Σχήμα 4.17: Μεταβολή συγκεντρώσεων κάθε συνιστώσας συναρτήσει του SRT για την DCF.....	99
Σχήμα 4.18: Μεταβολή συγκεντρώσεων κάθε συνιστώσας συναρτήσει του SRT για την KFN.....	99
Σχήμα 4.19: Μεταβολή συγκέντρωσης σωματιδιακού κλάσματος μικρορύπων στη θέση 44 για την KFN.....	100
Σχήμα 4.20: Μεταβολή συγκέντρωσης διαλυτού κλάσματος μικρορύπων στη θέση 34 για την NP.....	101
Σχήμα 4.21: Μεταβολή συγκέντρωσης διαλυτού κλάσματος μικρορύπων στη θέση 34 για την TCS.....	102
Σχήμα 4.22: Μεταβολή συγκέντρωσης σωματιδιακού κλάσματος μικρορύπων στις θέσεις 39 και 44 για την NP.....	103
Σχήμα 4.23: Μεταβολή συγκέντρωσης σωματιδιακού κλάσματος μικρορύπων στις θέσεις 39 και 44 για την TCS.....	104
Σχήμα 4.24: Μεταβολή συγκέντρωσης διαλυτού κλάσματος μικρορύπων στη θέση 34 για την NP.....	104
Σχήμα 4.25: Μεταβολή συγκέντρωσης διαλυτού κλάσματος μικρορύπων στη θέση 34 για την NPX.....	105
Σχήμα 4.26: Μεταβολή συγκέντρωσης διαλυτού κλάσματος μικρορύπων στη θέση 34 για την DCF.....	105

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στόχος της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας είναι η ανάπτυξη και η εφαρμογή ενός μαθηματικού ομοιώματος για την πρόβλεψη της τύχης μικροοργανικών ενώσεων κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας των λυμάτων σε μια Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων. Για το λόγο αυτό αναπτύχθηκε ένα υπομοντέλο για τις ενώσεις αυτές και τις διεργασίες τους, το οποίο βασίστηκε σε ένα υφιστάμενο ολοκληρωμένο μοντέλο προσομοίωσης που έχει αναπτυχθεί στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας. Στο μοντέλο – υπομοντέλο που αναπτύχθηκε εφαρμόστηκε μια μεθοδολογία βαθμιδωτής ρύθμισης, τέτοια ώστε σε συγκεκριμένες θέσεις της εγκατάστασης να προκύπτουν οι τιμές των συγκεντρώσεων εισόδου και δευτεροβάθμιας εξόδου που έχουν προκύψει από τη μελέτη των Stasinakis et al., (2013). Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε ανάλυση ευαισθησίας, κατά την οποία εξετάστηκε η χωρική μεταβολή των αποτελεσμάτων του μοντέλου ως απόκριση στην αλλαγή της τιμής επιλεγμένων παραμέτρων κάθε φορά για κάθε μία από τις επτά ενώσεις και σε διάφορες θέσεις της εγκατάστασης. Τέλος, εξετάστηκε μια σειρά από εφαρμογές που σχετίζονται με την επίδραση ορισμένων λειτουργικών παραμέτρων στην τύχη των υπό μελέτη μικροοργανικών ενώσεων.

Τα κυριότερα ευρήματα που προέκυψαν από την αξιολόγηση των εξεταζόμενων εφαρμογών είναι τα εξής:

- Η εφαρμογή της βαθμιδωτής ρύθμισης δίνει ένα σετ αποτελεσμάτων, το οποίο επαληθεύει πολύ ικανοποιητικά τις μετρημένες συγκεντρώσεις.
- Η σταθερά βιοδιάσπασης (K_{bio}), αποτελεί την παράμετρο, η οποία κατά κύριο λόγο επηρεάζει την τύχη των περισσότερων ενώσεων στόχου.
- Η επίδραση της κινητικής σταθεράς προσρόφησης στην πρωτοβάθμια καθίζηση (K_{d1}), είναι αρκετά υψηλή καταδεικνύοντας ότι το μεγαλύτερο μέρος της συνολικής προσρόφησης των ενώσεων πραγματοποιείται στη πρωτοβάθμια καθίζηση.
- Ο χρόνος παραμονής στερεών στο σύστημα επηρεάζει το διαλυτό και σωματιδιακό κλάσμα των μικρορύπων στην έξοδο του συστήματος ενεργού ιλύος, καθώς και το σωματιδιακό κλάσμα στα στραγγίδια.
- Η επίδραση της συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου (DO) στα αεριζόμενα διαμερίσματα δεν είναι καθοριστική για τις συγκεντρώσεις των σωματιδιακών

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

κλασμάτων των μικροοργανικών ενώσεων, ωστόσο οδηγεί σε μείωση των συγκεντρώσεων του διαλυτού μέρους.

- Η αύξηση του ποσοστού συγκράτησης των στερεών (CR) στις μονάδες πάχυνσης και αφυδάτωσης, συνεπάγεται κατά κύριο λόγο μείωση του σωματιδιακού κλάσματος των μικροοργανικών ενώσεων στα στραγγίδια.

Λέξεις κλειδιά

Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων, φαρμακευτικές ενώσεις, ενδοκρινικοί διαταράκτες, προσομοίωση, ASM1, υπομοντέλο, βαθμιδωτή ρύθμιση, ανάλυση ευαισθησίας, στοιχειομετρικές και κινητικές παράμετροι, λειτουργικές παράμετροι

ABSTRACT

The aim of this Diploma Thesis is the development and implementation of a mathematical model to predict the fate of emerging micropollutants during the operation of Waste Water Treatment Plants. Therefore, a sub-model for these compounds and their processes was developed, based on an existing integrated model developed in the Laboratory of Sanitary Engineering. In the developed model–sub-model, a stepwise calibration methodology was applied, so that in specific positions of the plant, appear values of the influent and secondary effluent concentrations derived from the study of Stasinakis et al., (2013). Additionally, a sensitivity analysis was carried out, examining the spatial variation of selected parameters each time for each of the seven compounds and at different positions in the plant. Finally a number of implementations was examined, related to the effect of specific operating parameters on the fate of the studied emerging contaminants.

The main conclusions that were emerged from the evaluation of the different implementations are:

- The stepwise calibration gives a set of results, which satisfactorily verify the measured concentrations.
- The biodegradation constant (K_{bio}) is the parameter that primarily affects the fate of most target compounds.
- The effect of the kinetic sorption constant on the primary sedimentation (K_{d1}) is high enough indicating that sorption process of the target compounds takes place mainly in the primary sedimentation.
- The solid retention time in the system affects the soluble and particulate fraction of the emerging contaminants in the effluent of the activated sludge system, as well as the particulate fraction in the drains.
- The effect of the dissolved oxygen concentration (DO) on the aerated compartments is not critical to the concentrations of the contaminant's particulate fractions, however leads to a decrease in the concentrations of the soluble part.

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

- The increase of the capture rate (CR) in the thickener and dewatering units mainly results in reduction of the particulate fraction of the emerging contaminants in the drains.

Keywords

Waste Water Treatment Plants, pharmaceutical compounds, endocrine disruptors, simulation, ASM1, sub-model, stepwise calibration, sensitivity analysis, stoichiometric and kinetic parameters, operating parameters

1 Εισαγωγή

Ο όρος «μικροοργανικές ενώσεις» αναφέρεται σε ίχνη χημικών ουσιών, όπως είναι φαρμακευτικά προϊόντα, προϊόντα προσωπικής φροντίδας, παρασιτοκτόνα, ορμόνες και βιομηχανικά απόβλητα, οι οποίες χρησιμοποιούνται καθημερινά από τον άνθρωπο. Μπορούν να εντοπιστούν σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις σε υδάτινα σώματα και σύνηθες είναι να καταλήγουν σε Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων, όπου φθάνουν στα απόβλητα της εγκατάστασης και τελικά σε επιφανειακά και υπόγεια ύδατα.

Τα τελευταία χρόνια επικρατεί εντονότερος προβληματισμός, καθώς το πλήθος των ενώσεων διαταρακτών, όπως είναι οι φαρμακευτικές ενώσεις και οι ενδοκρινικοί διαταράκτες, έχει αυξηθεί. Οι επικίνδυνες αυτές ενώσεις έχουν τοξικές επιδράσεις και δημιουργούν διαταραχές στο περιβάλλον όπου καταλήγουν. Για το λόγο αυτό η τύχη τους αποτελεί μείζον περιβαλλοντικό ζήτημα.

Έπειτα από αρκετές έρευνες σε Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων αναφορικά με τις τιμές των συγκεντρώσεων εισροής και εκροής των μικροοργανικών ενώσεων, αυτό που απομένει να προσδιοριστεί είναι οι συνθήκες υπό τις οποίες υπάρχει δυνατότητα βελτίωσης της λειτουργίας της Εγκατάστασης με γνώμονα την ταυτόχρονη απομάκρυνση των ουσιών αυτών.

Βάσει του σκεπτικού αυτού, χρήσιμη κρίνεται η μαθηματική προσομοίωση όλων αυτών των διεργασιών που επιτελούνται στην Εγκατάσταση Επεξεργασίας λυμάτων.

Στο πλαίσιο αυτό, στόχος της Διπλωματικής Εργασίας είναι η κατασκευή ενός μαθηματικού ομοιώματος (μοντέλου) για την πρόβλεψη της τύχης μικροοργανικών ενώσεων κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας των λυμάτων σε μια Εγκατάσταση Επεξεργασίας λυμάτων.

Για το λόγο αυτό αναπτύχθηκε ένα υπομοντέλο για τις ενώσεις αυτές και τις διεργασίες τους, το οποίο προσαρμόστηκε σε ένα υφιστάμενο μοντέλο προσομοίωσης λειτουργίας μιας ΕΕΛ.

Η διπλωματική εργασία ακολουθεί την παρακάτω διάρθρωση:

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

Στο κεφάλαιο 2 πραγματοποιείται βιβλιογραφική ανασκόπηση αναφορικά με τις βασικές διεργασίες απομάκρυνσης των μικροοργανικών ενώσεων μέσα σε μια εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων, καθώς και τις ειδικές κατηγορίες των αντιπροσωπευτικών ενδοκρινικών διαταρακτών και φαρμακευτικών ενώσεων.

Στο κεφάλαιο 3 παρουσιάζεται το βασικό μοντέλο το οποίο έχει αναπτυχθεί στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του ΕΜΠ για την προσομοίωση της λειτουργίας ΕΕΛ και οι εξισώσεις κάθε θέσης του συστήματος, βάσει των οποίων μεταβάλλεται κάθε συστατικό των λυμάτων. Επιπροσθέτως, παρουσιάζεται το υπομοντέλο, το οποίο αναπτύχθηκε στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας για την περιγραφή των διεργασιών (προσρόφηση και βιοδιάσπαση) που σχετίζονται με την τύχη των μικροοργανικών ενώσεων που επιλέχθηκαν κατά την επεξεργασία των λυμάτων.

Στο κεφάλαιο 4 περιγράφεται η εφαρμογή που επιλέχθηκε και η διαδικασία που ακολουθήθηκε, ώστε να προκύψουν αποτελέσματα. Ειδικότερα, περιγράφεται η διαδικασία της ρύθμισης ορισμένων παραμέτρων που αφορούν στις διεργασίες των μικροοργανικών ενώσεων, έως ότου τα αποτελέσματα εξόδου να συμφωνούν με τη βιβλιογραφία. Επιπλέον, πραγματοποιείται ανάλυση ευαισθησίας των αποτελεσμάτων του μοντέλου στις τιμές κινητικών και στοιχειομετρικών παραμέτρων και διερευνάται η επίδραση ορισμένων βασικών παραμέτρων των λυμάτων στην απόδοση των αποτελεσμάτων.

Τέλος, στο κεφάλαιο 5 συνοψίζονται τα κυριότερα συμπεράσματα, των εφαρμογών που πραγματοποιήθηκαν.

2 Βιβλιογραφική ανασκόπηση

2.1 Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια, το ενδιαφέρον και η ανησυχία της επιστημονικής κοινότητας έχει εστιαστεί στην ολοένα αυξανόμενη εμφάνιση μιας ομάδας ενώσεων που αποτελείται από συνθετικές οργανικές ενώσεις. Οι ενώσεις αυτές εντάσσονται σε μια ευρύτερη κατηγορία ενώσεων γνωστή και ως «Αναδυόμενοι Οργανικοί Μικρόρυποι» (Emerging Contaminants, ECs), η οποία περιλαμβάνει οποιεσδήποτε συνθετικές ή φυσικές ουσίες έχουν τη δυνατότητα να εισέλθουν στο περιβάλλον (νερό, ιζήματα, οργανισμούς), σε συγκεντρώσεις ικανές να προκαλέσουν επιβλαβείς οικολογικές συνέπειες ή/και επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία ή/και στους οργανισμούς που αναπτύσσονται σε ένα οικοσύστημα. Οι ρύποι αυτοί αναφέρονται ως αναδυόμενοι, καθώς προσελκύουν όλο και περισσότερο το ενδιαφέρον των επιστημών ως προς την τύχη τους στο υδάτινο περιβάλλον, λόγω των όχι πλήρως κατανοητών οικοτοξικολογικών χαρακτηριστικών τους. Η απελευθέρωση των ενώσεων αυτών στο περιβάλλον συνέβαινε για μεγάλο χρονικό διάστημα, εντούτοις δεν μπορούσαν να ανιχνευτούν μέχρι να αναπτυχθούν οι κατάλληλες μέθοδοι και τεχνικές ανίχνευσης. Σε αρκετές περιπτώσεις, νέες πηγές αναδυόμενων ρυπαντών μπορούν να δημιουργηθούν από τη σύνθεση νέων χημικών ουσιών ή αλλαγές στη χρήση και τη διάθεση των υφιστάμενων ενώσεων (V. Geissen et al. 2015).

Η πλειονότητα των μικρορύπων δεν είναι αποτέλεσμα φυσικών διεργασιών και η εμφάνισή τους στο περιβάλλον οφείλεται αποκλειστικά σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες (αστική, κτηνοτροφία, γεωργία, βιομηχανία). Η είσοδος των μικρορύπων στο περιβάλλον επιτυγχάνεται μέσα από ποικίλες οδούς, είτε άμεσα μέσω της διάθεσης των αστικών και βιομηχανικών υγρών αποβλήτων, είτε έμμεσα μέσω της επιφανειακής απορροής. Οι μικρόρυποι ανιχνεύονται συχνά σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις (της τάξεως των $\mu\text{g L}^{-1}$ ή nL^{-1}) σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (ΕΕΛ), οι οποίες αποτελούν και την πρωταρχική οδό μεταφοράς τους στο υδάτινο και χερσαίο περιβάλλον (Ashton et al., 2004, Nakada et al., 2006, Stasinakis et al., 2008, Verlicchi et al., 2012). Για το λόγο αυτό, η επιστημονική κοινότητα εστιάζει στη μελέτη και κατανόηση της τύχης και της συμπεριφοράς των ουσιών αυτών στις ΕΕΛ.

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

Οι αναδυόμενοι ρύποι προτεραιότητας αποτελούν μια ποικίλη και ετερογενή ομάδα χημικών ουσιών, η οποία με γνώμονα τη συμπεριφορά των ρύπων στο περιβάλλον, την επίδραση τους στους ζωντανούς οργανισμούς, την προέλευση και τη χημική τους σύσταση αναλύεται σε υποκατηγορίες. Οι ανθεκτικοί οργανικοί ρύποι, τα φαρμακευτικά προϊόντα και προϊόντα προσωπικής φροντίδας, οι ενδοκρινικοί διαταράκτες, τα φυτοφάρμακα και ζιζανιοκτόνα, τα υποπροϊόντα απολύμανσης, τα αντιβακτηριδιακά ναουϊλικά και μια σειρά άλλων ενώσεων υπάγονται στην ευρύτερη αυτή ομάδα οργανικών μικρορύπων.

Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας μελετήθηκαν ουσίες που ανήκουν στις υποκατηγορίες των Ενδοκρινικών Διαταρακτών και Φαρμακευτικών Ενώσεων. Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν οι ενδοκρινικοί διαταράκτες διοφαινόλη Α, τρικλοζάνη, εννεύλοφαινόλη, που περιέχονται σε προϊόντα καθημερινής χρήσης και οι φαρμακευτικές ενώσεις ιμπουπροφένη, ναπροξένη, δικλοφενάκη, κετοπροφένη που ανήκουν στην κατηγορία των μη στεροειδών αντιφλεγμονωδών φαρμάκων.

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

2.2 Αναδυόμενοι Οργανικοί Μικρορύποι

2.2.1 *Ενδοκρινικοί Διαταράκτες (Endocrine Disruptors, EDCs)*

2.2.1.1 *Εισαγωγή/Γενικά*

Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (World Health Organization, WHO) ορίζει ως Ενδοκρινικό Διαταράκτη (Endocrine Disruptor Compound, EDC) μία εξωγενή ουσία ή μείγμα ουσιών που μεταβάλλει τις λειτουργίες του ενδοκρινικού συστήματος και ως εκ τούτου προξενεί δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία ενός οργανισμού ή στους απογόνους του. Ειδικότερα, οι χημικοί ενδοκρινικοί διαταράκτες αποτελούν ένα παράγοντα ο οποίος δύναται να μιμείται τη δράση ενδογενών ορμονών ενός οργανισμού και να παρεμβαίνει στη φυσιολογική σύνθεση, έκκριση, μεταφορά, δέσμευση, δράση ή εξάλειψη φυσικών ορμονών στο σώμα απορρυθμίζοντας τελικά τους ομοιοστατικούς μηχανισμούς, την αναπαραγωγή και την ανάπτυξη. (USEPA, 1997).

Το ενδιαφέρον και η ανησυχία των ερευνητών επικεντρώνεται όλο και περισσότερο στις ενώσεις αυτές, λόγω της συχνότατης ανίχνευσής τους στις ΕΕΛ, οι οποίες αποτελούν και την κύρια πηγή εμφάνισής τους, και στους υδάτινους αποδέκτες (επιφανειακά/υπόγεια ύδατα) (Ternes et al., 1999a; Benefati et al., 2003; Petrovic et al., 2003; Snyder et al., 2003; Vethaak et al., 2005; Durhan et al., 2006; Fernadez et al., 2007, Kolpin et al., 2002; Legler et al., 2002; Nakada et al., 2006Tan et al). Η εμφάνισή τους συνδέεται με την εκδήλωση ασθενειών ή ενδοκρινικών διαταραχών στην ανθρώπινη υγεία. Πιο συγκεκριμένα, η αλληλεπίδραση του ανθρώπινου οργανισμού με τους ενδοκρινικούς διαταράκτες δύναται να επιφέρει επιπτώσεις στην υγεία όπως διαταραχές του θυροειδούς αδένου, παθήσεις του νευρικού συστήματος, αυξημένη εμφάνιση ορισμένων ειδών καρκίνου, προβλήματα γονιμότητας, προβλήματα ανάπτυξης του εγκεφάλου και παραμορφώσεις του σώματος (Mendes, 2002; Birkett & Lester, 2003). Επιπροσθέτως, αρκετές μελέτες αναφέρουν μεταβολές στα επίπεδα ορμονών, κυρίως στα πρώτα στάδια της ανάπτυξης, οδηγώντας σε θηλυκοποίηση των αρσενικών ατόμων ψαριών που ζουν σε αποδέκτες επεξεργασμένων λυμάτων (Birkett & Lester, 2003, Lee et al., 2003).

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, το ευρύ φάσμα των ενδοκρινικών ενώσεων περιλαμβάνει φυσικά οιστρογόνα όπως οιστρόνη (E1), 17β-οιστραδιόλη (E2) και

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

οιστρόλη (E3) (Blair et al., 2000; Nishihara et al., 2000; Folmar et al., 2002; Zhu et al., 2006), φυσικά ανδρογόνα όπως τεστοστερόνη (T), διυδροτεστοστερόνη (DHT) και ανδροδετρόνη (A) (Bauer et al., 2000; Fang et al., 2003), τεχνητά συνθετικά οιστρογόνα ανδρογόνων όπως αιθθυλοιστραδιόλη (EE2), νοργεστρέλη (N) και τρεμολόνη (Tr) (Blair et al., 2000; Bauer et al., 2000), φυτοοιστρογόνα όπως ισοφλαβονοειδή και κουμεστρόλη (Bacaloni et al., 2005; Stopper et al., 2005), καθώς και άλλες βιομηχανικές ενώσεις όπως δισφαινόλη A (BPA), τρικλοζάνη (TCS) και εννεϋλοφαινόλη (NP) (Mocarelli et al., 1996; Ramamoorthy et al., 1997; Howdeshell et al., 1999; Ying et al., 2002).

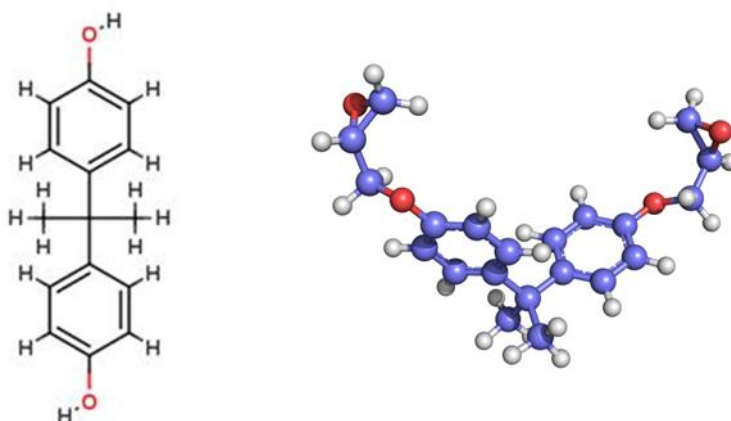
Οι τελευταίες, αποτελούν τις υπό εξέταση ουσίες και αναλύονται στις παρακάτω παραγράφους ως προς τις φυσικοχημικές ιδιότητές τους, την τοξικότητα που παρουσιάζουν και την παρουσία τους στις εκροές των ΕΕΛ και στο υδάτινο περιβάλλον.

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

2.2.1.2 Διοφαινόλη Α (Bisphenol A, BPA)

Χαρακτηριστικά και Φυσικοχημικές ιδιότητες

Σύμφωνα με τη Διεθνή Ένωση Καθαρής και Εφαρμοσμένης Χημείας (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC), η Διοφαινόλη Α (Bisphenol A, BPA) ή 4,4'-(πρόπανο-2,2-διυλ)-διοφαινόλη ($\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OH}$), αποτελεί μια συνθετική οργανική ουσία της οποίας ο χημικός τύπος είναι $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$ και σχηματίζεται από δύο φαινολικούς δακτυλίους ($\text{C}_6\text{H}_4\text{-OH}$) που ενώνονται μεταξύ τους μέσω δύο συνδεδεμένων μεθυλίων (CH_3) (Εικόνα 2.1). Η ένωση αυτή συντέθηκε για πρώτη φορά το 1891 (Chang et al., 2013) και έκτοτε η παγκόσμια παραγωγή της είναι περίπου 3.2 εκατομμύρια μετρικοί τόνοι ετησίως (Okada et al, 2008). Η BPA χρησιμοποιείται ευρέως στην παραγωγή πολυανθρακικών καταναλωτικών αγαθών και προϊόντων, όπως δοχεία και σκεύη τροφίμων, υλικά συσκευασίας τροφίμων και ποτών, οδοντιατρικών στεγανωτικών, καθώς και εποξικών ρητινών (Chang et al., 2013).



Εικόνα 2.1: 2D και 3D χημική δομή BPA

(Montes-Grajales & Olivero-Verbel, 2015)

Η BPA αποτελεί μια ένωση η οποία παράγεται με τη μορφή στερεού (κρύσταλλοι, νιφάδες, σκόνη) χρώματος λευκού ή ανοιχτού καφέ. Διαθέτει ήπια φαινολική οσμή και αδύναμη οσμή φαρμάκων. Επιπλέον, παρουσιάζει χαμηλή προς μέτρια διαλυτή στο νερό, ωστόσο αντιδρά βίαια με ανυδρίτες οξέων, χλωρίδια οξέων, ισχυρές βάσεις και ισχυρά οξειδωτικά (PubChem & TOXNET). Σύμφωνα με τις φυσικοχημικές ιδιότητες της BPA, όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1, πρόκειται για μια μη πτητική, λιπόφιλη και υδρόφοβη ένωση, ενώ η τιμή της σταθεράς K_{ow} υποδεικνύει

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

ότι είναι ικανή να δεσμεύεται στα ιζήματα και στη σωματιδιακή φάση (Κουμακι, 2018).

Πίνακας 2.1: Φυσικοχημικές ιδιότητες της BPA

(PubChem & TOXNET)

BPA	
Μοριακός τύπος	C ₁₅ H ₁₆ O ₂
Μοριακό βάρος	228.28634 g mole ⁻¹
Διαλυτότητα στο νερό	300 mg L ⁻¹ at 25°C
Πυκνότητα	1.195 at 25 °C
Σημείο τήξεως	153-157 °C
Σημείο βρασμού	360.5 °C at 760 mm Hg
Τάση ατμών	4.0 × 10 ⁻⁸ mm Hg at 25°C
Σταθερά Henry	4.0 × 10 ⁻¹¹ atm · m ³ mole ⁻¹
pKa	9.6
Log K _{ow}	3.32
Log K _{oc}	2.9

Τοξικότητα της BPA

Τα τελευταία χρόνια έχει διεξαχθεί μεγάλος αριθμός ερευνών σε διάφορους υδρόβιους οργανισμούς, αναφορικά με τις τοξικές επιδράσεις της BPA. Πιο συγκεκριμένα, έχοντας ως κριτήριο τις συγκεντρώσεις εμφάνισης της BPA στο υδάτινο περιβάλλον, έχουν εντοπιστεί οι επιπτώσεις στους υδρόβιους οργανισμούς οι οποίες συνδέονται με ενδοκρινικές διαταραχές, δυσπλασίες, διαταραχές στην ανάπτυξη, χρωμοσωμικές βλάβες και βιοχημικές αλλαγές (Carlisle et al., 2009). Σε πειράματα που διεξήχθησαν με επαρκώς υψηλές συγκεντρώσεις της BPA εντοπίστηκε υψηλό ποσοστό σε θνησιμότητα (Song et al., 2014).

Η BPA όπως αναφέρθηκε παραπάνω αποτελεί συστατικό διαφόρων προϊόντων καθημερινής χρήσης, συμπεριλαμβανομένων των σωλήνων νερού, ηλεκτρονικού εξοπλισμού, χαρτιού και υλικών που έρχονται σε άμεση επαφή με τρόφιμα, συμπεριλαμβανομένων των φιαλών συσκευασίας και των βερνικιών για τα δοχεία. Επιπλέον, πολυάριθμες μελέτες έχουν δείξει την παρουσία της ουσίας σε

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

εγκαταστάσεις παραγωγής πόσιμου νερού (Luo et al., 2014, Gou et al., 2016, Muhamad et al., 2016, Zhang et al., 2016). Σαν αποτέλεσμα, ο ανθρώπινος οργανισμός εκτίθεται άμεσα σε BPA, μέσω του πόσιμου νερού και της τροφής (Jaromir Michalowiz et al., 2014).

Λόγω της τοξικότητάς της και των διαταραχών που προκαλεί η BPA, έχει απαγορευτεί η χρήση της σε πολλές χώρες (Koumaki, 2018). Το 2011 τέθηκε οδηγία στην ΕΕ από την Ευρωπαϊκή Αρχή για την Ασφάλεια των Τροφίμων (European Food Safety Authority, EFSA) κατά την οποία η ανεκτή ημερήσια πρόσληψη φτάνει τα 0.05 mg Kg^{-1} σωματικού βάρους. Τον Μάιο του 2011, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή εξέδωσε Εκτελεστικό Κανονισμό (321/2011) σύμφωνα με τον οποίο απαγορεύτηκε πλήρως η χρήσης της διοφαινόλης Α για την παραγωγή πλαστικών μπουκαλιών βρεφικής διατροφής, ενώ, έναν μήνα μετά εξαλειφθηκε εντελώς η διάθεση και η εισαγωγή στην Ευρωπαϊκή Ένωση των αντιστοιχων προϊόντων που περιέχουν την ουσία.

Παρουσία της BPA στην εκροή ΕΕΛ

Η εκτεταμένη καθημερινή χρήση της διοφαινόλης Α οδηγεί σε εμφάνισή της υπό υψηλές συγκεντρώσεις στις εκροές των ΕΕΛ, οι οποίες αποτελούν και μία από τις σημαντικότερες οδούς εισόδου της ουσίας στο υδάτινο περιβάλλον. Έχουν πραγματοποιηθεί πολλές μετρήσεις συγκέντρωσης της BPA στις εκροές διαφόρων ΕΕΛ ανά τον κόσμο και ανιχνεύεται η παρουσία της στην πλειονότητα των περιπτώσεων. Τα όρια των ανιχνευόμενων συγκεντρώσεων κυμαίνονται από μερικές δεκάδες ng L^{-1} μέχρι και μερικά $\mu\text{g L}^{-1}$. Βιβλιογραφικά, οι μετρούμενες συγκεντρώσεις στην ιλύ κυμαίνονται από μερικά $\mu\text{g kg}^{-1}$ έως μερικά mg kg^{-1} . Αναλυτικότερα, σε μελέτη που πραγματοποιήθηκε σε δείγματα BPA της ΕΕΛ Urban Community of Quebec που βρίσκεται στο Κεμπέκ (Καναδάς), τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η BPA υπήρχε σε σημαντικές ποσότητες, $0,07 \mu\text{g L}^{-1}$ έως $1,68 \mu\text{g L}^{-1}$ στα λύματα και $0,104 \mu\text{g g}^{-1}$ έως $0,312 \mu\text{g g}^{-1}$ σε ιλύ λυμάτων, στη μονάδα επεξεργασίας λυμάτων (Mohapatra D.B. et al., 2011). Επιπλέον, σε μελέτη που διεξάχθηκε σε ΕΕΛ στην Καλιφόρνια οι ανιχνευόμενες συγκεντρώσεις ήταν κατά μέσο όρο της τάξεως των $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ στην επεξεργασμένη ιλύ (Yu et al., 2013), ενώ, οι Gatidou, et al. (2007) και Stasinakis, et al. (2008), έπειτα από έρευνα σε ΕΕΛ στην Ελλάδα, βρήκαν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις της τάξεως των $600 \mu\text{g Kg}^{-1}$. Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 2.2) παρουσιάζονται συγκεντρώσεις της BPA στην εκροή ΕΕΛ.

Πίνακας 2.2: Συγκεντρώσεις της BPA στην εκροή ΕΕΛ

(Κουμάκι, 2018)

Χώρα	BPA (ng L ⁻¹)	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

Οι Stasinakis et al., (2013) μελέτησαν την παρουσία και την τύχη 36 αναδυόμενων ρύπων στην εισροή και εκροή ΕΕΛ, στην Αθήνα, καθώς και την αποτελεσματικότητα απομάκρυνσής τους από αυτή. Αναφορικά με την BPA, υπολογίστηκε από την ερευνητική ομάδα πως απομακρύνεται μέσω προσρόφησης σε ποσοστό 45%, ενώ η μέση εκτιμώμενη τιμή του συντελεστή Kd, που λαμβάνει μέρος στην προσρόφηση, είναι 1507 L Kg⁻¹ για την πρωτοβάθμια και 829 L Kg⁻¹ για τη δευτεροβάθμια λάσπη. Επιπλέον, ως κύριος μηχανισμός απομάκρυνσης της BPA από την ΕΕΛ θεωρείται η βιοαποικοδόμηση, καθώς η BPA είναι μη πτητική και δύσκολα φωτοδιασπείσιμη ένωση.

Παρουσία της BPA στο υδάτινο περιβάλλον

Η BPA λόγω της ευρείας χρήσης της, απελευθερώνεται σε μεγάλες ποσότητες στο περιβάλλον με αποτέλεσμα να ανιχνεύεται πολύ συχνά στα φυσικά νερά (Chang et al., 2013). Το επίπεδο ανίχνευσης της ουσίας στο υδάτινο σώμα αποτελεί συνάρτηση της διάθεσης λυμάτων σε αυτό από ΕΕΛ και της απόστασής του από τον αγωγό εκβολής. Τα τελευταία χρόνια, έχουν δημοσιευτεί πολυάριθμα άρθρα τα οποία

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

υποδεικνύουν την παρουσία της BPA (και του ευρύτερου φάσματος των ενώσεων αυτών) στα επιφανειακά ύδατα. Μία πρόσφατη έρευνα στα ύδατα ευρωπαϊκών ποταμών (δείγματα από περισσότερα από 100 ποτάμια) αποκάλυψε πως η BPA ανιχνεύτηκε με συχνότητα 34%, μέση συγκέντρωση 25 ng L^{-1} και μέγιστη 323 ng L^{-1} (Loos et al., 2009). Παράλληλα, έπειτα από έρευνα στα ρεύματα των ΗΠΑ, όπου ελήφθησαν 140 δείγματα επιφανειακών νερών, παρατηρήθηκε συχνότητα ανίχνευσης της BPA στα δείγματα 41% και η μέση και μέγιστη συγκέντρωση που μετρήθηκαν ήταν 140 ng L^{-1} και $12 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ αντίστοιχα, αρκετά μεγαλύτερες αυτών της ΕΕ (Stasinakis et al., 2012, Kolpin et al., 2002). Παρ' όλα αυτά, μέχρι στιγμής δεν επαρκούν τα διαθέσιμα δεδομένα στα ελληνικά ύδατα για την εμφάνιση της BPA. Οι Arditoglou και Voutsas (2010), πρόσφατα ανίχνευσαν την ουσία αυτή στα εσωτερικά ύδατα της Βόρειας Ελλάδας. Πιο συγκεκριμένα, στον ποταμό Αίσονα στην Κατερίνη, όπου είναι εγκατεστημένη ΕΕΛ, εντοπίστηκε η διοφαινόλη Α με ένα εύρος τιμών συγκέντρωσης από 55 έως 162 ng L^{-1} , ενώ αποδείχθηκε πως η ποιότητα νερού του ποταμού κατάντη της εγκατάστασης επηρεάζεται άμεσα από την εκροή της παρακείμενης ΕΕΛ (Stasinakis et al., 2012).

Ακόμη, αναφορικά με τα υπόγεια ύδατα, οι Loos et al., (2010) σε πανευρωπαϊκή μελέτη ανίχνευσαν τη BPA με συχνότητα 40%, μέση και μέγιστη συγκέντρωση 79 ng L^{-1} και $2,3 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. Αντίστοιχη μελέτη σε 47 υπόγεια ύδατα από 18 πολιτείες των ΗΠΑ, ανέφερε παρόμοιο εύρος τιμών με την ΕΕ με συχνότητα 30% και μέγιστη συγκέντρωση $2,55 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ (Barnes et al., 2008).

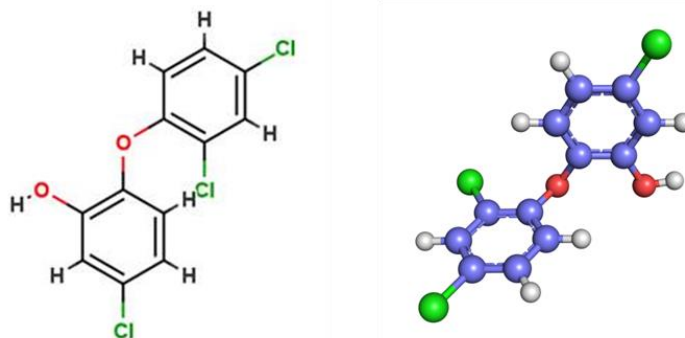
2.2.1.3 Τρικλοζάνη (Triclosan, TCS)

Χαρακτηριστικά και Φυσικοχημικές ιδιότητες

Κατά την IUPAC, η τρικλοζάνη (Triclosan, TCS) 5-χλωρο-2- (2,4-διχλωροφαινοξυ) φαινόλη, είναι μια χλωριωμένη αρωματική ένωση με χημικό τύπο $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Cl}_3\text{O}_2$, η οποία απαρτίζεται από δύο χλωριωμένους αρωματικούς δακτυλίους και τις χαρακτηριστικές ομάδες φαινολών και αιθέρων (Εικόνα 2.2). Χρησιμοποιείται ευρέως ως συντηρητικό και αντιμικροβιακό παράγοντα, ενώ έχει αποδειχθεί πως παράγονται παγκοσμίως 1500 τόνοι, εκ των οποίων το 25% στην Ευρώπη (Chen et al., 2009). Αποτελεί συστατικό προϊόντων προσωπικής φροντίδας, όπως σαπούνια, κρέμες δέρματος, οδοντόκρεμες και αποσμητικά, καθώς και οικιακών αντικειμένων

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

όπως πλαστικές σανίδες κοπής, αθλητικά είδη και παπούτσια. Επίσης, η TCS προστίθενται στα προϊόντα υγιεινής σε συγκέντρωση της τάξεως 0,1-0,3% w/w, η οποία θεωρείται ικανοποιητική ως προς την αντιβακτηριδιακή δράση της, ενώ δεν προκαλεί δερματοπάθειες και ευαισθησίες στα μάτια (Chau et al., 2008).



Εικόνα 2.2: Χημική δομή TCS (Montes-Grajales & Olivero-Verbel, 2015)

Η TCS έχει τη μορφή λευκής έως υπόλευκης κρυσταλλικής σκόνης με ελαφρά αρωματική οσμή (TOXNET). Σύμφωνα με τις φυσικοχημικές της ιδιότητες, όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.3, πρόκειται για μία ένωση δύσκολα υδρολύσιμη, λιπόφιλη και μη πτητική. Επιπλέον, από τις τιμές Kow και Koc υποδεικνύεται πως η TCS τείνει να δεσμεύεται στα ιζήματα και στη σωματιδιακή ύλη.

Πίνακας 2.3: Φυσικοχημικές ιδιότητες της TCS (PubChem & TOXNET)

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

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

Τοξικότητα της TCS

Η TCS έχει συσχετισθεί με επιδράσεις ενδοκρινικής διαταραχής, λόγω της μοριακής δομής της, δηλαδή των δύο λειτουργικών ομάδων φαινόλης από τις οποίες αποτελείται. Οι Gee et al., (2008), απέδειξαν πως η τρικλοζάνη διαθέτει εγγενή οιστρογόνο δράση και ανδρογονική δραστηριότητα. Έχει παρατηρηθεί έπειτα από έρευνες πως η TCS προσδένεται πάνω σε ένζυμο των βακτηρίων, υπεύθυνο για τη σύνθεση λιπαρών οξέων, αναχαιτίζοντας τη συγκεκριμένη λειτουργία (Heath et al., 1999). Επιπλέον, πολυάριθμες μελέτες έχουν διεξαχθεί αναφορικά με τη δράση της ένωσης αυτής στο υδάτινο περιβάλλον, λόγω της ευρείας διανομής της σε αυτό, και η πλειονότητα αυτών απέδειξε την οιστρογόνο δράση της (Wang et al., 2015). Ο ανθρώπινος οργανισμός εκτίθεται καθημερινά στην ένωση αυτή, μέσα από την άμεση επαφή του με τα προϊόντα προσωπικής φροντίδας, καθώς επίσης και την αλληλεπίδρασή του με το οικοσύστημα συμπεριλαμβανομένου του νερού, του εδάφους και άλλων οργανισμών. Το εύρος τιμών συγκέντρωσης υπό τις οποίες χρησιμοποιείται η TCS δεν θεωρείται τοξικό για τον ανθρώπινο οργανισμό, ωστόσο έχει συσχετισθεί με την ανάπτυξη καρκίνου του προστάτη, με αναπτυξιακές ανωμαλίες και με την τοξικότητα στο ήπαρ (Hess-Wilson & Knudsen 2006; Mink et al., 2008).

Η τρικλοζάνη, μπορεί από μόνη της να μην ανήκει στις πιο τοξικές ουσίες, ωστόσο έχει την ικανότητα να μετασχηματίζεται σε άλλες ενώσεις πιθανόν πολύ πιο τοξικές. Αναλυτικότερα, είναι πιθανή η μετατροπή της χημικής δομής της σε αυτή των διοξινών, ουσιών με υψηλή τοξικότητα λόγω της χημικής τους σταθερότητας (Nilsson et al., 1974, Sanchez-Prado et al., 2006, Fair et al., 2009, Dann & Hontela, 2011), ή η μετατροπή της σε τοξική χλωροφαινόλη αν έρθει σε επαφή με χλώριο (Buth et al 2011).

Παρουσία της TCS στην εκροή ΕΕΛ

Η εκτεταμένη χρήση της τρικλοζάνης σε προϊόντα προσωπικής φροντίδας, όπως σαμπούνια, κρέμες δέρματος, οδοντόκρεμες, έχει οδηγήσει στη συχνή ανίχνευσή της σε ανεπεξέργαστα αστικά απόβλητα σε συγκεντρώσεις οι οποίες κυμαίνονται από λίγα έως κάποιες εκατοντάδες $\mu\text{g L}^{-1}$. Επιπλέον, οι ανθρώπινες εκκρίσεις συνιστούν σημαντική πηγή της TCS στα βιολογικά υγρά και πολλές μελέτες αποδεικνύουν την παρουσία τους σε συγκεντρώσεις μεταξύ 1 και 3.790 $\mu\text{g L}^{-1}$ με μέσο όρο τα 12 $\mu\text{g L}^{-1}$

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

και με συχνότητα ανίχνευσης περίπου στο 70% των δειγμάτων (Wolff et al., 2007, Calafat et al., 2008, Kawaguchi et al., 2008). Αποδεικνύεται από πολλές μελέτες η παρουσία της τρικλοζάνης στις εκροές διαφόρων ΕΕΛ συγκεντρώσεις των οποίων παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 2.4).

Πίνακας 2.4: Συγκεντρώσεις της TCS στην εκροή ΕΕΛ

(Koumaki, 2018)

Χώρα	TCS (ng L ⁻¹)	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

Επιπροσθέτως, στη μελέτη που πραγματοποιήθηκε σε ΕΕΛ στην Αθήνα, υπολογίστηκε το ποσοστό απομάκρυνσης της TCS μέσω της πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας λάσπης 44%, εκ του οποίου το μεγαλύτερο μέρος οφείλεται στην πρωτοβάθμια καθίζηση (42%). Αναφορικά με τη μέση τιμή της παραμέτρου του μηχανισμού προσρόφησης Kd, εκτιμήθηκε για την πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια λάσπη 1780 L Kg⁻¹ και 1049 L Kg⁻¹ αντίστοιχα (Stasinakis et al., 2013).

Παρουσία της TCS στο υδάτινο περιβάλλον

Η εκτεταμένη χρήση της τρικλοζάνης έχει οδηγήσει σε αυξημένη συχνότητα ανίχνευσής της στο υδατικό περιβάλλον, ενώ παράλληλα μελέτες έχουν εντοπίσει την παρουσία της σε επιφανειακά νερά και ιζήματα τα οποία συσχετίζονται άμεσα με επεξεργασμένα λύματα (Kolpin et al., 2002, Singer et al., 2002, Tixier et al., 2002). Έπειτα από έρευνες που πραγματοποιήθηκαν σε 30 πολιτείες των ΗΠΑ σε ποτάμια και ρέματα το 1999-2000, η TCS ανιχνεύτηκε σε στο 57,6% των δειγμάτων σε μέση και μέγιστη συγκέντρωση 140 ng L⁻¹ και 2300 ng L⁻¹ αντίστοιχα (Kolpin et

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

al.2002). Παραταύτα, πιο πρόσφατες μελέτες πάλι στον ποταμό Μισσιουπή και σε επιφανειακά ύδατα στο Μισούρι, ανίχνευσαν συγκεντρώσεις της TCS αρκετά μικρότερες (Boyd et al., 2004, Wang et al., 2011). Οι υδρολογικές συνθήκες, όπως αποδείχθηκε από τους Kolpin et al., (2004), επηρεάζουν τις συγκεντρώσεις υπό τις οποίες εντοπίζεται η TCS. Οι Stasinakis et al., (2012), πραγματοποίησαν μετρήσεις σε ποταμό της Κατερίνης στην Ελλάδα, ανιχνεύοντας την τρικλοζάνη σε εύρος συγκεντρώσεων $<3 - 98 \text{ ng L}^{-1}$.

Όσον αφορά στην παρουσία της TCS στα υπόγεια ύδατα, πανευρωπαϊκή μελέτη ανίχνευσε την ουσία σε πολύ μικρή ποσότητα με μέγιστη συγκέντρωση 9 ng L^{-1} (Loos et al., 2010).

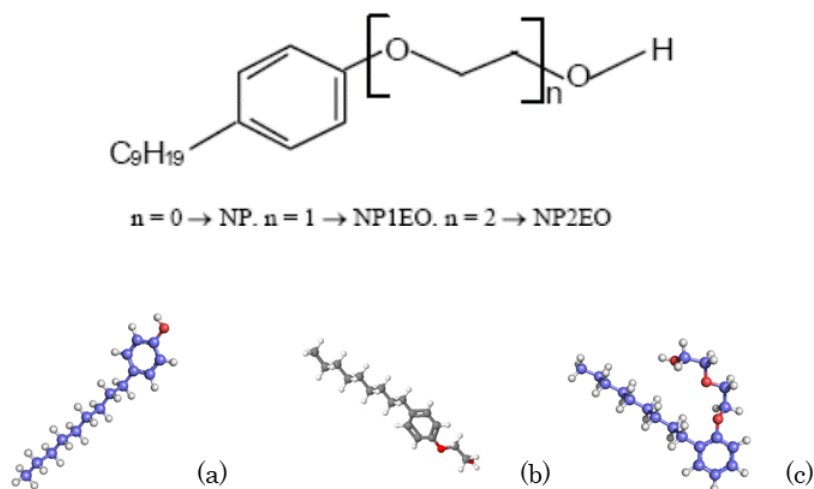
2.2.1.4 Εννεϋλοφαινόλη (Nonylphenol, NP)

Χαρακτηριστικά και Φυσικοχημικές ιδιότητες

Οι εννεϋλοφαινόλες (nonylphenols, NPs) αποτελούν οργανικές ενώσεις οι οποίες υπάγονται στην ευρύτερη χημική κατηγορία των αλκυλοφαινολών (alkylphenols, APs). Πρόκειται για προϊόν βιομηχανικής σύνθεσης που σχηματίζεται κατά τη διαδικασία αλκυλίωσης των φαινολών, ιδιαίτερα στη σύνθεση πολυαιθοξυλικών απορρυπαντικών και η δομή τους μπορεί να ποικίλει. Η NP αποτελείται από ένα φαινολικό δακτύλιο και μια αλυσίδα με εννέα άτομα άνθρακα (εννεϋλομάδα), η οποία προσκολλάται στον δακτύλιο φαινόλης σε διάφορες θέσεις, συνήθως στις 4- και, σε μικρότερο βαθμό, στις 2- και μπορεί να είναι είτε διακλαδισμένη είτε γραμμική. Μια διακλαδισμένη εννεϋλοφαινόλη, η 4-νονυλφαινόλη, είναι η ευρέως παραγόμενη και κυκλοφορούμενη εννεϋλοφαινόλη. Η αιθοξυλίωση της NP έχει ως παράγωγο τις αιθοξυλιωμένες εννεϋλοφαινόλες (NP_nEOs), οι οποίες αποτελούνται από την εννεϋλοφαινόλη και το αιθοξυλιωμένο τμήμα, το οποίο μπορεί να είναι ένα (μονο-αιθοξυλιωμένες εννεϋλοφαινόλες, NP1EO) ή δύο (δι-αιθοξυλιωμένες εννεϋλοφαινόλες, NP2EO) (Εικόνα 2.3). Υπο συνθήκες περιβάλλοντος το μίγμα ισομερών εννεϋλοφαινόλης είναι ένα ωχροκίτρινο υγρό, ωστόσο οι καθарές ενώσεις είναι άχρωμες. Οι εννεϋλοφαινόλες είναι μέτρια διαλυτές στο νερό με τάση προσρόφησης στην οργανική ύλη, ωστόσο διαλυτές σε αλκοόλη, λιπόφιλες, ενώ χαρακτηρίζονται ως ημι-πηκτικές βάσει της τιμής της σταθεράς Henry (John et al., 2000, Birkett & Lester, 2003). Οι αιθοξυλιωμένες εννεϋλοφαινόλες έχουν καθαρό

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

έως ανοιχτό πορτοκαλί χρώμα και είναι μη ιονικές σε νερό, δηλαδή δεν έχουν φορτίο. Ο αριθμός των πολικών ομάδων από τις οποίες αποτελούνται ορίζει και τις ιδιότητές τους ως υδρόφιλες ή υδρόφοβες. Η διττή αυτή φύση τους, τους επιτρέπει να περιβάλλουν μη πολικές ουσίες, όπως το πετρέλαιο και το λίπος, απομονώνοντάς τις από το νερό και συνεπώς χαρακτηρίζονται ως λιπόφιλες (Soares et al., 2008). Οι φυσικοχημικές ιδιότητες της NP-NP1EO-NP2EO συνοψίζονται στον Πίνακα 2.5. Οι επιφανειοδραστικές της ιδιότητες σε απορρυπαντικά, μπογιές, φυτοφάρμακα κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα και σε προϊόντα προσωπικής φροντίδας έχουν οδηγήσει στην εκτεταμένη χρήση της, αποτελώντας συγχρόνως το 80% των APs που διατίθενται στο εμπόριο (La Guardia et al., 2009). Στην ΕΕ το 60% των εννεύλοφαινολών (NPs) χρησιμοποιείται για την παραγωγή πολυαιθοξυλιωμένων εννεύλοφαινολών (NP_nEOs), ενώ το 37% για την παραγωγή ρητινών, πλαστικών, σταθεροποιητών κ.α., αποδεικνύοντας πως οι NPs χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο ως ενδιάμεσο προϊόν (European Chemical Bureau, 2002).



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

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

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

Πίνακας 2.5: Φυσικοχημικές ιδιότητες της NP-NP1EO-NP2EO

(PubChem & TOXNET)

		NP	NP1EO	NP2EO
Μοριακός τύπος		C ₁₅ H ₂₄ O	C ₁₇ H ₂₈ O ₂	C ₁₉ H ₃₂ O ₃
Μοριακό βάρος	g mole ⁻¹	220.35046	264.40302	308.4556
Διαλυτότητα στο νερό	mg L ⁻¹ 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 ⁻⁵ 8.175×10 ⁻⁴	- 1.27×10 ⁻⁶	9.14×10 ⁻⁹ 2.23×10 ⁻⁸
Σταθερά Henry	atm m ³ mole ⁻¹	5.6 × 10 ⁻⁶ - 3.4 × 10 ⁻⁵	-	-
pKa		10.25 – 10.7	-	-
Log K_{ow}		4.48 - 5.76	4.17±0.15	4.21±0.12
Log K_{oc}		4 – 4.7	2.4	2.5

Τοξικότητα της NP-NP1EO-NP2EO

Η εννεϋλοφαινόλη και τα παράγωγά της, έχουν χαρακτηριστεί ως ενδοκρινικοί διαταράκτες, λόγω της ικανότητάς τους να μιμούνται τη δομή και τη δράση των φυσικών ορμονών, όπως είναι τα οιστρογόνα και με τη σειρά τους να διαταράσσουν τη φυσική ισορροπία των ορμονών στους προσβεβλημένους οργανισμούς (Guenther et al., 2005, Gabriel FL et al., 2008, Lu et al., 2014, Lee & Lee, 1996, Soares et al., 2008). Οι τοξικές επιδράσεις των NP_nEOs στο περιβάλλον είναι περισσότερο εφαρμόσιμες στα υδρόβια είδη. Μελέτες αναφέρουν ότι οι NP_nEOs μπορούν να προκαλέσουν ενδοκρινικές διαταραχές στα ψάρια αλληλεπιδρώντας με τους υποδοχείς οιστρογόνων και ανδρογόνων. Εντούτοις, το επίπεδο τοξικότητάς τους στους οργανισμούς συνιστά ένα πολυπαραγοντικό θέμα εξαρτώμενο από πολλές συνισταμένες, όπως είναι το στάδιο ανάπτυξης του οργανισμού, ο μηχανισμός 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). Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη παράγραφο, η δομή της εκάστοτε ένωσης, δηλαδή το μήκος της αιθοξυλιωμένης αλυσίδας που προσδέεται στην

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

εννεύλοφαινόλη, ορίζει και τη δράση της. Μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί αποδεικνύουν πως οι NP_nEOs με μικρότερη αλυσίδα εμφανίζουν μεγαλύτερη σταθερότητα και κατά συνέπεια μεγαλύτερη τοξικότητα στο περιβάλλον.

Όπως ορίστηκε από την οδηγία της ΕΡΑ για την ποιότητα των υδάτων ως μέγιστη αποδεκτή συγκέντρωση στο γλυκό και θαλασσινό νερό ορίζει τα 6 μg L⁻¹ και 1,7 μg L⁻¹ αντίστοιχα (Brooke & Thursby, 2005). Σύμφωνα με τη νομοθεσία της ΕΕ (Οδηγία 2000/60/ΕΚ βάσει της Απόφασης 2455/2001/ΕΚ), η NP και τα παράγωγα της χαρακτηρίστηκαν ως ρύποι προτεραιότητας. Αργότερα, με την Οδηγία 2003/53/ΕΚ περιορίστηκε η διάθεσή τους σε χρήσεις οι οποίες καταλήγουν σε απορρίψεις ή διαρροές τους στο περιβάλλον, ενώ με την Οδηγία 2013/39/ΕΕ θεσπίστηκαν νέα πρότυπα ποιότητας περιβάλλοντος με μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση στα επιφανειακά νερά τα 2 μg L⁻¹.

Παρουσία των NP και NP_nEOs στην εκροή ΕΕΛ

Η ευρεία χρήση των NPs σε πολλά προϊόντα της καθημερινότητας, όπως είναι τα απορρυπαντικά, μιογιές, φυτοφάρμακα και τα προϊόντα προσωπικής φροντίδας, συνεπάγεται την ανίχνευσή τους σε υψηλά ποσοστά στα ανεπεξέργαστα λύματα των ΕΕΛ. Οι NP_nEOs αποικοδομούνται σε NP, NP1EO και NP2EO, λόγω της βιομετατροπής τους κατά την αλληλεπίδραση με τους μικροοργανισμούς, με αποτέλεσμα την παραγωγή ενώσεων πιο σταθερών, τοξικών και λιπόφιλων οι οποίες ανιχνεύονται στην ιλύ των ΕΕΛ (Planas et al., 2002, Lu et al., 2008, Stasinakis et al., 2008, Nie et al., 2012, Samaras et al., 2013).

Σε πολλές εργασίες όπου έχει εντοπιστεί η παρουσία των NP, NP1EO και NP2EO στην εκροή των ΕΕΛ, αποδεικνύεται η εξάρτησή τους από τις λειτουργικές παραμέτρους της ΕΕΛ ως προς την αποτελεσματικότητα απομάκρυνσής τους. Οι Samaras et al., (2013), σε μελέτη που έκαναν στην ΕΕΛ της Αθήνας, ανίχνευσαν στην εκροή NP, NP1EO και NP2EO σε συγκεντρώσεις 0,47±0,12, 0,14±0,07 και 0,08±0,04 μg L⁻¹ αντίστοιχα, με ποσοστά απομάκρυνσης αυτών από τα ανεπεξέργαστα λύματα αντίστοιχως 78±10%, 92±5% και 90±11%. Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 2.6), απεικονίζονται οι συγκεντρώσεις της NP-NP1EO-NP2EO στην εκροή ΕΕΛ.

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

Πίνακας 2.6: Συγκεντρώσεις της NP-NP1EO-NP2EO στην εκροή ΕΕΛ

(Koumaki, 2018)

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±0.794	0.154±0.242	0.087±0.078	Pothitou & Voutsas, 2008
Ελλάδα	0.47±0.12	0.14±0.07	0.08±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

Το ποσοστό απομάκρυνσης της NP μέσω της λάσπης, υπολογίστηκε από τους Stasinakis et al., (2013) ως 36% για την πρωτοβάθμια και 5% για τη δευτεροβάθμια. Από αυτό συνεπάγεται πως το 17% της NP χάνεται μέσα στην βιολογική επεξεργασία. Επιπροσθέτως, ανάμεσα στις εννεύλοφαινόλες η συμμετοχή της NP στα αιωρούμενα στερεά είναι αρκετά μεγαλύτερη από αυτή των NP1EO και NP2EO, πιθανότατα λόγω της χαμηλότερης λιποφιλικότητάς τους σε σχέση με την NP (Fauser et al., 2003). Αρκετά υψηλή εκτιμήθηκε επίσης και η τιμή της παραμέτρου προσρόφησης K_d με 1613 L Kg^{-1} για την πρωτοβάθμια και 1149 L Kg^{-1} για τη δευτεροβάθμια λάσπη.

Παρουσία των NP και NpNEOs στο υδάτινο περιβάλλον

Η εννεύλοφαινόλη και τα παράγωγά της, εντοπίζονται πολύ συχνά σε υδάτινα περιβάλλοντα, ως απόρροια της ανθρώπινης δραστηριότητας. Καταλήγουν στο φυσικό περιβάλλον είτε έμμεσα μέσω εκροών εγκαταστάσεων επεξεργασίας βιομηχανικών και αστικών λυμάτων, είτε άμεσα μέσω απόρριψής τους (ως συστατικά φυτοφαρμάκων, βογιές) (European Chemical Bureau, 2002, Ying et al., 2002). Λόγω του ότι αποτελούν δύσκολα βιοαποικοδομήσιμες ουσίες, μπορεί να χρειαστούν

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

μήνες ή και περισσότερο για να αποικοδομηθούν σε επιφανειακά νερά, εδάφη και ιζήματα. Επιπλέον, έρευνες των τελευταίων χρόνων έχουν καταγράψει την παρουσία των εννεύλοφαινολών στα φυσικά υδάτινα περιβάλλοντα, τόσο σε επιφανειακά και υπόγεια νερά, όσο και σε ιζήματα. Οι Loos et al., 2009 σε μελέτη που πραγματοποίησαν στα ποτάμια της ΕΕ, ανίχνευαν την NP σε μέσες και μέγιστες συγκεντρώσεις $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ και $4.5 \mu\text{g L}^{-1}$ αντίστοιχα. Στα ποτάμια των ΗΠΑ, οι ουσίες αυτές εντοπίστηκαν στο 50% των δειγμάτων που λήφθηκαν με μέσες και μέγιστες συγκεντρώσεις στα $1 \mu\text{g L}^{-1}$ και $20\text{-}40 \mu\text{g L}^{-1}$ αντίστοιχα (Kolpin et al., 2002). Οι Stasinakis et al., (2012), μελέτησαν ποτάμια της Κατερίνης και της Θεσσαλονίκης και ανίχνευαν NP_nEOs σε μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων, το οποίο οφείλεται κατά κύριο λόγο στα διαφορετικά χαρακτηριστικά της ροής των ποταμών ή των ρεμάτων, καθώς επίσης στη μεταβλητότητα των υδρολογικών και πληθυσμιακών συνθηκών, λόγω εποχικότητας.

Αναφορικά με την παρουσία των εννεύλοφαινολών στα υπόγεια ύδατα, αυτές ανιχνεύονται με μικρές συχνότητες σε συγκεντρώσεις αρκετά υψηλές σε σχέση με τα ευρωπαϊκά πρότυπα ποιότητας των υπόγειων νερών για τα φυτοφάρμακα.

2.2.2 Φαρμακευτικές Ουσίες (Pharmaceuticals, Phs)

2.2.2.1 Εισαγωγή

Η ολοένα αυξανόμενη κατανάλωση φαρμακευτικών προϊόντων και προϊόντων προσωπικής φροντίδας (Pharmaceuticals, PhCs και Personal Care Products, PPCPs) και κατά συνέπεια η παρουσία τους σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στα αστικά λύματα μέσω εκκρίσεων, αποτελούν ανερχόμενο κίνδυνο για την ποιότητα των υδάτων. Για το λόγο αυτό, το ενδιαφέρον και η ανησυχία των ερευνητών έχει επικεντρωθεί στα Phs, τα οποία πλέον ανήκουν στους αναδυόμενους ρύπους προτεραιότητας. Οι φαρμακευτικές ουσίες χρησιμοποιούνται ευρέως στους τομείς της γεωργίας, της υγείας, της κτηνιατρικής και της αισθητικής. Πιο συγκεκριμένα, τα Phs συνιστούν μια γενική κατηγορία ενώσεων στην οποία περιλαμβάνονται πολλές συνθετικές ενώσεις, με πιο διαδεδομένες τα αντιβιοτικά, τα μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα, τα αναλγητικά, τους β-αναστολείς. Τα μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα (Non-Steroidal Anti-inflammatory Drugs, NSAIDs), έχουν προκαλέσει ιδιαίτερη ανησυχία στους μελετητές, λόγω των επιπτώσεών τους

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

στους ζωντανούς οργανισμούς και την όλο και πιο συχνή ανίχνευσή τους στο φυσικό περιβάλλον.

Τα (NSAIDs) αποτελούν υποκατηγορία της ευρύτερης ομάδας φαρμακευτικών ουσιών, με αναλγητική, αντιπυρετική και αντιφλεγμονώδη δράση. Μελέτες αναφέρουν, πως η κατανάλωσή τους έχει αυξηθεί κατά πολύ με το πέρασμα των ετών, ενώ πιο συχνά φαίνεται να χρησιμοποιούνται η Diclofenac και η Ibuprofen (Inotai et al., 2010, Zhou et al., 2014). Επακόλουθο της ευρείας χρήσης των ουσιών αυτών είναι η ανίχνευσή τους σε επιφανειακά και υπόγεια ύδατα προκαλώντας το ερευνητικό ενδιαφέρον, λόγω των αρνητικών επιδράσεων που δύναται να έχουν στο οικοσύστημα. Αναλυτικότερα, τα NSAIDs είναι σχεδιασμένα έτσι ώστε να διατηρούν τη χημική δομή τους παραμένοντας βιολογικά ενεργά και ανθεκτικά και να εκτελούν το θεραπευτικό τους σκοπό. Οι επιδράσεις στους οργανισμούς που έχουν αναφερθεί, αφορούν σε μεγάλο βαθμό αυξημένο κίνδυνο γαστρεντερικών ελκών και αιμορραγιών, καρδιακής προσβολής και νεφρικής νόσου (Lanas & Chan, 2017, Bally et al., 2017). Οι επιπτώσεις των NSAIDs έχουν πολλές συνιστώσες. Εξαρτώνται από το είδος φαρμάκου, τη συγκέντρωσή του, την ικανότητα του οργανισμού να τα μεταβολίσει και τελικά να τα αποβάλλει, καθώς επίσης την πιθανή παρουσία άλλων ενώσεων με τις οποίες ενδέχεται να αντιδρούν. (Cleuvers, 2003, Petrovic & Barceló, 2007, Brown et al., 2007, Pomati et al., 2008).

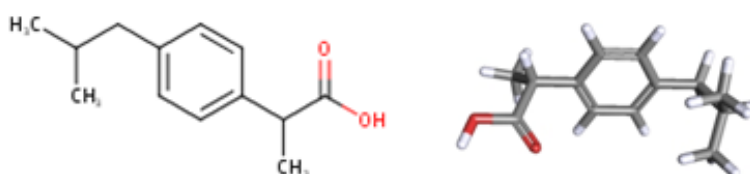
Στην παρούσα εργασία οι υπό μελέτη φαρμακευτικές ουσίες είναι η ιμπουπροφένη, η δικλοφενάκη, η ναπροξένη και η κετοπροφένη. Στις ακόλουθες παραγράφους, αναλύονται ως προς τις φυσικοχημικές ιδιότητές τους, την τοξικότητα που παρουσιάζουν και την παρουσία τους στις εκροές των ΕΕΛ και στο υδάτινο περιβάλλον.

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

2.2.2.2 Ιμπουπροφένη (Ibuprofen, IBP)

Χαρακτηριστικά και Φυσικοχημικές ιδιότητες

Η Ιμπουπροφένη (Ibuprofen, IBP), κατά IUPAC 2-[4-(2-μέθυλο-πρόπυλο)-φαινυλο] προπανοϊκό οξύ, έχει χημικό τύπο $C_{13}H_{18}O_2$ και υπάγεται στην ομάδα 2 αρυλο-προπιονικών παραγώγων των NSAIDs (Εικόνα 2.4). Αποτελεί μια οπτικώς δραστική ένωση με ισομερή S και R, εκ των οποίων το S (δεξιόστροφο) ισομερές είναι βιολογικώς το πιο δραστικό. Χρησιμοποιείται ως αναλγητικό, αντιπυρετικό και αντιφλεγμονώδες. Παρασκευάστηκε πρώτη φορά το 1970, ενώ πλέον αποτελεί ένα από τα δημοφιλέστερα στο ευρύ κοινό και ανήκει στον κατάλογο βασικών φαρμάκων του WHO (WHO, 2015). Η νομοθεσία της εκάστοτε χώρας ορίζει τη χορήγησή του ως φάρμακα γενικής χρήσης ή ως συνταγογραφούμενα.



Εικόνα 2.4: Χημική δομή IBP (PubChem)

Η IBP έχει τη μορφή υπόλευκης έως λευκής σκόνης με ελαφρά οσμή και παραμένει φυσικά και χημικά σταθερή σε ξηρή κατάσταση. Πρόκειται για μια ουσία πρακτικά αδιάλυτη στο νερό, παρουσιάζει ωστόσο υψηλή διαλυτότητα στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες όπως η αιθανόλη (66,18 g / 100 ml στους 40 ° C για 90% EtOH), μεθανόλη, ακετόνη και διχλωρομεθάνιο (Brayfield, 2014). Χαρακτηρίζεται ως μέτρια υδρόφοβη ένωση με δυνατότητα προσρόφησης στη σωματιδιακή ύλη σε συνθήκες ουδέτερου pH (Nakada, et al., 2007). Οι φυσικοχημικές ιδιότητες της ιμπουπροφένης συνοψίζονται στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 2.7).

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

Πίνακας 2.7: Φυσικοχημικές ιδιότητες της IBP (PubChem & TOXNET)

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

Τοξικότητα της IBP

Η IBP δύναται να επηρεάσει τη φυσιολογική λειτουργία των συστημάτων των ζωντανών οργανισμών, οι οποίοι εκτίθενται σε αυτή. Έχει προκύψει από μελέτες, πως η ιμپουπροφένη ως πιο ασθενές αναλγητικό, μπορεί να έχει ανασταλτική δράση σε ένζυμα που σχετίζονται με τις λειτουργίες της αναπαραγωγής και στην ισορροπία των γεννητικών στεροειδών ορμονών δημιουργώντας προβλήματα στην ωορρηξία και την ωρίμανση των ωαρίων, τόσο σε οπονδυλωτά όσο και σε ασπόνδυλα (Heckmann et al., 2007, Han et al., 2010). Βιβλιογραφικά, η ιμپουπροφένη χαρακτηρίζεται από μέτρια τοξική δράση στα άλγη και υψηλότερη στα ασπόνδυλα και στα ψάρια (Cleuvers, 2004, Yu et al., 2013, Martín et al., 2012, Liu et al., 2015). Εντούτοις, οι συνθήκες περιβάλλοντος σε συνδυασμό με τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της ουσίας, η συγκέντρωσή της και οι μηχανισμοί μεταβολισμού των εκτιθέμενων οργανισμών αποτελούν παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται η τοξικότητα της IBP (Schwaiger et al., 2004, Gomez et al., 2011, Nallani et al., 2011). Στον άνθρωπο μπορεί να προκληθούν ανεπιθύμητες ενέργειες από τη λήψη υπερδοσολογίας της ιμپουπροφένης, οι οποίες δύναται να καταλήξουν σε αιματολογικά και διαβητολογικά προβλήματα και σε νεφρική τοξικότητα. Ποικίλες περιπτώσεις υπερδοσολογίας αναφέρονται στην ιατρική βιβλιογραφία, ωστόσο η συχνότητα των απειλητικών για την ανθρώπινη ζωή επιπλοκών από την υπερβολική δόση ιμپουπροφένης, είναι χαμηλή.

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

Παρουσία της IBP στην εκροή ΕΕΛ

Η διαδεδομένη χρήση της ιμπουπροφένης ως φάρμακο με αναλγητική και αντιπυρετική και αντιφλεγμονώδη δράση, έχει οδηγήσει στην συχνή της παρουσία τόσο στις εισόδους όσο και στις εξόδους των ΕΕΛ. Μελέτη που πραγματοποιήθηκε από την ΕΡΑ στην Ελβετία, ανίχνευσε την IBP στην εισροή και στην εκροή ΕΕΛ σε συγκεντρώσεις 2,6 και 8 $\mu\text{g L}^{-1}$ αντίστοιχα. Σε Ευρωπαϊκό επίπεδο, η ιμπουπροφένη εντοπίστηκε σε συγκεντρώσεις μέσου εύρους 2,6-3,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ στις εκροές ευρωπαϊκών ΕΕΛ (Reematsma, 2006). Οι συγκεντρώσεις εξόδου από τα ανεπεξέργαστα λύματα της IBP διαφοροποιούνται αναλόγως με τις καταναλισκόμενες ποσότητες κάθε χώρας, πράγμα που εξαρτάται και από το αν για τη χορήγησή τους απαιτείται συνταγογράφηση. Στην Ευρώπη οι συγκεντρώσεις είναι πολύ μεγαλύτερες σε αντίθεση με τις ανατολικές χώρες όπου γίνεται περιορισμένη χρήση τους. Αυτό οφείλεται στην ολοένα αυξανόμενη χρήση της ως μη συνταγογραφούμενο φάρμακο, καθώς επίσης στο χαμηλό ρυθμό μεταβολισμού της στον ανθρώπινο οργανισμό (Fent et al., 2006, Carballa et al., 2008, Inotai et al., 2010). Στα ανεπεξέργαστα λύματα εντοπίζεται σε μεγαλύτερα ποσοστά (25-45%) το προϊόν της IBP έναντι της μητρικής ένωσης (15%), που προκύπτει ύστερα από το μεταβολισμό της από τον άνθρωπο και ονομάζεται μεταβολίτης (Buser et al., 1999, Weigel et al., 2004). Οι κύριοι μεταβολίτες ιμπουπροφένης στον άνθρωπο είναι η 2-υδροξυ ιμπουπροφένη (2-OH-IBP) και το ιμπουπροφانو-καρβοξυλικό οξύ (CBX-IBP), ενώ άλλοι μεταβολίτες όπως η 1-υδροξυ ιμπουπροφένη (1-OH-IBP) και αρκετά συζεύγματα γλυκουρονικού οξέος όλων αυτών μπορούν επίσης να εντοπιστούν στα ούρα, αλλά σε πολύ χαμηλότερη συγκέντρωση. Όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 2.8, οι συγκεντρώσεις της IBP που ανιχνεύονται στα επεξεργασμένα λύματα είναι της τάξης των μερικών ng L^{-1} , επιβεβαιώνοντας την αποτελεσματική απομάκρυνσή της από τις συμβατικές εγκαταστάσεις με βαθμό απόδοσης >80%, η οποία μπορεί να αποδοθεί κυρίως στη βιοαποικοδόμηση σε συνδυασμό με τη διαδικασία προσρόφησης (Behera et al., 2011, Ferrando-Climent et al., 2012, Martín et al., 2012, Evgenidou et al., 2015). Αν και η τύχη της ένωσης εξαρτάται από τις λειτουργικές παραμέτρους της ΕΕΛ και τις εποχικές αλλαγές, η ιμπουπροφένη αναφέρεται στη βιβλιογραφία ως βιοδιασπασίμη ουσία χωρίς τάσεις προσρόφησης.

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

Πίνακας 2.8: Συγκεντρώσεις της IBP και των μεταβολιτών της στην εκροή ΕΕΛ

(Koumaki, 2018)

Χώρα	IBP (ng L ⁻¹)		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%)	

Οι Stasinakis et al., (2013) σε μελέτη που πραγματοποίησαν σε ΕΕΛ στην Αθήνα υπολόγισαν το ποσοστό απομάκρυνσης της ιμπουπροφένης μέσω της λάσπης ίσο με 1%, καθώς το υπόλοιπο 99% χάνεται κατά τη διάρκεια της βιολογικής επεξεργασίας. Οι τιμές της παραμέτρου προσρόφησης K_d που υπολογίστηκαν έπειτα από έρευνα των Ternes et al., (2004) είναι αντιστοιχα για πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια λάσπη 10 L Kg^{-1} και $7,1 \text{ L Kg}^{-1}$. Όσον αφορά στην κινητική παράμετρο βιοαποικοδόμησης (K_{bio}), υπολογίστηκε από τους Joss et al., (2006) με ένα εύρος τιμών από 21 έως $35 \text{ L g MLVSS}^{-1} \text{ d}^{-1}$, ενώ αρκετά χαμηλότερα υπολογίστηκε από τους Suarez et al., (2010) με εύρος από 1,5 έως $20 \text{ L g MLVSS}^{-1} \text{ d}^{-1}$.

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

Παρουσία της IBP στο υδάτινο περιβάλλον

Η ιμπουπροφένη ανήκει στην κατηγορία των ευρέως χρησιμοποιούμενων φαρμακευτικών ουσιών και για το λόγο αυτό οι πιθανές οικολογικές επιπτώσεις στο υδάτινο περιβάλλον αποτελούν αιτία ανησυχίας για την επιστημονική κοινότητα. Πολλοί μελετητές έχουν εντοπίσει την παρουσία της ουσίας αυτής σε επιφανειακά και υπόγεια ύδατα, ακόμη και στο πόσιμο νερό. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης ιμπουπροφένης και των μεταβολιτών της στο υδάτινο περιβάλλον είναι συχνά δύσκολος, ειδικά λαμβάνοντας υπόψη ότι παράγονται όχι μόνο από τους ανθρώπους, αλλά και από τη δραστηριότητα διαφορετικών μικροοργανισμών που υπάρχουν στα φυσικά ύδατα, στο έδαφος και στα ιζήματα, καθώς και στις εκροές των ΕΕΛ. Επιπροσθέτως, βασικός παράγοντας που συμβάλει στον καθορισμό της συγκέντρωσης της IBP αποτελεί η εποχή του έτους. Βάσει αυτής μεταβάλλονται αναλόγως οι κατακρημνίσεις και η ροή του νερού επηρεάζοντας το βαθμό αραιώσης των υδάτων, καθώς και η θερμοκρασία η οποία επιδρά στο ρυθμό κατανάλωσής της από τον άνθρωπο και στο ρυθμό βιοαπομάκρυνσής της από τα λύματα (Aydin & Talinli, 2013, Lara-Martin et al., 2014, Osorio et al., 2014).

Οι Kolpin et al., (2002) σε έρευνα που πραγματοποίησαν σε ποτάμια των ΗΠΑ, εντόπισαν την IBP σε μέση και μέγιστη συγκέντρωση 200 και 1000 ng L⁻¹ αντίστοιχα. Λίγα χρόνια αργότερα, οι Loos et al., (2009) ανίχνευσαν την ιμπουπροφένη σε ευρωπαϊκά ποτάμια στο 62% των δειγμάτων με μέση και μέγιστη συγκέντρωση 395 και 31000 ng L⁻¹ αντίστοιχα. Στον ελλαδικό χώρο, σε ποταμό της Κατερίνης, η IBP ανιχνεύτηκε σε ένα εύρος τιμών 1 έως 67 ng L⁻¹ (Stasinakis et al., 2012). Αναφορικά με τα υπόγεια ύδατα, κατά τους Loos et al., (2010) σε πανευρωπαϊκή μελέτη που πραγματοποίησαν, η ιμπουπροφένη ανιχνεύτηκε σε χαμηλή συχνότητα 6,7%, με μέση και μέγιστη συγκέντρωση 3 ng L⁻¹ και 395 ng L⁻¹ αντίστοιχα.

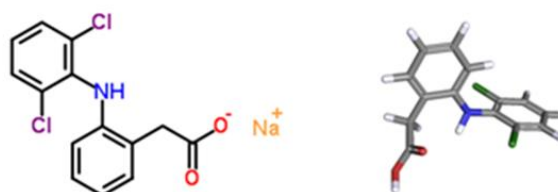
2.2.2.3 Δικλοφενάκη (Diclofenac. DCF)

Χαρακτηριστικά και Φυσικοχημικές ιδιότητες

Η δικλοφενάκη (Diclofenac, DCF), κατά την IUPAC 2-(2- (2,6- φαινυλο αμινο) φαινυλ)ακετικό οξύ με χημικό τύπο C₁₄H₁₁Cl₂NO₂, ανήκει στην κατηγορία των μη στεροειδών αντιφλεγμονωδών φαρμάκων (NSAIDs), διατηρώντας αντιπυρετικές και

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

αναλγητικές δράσεις. Η δομή της περιλαμβάνει δύο αρωματικούς δακτυλίους, όπου ο ένας περιλαμβάνει καρβοξύλιο και ο άλλος δύο άτομα χλωρίου, και είναι ενωμένοι με μία αμινομάδα (Εικόνα 2.5). Έχει κρυσταλλική μορφή με λευκό χρώμα, είναι σχετικά αδιάλυτη στο νερό και χαρακτηρίζεται ως μετρίως υδρόφοβη (Πίνακας 2.9).



Εικόνα 2.5: Χημική δομή DCF (PubChem)

Πίνακας 2.9: Φυσικοχημικές ιδιότητες της DCF

(PubChem & TOXNET)

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

Βάσει του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας, αποτελεί μία από τις δημοφιλέστερες ουσίες της κατηγορίας της στον κόσμο, καταλαμβάνοντας την τρίτη θέση μετά την IBP και την ασπιρίνη. Χρησιμοποιείται από τον άνθρωπο σε πολλές μορφές, όπως αλοιφές και gel για δερματικές εφαρμογές, σταγόνες για τα μάτια και ενέσεις. Ο μεταβολισμός του φαρμάκου στον ανθρώπινο οργανισμό πραγματοποιείται στο ήπαρ και αποβάλλεται μέσω του ουροποιητικού συστήματος και της χολής. Ομοίως με την

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

ιμپουπροφένη, αποβάλλεται στα ούρα ως συνδυασμός μητρικής ένωσης και μεταβολιτών (Wishart et al. 2006).

Τοξικότητα της DCF

Η δικλοφενάκη χαρακτηρίζεται ως μία φαρμακευτική ένωση με μέτρια και σε αρκετές περιπτώσεις υψηλή τοξικότητα σε βακτήρια, ασπόνδυλα, άλγη και ψάρια, επιδρώντας στο αιματολογικό, βιοχημικό και ενζυμικό προφίλ των οργανισμών αυτών (Fent et al., 2006, Hernando et al., 2006, Li, 2013, Yan et al., 2014). Η δράση της DCF, στηρίζεται στην αναστολή των ενζύμων που εμπλέκονται στη λειτουργία του κυκλοφορικού και τη λειτουργία των νεφρών και των αγγείων. Η υπερβολική χορήγηση της στον ανθρώπινο οργανισμό ενδέχεται να προξενήσει ανεπιθύμητες παρενέργειες όπως καρδιαγγειακά προβλήματα και γαστρεντερικές επιπλοκές. Επιπροσθέτως, η παρουσία άλλων ενώσεων ή μιγμάτων, μπορεί να εντείνει την τοξικότητα της DCF και να προκαλέσει σημαντικές αρνητικές επιπτώσεις, λόγω της ενδεχόμενης συνεργατικής δράσης τους (Cleuvers, 2003, Pomati et al., 2008).

Στην οδηγία 2013/39 /ΕΕ, η δικλοφενάκη συμπεριλήφθηκε στον κατάλογο παρακολούθησης των ουσιών για τις οποίες πρέπει να συλλέγονται δεδομένα παρακολούθησης σε επίπεδο ΕΕ, ώστε να καθορίζονται τα ανάλογα μέτρα αντιμετώπισης του κινδύνου που προκύπτει από την παρουσία της ουσίας (ΕΕ, 2013).

Παρουσία της DCF στην εκροή ΕΕΛ

Έπειτα από μελέτες των τελευταίων χρόνων, εντοπίστηκε DCF στις εισόδους εγκαταστάσεων επεξεργασίας αστικών και νοσοκομειακών αποβλήτων. Η DCF είναι ανιχνεύσιμη στις εκροές των ΕΕΛ σε εύρος $\mu\text{g L}^{-1}$ Αν και η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσής της από τα ανεπεξέργαστα λύματα ποικίλε (εύρος βαθμού απόδοσης από 0-90%), οι συμβατικές εγκαταστάσεις δεν είναι γενικά σε θέση να απομακρύνουν τη DCF με υψηλό βαθμό απόδοσης, καθώς τόσο η βιοαποικοδόμηση όσο και η προσρόφηση της DCF στη σωματιδιακή ύλη είναι χαμηλή (Memmert et al., 2013). Η διακύμανση στην αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στις διαφορετικές λειτουργικές παραμέτρους της εγκατάστασης, όπως ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (SRT), καθώς και στην εποχικότητα. Σε μελέτη που πραγματοποίησαν οι Buser et al., (1998) σε τρεις ΕΕΛ της Σουηδίας, εντόπισαν τη

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

DCF σε συγκεντρώσεις μεταξύ 0,31 και 0,93 $\mu\text{g L}^{-1}$. Αργότερα, η έρευνα των Androezzi et al. (2003) εντόπισε συγκεντρώσεις μεταξύ 0,25 και 5,45 $\mu\text{g L}^{-1}$ στα λύματα ΕΕΛ στη Γαλλία, την Ιταλία και την Ελλάδα. Οι Loos et al., (2013), σε πανευρωπαϊκή μελέτη που πραγματοποίησαν εντόπισαν την DCF με συχνότητα 89% και μέση και μέγιστη συγκέντρωση τα 50 ng L^{-1} και 174 ng L^{-1} αντίστοιχα. Στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 2.10) συνοψίζονται οι συγκεντρώσεις της φαρμακευτικής ένωσης στα επεξεργασμένα λύματα και ο αντίστοιχος βαθμός απομάκρυνσής της.

Πίνακας 2.10: Συγκεντρώσεις της DCF στην εκροή ΕΕΛ (Κουμάκι, 2018)

Χώρα	DCF (ng L^{-1})	% απομάκρυνσης	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

Σε μελέτη που πραγματοποιήθηκε σε ΕΕΛ της Αθήνας, το ποσοστό απομάκρυνσης της DCF λόγω προσρόφησης υπολογίστηκε ίσο με 13% για την πρωτοβάθμια λάσπη και 4% για τη δευτεροβάθμια. Ο ρόλος της πρωτοβάθμιας καθίζησης στην απομάκρυνση της ένωσης αυτής, όπως μελετήθηκε από τους Ternes et al., (2004), συμβαίνει πιθανότατα λόγω του μεγαλύτερου μέρους της DCF, το οποίο είναι πρωτονιωμένο σε χαμηλότερες τιμές pH πρωτογενούς ιλύος (pH 6,5), σε σύγκριση με τη δευτερογενή ιλύ (pH 7,2). Όσον αφορά τις τιμές της K_d παραμέτρου στην πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια ιλύ, εκτιμήθηκαν ίσες με 459 L Kg^{-1} και 232 L Kg^{-1}

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

¹ αντίστοιχα. Επιπλέον, αναφορικά με την κινητική της βιοδιάσπασης αυτή υπολογίστηκε ίση με $5 \text{ L g MLVSS}^{-1} \text{ d}^{-1}$ από τους Plosz et al., (2012), ενώ αρκετά χαμηλότερη βρέθηκε από τους Suarez et al., (2010) και Fernandez – Fontaina et al., (2012) με $1,2 \text{ L g MLVSS}^{-1} \text{ d}^{-1}$ και $0,02 \text{ L g MLVSS}^{-1} \text{ d}^{-1}$ αντίστοιχα.

Παρουσία της DCF στο υδάτινο περιβάλλον

Τα τελευταία χρόνια η δικλοφενάκη λαμβάνεται από το ανθρώπινο ή άλλους ζωικούς οργανισμούς σε μεγάλες ποσότητες και σε διάστημα ημερών εκκρίνεται από αυτούς και καταλήγει στο υδάτινο περιβάλλον. Έρευνες αποδεικνύουν πως, όταν η DCF παρευρεθεί στο υδάτινο περιβάλλον (ποτάμια ή λίμνες) παύει να είναι ανθεκτική και μειώνεται ταχέως (Bendz et al., 2005, Buser et al., 1998). Για το λόγο αυτό, αν και η συχνότητα ανίχνευσής της σε επιφανειακά ύδατα είναι υψηλή (τάξης 80%), οι συγκεντρώσεις που καταγράφονται είναι σχετικά χαμηλές (τάξης μερικών ng L^{-1}). Η μελέτη που διεξάχθηκε σε περισσότερα από 100 ποτάμια από τους Loss et al., (2009), ανίχνευσε τη δικλοφενάκη στο 83% των δειγμάτων, με μέση και μέγιστη συγκέντρωση 17 και 247 ng L^{-1} αντίστοιχα. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η εποχικότητα παίζει σημαντικό ρόλο στη συγκέντρωση της ουσίας στους υδάτινους αποδέκτες, λόγω του ότι τους χειμερινούς μήνες η χρήση της είναι αυξημένη. Αυτό υποδεικνύεται και σε πρόσφατη έρευνα των Azzouz & Ballesteros (2013) σε ποτάμια της Ισπανίας, όπου η συγκέντρωση τους χειμερινούς μήνες ήταν περίπου 2 φορές μεγαλύτερη από ότι τους φθινοπωρινούς και 4 φορές από τους καλοκαιρινούς. Όσο αφορά στα υπόγεια ύδατα, τόσο η συχνότητα ανίχνευσης της DCF, όσο και οι συγκεντρώσεις της που έχουν καταγραφεί είναι αρκετά χαμηλές (Loos et al., 2010).

2.2.2.4 Ναπροξένη (Naproxen, NPX)

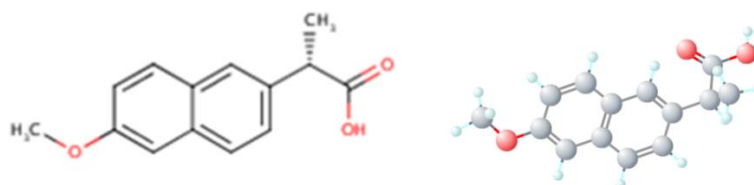
Χαρακτηριστικά και Φυσικοχημικές ιδιότητες

Η Ναπροξένη (Naproxen, NPX), κατά IUPAC 2-(6-μέθοξυ ναφθαν-2-υλο) προπανικό οξύ, με χημικό τύπο $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3$, υπάγεται στην κατηγορία των 2-αρυλο-προπιονικών οξέων (profen) των μη στεροειδών αντιφλεγμονωδών φαρμάκων. Η δομή του αποτελείται από ένα καρβοξυλικό οξύ με ασύμμετρο άτομο α-άνθρακα και με μια μεθόξυ ομάδα στο δακτύλιο του ναφθαλενίου (Εικόνα 2.6). Ως μη στεροειδή ουσία έχει αναλγητικές, αντιπυρετικές και αντιφλεγμονώδεις δράσεις και χρησιμοποιείται ευρέως για την θεραπεία της ρευματοειδούς αρθρίτιδας, καθώς και στον τομέα της

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

κτηνιατρικής. Αποτελεί μία από τις δημοφιλέστερες ουσίες της κατηγορίας της, ενώ θεωρείται ως ένα από τα ασφαλέστερα μη συνταγογραφούμενα αντιφλεγμονώδη φάρμακα (McGettigan & Henry, 2013).

Έχει τη μορφή κρυσταλλικής σκόνης με λευκό ή υπόλευκο χρώμα, ενώ είναι πρακτικά άοσμη. Πρόκειται για μία ουσία σχετικά αδιάλυτη στο νερό, με υψηλή διαλυτότητα ωστόσο σε οργανικούς διαλύτες, ενώ είναι μετρίως υδρόφοβη με αποτέλεσμα την αδυναμία προσρόφησης της στη σωματιδιακή ύλη. Στον Πίνακα 2.11 συνοψίζονται οι φυσικοχημικές ιδιότητες της ναπροξένης.



Εικόνα 2.6: Χημική δομή NPX (PubChem)

Πίνακας 2.11: Φυσικοχημικές της NPX (PubChem & TOXNET)

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

Τοξικότητα της NPX

Αναφορικά με την τοξικότητα της ναπροξένης, η έκθεση σε αυτή μπορεί να επηρεάσει την ενζυμική και ορμονική δράση στον οργανισμό, προξενώντας δυσλειτουργίες στο συκώτι, τα νεφρά και το γαστρικό σύστημα. Ύστερα από μελέτες,

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

έχει αποδειχθεί πως είναι μέτρια τοξική σε οργανισμούς που συναντώνται σε υδάτινα περιβάλλοντα, όπως είναι τα άλγη και τα ασπόνδυλα. Η χορήγηση NPX στον ανθρώπινο οργανισμό δύναται να επηρεάσει σε μικρό βαθμό το καρδιαγγειακό και το αναπνευστικό σύστημα, καθώς να προκαλέσει δερματικά προβλήματα.

Παρουσία της NPX στην εκροή ΕΕΛ

Η ευρεία χρήση της ναπροξένης και η αδυναμία του ανθρώπινου οργανισμού να την μεταβολίσει, εξηγούν τη συχνή ανίχνευσή της στα αστικά και νοσοκομειακά απόβλητα. Όπως και στη δικλοφενάκη, έτσι στη NPX οι συγκεντρώσεις στις οποίες εντοπίζεται στις εισροές των ΕΕΛ μεταβάλλονται αναλόγως με την εποχή. Ωστόσο στις εκροές των εγκαταστάσεων οι συγκεντρώσεις που ανιχνεύονται είναι της τάξης των ng L^{-1} . Οι Loos et al., (2013) σε πανευρωπαϊκή μελέτη που πραγματοποίησαν σε 90 ΕΕΛ σε όλη την Ε, ανίχνευσαν την NPX με συχνότητα εμφάνισης 66% και μέση και μέγιστη συγκέντρωση 26,7 και 958 ng L^{-1} αντίστοιχα. Ο βαθμός απομάκρυνσης της ένωσης εξαρτάται κυρίως από τη βιοαποικοδόμησή της, καθώς δεν προσροφάται σε μεγάλο βαθμό στη σωματιδιακή ύλη. Οι λειτουργικές παράμετροι της εγκατάστασης ή εποχή του χρόνου παίζουν καθοριστικό ρόλο στη διαμόρφωση των βαθμών απόδοσης και κατά συνέπεια των συγκεντρώσεων εξόδου της NPX στις συμβατικές ΕΕΛ. Ο Πίνακας 2.12 παρουσιάζει τις συγκεντρώσεις της ναπροξένης στην εκροή ΕΕΛ διάφορων χωρών.

Πίνακας 2.12: Συγκεντρώσεις της NPX στην εκροή ΕΕΛ (Koumaki, 2018)

Χώρα	NPX (ng L^{-1})	% απομάκρυνσης	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

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

Κορέα	37-166	>95%	Behera et al., 2011
Σουηδία	288	>90%	Zorita et al., 2009
Φιλανδία	150-1900	55-98%	Lindqvist et al., 2005
Αγγλία	170-370	<58->74%	Kasprzyk-Hordern et al., 2009

Έπειτα από μελέτη των Stasinakis et al., (2013) σε ΕΕΛ στην Αθήνα, το ποσοστό απομάκρυνσης της ναπροξένης μέσω προσρόφησης στην πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια ιλύ βρέθηκε αρκετά χαμηλό και συγκεκριμένα ίσο με 5% και 3% αντίστοιχα. Ένα αρκετά υψηλό ποσοστό (39%) χάνεται κατά τη διάρκεια της βιολογικής επεξεργασίας. Η παράμετρος προσρόφησης (K_d) της NPX εκτιμήθηκε ίση με 217 L Kg^{-1} τόσο για την πρωτοβάθμια, όσο και για την δευτεροβάθμια λάσπη (Jones et al., 2002). Η NPX αποτελεί μία μη πτητική και δύσκολα φωτοδιασπασίμη ένωση και ως εκ τούτου ο κύριος μηχανισμός απομάκρυνσής της από την ΕΕΛ θεωρείται η βιοαποικοδόμηση. Αναφορικά με την κινητική παράμετρο της βιοδιάσπασης (K_{bio}), αυτή κυμαίνεται σύμφωνα με τους ερευνητές από 0,08 έως $9 \text{ L g MLVSS}^{-1} \text{ d}^{-1}$ (Suarez et al., 2010, Abegglen et al., 2009, Fernandez-Fontaina et al., 2012, Joss et al., 2006).

Παρουσία της NPX στο υδάτινο περιβάλλον

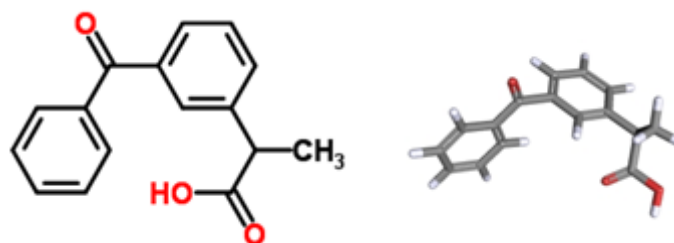
Η ναπροξένη, όπως και η δικλοφενάκη έχει ανιχνευτεί στα υδάτινα περιβάλλοντα και κυρίως στα επιφανειακά ύδατα με μεγάλη συχνότητα και με συγκεντρώσεις της τάξης μερικών ng L^{-1} . Οι Loos et al., (2009) σε μελέτη τους για πάνω από 100 ποτάμια ευρωπαϊκών χωρών, ανίχνευσαν την NPX στο 69% των δειγμάτων τους με μέση και μέγιστη συγκέντρωση 38 και 2027 ng L^{-1} αντίστοιχα. Στην Ελλάδα, μελέτη που πραγματοποιήθηκε σε ποταμό της Κατερίνης η NPX εντοπίστηκε σε συγκεντρώσεις εύρους $3\text{-}322 \text{ ng L}^{-1}$ (Stasinakis et al., 2012). Τέλος, όσον αφορά στα υπόγεια νερά, βάσει και της πανευρωπαϊκής μελέτης των Loos et al., 2013, η NPX ανιχνεύεται σε πολύ χαμηλά ποσοστά και συγκεντρώσεις.

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

2.2.2.5 *Κετοπροφένη (Ketoprofen, KFN)*

Χαρακτηριστικά και Φυσικοχημικές ιδιότητες

Κατά IUPAC, η κετοπροφένη (Ketoprofen, KFN) ή 2 (3-βενζολο-φαινυλο) προπιονικό οξύ με χημικό τύπο $C_{16}H_{14}O_3$, υπάγεται στην ευρύτερη κατηγορία των μη στεροειδών αντιφλεγμονωδών φαρμάκων (NSAIDs). Η δομή της αποτελείται από δύο φαινολικούς δακτυλίους ενωμένους σε ένα κεντρικό άνθρακα και τρεις ομάδες υποκατάστασης, ένα μεθύλιο, ένα υδρογόνο και ένα καρβοξύλιο (Εικόνα 2.7). Όπως όλες οι ουσίες της κατηγορίας της, χαρακτηρίζεται από αναλγητικές και αντιπυρετικές δράσεις αναστέλλοντας τη λειτουργία της παραγωγής προσταγλανδίνης στον οργανισμό. Έπειτα από τη χορήγηση του φαρμάκου στο ανθρώπινο σώμα, αυτό μεταβολίζεται εξ ολοκλήρου στο ήπαρ και μέσα σύντομο χρονικό διάστημα αποβάλλεται μεγάλο ποσοστό αυτού (της τάξης του 80%) μέσω του ουροποιητικού συστήματος. Η κετοπροφένη είναι μια ουσία σχετικά αδιάλυτη στο νερό, ενώ εμφανίζει υψηλή διαλυτότητα στην αιθανόλη, την ακετόνη, το χλωροφόρμιο και τον αιθέρα, καθώς επίσης είναι μετρίως υδρόφοβη. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες της KFN παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.13 παρακάτω.



Εικόνα 2.7: Χημική δομή KFN (PubChem)

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

Πίνακας 2.13: Φυσικοχημικές ιδιότητες της KFN (PubChem & TOXNET)

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

Τοξικότητα της KFN

Η κετοπροφένη έχει αποδειχθεί ως μία μέτρια έως πολύ τοξική ένωση για βακτήρια, ψάρια και πτηνά. Συγκεκριμένα, μελέτες αναφέρουν τοξικές επιδράσεις στην ιριδίζουσα πέστροφα μετά από έκθεσή της σε συγκεντρώσεις 1 μg L⁻¹ (Cuklev et al., 2012), καθώς και σε πάπιες με αποτελέσματα θνησιμότητας με ταυτόχρονη διαταραχή του ουροποιητικού συστήματος (Mulcahy et al., 2003). Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη παράγραφο η KFN επιδρά στη δραστηριότητα ορισμένων ενζύμων τα οποία λαμβάνουν μέρος σε διάφορες λειτουργίες των οργανισμών (νεφρών, ήπατος, καρδιαγγειακού συστήματος). Επιπλέον, παρατηρήθηκε από μελετητές πως η KFN βιοσυσσωρεύεται σε μικρό βαθμό στους υδρόβιους οργανισμούς, ωστόσο σημειώθηκε μεταβολή του βαθμού αυτού στα λύματα εξόδου ΕΕΛ, λόγω της ενδεχόμενης δράσης των συστατικών των λυμάτων.

Παρουσία της KFN στην εκροή ΕΕΛ

Τα τελευταία χρόνια, η κετοπροφένη ως μια ευρέως χρησιμοποιούμενη φαρμακευτική ουσία, έχει εντοπιστεί στις εισόδους και εξόδους ΕΕΛ, εμφανίζοντας ποικίλους βαθμούς απομάκρυνσης από αυτές. Οι Loos et al., σε μελέτη που πραγματοποίησαν ανίχνευσαν την KFN στις εκροές ευρωπαϊκών ΕΕΛ σε μέση και μέγιστη συγκέντρωση τα 86 και 1653 ng L⁻¹ και με συχνότητα εμφάνισης 48%. Στον

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

Πίνακα 2.14 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις και τα ποσοστά απομάκρυνσης της KFN στις εκροές διαφόρων ΕΕΛ. Αξίζει να αναφερθεί πως, οι λειτουργικές παράμετροι της ΕΕΛ, τα χαρακτηριστικά των εισροών στην εγκατάσταση, καθώς και η εποχικότητα αποτελούν καθοριστικούς παράγοντες για τη μεταβολή των τιμών της συγκέντρωσης στην έξοδο ΕΕΛ (Kimura et al., 2007, Yu et al., 2009, Verlicchi et al., 2012, Maeng et al., 2013). Τελικώς, η KFN λόγω του ότι δεν προσροφάται σε υψηλό βαθμό στη σωματιδιακή ύλη, ανιχνεύεται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις στην ιλύ.

Πίνακας 2.14: Συγκεντρώσεις της KFN στην εκροή ΕΕΛ (Κουμακι, 2018)

Χώρα	KTP (ng L ⁻¹)	% απομάκρυνσης	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

Όπως υπολογίστηκε από τους Stasinakis et al., (2013) μέσω της μελέτης που πραγματοποίησαν σε ΕΕΛ στην Αθήνα, το ποσοστό απομάκρυνσης της KFN μέσω πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας ιλύος είναι πολύ χαμηλό και συγκεκριμένο 8% και 0% αντίστοιχα, καθώς μεγάλο μέρος της ένωσης (79%) χάνεται κατά τη διάρκεια τη βιολογικής επεξεργασίας. Οι τιμές της παραμέτρου Kd διαφέρουν αρκετά μεταξύ πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας ιλύος, 226 L Kg⁻¹ και 16 L Kg⁻¹ αντιστοίχως (Radjenovic et al., 2009). Η KFN όντας μία μη πτητική και δύσκολα φωτοδιασπασίμη ένωση έχει ως κύριο μηχανισμό απομάκρυνσής της από την ΕΕΛ την βιοαποικοδόμηση.

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

Παρουσία της KFN στο υδάτινο περιβάλλον

Λόγω της εκτεταμένης χρήσης της η κετοπροφένη εμφανίζεται πολύ συχνά σε επιφανειακά και υπόγεια νερά, ωστόσο σε συγκεντρώσεις πολύ χαμηλές. Αναλυτικότερα, οι Loos et al., (2009) πανευρωπαϊκή μελέτη για πάνω από 100 ποτάμια, εντόπισαν την KFN σε μέση και μέγιστη συγκέντρωση 10 και 239 ng L⁻¹ αντίστοιχα, ενώ παρόμοια αποτελέσματα διαπίστωσαν οι Stasinakis et al., (2012) σε μελέτη σε ποταμό της Κατερίνης με εύρος τιμών 0,4 έως 395 ng L⁻¹. Η εποχή του έτους και οι υδρολογικές συνθήκες της περιοχής παραμένουν θεμελιώδεις παράγοντες, οι οποίοι καθορίζουν τη συγκέντρωση της ουσίας στους υδάτινους αποδέκτες. Τέλος, σχετικά με τα υπόγεια ύδατα, σε μελέτη που διεξάχθηκε σε πανευρωπαϊκά ύδατα, ανιχνεύτηκε η KFN με μικρή συχνότητα περί 10%, με τη μετρούμενη συγκέντρωση να ξεπερνάει το 1μg L⁻¹ (Loos et al., 2010).

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

2.3 Διεργασίες απομάκρυνσης μικροοργανικών ενώσεων σε μία ΕΕΛ

2.3.1 Εισαγωγή

Οι εκροές των λυμάτων από τις ΕΕΛ αποτελούν μία σημαντική πηγή απόρριψης σύνθετων οργανικών ενώσεων μικροοργανισμών στο περιβάλλον. Όπως ήδη αναφέρθηκε σε προηγούμενα κεφάλαια, οι χημικές αυτές ενώσεις αυτοί δύναται να προκαλούν οικοτοξικές επιπτώσεις στους υδάτινους αποδέκτες, άλλοι σε μεγαλύτερο κι άλλοι σε μικρότερο βαθμό. Ύστερα από την έγκριση της Ευρωπαϊκής Οδηγίας Πλαίσιο για τα ύδατα (ΕΚ 2000), καθώς και της θυγατρικής Οδηγίας 2008/105/ΕΚ, τα κράτη και οι βιομηχανίες υποχρεούνται να μειώσουν τις εκλύσεις μικρορύπων, συμπεριλαμβανομένων και των ουσιών προτεραιότητας. Βιβλιογραφικά δεδομένα αναφέρουν, ότι πολλές μικροοργανικές ενώσεις απομακρύνονται από τα λύματα κατά την επεξεργασία τους, παρόλο που οι ΕΕΛ δεν ήταν εξ αρχής σχεδιασμένες για το σκοπό αυτό.

Η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης εξαρτάται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες των ενώσεων και τις συνθήκες λειτουργίας. Η κατανόηση της τύχης των μικροοργανικών ενώσεων κατά την επεξεργασία των λυμάτων, περιλαμβάνει τη μελέτη και κατανόηση της επίδρασης, όχι μόνο των συνθηκών λειτουργίας της εγκατάστασης, αλλά και των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των ενώσεων στις τρεις ευρείες κατηγορίες διεργασιών: μεταφορά/πητητικοποίηση, δέσμευση και αποδόμηση. Πιο συγκεκριμένα, η πρώτη κατηγορία διεργασιών περιλαμβάνει κυρίως τη διασπορά και την αραίωση των ενώσεων. Επιπλέον, οι συνθήκες τυρβώδους ροής και ο αερισμός της στήλης του νερού ενδέχεται να οδηγήσουν σε περαιτέρω μείωση των συγκεντρώσεων των πιο πτητικών ενώσεων. Έπειτα, στη δεύτερη κατηγορία, περιλαμβάνεται η δέσμευση των ενώσεων, χωρίς αυτές να αποδομούνται και η μεταφορά τους σε άλλα διαμερίσματα μέσω βιοσυσσώρευσης ή/και ρόφησης. Τέλος, στην τρίτη κατηγορία όπου οι ενώσεις ενδέχεται να μετασχηματιστούν και κατά συνέπεια να απομακρυνθούν από το υδάτινο περιβάλλον, περιλαμβάνονται οι διεργασίες της υδρόλυσης, της βιοαπομάκρυνσης και της φωτόλυσης.

Στις ακόλουθες παραγράφους περιγράφονται διεξοδικότερα οι φυσικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα και επηρεάζουν τις συγκεντρώσεις των αναδυόμενων μικρορύπων.

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

2.3.2 Υδρόλυση/Πτητικοποίηση

Υδρόλυση καλείται η αντίδραση κατά τη οποία διασπώνται οι χημικοί δεσμοί με την προσθήκη νερού. Πιο συγκεκριμένα, πρόκειται για ταχύτατη αντίδραση που συμβαίνει σε υδατικά διαλύματα, όπου ένα μόριο νερού αντικαθιστά ένα άλλο άτομο ή ομάδα ατόμων που βρίσκεται σε μια οργανική ουσία. Η ύπαρξη συγκεκριμένων ομάδων, όπως είναι οι εστέρες, οι ιμίνες και οι ομάδες νιτριλίου. Ακολούθως, η πτητικοποίηση αποτελεί το μηχανισμό κατά τον οποίο μια ένωση απομακρύνεται από την υδατική φάση και μεταφέρεται στην αέρια και εκφράζεται μέσω της τιμής της τάσης ατμών είτε μέσω της τιμής της σταθεράς Henry. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των ουσιών επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τη διεργασία αυτή.

Οι αναδυόμενοι οργανικοί μικρόρυποι που εξετάστηκαν, οι οποίοι περιλαμβάνουν φαρμακευτικές ουσίες και ουσίες που περιέχονται στα προϊόντα καθημερινής χρήσης, έχουν σχεδιαστεί έτσι ώστε να παραμένουν σταθεροί και ανθεκτικοί. Με τον τρόπο αυτό, διατηρούν τα χημικά τους χαρακτηριστικά και λαμβάνοντας υπόψη τη χημική δομή και τις ιδιότητές τους, οι διεργασίες της υδρόλυσης και της πτητικοποίησης δεν ενδέχεται να συντελέσουν σημαντικά στην απομάκρυνσή τους από την υδατική φάση.

Η πτητικοποίηση, μια διεργασία λοιπόν που αφορά στη μεταφορά των μικροοργανικών ενώσεων από μία φάση σε μία άλλη, έχει συμπεριληφθεί σε αρκετά μοντέλα που έχουν αναπτυχθεί. Ωστόσο, αποδεικνύεται, όπως στο μοντέλο των Lee et al., (1998), πως η συμβολή της διεργασίας αυτής στην τύχη των μικρορύπων είναι πρακτικά ασήμαντη. Γενικώς, η πτητικοποίηση αφορά μόνο σε πτητικές μικροοργανικές ενώσεις με το όριο της πτητικότητας να αναφέρεται σπανίως και όχι ξεκάθαρα. Πιθανώς, η γνώση του ορίου αυτού θα ήταν πολύ χρήσιμη, ώστε να εκτιμηθεί αν ο μηχανισμός αυτός είναι καθοριστικός για την τύχη των ενώσεων.

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

2.3.3 Ρόφηση

Η απομάκρυνση μιας ουσίας από την υδατική φάση σε αιωρούμενα στερεά και στη βιομάζα επιτελείται μέσω της διαδικασίας της ρόφησης, η οποία συμπεριλαμβάνει δύο μηχανισμούς, την απορρόφηση και την προσρόφηση. Κάθε ένας από αυτούς τους μηχανισμούς εξαρτάται από διαφορετικά χαρακτηριστικά τόσο των ουσιών, όσο και του περιβάλλοντος. Αναλυτικότερα, η απορρόφηση εξαρτάται από την υδροφοβικότητα ή υδροφιλικότητα της ένωσης, ιδιότητα που προσδιορίζεται από τη χημική δομή της εκάστοτε ένωσης. Επιπλέον, η απορρόφηση μιας ένωσης καθορίζεται από τη σταθερά K_{ow} ή συντελεστής οκτανόλης νερού (συγκέντρωση σε οκτανόλη/συγκέντρωση σε νερό). Η σταθερά αυτή λειτουργεί ως δείκτης οποίος αναπαριστά το λόγο της διαλυτότητας μιας ουσίας στην οκτανόλη (μη πολικός διαλύτης) προς τη διαλυτότητά της στο νερό (πολικός διαλύτης). Η ουσία χαρακτηρίζεται ως μη πολική, όταν η τιμή του δείκτη αυτού είναι μεγάλη και με τον τρόπο αυτό καθορίζεται αν η οργανική ουσία τείνει να απορροφάται στο έδαφος και εάν επικρατεί μεγαλύτερη συνάφεια με το στερεό κλάσμα. Αναφορικά με την προσρόφηση, η πολικότητα της ουσίας αλλά και του περιβάλλοντος, λόγω των αλληλεπιδράσεων μεταξύ της ένωσης και της επιφάνειας προσρόφησης, αποτελούν τους παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται η διεργασία αυτή. Η προσρόφηση μιας ένωσης προσδιορίζεται από την τιμή pK_a , δηλαδή τη σταθερά διάστασης, η οποία είναι η σταθερά ισορροπίας μιας χημικής αντίδρασης γνωστής ως διάσταση στο περιβάλλον των αντιδράσεων οξέος-βάσης. Όσο μεγαλύτερη η τιμή του K_a , τόσο μεγαλύτερη η διάσταση των μορίων στο διάλυμα και συνεπώς πιο ισχυρό το οξύ. Επιπροσθέτως, ο συντελεστής K_d αποτελεί μια σταθερά, η οποία συνυπολογίζει και τους δύο μηχανισμούς που παρουσιάστηκαν παραπάνω και συνεπώς καθορίζει το βαθμό ρόφησης μιας ουσίας, ο οποίος ορίζεται ως ο λόγος της συγκέντρωσης μιας ουσίας στη στερεή φάση προς συγκέντρωση της στην υγρή φάση σε συνθήκες ισορροπίας.

Οι αναδυόμενοι οργανικοί μικρόρουποι που εξετάστηκαν, τείνουν να παρευρίσκονται στη διαλυτή τάση παρά στη στερεή, γεγονός που προκύπτει και από τις φυσικοχημικές ιδιότητες της εκάστοτε ένωσης.

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

2.3.4 Βιοαποικοδόμηση (Biodegradation)

Η βιοδιάσπαση αποτελεί μία βιολογική διεργασία, η οποία οδηγεί είτε στην μερική αποικοδόμηση των οργανικών ενώσεων για το σχηματισμό ενώσεων με μικρότερες και συνήθως απλούστερες δομές, είτε στην πλήρη διάσπασή τους σε ανόργανα συστατικά και πραγματοποιείται με τη βοήθεια μικροοργανισμών. Συνήθως, η κύρια τροφή των μικροοργανισμών είναι τα μεγαλύτερα οργανικά μόρια και για το λόγο αυτό οι σύνθετες οργανικές ενώσεις αποτελούν δευτερεύουσα πηγή ενέργειας για αυτούς. Κατά την διεργασία της βιοδιάσπασης επιτελείται αντίδραση οξειδοαναγωγής, όπου μία οργανική ένωση οξειδώνεται από έναν δέκτη ηλεκτρονίων, ενώ ο ίδιος υφίσταται αναγωγή. Πιο συγκεκριμένα, υπό αερόβιες συνθήκες επιτελείται αερόβια ετεροτροφική αναπνοή, όπου το οξυγόνο δρα ως δέκτης ηλεκτρονίων και οι οργανικές ενώσεις οξειδώνονται παράλληλα με την αναγωγή του μοριακού οξυγόνου. Αντιθέτως, υπό αναερόβιες συνθήκες, οι μικροοργανισμοί μη έχοντας το οξυγόνο ως δέκτη ηλεκτρονίων, χρησιμοποιούν οργανικά ή ανόργανα ανιόντα. Επιπλέον, η αναερόβια αυτή διεργασία δύναται να πραγματοποιηθεί κάτω από συνθήκες ζύμωσης, απονιτροποίησης, αναγωγής του σιδήρου, αναγωγής των θεικών ή συνθήκες μεθανογένεσης. Οι μικροοργανισμοί που συμβάλουν στη διεργασία της βιοαπομάκρυνσης των οργανικών σύνθετων ενώσεων είναι διάφορα είδη βακτηρίων, μυκήτων και πρωτόζωων. Στην περίπτωση που οι σύνθετες ενώσεις δεν αποδομηθούν πλήρως σε ανόργανα ή μεταλλικά στοιχεία, μετατρέπονται μερικώς και σχηματίζουν μεταβολίτες ή παραπροϊόντα, τα οποία διαφέρουν πιθανώς ως προς τη δράση και την τοξικότητα σε σχέση με τις μητρικές ενώσεις. Έχουν βρεθεί μικροοργανισμοί, όπως το στέλεχος *Sphingomonas*, *Pseudomonas*, οι λευκοί μύκητες οι οποίοι έχουν τη δυνατότητα να αποδομούν πολλούς μικρορύπους, εξουδετερώνοντας τις ιδιότητές τους και να τους χρησιμοποιούν ως πηγή άνθρακα και ενέργειας, με τη βοήθεια διαφόρων ενζύμων.

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

2.3.5 Φωτοδιάσπαση (Photodegradation)

Η φωτοδιάσπαση αποτελεί μία διεργασία κατά την οποία οι οργανικές ουσίες μπορούν να μετατραπούν αβιοτικά, εφόσον βρίσκονται σε επιφανειακά νερά. Διακρίνεται σε άμεση και έμμεση/φωτοευαισθητοποιημένη φωτοδιάσπαση. Κατά την άμεση φωτοδιάσπαση η ηλιακή ακτινοβολία ($\lambda > 290 \text{ nm}$) απορροφάται άμεσα από τα μόρια των χημικών ουσιών, οι οποίες λαμβάνουν ενέργεια με αποτέλεσμα τη θραύση του μορίου της ένωσης σε μικρότερα κομμάτια ή την επαναδιάταξή του για το σχηματισμό νέων σταθερότερων προϊόντων. Κατά την έμμεση φωτόλυση, η χημική ένωση δεν απορροφά απευθείας την ηλιακή ακτινοβολία, παρά επεμβαίνουν οι φωτοευαισθητοποιητές, οι οποίοι απορροφώντας ενέργεια 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). Τα νιτρικά ιόντα και τα χουμικά οξέα αποτελούν φυσικούς φωτοευαισθητοποιητές, οι οποίοι υφίστανται στα υδατικά συστήματα. Γενικά, τα χουμικά οξέα μπορούν να απορροφούν την ηλιακή ακτινοβολία και έπειτα, είτε αντιδρούν σχηματίζοντας ρίζες οι οποίες φωτοοξειδώνουν τις σύνθετες οργανικές ενώσεις, είτε διεγείρονται και λειτουργούν απευθείας ως φωτοευαισθητοποιητές, μεταφέροντας ενέργεια στα μόρια των οργανικών ενώσεων (Calza et al., 2014). Αναφορικά με τα νιτρικά ιόντα, ενδέχεται να είναι παρόντα στους φυσικούς αποδέκτες και η συμπεριφορά τους ως προς τη διεργασία της φωτοδιάσπασης είναι παρόμοια με αυτή των χουμικών οξέων. Μάλιστα, κατά την απορρόφηση ηλιακής ακτινοβολίας τα νιτρικά ιόντα διασπώνται σε ανιόντα υδροξυλίου ($\text{OH}\cdot$) και διοξείδιο του αζώτου (NO_2), προϊόντα τα οποία μπορούν να ενισχύσουν τη φωτοδιάσπαση των μικρορύπων.

Επιπροσθέτως, και στα δύο είδη φωτοδιάσπασης που αναφέρθηκαν σημαντικό ρόλο παίζει και η διακύμανση της έντασης της ηλιακής ακτινοβολίας (συνάρτηση του γεωγραφικού πλάτους και της εποχής του έτους), καθώς οι φυσικοχημικές ιδιότητες του φυσικού υποστρώματος (θολρότητα, αλατότητα, αιωρούμενα σωματίδια κ.α.).

3 Μοντέλα προσομοίωσης λειτουργίας Εγκατάστασης Επεξεργασίας Λυμάτων

3.1 Εισαγωγή

Η ανάγκη του ανθρώπου να μελετήσει και να κατανοήσει τις λειτουργίες που επιτελούνται σε μια Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων (ΕΕΛ), τον οδήγησε στην ανάπτυξη συστημάτων προσομοίωσης της λειτουργίας και των διεργασιών των επιμέρους μονάδων μιας εγκατάστασης, δηλαδή των δεξαμενών καθίζησης, του βιολογικού αντιδραστήρα, των μονάδων πάχυνσης, της μονάδας χώνευσης της ιλύος και της μονάδας αφυδάτωσης. Συνεπώς, έχουν αναπτυχθεί κατάλληλα μοντέλα προσομοίωσης του συνόλου της ΕΕΛ και των επιμέρους μονάδων της, με τη βοήθεια διαφόρων λογισμικών.

Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκε ως βασικό ένα ολοκληρωμένο μοντέλο προσομοίωσης της λειτουργίας εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων, που έχει αναπτυχθεί στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας και το οποίο επεκτάθηκε μέσω ενός υπομοντέλου προσομοίωσης της τύχης μικροοργανικών ενώσεων (αντικείμενο της παρούσας εργασίας). Το ολοκληρωμένο μοντέλο προσομοιώνει τη λειτουργία όλων των μονάδων μιας Εγκατάστασης Επεξεργασίας Λυμάτων, οι οποίες είναι οι μονάδες πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας καθίζησης, οι βιολογικοί αντιδραστήρες, οι παχυντές, οι αναερόβιοι χωνευτές και τα συστήματα αφυδάτωσης.

Το μοντέλο αυτό αποτελείται από μια σειρά υπομοντέλων και πιο συγκεκριμένα:

- A. Υπομοντέλο Ενεργού Ιλύος για την περιγραφή των βιοχημικών διεργασιών που συντελούνται στο βιολογικό αντιδραστήρα.
- B. Υπομοντέλο καθίζησης για την περιγραφή των φυσικοχημικών διεργασιών που επιτελούνται στη Δεξαμενή Τελικής Καθίζησης.
- C. Υπομοντέλου αναερόβιας χώνευσης για την περιγραφή των βιοχημικών διεργασιών αναερόβιου μεταβολισμού στους χωνευτές.
- D. Μια σειρά υπομοντέλων ισοζυγίων μάζας για την περιγραφή της τύχης των διαλυτών και σωματιδιακών μεταβλητών στην Δεξαμενή Πρωτοβάθμιας Καθίζησης, Δεξαμενή Τελικής Καθίζησης και τις μονάδες πάχυνσης και αφυδάτωσης.

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

Στις επόμενες παραγράφους περιγράφονται συνοπτικά τα χαρακτηριστικά του βασικού υπομοντέλου.

3.2 Μοντέλο Προσομοίωσης της Λειτουργίας ΕΕΛ – Μοντέλο Ενεργού Ιλύος Νο. 1 (ASM1)

3.2.1 Εισαγωγή

Το 1987, δημοσιεύτηκε το πρώτο Μοντέλο Ενεργού Ιλύος Νο. 1 (Activated Sludge Model No.1, ASM1), το οποίο δημιουργήθηκε από τη διεθνή ένωση για την ποιότητα των υδάτων (International Association on Water Quality, IAWQ). Πρωταρχικός σκοπός της ανάπτυξης του μοντέλου αυτού ήταν η θεμελίωση της βάσης για μελλοντική ανάπτυξη μοντέλων απομάκρυνσης αζώτου.

Η μαθηματική προσομοίωση ενός συστήματος ενεργού ιλύος είναι πολύπλοκη, δεδομένου πως πρέπει να καλύπτει ένα μεγάλο αριθμό αντιδράσεων μεταξύ των συστατικών συστημάτων. Ωστόσο, παρά την πολυπλοκότητα των αλληλεπιδράσεων στο σύστημα, η ομάδα εργασίας προσπάθησε, βασιζόμενη στο έργο του Peterson (1965), να περιγράψει τις διεργασίες και τις κινητικές τους σε πινακοποιημένη μορφή.

Στη συνέχεια, περιγράφεται η προσέγγιση του μοντέλου και παρουσιάζονται τα συστατικά του μαθηματικού μοντέλου, οι διεργασίες, καθώς και οι παραδοχές που έγιναν.

3.2.2 Συστατικά μαθηματικού μοντέλου

Κατά IAWQ, για το συμβολισμό των διαλυτών στοιχείων χρησιμοποιείται το γράμμα S, ενώ για τα σωματιδιακά το γράμμα X. Το κάθε γράμμα ακολουθείται από έναν τουλάχιστον δείκτη, ο οποίος προσδιορίζει πιο λεπτομερώς τα χαρακτηριστικά του εκάστοτε στοιχείου.

Το ASM1 μπορεί να χωριστεί σε τρεις βασικές κατηγορίες:

- Συστατικά που έχουν ως βάση τον άνθρακα (COD)
- Συστατικά που έχουν ως βάση το άζωτο (N)

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

- Η συγκέντρωση οξυγόνου (S_o) και η αλκαλικότητα (S_{ALK})

Αναλυτικά τα συστατικά του ASM1 είναι τα εξής:

Αδρανής Διαλυμένη Οργανική Ύλη (S_D): Διαλυτή και βιολογικά αδρανής οργανική ύλη. Δεν εμπλέκεται σε καμία βιολογική διαδικασία. Ωστόσο συμπεριλαμβάνεται στο μοντέλο, διότι συμμετέχει στο COD της εκροής με συγκέντρωση ίδια με αυτήν της εισροής στο σύστημα.

Αδρανής Αιωρούμενη Οργανική Ύλη (X_D): Σωματιδιακή και βιολογικά αδρανής οργανική ύλη. Δεν συμμετέχει σε βιολογικές διεργασίες, ενώ απομακρύνεται από το σύστημα μέσω της περίσσειας ιλύος. Επιπλέον, για την επαλήθευση του ισοζυγίου μάζας, δεδομένου ότι η παροχή της περίσσειας ιλύος είναι μικρότερη από την παροχή εισροής, η συγκέντρωση εκροής θα είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη εισροής. Η συμπύκνωση αυτή πραγματοποιείται στη δεξαμενή καθίζησης

Εύκολα Βιοδιασπασίμη οργανική ύλη (S_s): Θεωρείται διαλυμένη οργανική ύλη για λόγους απλότητας του μοντέλου, η οποία δημιουργείται από την υδρόλυση της σωματιδιακής οργανικής ύλης που βρίσκεται παγιδευμένη μέσα στις βιοκροκίδες. Αποτελεί την τροφή για την ανάπτυξη της βιομάζας, καθώς απαρτίζεται από απλά μόρια, τα οποία μπορούν να εισέρχονται στο κύτταρο και να προσλαμβάνονται άμεσα από ετεροτροφικά βακτηρίδια.

Αργά Βιοδιασπασίμη Οργανική Ύλη (X_s): Σωματιδιακή οργανική ύλη, η οποία αποτελείται από σύνθετα μόρια με αποτέλεσμα να μην μπορεί να εισέλθει στο κύτταρο. Εντούτοις, εφόσον προηγηθεί η μετατροπή της σε εύκολα βιοδιασπασίμη τροφή μέσω ενζυματικής εξωκυτταρικής δράσης, μπορεί να αποτελέσει τροφή για τα ετεροτροφικά βακτηρίδια. Η διαδικασία αυτή της μετατροπής ονομάζεται υδρόλυση.

Ετεροτροφική Βιομάζα (X_{BH}): Αναπτύσσεται καταναλώνοντας την εύκολα βιοδιασπασίμη τροφή. Η παρουσία οξυγόνου συνιστά απαραίτητη προϋπόθεση για την ανάπτυξη ετεροτροφικών οργανισμών, η οποία διακόπτεται υπό αναερόβιες συνθήκες. Η καταστροφή της ετεροτροφικής βιομάζας πραγματοποιείται μέσω της διαδικασίας της αποσύνθεσης με διάφορους μηχανισμούς, όπως ο ενδογενής μεταβολισμός, ο θάνατος, η κατανάλωση από ανώτερους οργανισμούς και η λύσις. Θεωρείται πως κατά την αποσύνθεση η βιομάζα μετατρέπεται σε αργά βιοδιασπασίμη τροφή X_s και σε αδρανή σωματιδιακά προϊόντα.

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

Αυτοτροφική Βιομάζα (X_{BA}): Αναπτύσσεται κάτω από αερόβιες συνθήκες, ενώ καταστρέφεται μέσω της αποσύνθεσης. Μέσω της αυτοτροφικής βιομάζας και επομένως σε αερόβιες συνθήκες επιτελείται η νιτροποίηση, μια διεργασία κατά την οποία το αμμωνιακό άζωτο μετατρέπεται σε νιτρικό.

Σωματιδιακά Προϊόντα Φθοράς Μικροοργανισμών (X_P): Πρακτικά αδρανείς ενώσεις, καθώς ο ρυθμός καταστροφής τους είναι πολύ χαμηλός για τους συνήθεις χρόνους παραμονής στα συστήματα ενεργού ιλύος. Συνεπώς, δεν συμμετέχουν σε καμία βιολογική διεργασία, ενώ δημιουργούνται από τη φθορά της ετεροτροφικής και της αυτοτροφικής βιομάζας.

Διαλυμένο Οξυγόνο (S_O): Εκφράζει τη συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου DO στα λύματα και αποτελεί καταλυτικό παράγοντα για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών.

Νιτρικό Άζωτο (S_{NO}): Μορφή αζώτου που δημιουργείται μέσω της νιτροποίησης κατά την αερόβια ανάπτυξη των αυτοτροφικών μικροοργανισμών, ενώ μειώνεται μέσω της απονιτροποίησης κατά την ανοξική ανάπτυξη των ετεροτροφικών.

Αμμωνιακό Άζωτο (S_{NH}): Προκύπτει από το άθροισμα της αμμωνίας(μη ιονισμένη μορφή αζώτου, NH_3) και του αμμωνίου (ιονισμένη μορφή αζώτου, NH_4^+), το οποίο εμφανίζεται σε αμελητέες συγκεντρώσεις για ουδέτερες τιμές pH. Συνιστά την κύρια μορφή αζώτου των λυμάτων εισόδου και συντελεί στη σύνθεση ετεροτροφικής βιομάζας ως πηγή αζώτου και στη σύνθεση της αυτοτροφικής ως πηγή ενέργειας.

Διαλυμένο Οργανικό Άζωτο (S_{ND}): Εκφράζει τη συγκέντρωση του αζώτου που δημιουργείται από την υδρόλυση του σωματιδιακού αζώτου, ενώ απομακρύνεται μέσω της αμμωνιοποίησης.

Σωματιδιακό Οργανικό Άζωτο (X_{ND}): Παράγεται μέσω της φθοράς της βιομάζας, ενώ απομακρύνεται μέσω της υδρόλυσης κατά την οποία μετατρέπεται σε διαλυμένο οργανικό άζωτο S_{ND} .

Αλκαλικότητα (S_{ALK}): Ενσωματώνεται στο μοντέλο, διότι εντοπίζει τις μεταβολές στο pH των λυμάτων κατά την ανάπτυξη των ετεροτροφικών μικροοργανισμών, καθώς και κατά την αμμωνιοποίηση του διαλυμένου οργανικού αζώτου. Σημαντικός παράγοντας στη μείωση της αλκαλικότητας αποτελεί η νιτροποίηση. Για την αποφυγή ωστόσο της περεταιίρω μείωσης μπορεί να προστεθεί οξείδιο του ασβεστίου $CaCO_3$.

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 3.1) συγκεντρώνονται τα συστατικά που περιλαμβάνονται στο ASM1.

Πίνακας 3.1: Συστατικά του μοντέλου ASM1

Συστατικά	Ερμηνεία
S _I	Αδρανής Διαλυμένη Οργανική Ύλη
X _I	Αδρανής Αιωρούμενη Οργανική Ύλη
S _S	Εύκολα Βιοδιασπείσιμη Οργανική Ύλη
X _S	Αργά Βιοδιασπείσιμη Οργανική Ύλη
X _{BH}	Ετεροτροφική Βιομάζα
X _{BA}	Αυτοτροφική Βιομάζα
X _P	Σωματιδιακά Προϊόντα Φθοράς Μικροοργανισμών
S _O	Διαλυμένο Οξυγόνο
S _{NO}	Νιτρικό Άζωτο
S _{NH}	Αμμωνιακό Άζωτο
S _{ND}	Διαλυμένο Οργανικό Άζωτο
X _{ND}	Σωματιδιακό Οργανικό Άζωτο
S _{ALK}	Αλκαλικότητα

3.2.3 Δεξαμενή Πρωτοβάθμιας Καθίζησης

Η Δεξαμενή Πρωτοβάθμιας Καθίζησης (ΔΠΚ) αποτελεί αρχική βαθμίδα, η οποία έπεται της Προεπεξεργασίας μιας ΕΕΛ. Η ΔΠΚ στοχεύει στην απομάκρυνση των αιωρούμενων οργανικών και ανόργανων στερεών υπό την επίδραση της βαρύτητας, ώστε να μειωθεί η φόρτιση στα επόμενα στάδια επεξεργασίας. Από την ΔΠΚ υπερχειλίζουν τα πρωτοβάθμια επεξεργασμένα λύματα, τα οποία στη συνέχεια καταλήγουν στη βιολογική βαθμίδα, ενώ απομακρύνονται τα καθιζάνοντα στερεά μέσω του πυθμένα υπό τη μορφή πρωτοβάθμιας ιλύος με μια συγκέντρωση της τάξεως 1,5-2%.

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

3.2.4 Βιολογικός Αντιδραστήρας

Για την προσομοίωση της λειτουργίας του βιολογικού αντιδραστήρα υλοποιήθηκε ένα μοντέλο ενεργού ιλύος, το οποίο βασίζεται στο ASM1. Το υπό ανάπτυξη μοντέλο περιλαμβάνει όλες τις σημαντικές διεργασίες που επιτελούνται στους βιοαντιδραστήρες, ώστε επιτυγχάνεται η ακρίβεια των αποτελεσμάτων. Ωστόσο, όσο αυξάνεται ο αριθμός των διεργασιών, αυξάνεται και η δυσκολία διαχείρισης και σύνθεσης του μοντέλου. Συνεπώς, στο μοντέλο περιλαμβάνονται μόνο οι απαραίτητες διεργασίες, οι οποίες ακολουθούνται από απλές και εύχρηστες εξισώσεις που θα περιγραφούν στη συνέχεια.

3.2.4.1 Διεργασίες μοντέλου

Το μοντέλο περιγράφει την εξέλιξη τεσσάρων βασικών διεργασιών: ανάπτυξη βιομάζας, φθορά βιομάζας, αμμωνιοποίηση του οργανικού αζώτου και υδρόλυση των σωματιδιακών οργανικών. Απλοποιητικά, στο μοντέλο θεωρείται ότι η εύκολα βιοδιασπάσιμη ύλη αποτελεί τη μοναδική τροφή για την ανάπτυξη της ετεροτροφικής βιομάζας, ενώ η αργά βιοδιασπάσιμη ύλη θεωρείται ότι απομακρύνεται ακαριαία μέσω παγίδευσής της στις βιοκροκίδες. Επιπροσθέτως, η φθορά θεωρείται ότι έχει ως αποτέλεσμα τη μετατροπή της ενεργού βιομάζας σε αδρανή σωματιδιακά προϊόντα και σε αργά βιοδιασπάσιμη τροφή, η οποία εισέρχεται εκ νέου στον κύκλο της υδρόλυσης, της ανάπτυξης κτλ.

Οι ρυθμοί των διεργασιών εξαρτώνται από τις περιβαλλοντικές συνθήκες και ως εκ τούτου για την ενσωμάτωση τους στο μοντέλο γίνεται χρήση «διακοπών» οι οποίοι μπορούν να ενεργοποιούν και να απενεργοποιούν τις κινητές συναρτήσεις των συνθηκών περιβάλλοντος. Ο διακόπτης οξυγόνου ο οποίος είναι απαραίτητος στη διαδικασία της νιτροποίησης είναι ο εξής:

$$\frac{S_o}{K_o + S_o}$$

όπου S_o είναι η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου και K_o σταθερά.

Ομοίως, ο διακόπτης που χρησιμοποιείται σε διεργασίες υπό αναερόβιες συνθήκες είναι της μορφής:

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

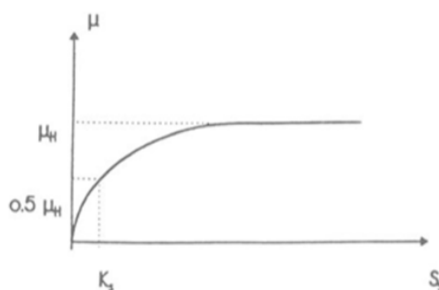
$$\frac{K_o}{K_o + S_o}$$

Οι βασικές διεργασίες που επιτελούνται και προσομοιώνονται στο ASM1 είναι οι εξής:

Διεργασία 1 – Αερόβια ανάπτυξη ετεροτροφικής βιομάζας: Οι ετεροτροφικοί μικροοργανισμοί αναπτύσσονται καταναλώνοντας εύκολα βιοδιασπάσιμη τροφή S_s χρησιμοποιώντας οξυγόνο. Επιπλέον, καταναλώνεται ποσότητα αμμωνιακού αζώτου, το οποίο δεσμεύεται από τα νέα κύτταρα και μετατρέπεται σε οργανικό άζωτο. Η παρακάτω σχέση περιγράφει το ρυθμό αερόβιας ανάπτυξης της ετεροτροφικής βιομάζας:

$$\rho_1 = \mu_H * \frac{S_s}{K_s + S_s} * \frac{S_o}{K_{OH} + S_o} * X_{BH}$$

Από τη σχέση αυτή προκύπτει η εξάρτηση της κινητικής αερόβιας ανάπτυξης των ετεροτροφικών από τη συγκέντρωση της εύκολα βιοδιασπάσιμης τροφής και του διαλυμένου οξυγόνου, η απουσία των οποίων συνιστά περιοριστικό παράγοντα. Η μεταβολή του ρυθμού ανάπτυξης σε σχέση με τη συγκέντρωση της εύκολα βιοδιασπάσιμης τροφής, απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 3.1):



Σχήμα 3.1: Μεταβολή του ρυθμού συναρτήσει της S_s

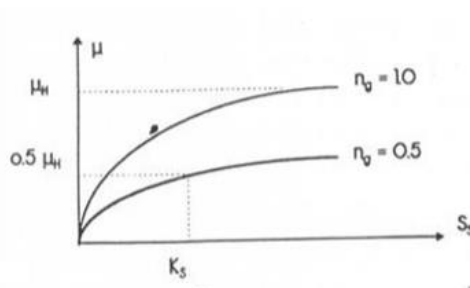
Διεργασία 2 – Ανοξική ανάπτυξη ετεροτροφικής βιομάζας: Οι ετεροτροφικοί μικροοργανισμοί αναπτύσσονται καταναλώνοντας νιτρικό άζωτο, το οποίο αποτελεί και τον τελικό δέκτη ηλεκτρονίων. Επιπλέον, η ανοξική ανάπτυξη εξαρτάται από τη συγκέντρωση του νιτρικού αζώτου με ανάλογο τρόπο που η αερόβια ανάπτυξη εξαρτάται από τη συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου. Ωστόσο, η μέγιστη ταχύτητα απομάκρυνσης της τροφής κάτω από ανοξικές συνθήκες είναι συνήθως μικρότερη από αυτή κάτω από αερόβιες συνθήκες, και για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται ένας εμπειρικός συντελεστής (n_g) στην έκφραση της κινητικής, ο οποίος δεν ξεπερνάει τη

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

μονάδα. Η διαφορά αυτή των ταχυτήτων προκύπτει είτε επειδή το μ είναι μικρότερο κάτω από ανοξικές συνθήκες, είτε επειδή μόνο το κομμάτι των ετεροτροφικών μικροοργανισμών δύναται να λειτουργήσει με τα νιτρικά ως τελικό αποδέκτη ηλεκτρονίων. Ο ρυθμός ανοξικής ανάπτυξης της ετεροτροφικής βιομάζας εκφράζεται από τη σχέση:

$$\rho_2 = \mu_H * \frac{S_S}{K_S + S_S} * \frac{K_{OH}}{K_{OH} + S_O} * \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} * X_{BH} * n_g$$

Επιπλέον, η μεταβολή του ρυθμού ανάπτυξης συναρτήσει της εύκολα βιοδιασπάσιμης τροφής απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 3.2):



Σχήμα 3.2: Μεταβολή του ρυθμού συναρτήσει της S_S

Διεργασία 3 – Αερόβια ανάπτυξη αυτοτροφικής βιομάζας: Οι νιτροποιητές αναπτύσσονται καταναλώνοντας διαλυτό αμμωνιακό άζωτο ως πηγή ενέργειας, δημιουργώντας ως τελικά προϊόντα την αυτοτροφική κυτταρική μάζα και το νιτρικό άζωτο. Το οξυγόνο που καταναλώνεται εξαρτάται από το αμμωνιακό άζωτο που οξειδώνεται. Επιπλέον, το pH από το οποίο επηρεάζεται η αερόβια ανάπτυξη, δεν συμπεριλαμβάνεται στην κινητική, λόγω της δυσκολίας στην εκτίμησή του. Η παρακάτω σχέση εκφράζει το ρυθμό ανάπτυξης:

$$\rho_3 = \mu_A * \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} * \frac{S_O}{K_{OA} + S_O} * X_{BA}$$

Διεργασία 4 – Αποσύνθεση ετεροτροφικών μικροοργανισμών: Οι μικροοργανισμοί φθείρονται και παράγονται αργά βιοδιασπάσιμη τροφή X_S και αδρανή προϊόντα φθοράς X_P , ενώ δημιουργείται και σωματιδιακό οργανικό άζωτο X_{ND} . Αν και οι μηχανισμοί, οι οποίοι συμβάλλουν στη φθορά των μικροοργανισμών μπορεί να ποικίλουν, για την απλούστευση των κινητικών εξισώσεων, γίνεται θεώρηση πως η φθορά επιτελείται με σταθερό ρυθμό (b_H) ανεξαρτήτως των συνθηκών περιβάλλοντος. Άρα, η ταχύτητα φθοράς της ετεροτροφικής βιομάζας δίνεται από την παρακάτω σχέση:

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

$$\rho_4 = b_H * X_{BH}$$

Διεργασία 5 – Αποσύνθεση αυτοτροφικών μικροοργανισμών: Η φθορά των αυτοτροφικών πραγματοποιείται με το ίδιο τρόπο που γίνεται η φθορά των ετεροτροφικών με σταθερό ρυθμό (b_A), ενώ προκύπτουν τα ίδια προϊόντα αποσύνθεσης. Συνεπώς, η ταχύτητα φθοράς της αυτοτροφικής βιομάζας δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$\rho_5 = b_A * X_{BA}$$

Διεργασία 6 – Αμμωνιοποίηση διαλυμένου οργανικού αζώτου: Το διαλυμένο οργανικό άζωτο S_{ND} μετατρέπεται σε αμμωνιακό S_{NH} . Η «ανακύκλωση» αυτή του αζώτου στο σύστημα αποτελεί μία επιπλέον επίδραση της φθοράς της βιομάζας. Η εμπειρική σχέση, η οποία περιγράφει το ρυθμό της μετατροπής αυτής είναι η παρακάτω:

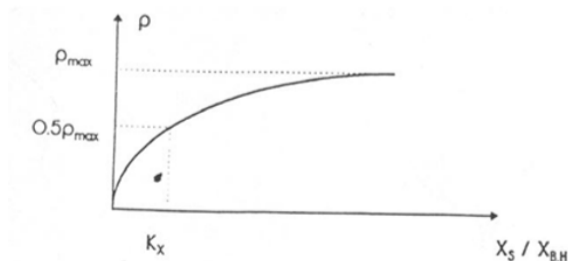
$$\rho_6 = K_\alpha * S_{ND} * X_{BH}$$

Διεργασία 7 – Υδρόλυση παγιδευμένων οργανικών στερεών: Οι μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν τις ενώσεις που εισέρχονται στο κύτταρό τους ως τροφή. Η αργά βιοδιασπάσιμη ύλη υδρολύεται και μετατρέπεται σε εύκολα βιοδιασπάσιμη με δυνατότητα να καταναλωθεί από τους μικροοργανισμούς. Ο ρυθμός υδρόλυσης είναι ανάλογος της ετεροτροφικής βιομάζας και απεικονίζεται στο Σχήμα 3.3. Επιπλέον, η συγκέντρωση οξυγόνου και νιτρικών, που αποτελούν τους δέκτες ηλεκτρονίων, επηρεάζουν την ταχύτητα της υδρόλυσης. Η διεργασία της υδρόλυσης πραγματοποιείται με αργότερο ρυθμό υπό ανοξικές συνθήκες απ' ότι υπό αερόβιες και ως εκ τούτου χρησιμοποιείται ο διορθωτικός συντελεστής n_h . Παρακάτω δίνεται η σχέση η οποία περιγράφει το ρυθμό υδρόλυσης:

$$\rho_7 = K_h * \frac{X_S / X_{BH}}{K_X + (X_S / X_{BH})} * \left[\frac{S_O}{K_{OH} + S_O} + n_h * \frac{K_{OH}}{K_{OH} + S_O} * \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \right] * X_{BH}$$

Η ταχύτητα υδρόλυσης είναι αρκετά μικρότερη της ταχύτητας κατανάλωσης της εύκολα βιοδιασπάσιμης τροφής, με τρόπο τέτοιο ώστε στις περιπτώσεις παρουσίας μόνο X_s , η υδρόλυση να αποτελεί περιοριστικό παράγοντα ανάπτυξης της βιομάζας.

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων



Σχήμα 3.3: Μεταβολή του ρυθμού υδρόλυσης συναρτήσει του λόγου $X_S/X_{B,H}$

Διεργασία 8 – Υδρόλυση Παγιδευμένου Οργανικού Αζώτου:

Η βιομάζα αποσυντίθεται και παράγεται σωματιδιακό άζωτο, το οποίο μετατρέπεται σε διαλυτό μέσω υδρόλυσης, καθώς και σε άλλες μορφές αζώτου. Η ταχύτητα υδρόλυσης του οργανικού αζώτου είναι ανάλογη της ταχύτητας υδρόλυσης της αργά βιοδιασπάσιμης τροφής, λόγω της θεώρησης που γίνεται ότι το οργανικό άζωτο είναι ομοιόμορφα κατανομημένο στην αργά βιοδιασπάσιμη τροφή. Η σχέση που περιγράφει τον ρυθμό υδρόλυσης του οργανικού αζώτου είναι η παρακάτω:

$$\rho_8 = \rho_7 \frac{X_{ND}}{X_S}$$

Πίνακας 3.2: Κινητικές διεργασίες ASM1 (Henze et al., 2010)

	Διεργασίες	Κινητικές εξισώσεις
1	Αερόβια ανάπτυξη των ετεροτροφικών	$\mu_H * \frac{S_o}{K_{O,H} + S_o} * \frac{S_s}{S_s + K_s} * X_{B,H}$
2	Ανοξική ανάπτυξη των ετεροτροφικών	$\mu_H * n_b * \frac{K_{O,H}}{K_{O,H} + S_o} * \frac{S_s}{S_s + K_s} * \frac{S_{NO}}{S_{NO} + K_{NO}} * X_{B,H}$
3	Αερόβια ανάπτυξη των αυτοτροφικών	$\mu_A * \frac{S_o}{K_{O,A} + S_o} * \frac{S_{NH}}{S_{NH} + K_{NH}} * X_{B,A}$
4	$X_{B,H} * b_H$	
5	Αποσύνθεση των αυτοτροφικών	$X_{B,A} * b_A$
6	Αμμωνιοποίηση του διαλυόμενου οργανικού αζώτου	$X_{B,H} * k_s * S_{ND}$
7	Υδρόλυση των παγιδευμένων οργανικών	$k_h * \left(\frac{X_S / X_{B,H}}{K_X + X_S / X_{B,H}} \right) * \left[\frac{S_o}{K_{O,H} + S_o} + n_h * \frac{K_{O,H}}{K_{O,H} + S_o} * \frac{S_{NO}}{S_{NO} + K_{NO}} \right] * X_{B,H}$
8	Υδρόλυση των παγιδευμένων οργανικών του αζώτου	$\rho_7 * \frac{X_{ND}}{X_S}$

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

3.2.4.2 Περιγραφή βασικών εξισώσεων του μοντέλου

Στην παρούσα παράγραφο παρουσιάζονται οι εξισώσεις που περιγράφουν τις μεταβολές κάθε συστατικού λόγω των βιολογικών διεργασιών που πραγματοποιούνται σε κάθε διαμέρισμα του βιοαντιδραστήρα, καθώς και η σχέση της νέας συγκέντρωσης μετά από ένα διάστημα dt .

- Αδρανής Διαλυμένη Οργανική Ύλη (SI): Δεν λαμβάνει μέρος σε καμία βιολογική διεργασία. Η εξίσωση μέσω της οποίας προσομοιώνεται η μεταβολή της συγκέντρωσης είναι:

$$DSI(I) = [Q(I - 1) * SI(I - 1) - Q(1) * SI(I)] * \frac{dt}{V(I)}$$

παράλληλα, η νέα συγκέντρωση θα υπολογίζεται ως:

$$SI(t + dt, I) = SI(t, I) + DSI(I)$$

- Εύκολα Βιοδιασπάσιμη Οργανική Ύλη (Ss): Παράγεται μέσω υδρόλυσης της αργά βιοδιασπάσιμης ύλης, ενώ απομακρύνεται από το σύστημα μέσω αερόβιας και ανοξικής ανάπτυξης ετεροτροφικής βιομάζας. Η παρακάτω σχέση δίνει τη μεταβολή της συγκέντρωσης του Ss:

$$DSS(I) = \left[Q(I - 1) * SS(I - 1) - Q(I) * SS(I) + \left(-\frac{1}{Y_H} * \rho_1(I) * V(I) \right) + \left(-\frac{1}{Y_H} * \rho_2(I) * V(I) \right) + (\rho_7(I) * V(I)) \right] * \frac{dt}{V(I)}$$

παράλληλα, η νέα συγκέντρωση θα υπολογίζεται ως:

$$SS(t + dt, I) = SS(t, I) + DSS(I)$$

- Αδρανής Αιωρούμενη Οργανική ύλη (XI): Μέρος της οργανικής ύλης, το οποίο δεν συμμετέχει σε καμία βιολογική διεργασία. Η μεταβολή της συγκέντρωσης της XI δίνεται από τη σχέση:

$$DXI(I) = [Q(I - 1) * XI(I - 1) - Q(1) * XI(I)] * \frac{dt}{V(I)}$$

παράλληλα, η νέα συγκέντρωση θα υπολογίζεται ως:

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

$$XI(t + dt, I) = XI(t, I) + DXI(I)$$

- Αργά Βιοδιασπάσιμη Οργανική Ύλη (X_s): Η συγκέντρωση της X_s μειώνεται μέσω της υδρόλυσης, ενώ αυξάνεται μέσω της αποσύνθεσης της βιομάζας. Η μεταβολή της συγκέντρωσης της X_s δίνεται από τη σχέση:

$$DXS(I) = \left[Q(I - 1) * XS(I - 1) - Q(I) * XS(I) + \left((1 - f_p) * \rho_4(I) * V(I) \right) + \left((1 - f_p) * \rho_5(I) * V(I) \right) + (-\rho_7(I) * V(I)) \right] * \frac{dt}{V(I)}$$

παράλληλα, η νέα συγκέντρωση θα υπολογίζεται ως:

$$XS(t + dt, I) = XS(t, I) + DXS(I)$$

- Ετεροτροφική Βιομάζα (X_{BH}): Παράγεται μέσω αερόβιας και ανοξικής ανάπτυξης, ενώ μειώνεται μέσω αποσύνθεσης. Η εξίσωση που περιγράφει τη μεταβολή της συγκέντρωσης της X_{BH} δίνεται από τη σχέση:

$$DXBH(I) = \left[Q(I - 1) * XBH(I - 1) - Q(I) * XBH(I) + (\rho_1(I) * V(I)) + (\rho_2(I) * V(I)) + (-\rho_4(I) * V(I)) \right] * \frac{dt}{V(I)}$$

παράλληλα, η νέα συγκέντρωση θα υπολογίζεται ως:

$$XBH(t + dt, I) = XBH(t, I) + DXBH(I)$$

- Αυτοτροφική Βιομάζα (X_{BA}): Η συγκέντρωση των αυτοτροφικών μικροοργανισμών αυξάνεται υπό αερόβιες συνθήκες και μειώνεται μέσω της αποσύνθεσης. Η εξίσωση μεταβολής της είναι:

$$DXBA(I) = \left[Q(I - 1) * XBA(I - 1) - Q(I) * XBA(I) + (\rho_3(I) * V(I)) + (-\rho_5(I) * V(I)) \right] * \frac{dt}{V(I)}$$

παράλληλα, η νέα συγκέντρωση θα υπολογίζεται ως:

$$XBA(t + dt, I) = XBA(t, I) + DXBA(I)$$

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

- Σωματιδιακά Προϊόντα Φθοράς Μικροοργανισμών (XP): Παράγονται μέσω της αποσύνθεσης βιομάζας. Η συγκέντρωσή τους μεταβάλλεται σύμφωνα με την εξίσωση:

$$DXP(I) = [Q(I - 1) * XP(I - 1) - Q(I) * XP(I) + (f_p * \rho_4(I) * V(I)) + (f_p * \rho_5(I) * V(I))] * \frac{dt}{V(I)}$$

παράλληλα, η νέα συγκέντρωση θα υπολογίζεται ως:

$$XP(t + dt, I) = XP(t, I) + DXP(I)$$

- Ανόργανη Σωματιδιακή Ύλη (XNV): Το κομμάτι αυτό της ύλης δε συμμετέχει σε καμία βιολογική διεργασία. Άρα, η μεταβολή της συγκέντρωσής του δίνεται από τη σχέση:

$$DXNV(I) = [Q(I - 1) * XNV(I - 1) - Q(I) * XNV(I)] * \frac{dt}{V(I)}$$

παράλληλα, η νέα συγκέντρωση θα υπολογίζεται ως:

$$XNV(t + dt, I) = XNV(t, I) + DXNV(I)$$

- Διαλυμένο Οξυγόνο (So): Το οξυγόνο καταναλώνεται μέσω των διεργασιών της αερόβιας ανάπτυξης ετεροτροφικής και αυτοτροφικής βιομάζας. Η εξίσωση μεταβολής της συγκέντρωσής του δίνεται από την σχέση:

$$DSo(I) = \left[Q(I - 1) * So(I - 1) - Q(I) * So(I) + \left(\left(-\frac{1 - Y_H}{Y_H} \right) * \rho_1(I) * V(I) \right) + \left(\left(-\frac{4,57 - Y_A}{Y_A} \right) * \rho_3(I) * V(I) \right) \right] * \frac{dt}{V(I)}$$

παράλληλα, η νέα συγκέντρωση θα υπολογίζεται ως:

$$So(t + dt, I) = So(t, I) + DSo(I)$$

όπου η τιμή 4,57 αποτελεί τη θεωρητική απαίτηση οξυγόνου για την οξείδωση του αμμωνιακού αζώτου σε νιτρικό. Το σύστημα αερισμού της εγκατάστασης καθορίζει

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

τα επίπεδα της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου σε κάθε αερόβιο διαμέρισμα στο τέλος κάθε χρονικού διαστήματος dt .

- Νιτρικό Άζωτο (S_{NO}): Παράγεται μέσω της αερόβιας ανάπτυξης της αυτοτροφικής βιομάζας και καταναλώνεται μέσω της ανοξικής ανάπτυξης της ετεροτροφικής βιομάζας, λόγω απονιτροποίησης. Η εξίσωση μεταβολής της συγκέντρωσής του δίνεται από την σχέση:

$$DSNO(I) = \left[Q(I-1) * SNO(I-1) - Q(I) * SNO(I) + \left(\left(-\frac{1-Y_H}{2,86Y_H} \right) * \rho_2(I) * V(I) \right) + \left(-\frac{1}{Y_A} * \rho_3(I) * V(I) \right) \right] * \frac{dt}{V(I)}$$

παράλληλα, η νέα συγκέντρωση θα υπολογίζεται ως:

$$SNO(t + dt, I) = SNO(t, I) + DSNO(I)$$

όπου η τιμή 2,86 αποτελεί το ισοδύναμο οξυγόνο για την μετατροπή του νιτρικού αζώτου σε αέριο άζωτο και συμπεριλαμβάνεται στην εξίσωση για λόγους συμβατότητας των μονάδων.

- Αμμωνιακό Άζωτο (S_{NH}): Παράγεται μέσω αμμωνιοποίησης του διαλυμένου οργανικού αζώτου, ενώ η συγκέντρωσή του μειώνεται μέσω της ανάπτυξης της βιομάζας. Η εξίσωση μεταβολής της συγκέντρωσής του δίνεται από την σχέση:

$$DSNH(I) = \left[Q(I-1) * SNH(I-1) - Q(I) * SNH(I) + ((-i_{XB}) * \rho_1(I) * V(I)) + ((-i_{XB}) * \rho_2(I) * V(I)) + \left(\left(-i_{XB} - \frac{1}{Y_A} \right) * \rho_3(I) * V(I) \right) + (\rho_6(I) * V(I)) \right] * \frac{dt}{V(I)}$$

παράλληλα, η νέα συγκέντρωση θα υπολογίζεται ως:

$$SNH(t + dt, I) = SNH(t, I) + DSNH(I)$$

- Διαλυμένο Οργανικό Άζωτο (S_{ND}): Παράγεται μέσω της υδρόλυσης του σωματιδιακού οργανικού αζώτου και απομακρύνεται από το σύστημα μέσω μετατροπής του σε αμμωνιακό κατά την αμμωνιοποίηση. Η εξίσωση μεταβολής του διαλυμένου οργανικού αζώτου είναι:

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

$$DSND(I) = [Q(I - 1) * SND(I - 1) - Q(I) * SND(I) + (-\rho_6(I) * V(I)) + (\rho_8(I) * V(I))] * \frac{dt}{V(I)}$$

παράλληλα, η νέα συγκέντρωση θα υπολογίζεται ως:

$$SND(t + dt, I) = SND(t, I) + DSND(I)$$

- Σωματιδιακό Οργανικό Άζωτο (X_{ND}): Η συγκέντρωση του X_{ND} αυξάνεται μέσω της αποσύνθεσης της βιομάζας και μειώνεται με την υδρόλυση του παγιδευμένου οργανικού αζώτου. Το μέρος του αζώτου που προέρχεται από την αποσύνθεση της βιομάζας δεν περιέχει το άζωτο που αντιστοιχεί στα προϊόντα φθοράς, καθώς δεν λαμβάνουν μέρος σε καμία βιολογική διεργασία. Η εξίσωση μεταβολής του σωματιδιακού οργανικού αζώτου είναι:

$$DXND(I) = [Q(I - 1) * XND(I - 1) - Q(I) * XND(I) + ((-i_{XB} - i_{Xp}f_p) * \rho_4(I) * V(I)) + ((-i_{XB} - i_{Xp}f_p) * \rho_5(I) * V(I)) + (-\rho_8(I) * V(I))] * \frac{dt}{V(I)}$$

παράλληλα, η νέα συγκέντρωση θα υπολογίζεται ως:

$$XND(t + dt, I) = XND(t, I) + DXND(I)$$

- Αλκαλικότητα (S_{ALK}): Μέσω αυτής εκτιμώνται οι υπερβολικές τιμές pH. Η αλκαλικότητα μεταβάλλεται σύμφωνα με την εξίσωση:

$$DSALK(I) = \left[Q(I - 1) * SALK(I - 1) - Q(I) * SALK(I) + \left(\frac{i_{XB}}{14} * \rho_1(I) * V(I) \right) + \left(\left(\frac{1 - Y_H}{14 * 2,86 * Y_H} - \frac{i_{XB}}{14} \right) * \rho_2(I) * V(I) \right) + \left(\frac{1}{14} * \rho_6(I) * V(I) \right) \right] * \frac{dt}{V(I)}$$

παράλληλα, η νέα συγκέντρωση θα υπολογίζεται ως:

$$SALK(t + dt, I) = SALK(t, I) + DSALK(I)$$

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 3.3) συνοψίζονται οι στοιχειομετρία και οι διεργασίες του μοντέλου ASM1.

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

Πίνακας 3.3: Στοιχειομετρία και διεργασίες ASM1 (Henze et al., 2010)

	Διεργασίες	S_I	S_S	X_I	X_S	$X_{B,H}$	$X_{B,A}$	X_P	S_O	S_{NO}	S_{NH}	S_{ND}	X_{ND}	S_{ALK}
1	Αερόβια ανάπτυξη των ετεροτροφικών		$-\frac{1}{Y_H}$			1			$\frac{1 - Y_H}{Y_H}$		$-i_{XB}$			$-\frac{i_{XB}}{14}$
2	Ανοξική ανάπτυξη των ετεροτροφικών		$-\frac{1}{Y_H}$			1			$-\frac{1 - Y_H}{2.86Y_H}$		$-i_{XB}$			$\frac{1 - Y_H}{2.86Y_H} - \frac{i_{XB}}{14}$
3	Αερόβια ανάπτυξη των αυτοτροφικών						1		$-\frac{4.57 - Y_H}{Y_H}$	$\frac{1}{Y_A}$	$-i_{XB} - \frac{1}{Y_A}$			$-\frac{i_{XB}}{14} - \frac{1}{7Y_A}$
4	Αποσύνθεση των ετεροτροφικών				$1 - f_p$	-1		f_p					$i_{XB} - f_p * i_{XP}$	
5	Αποσύνθεση των αυτοτροφικών				$1 - f_p$		-1	f_p					$i_{XB} - f_p * i_{XP}$	
6	Αμιωνιοποίηση του διαλυμένου οργανικού αζώτου										1	-1		$\frac{1}{14}$
7	Υδρόλυση των παγιδευμένων οργανικών		1		-1									
8	Υδρόλυση των παγιδευμένων οργανικών του αζώτου											1	-1	

3.2.4.3 Παράμετροι του μαθηματικού ομοιώματος

Στις εξισώσεις που έχουν αναπτυχθεί στο μαθηματικό μοντέλο εισέρχεται ένας σημαντικός αριθμός στοιχειομετρικών και κινητικών παραμέτρων, οι οποίες επηρεάζουν άμεσα τις διεργασίες του συστήματος. Στη συνέχεια, περιγράφονται οι παράμετροι, ενώ παρουσιάζονται και τυπικές τιμές τους.

α) Στοιχειομετρικές παράμετροι

Ο συντελεστής Y_H , ονομάζεται συντελεστής μετατροπής της ετεροτροφικής βιομάζας και εκφράζει τη μάζα ετεροτροφικών μικροοργανισμών που αναπτύσσεται για κατανάλωση συγκεκριμένης μάζας βιοδιασπάσιμης ύλης. Η τιμή που χρησιμοποιείται στο μοντέλο είναι 0,60 g δημιουργούμενου κυττάρου COD/g οξειδωμένου COD.

Ο συντελεστής Y_A είναι αντίστοιχος με τον Y_H , με τη διαφορά ότι αφορά την αυτοτροφική βιομάζα που αναπτύσσεται για κατανάλωση συγκεκριμένης μάζας αζώτου. Θεωρείται σχεδόν σταθερός και η τιμή που χρησιμοποιείται 0,24 g

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

δημιουργούμενου κυττάρου COD/g οξειδωμένου N, δεδομένου ότι χρησιμοποιούνται 4,33 g O₂ για κάθε g νιτρικού αζώτου που δημιουργείται.

Ο συντελεστής f_p εκφράζει ποσοστό της βιομάζας που μετατρέπεται σε αδρανή σωματιδιακά προϊόντα κατά την αποσύνθεση και στο συγκεκριμένο μοντέλο χρησιμοποιείται η τιμή 0,08.

Με την παράμετρο i_{XB} δηλώνεται η μάζα αζώτου που υπάρχει ανά κύτταρο βιομάζας και της δίνεται η τιμή 0,086 g N/g COD. Αναφορικά με τα αδρανή στερεά, για το λόγο ότι περιέχουν μικρότερη ποσότητα αζώτου στα κύτταρά τους, λαμβάνεται η τιμή 0,01 0,086 g N/g COD.

β) Κινητικές παράμετροι

Η παράμετρος μ_H αποδίδει τον μέγιστο ειδικό ρυθμό ανάπτυξης ετεροτροφικής βιομάζας. Αν και καταλυτικός παράγοντας για το σύστημα, είναι δύσκολα προσδιορίσιμη παράμετρος, καθώς εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την φύση των λυμάτων και τη θερμοκρασία του συστήματος. Επιλέγεται η τιμή 6 d⁻¹ για θερμοκρασία 20 °C.

Αντίστοιχα, η παράμετρος μ_A αποτελεί τον μέγιστο ειδικό ρυθμό ανάπτυξης της αυτοτροφικής βιομάζας και εξαρτάται από τη θερμοκρασία του συστήματος. Βάσει αυτού προσδιορίζεται ο ελάχιστος χρόνος παραμονής στερεών, κάτω από τον οποίο οι νιτροποιητές δεν μπορούν να παραμείνουν στο σύστημα. Επιλέγεται η τιμή 0,68 d⁻¹ για θερμοκρασία 20 °C.

Η παράμετρος b_H αντιπροσωπεύει τον ειδικό ρυθμό αποσύνθεσης της ετεροτροφικής βιομάζας, ο οποίος είναι ανεξάρτητος των περιβαλλοντικών συνθηκών του συστήματος, αλλά επηρεάζεται μόνο από τη θερμοκρασία. Για θερμοκρασία 20 °C ο συντελεστής b_H παίρνει την τιμή 0,62 d⁻¹.

Η παράμετρος b_A αντιπροσωπεύει τον ειδικό ρυθμό αποσύνθεσης της αυτοτροφικής βιομάζας για την οποία προτείνονται τιμές 0,05 ως 0,15 d⁻¹. Για θερμοκρασία 20 °C επιλέχθηκε η τιμή 0,12 d⁻¹.

Η παράμετρος K_S αποτελεί συντελεστή κορεσμού της ετεροτροφικής βιομάζας. Η φύση των λυμάτων και η μορφή των βιοαντιδραστήρων επηρεάζουν την τιμή του. Προτείνεται σε ένα εύρος τιμών 10 έως 180 g COD/m³, ενώ στην παρούσα εργασία επιλέχθηκε η τιμή 20.

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

Η παράμετρος K_{OH} αντιπροσωπεύει το συντελεστή κορεσμού οξυγόνου, λειτουργώντας ως «διακόπτης» στην προσομοίωση, αναχαιτίζοντας την αερόβια ανάπτυξη των ετεροτροφικών μικροοργανισμών όταν δεν υπάρχει διαλυμένο οξυγόνο. Η τιμή που λαμβάνει είναι $0,2 \text{ g O}_2/\text{m}^3$.

Η παράμετρος K_{NO} αποτελεί το συντελεστή κορεσμού νιτρικών για την απονιτροποιητική ετεροτροφική βιομάζα, λειτουργώντας επίσης ως «διακόπτης» για την ανοξική ανάπτυξη της ετεροτροφικής βιομάζας και η τιμή του ισούται με $0,5 \text{ g NO}_3\text{-N}/\text{m}^3$.

Άλλη μια παράμετρος «διακόπτης» είναι ο συντελεστής κορεσμού οξυγόνου για την αυτοτροφική βιομάζα K_{OA} , αναχαιτίζοντας τη νιτροποίηση όταν η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου πέφτει σε χαμηλά επίπεδα. Λαμβάνεται η τιμή $0,4 \text{ g O}_2/\text{m}^3$.

Η παράμετρος K_{NH} αποτελεί τον συντελεστή κορεσμού αμμωνίας για την αυτοτροφική βιομάζα και ισούται με $1,0 \text{ g NH}_3\text{-N}/\text{m}^3$.

Η παράμετρος K_h αντιπροσωπεύει το μέγιστο ρυθμό υδρόλυσης, η K_a το ρυθμό αμμωνιοποίησης και η K_x τον συντελεστή υδρόλυσης της αργά βιοδιασπάσιμης ύλης. Όλες αποτελούν σχετικά νέες παραμέτρους για τις οποίες δεν υπάρχουν πολλές πληροφορίες. Στο μοντέλο για θερμοκρασία λυμάτων $20 \text{ }^\circ\text{C}$, χρησιμοποιούνται για τους τρεις συντελεστές οι τιμές $3,0 \text{ g εύκολα βιοδιασπάσιμου COD}/(\text{g κυττάρου COD} \cdot \text{d})^{-1}$, $0,08 \text{ m}^3 \cdot \text{COD}/(\text{g} \cdot \text{d})^{-1}$ και $0,03 \text{ g εύκολα βιοδιασπάσιμου COD}/(\text{g κυττάρου COD})^{-1}$ αντίστοιχα.

Τέλος, ο αδιάστατος συντελεστής n_g χρησιμοποιείται για να ληφθεί υπόψη στο μοντέλο ότι η μέγιστη ταχύτητα απομάκρυνσης της τροφής κάτω από ανοξικές συνθήκες είναι μικρότερη απ' ό,τι κάτω από αερόβιες και η τιμή του είναι $0,8$. Επιπλέον, η αδιάστατη παράμετρος n_h αποτελεί διορθωτικό συντελεστή για την υδρόλυση κάτω από ανοξικές συνθήκες και ισούται με $0,4$.

Στους παρακάτω πίνακες συγκεντρώνονται οι συμβολισμοί των παραμέτρων με την ερμηνεία τους, καθώς και οι τιμές τους για θερμοκρασία λυμάτων ίση με $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

Πίνακας 3.4: Τυπικές τιμές παραμέτρων για ουδέτερο pH

(Ανδρεαδάκης Α., Νουτσόπουλος Κ.)

Σύμβολο	Μονάδες	Τιμή (20°C)	Τιμή (10°C)
<u>Στοιχειομετρικές παράμετροι</u>			
Y_A	gr δημιουργούμενου κυττάρου COD (gr οξειδωμένου N) ⁻¹	0,240	0,240
Y_H	gr δημιουργούμενου κυττάρου COD (gr οξειδωμένου COD) ⁻¹	0,670	0,670
f_p	αδιάστατο	0,080	0,080
i_{XB}	gr N (gr COD) ⁻¹ , στη βιομάζα	0,086	0,086
i_{XP}	gr N (gr COD) ⁻¹ , στην ενδογενή μάζα	0,060	0,060

<u>Κινητικές παράμετροι</u>			
μ_H	ημέρα ⁻¹	6,00	3,00
K_S	gr COD m ⁻³	20,00	20,00
$K_{O,H}$	gr O ₂ m ⁻³	0,20	0,20
K_{NO}	gr NO ₃ -N m ⁻³	0,50	0,50
b_H	ημέρα ⁻¹	0,62	0,20
n_E	αδιάστατο	0,80	0,80
n_B	αδιάστατο	0,40	0,40
K_B	gr εύκολα βιοδιασπάσιμου COD (gr κυττάρου COD ημέρα) ⁻¹	3,00	1,00
K_X	gr εύκολα βιοδιασπάσιμου COD (gr κυττάρου COD) ⁻¹	0,03	0,01
μ_A	ημέρα ⁻¹	0,80	0,30
K_{NH}	grNH ₃ -Nm ⁻³	1,00	1,00
$K_{O,A}$	grO ₂ m ⁻³	0,40	0,40
K_a	m ₃ COD (gr ημέρα) ⁻¹	0,08	0,04

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

Πίνακας 3.5: Τυπικές τιμές χαρακτηριστικών των λυμάτων σε αστικά απόβλητα
(Ανδρεαδάκης Α., Νουτσόπουλος Κ.)

Σύμβολο	Μονάδα	Δανία	Ελβετία	Ουγγαρία	Ελλάδα
S_5	gr COD m ⁻³	125	70	100	145-155
S_1	gr COD m ⁻³	40	25	30	45-60
X_5	gr COD m ⁻³	250	100	150	155-220
XI	gr COD m ⁻³	100	25	70	35-45
S_{ND}	gr N m ⁻³	8	5	10	5-15
X_{ND}	gr N m ⁻³	10	10	15	4-10
S_{NH}	gr NH ₃ -N m ⁻³	30	10	30	45-55
S_{NI}	gr N m ⁻³	2	2	3	2
S_{NO}	gr NH ₃ -N m ⁻³	0,5	1	1	1

3.2.5 Δεξαμενή τελικής καθίζησης

Η Δεξαμενή Τελικής Καθίζησης (ΔΤΚ) αποτελεί μία από τις σημαντικότερες μονάδες της εγκατάστασης, καθώς καθορίζει την ποιότητα της τελικής εκροής. Ο ρόλος της ΔΤΚ είναι αρχικά να επιτρέπει την καθίζηση της βιομάζας και να την διαχωρίζει από τα επεξεργασμένα λύματα, τα οποία εκρέουν με υπερχείλιση. Επιπλέον, στην ΔΤΚ επιτυγχάνεται επαρκής συμπύκνωση της βιομάζας, ώστε να είναι εύκολη και αποτελεσματική η επαναφορά της στο βιολογικό αντιδραστήρα μέσω της ανακυκλοφορίας. Ως εκ τούτου, η εύρυθμη λειτουργία της ΔΤΚ είναι μεγάλης σημασίας για την ομαλή λειτουργία όλου του συστήματος. Ωστόσο, η προσομοίωση της παρουσιάζει πολλές δυσκολίες και ο σχεδιασμός της βασίζεται σε εμπειρικά κριτήρια.

Δείκτες καθιζομοιότητας ιλύος

Σε υψηλές συγκεντρώσεις στερεών του ανάμικτου υγρού, δηλαδή μεγαλύτερες από 1000 mg/l, αναπτύσσονται δυνάμεις μεταξύ των σουσσωματωμάτων και για το λόγο αυτό τα σουσσωματώματα καθιζάνουν σαν ένα στρώμα με ομοιόμορφη ταχύτητα και όχι μεμονωμένα. Ο τύπος αυτός καθίζησης χαρακτηρίζεται ως «ζωνική καθίζηση» και είναι χαρακτηριστικός του τρόπου καθίζησης στις Δεξαμενές Τελικής Καθίζησης. Δύο είναι οι παράμετροι, οι οποίες χαρακτηρίζουν την καθιζομοιότητα:

- Ο δείκτης Sludge Volume Index (SVI)

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

- Η ταχύτητα ζωνικής καθίζησης (Zone Settling Velocity)

3.2.6 Παραδοχές μοντέλου

Κατά τη δημιουργία του μοντέλου αναπτύχθηκαν ένας αριθμός παραδοχών και περιορισμών, ώστε να διευκολυνθεί η χρήση του.

Οι σημαντικότερες παραδοχές είναι οι εξής:

- Το σύστημα λειτουργεί σε σταθερή θερμοκρασία.
- Το pH είναι σταθερό και σχεδόν ουδέτερο.
- Οι τιμές των παραμέτρων του μοντέλου παραμένουν σταθερές, ανεξαρτήτως της φύσης του οργανικού υλικού.
- Δεν λαμβάνονται υπόψη οι επιδράσεις του περιορισμού των θρεπτικών στην απομάκρυνση της οργανικής τροφής και στην ανάπτυξη των κυττάρων.
- Οι συντελεστές της απονιτροποίησης n_g και n_h είναι σταθεροί για όλα τα λύματα.
- Η ετεροτροφική βιομάζα είναι ομοιογενής και δεν υφίσταται αλλαγές με την πάροδο του χρόνου.
- Η παγίδευση της σωματιδιακής οργανικής ύλης στη βιομάζα συμβαίνει ακαριαία.
- Το είδος του αποδέκτη ηλεκτρονίων δεν επηρεάζει την αποσύνθεση των μικροοργανισμών.
- Η υδρόλυση της οργανικής ύλης και του οργανικού αζώτου συμβαίνουν παράλληλα και με ίσους ρυθμούς.

Οι σημαντικότεροι περιορισμοί είναι οι παρακάτω:

- Ο καθαρός ρυθμός ανάπτυξης της βιομάζας ή χρόνος παραμονής στερεών πρέπει να βρίσκονται στο εύρος που επιτρέπει την ανάπτυξη της κολλοειδούς βιομάζας.
- Η ικανοποιητική καθίζηση καθορίζεται από τη συγκέντρωση των λυμάτων εισόδου στην δεξαμενή τελικής καθίζησης.
- Το ποσοστό αναερόβιου όγκου στον αντιδραστήρα θα πρέπει να είναι μικρότερο ή ίσο του 50%, καθώς ενδέχεται να επιδεινωθούν τα χαρακτηριστικά της καθίζησης της λάσπης.
- Η ένταση ανάμιξης στον αερόβιο αντιδραστήρα είναι ανάλογη της ενέργειας που δαπανάται ανά μονάδα όγκου για τη μεταφορά του οξυγόνου.

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

3.3 Υπομοντέλο προσομοίωσης διεργασιών των μικροοργανικών ρυπαντών

3.3.1 Εισαγωγή

Η ολοένα και πιο συχνή ανίχνευση μικροοργανικών ενώσεων στα λύματα των ΕΕΛ, έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον και την ανησυχία των επιστημόνων σχετικά με την τύχη τους. Η ανάγκη της επιστημονικής κοινότητας να κατανοήσει την τύχη των μικρορύπων σε μία ΕΕΛ, ώστε να προτείνουν λύσεις για τη μείωση των συγκεντρώσεων στις εκροές, προϋποθέτει τη γνώση τόσο των συνθηκών λειτουργίας της εγκατάστασης, όσο και των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των αναδυσόμενων οργανικών μικρορύπων σε συνδυασμό με τις διεργασίες στις οποίες συμμετέχουν.

Στην παρούσα εργασία, αναπτύχθηκε ένα υπομοντέλο ως προσπάθεια κατανόησης της τύχης των μικρορύπων προσαρμοσμένο στο υφιστάμενο μοντέλο προσομοίωσης λειτουργίας μιας ΕΕΛ (ASM1), που αναφέρθηκε σε προηγούμενη παράγραφο. Το υπομοντέλο αυτό περιέχει δύο βασικούς μηχανισμούς και τα συστατικά αυτών, οι οποίοι συμβάλλουν άμεσα στην απομάκρυνση των αναδυσόμενων μικρορύπων από την εγκατάσταση: την προσρόφηση και τη βιοδιάσπαση. Η προσρόφηση αφορά στην μεταφορά του μικρορύπου μεταξύ των δύο διαμερισμάτων (διαλυμένα – στερεά), ενώ η βιοαποικοδόμηση τυπικά συνεπάγεται την απομάκρυνσή του από το διαμέρισμα με τα διαλυτά στοιχεία.

Στη συνέχεια, περιγράφεται η προσέγγιση του υπομοντέλου και παρουσιάζονται τα συστατικά του, οι διεργασίες, καθώς και οι παραδοχές που έγιναν.

3.3.2 Συστατικά μαθηματικού υπομοντέλου

Ακολουθώντας την ίδια μεθοδολογία ως προς την ονοματολογία κατά IAWQ, για το συμβολισμό των διαλυτών στοιχείων χρησιμοποιείται το γράμμα S, ενώ για τα σωματιδιακά το γράμμα X.

Το υπομοντέλο περιέχει δύο παραμέτρους που αφορούν στις μικροενώσεις:

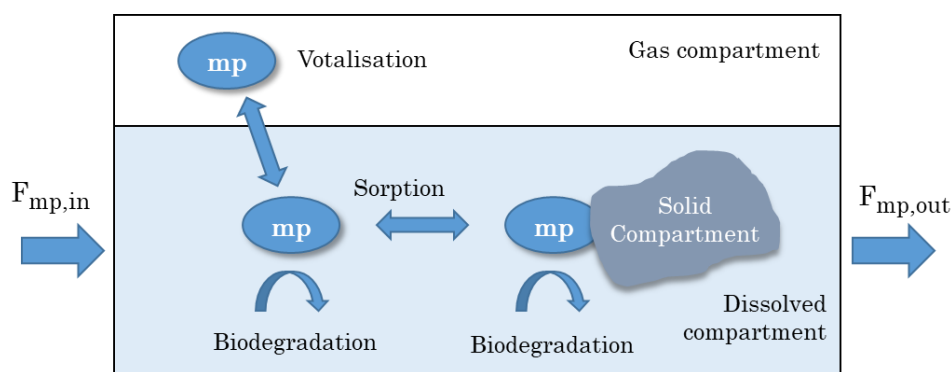
- Διαλυτό κλάσμα μικροοργανικών ενώσεων (S_{mp}): Κινητική παράμετρος, η οποία περιλαμβάνεται στη βασική μορφή των εξισώσεων για τη μοντελοποίηση της βιοαποικοδόμησης.

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

- Σωματιδιακό κλάσμα μικροοργανικών ενώσεων (X_{mp}): Το μέρος των μικροοργανικών ενώσεων που προσροφώνται στα αιωρούμενα στερεά των λυμάτων για τους οποίους απαιτείται υδρόλυση πριν απορροφηθεί σε βιολογική λάσπη.

3.3.3 Διεργασίες υπομοντέλου

Η απομάκρυνση των ενδοκρινικών διαταρακτών και των φαρμακευτικών ουσιών από τα συστήματα ΕΕΛ μπορεί να συσχετιστεί με τρεις κύριους μηχανισμούς: πτητικοποίηση (votalisation), προσρόφηση στη λάσπη (sorption) και βιολογική μετατροπή – βιοαποικοδόμηση (biodegradation). Κάθε μία από αυτές περιγράφεται ως εξέλιξη της συγκέντρωσης μικρορύπων στο αέριο, διαλυτό και σωματιδιακό διαμέρισμα (Εικόνα 3.1). Η πτητικοποίηση και η προσρόφηση αποτελούνται από την μεταφορά του μικρορύπου βάσει μηχανισμών ισορροπίας μεταξύ των δύο διαμερισμάτων (διαλυτό – αέριο και διαλυτό – σωματιδιακό), ενώ η βιοαποικοδόμηση συνεπάγεται την απομάκρυνση του μικρορύπου από το διαλυτό ή το σωματιδιακό διαμέρισμα.



Εικόνα 3.1: Σχέδιο της τύχης ενός μικρορύπου (mp) σε έναν βιολογικό αντιδραστήρα (M.Pomies et. al., 2013)

Στο υπομοντέλο που αναπτύχθηκε, δεν περιλαμβάνονται και οι τρεις μηχανισμοί που αναφέρθηκαν παραπάνω, αλλά μόνο ο μηχανισμός της προσρόφησης και της βιοαποικοδόμησης. Αυτό, λόγω του ότι έχουν αναπτυχθεί μοντέλα αναφορικά με τις μικροοργανικές ενώσεις, τα οποία δεν συμπεριελάμβαναν την πτητικοποίηση, καθώς

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

δεν θεωρούνταν σημαντικός μηχανισμός απομάκρυνσης για αυτή την οικογένεια ενώσεων (Wang et al., 2003, Urase and Kikuta 2005, Plosz et al., 2010).

Συνοψίζοντας, οι διεργασίες που προσομοιώνονται στο υπομοντέλο είναι οι εξής:

Διεργασία 1 – Προσρόφηση: Προσρόφηση των μικροοργανικών ενώσεων από τη διαλυτή στη στερεή φάση. Οι συνθήκες pH στο σύστημα επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό το μηχανισμό της προσρόφησης. Συνεπώς, το αντίστοιχο $\log(K_{ow})$, το οποίο αποτελεί φυσικοχημική ιδιότητα κάθε ένωσης επηρεάζει της τάση προσρόφησης. Η παρακάτω σχέση περιγράφει το ρυθμό κατά τον οποίο το διαλυτό μέρος των μικρορύπων προσροφάται στη στερεή φάση:

$$\rho_9 = Kd2 * S_{mp} * VSS$$

Διεργασία 2 – Βιοαποικοδόμηση: Μερική ή πλήρης αποικοδόμηση των μικροοργανικών ενώσεων για το σχηματισμό ενώσεων με μικρότερες και συνήθως απλούστερες δομές και τελικώς την απομάκρυνση του μικρορύπου από το διαλυτό ή το σωματιδιακό διαμέρισμα. Ο ρυθμός βιοαποικοδόμησης του διαλυτού κλάσματος των μικροοργανικών ενώσεων περιγράφεται με την παρακάτω σχέση:

$$\rho_{10} = Kbio * S_{mp} * VSS * \left[\left(\frac{S_o}{S_o + K_{Oh}} \right) + \left(n_g * \frac{K_{Oh}}{S_o + K_{Oh}} \right) \right] * \left(\frac{S_{No}}{S_{No} + K_{no}} \right)$$

Παρακάτω παρουσιάζονται οι εξισώσεις που έχουν αναπτυχθεί στο υπομοντέλο για την περιγραφή των μεταβολών των συστατικών του σε διάφορες θέσεις της εγκατάστασης.

- Θέση 2 – Πριν την είσοδο στη ΔΠΚ και τη συμβολή των στραγγιδίων

Για το διαλυτό μέρος των μικροοργανικών ενώσεων συντάχθηκαν οι σχέσεις:

$$SMP(2) = SMP(1)$$

$$M_SMP(2) = M_SMP(1)$$

Ομοίως για το σωματιδιακό κλάσμα των μικροοργανικών ενώσεων:

$$XMP(2) = XMP(1)$$

$$M_XMP(2) = M_XMP(1)$$

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

- Θέση 3 – Πριν την είσοδο στη ΔΠΚ και μετά τη συμβολή των στραγγιδίων

Για το διαλυτό μέρος των μικροοργανικών ενώσεων συντάχθηκαν οι σχέσεις:

$$SMP(3) = SMP(2)$$

$$M_SMP(3) = M_SMP(2)$$

Ομοίως για το σωματιδιακό κλάσμα των μικροοργανικών ενώσεων:

$$XMP(3) = XMP(2)$$

$$M_XMP(3) = XMP(3) * Q(3)/1000$$

- Θέση 37 – Έξοδος ιλύος από την ΔΠΚ

Για το διαλυτό μέρος των μικροοργανικών ενώσεων συντάχθηκαν οι σχέσεις:

$$SMP(37) = SMP(3) - \left(Kd1 * SMP(3) * \left(\frac{VSS(37) + VSS(4)}{2} \right) \right)$$

$$M_SMP(37) = SMP(37) * Q(37)/1000$$

Παράλληλα, αναφορικά με το σωματιδιακό κλάσμα των μικροοργανικών ενώσεων:

$$XMP(37) = f_{smp} * XMP(3) + \left(Kd1 * SMP(3) * \left(\frac{VSS(37) + VSS(4)}{2} \right) \right)$$

$$M_XMP(37) = XMP(37) * Q(37)/1000$$

- Θέση 4 – Έξοδος από τη ΔΠΚ

Αναφορικά με το διαλυτό κλάσμα των μικρορυπαντών αναπτύχθηκαν οι εξής σχέσεις:

$$SMP(4) = SMP(3) - \left(Kd1 * SMP(3) * \left(\frac{VSS(37) + VSS(4)}{2} \right) \right)$$

$$M_SMP(4) = SMP(4) * Q(4)/1000$$

Ομοίως, για το σωματιδιακό κλάσμα:

$$XMP(4) = (1 - f_{smp}) * XMP(3)$$

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

$$M_XMP(4) = XMP(4) * Q(4)/1000$$

- Θέση 5 – Πριν την αναερόβια δεξαμενή και μετά τη συμβολή εξωτερικής ανακυκλοφορίας

Για το διαλυτό κλάσμα μικροοργανικών ενώσεων αναπτύχθηκε η σχέση:

$$SMP(5) = (Q(4) * SMP(4) + r_ex * Q(1) * SMP(31))/Q(5)$$

Ομοίως για το σωματιδιακό κλάσμα μικροοργανικών ενώσεων ισχύει η σχέση:

$$XMP(5) = (Q(4) * XMP(4) + r_ex * Q(1) * XMP(31))/Q(5)$$

- Θέση 6 – Αναερόβιος αντιδραστήρας

Ως προς το διαλυτό κλάσμα μικρορύπων αναπτύχθηκαν οι σχέσεις:

$$DSMP(k) = [(Q(k-1) * SMP(k-1)) - (Q(k) * SMP(k)) - (r9(k) * V(k)) - (r10(k) * V(k))] * \frac{dj}{V(k)}$$

και

$$SMP(k) = SMP(k) + DSMP(k)$$

- Θέση 7 – Πριν το βιοαντιδραστήρα και μετά τη συμβολή εσωτερικής ανακυκλοφορίας

Για το διαλυτό κλάσμα μικροοργανικών ενώσεων ισχύει η σχέση:

$$SMP(7) = (Q(6) * SMP(6) + r_in * Q(1) * SMP(7))/Q(7)$$

Αντίστοιχα για το σωματιδιακό κλάσμα ισχύει:

$$XMP(7) = (Q(6) * XMP(6) + r_in * Q(1) * XMP(7))/Q(7)$$

- Θέση 19 – Μετά το βιοαντιδραστήρα και πριν τη ΔΤΚ

Ως προς το διαλυτό κλάσμα μικροοργανικών ενώσεων αναπτύχθηκε η σχέση:

$$SMP(19) = SMP(18)$$

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

Ομοίως για το σωματιδιακό:

$$XMP(19) = XMP(18)$$

- Θέση 20 – Δεξαμενή Τελικής Καθίζησης

Για το διαλυτό κλάσμα μικροοργανικών ενώσεων αναπτύχθηκε η σχέση:

$$SMP(20) = SMP(19)$$

Αναφορικά με το σωματιδιακό κλάσμα αναπτύχθηκαν οι σχέσεις:

$$DXMP(20) = [(-Vs(20) * XMP(20))] + ((\frac{Q(34)}{A}) * (XMP(21) - XMP(20))) * (dj/H(20))$$

$$XMP(20) = XMP(20) + DXMP(20)$$

- Θέση 21 – Εντός ΔTK

Για το διαλυτό κλάσμα μικροοργανικών ενώσεων ισχύει η παρακάτω σχέση:

$$SMP(21) = SMP(19)$$

Ως προς το σωματιδιακό έχουν αναπτυχθεί η εξισώσεις:

$$B = (((Q(19) * XMP(19)) - (Q(34) * XMP(21)) - Q(21) * (XMP(21)))/A)$$

και

$$DXMP(21) = ((Vs(20) * XMP(20)) - (Vs(21) * XMP(21)) + B) * (\frac{dj}{H(21)})$$

$$XMP(21) = XMP(21) + DXMP(21)$$

- Θέση 22-26 – Εντός ΔTK

Αναφορικά με το διαλυτό κλάσμα μικρορύπων ισχύει η εξίσωση:

$$SMP(k) = SMP(19)$$

Ως προς το σωματιδιακό αναπτύχθηκαν οι εξισώσεις:

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

$$DXMP(k) = ((Vs(k-1) * XMP(k-1)) - (Vs(k) * XMP(k)) + \left(\left(\frac{Q(19) - Q(34)}{A} \right) * (XMP(k-1) - XMP(k)) \right)) * \left(\frac{dj}{H(k)} \right)$$

και

$$XMP(k) = XMP(k) + DXMP(k)$$

- Θέση 27 – Έξοδος ιλύος από την ΔΤΚ

Για το διαλυτό κλάσμα μικροοργανικών ενώσεων διατυπώθηκε η σχέση:

$$SMP(27) = SMP(19)$$

Αναφορικά με το σωματιδιακό αναπτύχθηκαν οι σχέσεις:

$$B = (Vs(27) * XMP(27)) + \left(\frac{Q(19) - Q(34)}{A} \right) * (XMP(26) - XMP(27))$$

$$DXMP(27) = (B) * (dj/H(27))$$

$$XMP(27) = XMP(27) + DXMP(27)$$

- Θέση 34 – Έξοδος από την ΔΤΚ

Ως προς το διαλυτό κλάσμα μικροοργανικών ενώσεων ισχύει:

$$SMP(34) = SMP(19)$$

Ομοίως για το σωματιδιακό:

$$XMP(34) = XMP(19)$$

- Θέση 28 – Απώλειες

Για το διαλυτό κλάσμα μικροοργανικών ενώσεων διατυπώθηκε η σχέση:

$$SMP(28) = SMP(27)$$

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

Αναφορικά με το σωματιδιακό αναπτύχθηκαν οι σχέσεις:

$$XMP(28) = XMP(27)$$

$$M_XMP(28) = XMP(28) * Q(28)/1000$$

- Θέση 29 – Εξωτερική ανακυκλοφορία

Ως προς το διαλυτό κλάσμα μικρορύπων ισχύει η παρακάτω σχέση:

$$SMP(29) = SMP(27)$$

Ομοίως για το σωματιδιακό:

$$XMP(29) = XMP(27)$$

- Θέση 30 – Ανοξική 2

Για το διαλυτό μέρος των αναδυσόμενων ρύπων αναπτύχθηκαν οι παρακάτω εξισώσεις:

$$DSMP(k) = \left((Q(k-1) * SMP(k-1)) - (Q(k) * SMP(k)) - (r9(k) * V(k)) - (r10(k) * V(k)) \right) * \frac{dj}{V(k)}$$

$$SMP(k) = SMP(k) + DSMP(k)$$

- Θέση 31 – Έξοδος από την ανοξική 2

Για το διαλυτό κλάσμα ισχύει η σχέση:

$$SMP(31) = SMP(30)$$

Ομοίως για το σωματιδιακό κλάσμα:

$$XMP(31) = XMP(30)$$

- Θέση 38 – Έξοδος από την ΠΙΠΙ

Αναφορικά με το διαλυτό κλάσμα μικροοργανικών ενώσεων ισχύουν οι σχέσεις:

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

$$SMP(38) = SMP(37)$$

$$M_{SMP(38)} = SMP(38) * Q(38)/1000$$

Και για το σωματιδιακό κλάσμα ισχύουν:

$$M_{XMP}(38) = CR_{thic} * M_{XMP}(37)/100$$

$$XMP(38) = M_{XMP}(38)/Q(38)$$

- Θέση 33 – Έξοδος από την ΠΒΙ

Ως προς το διαλυτό κλάσμα μικρορύπων ισχύουν οι εξισώσεις:

$$SMP(33) = SMP(28)$$

$$M_{SMP}(33) = SMP(33) * Q(33)/1000$$

Ομοίως για το σωματιδιακό ισχύει:

$$M_{XMP}(33) = CR_{thic} * M_{XMP}(28)/100$$

$$XMP(33) = M_{XMP}(33)/Q(33) * 1000$$

- Θέση 40 – Σύνολο μετά την ΠΠΙ και την ΠΒΙ

Αναφορικά με το διαλυτό κλάσμα μικροοργανικών ενώσεων ισχύουν οι σχέσεις:

$$M_{SMP}(40) = M_{SMP}(38) + M_{SMP}(33)$$

$$SMP(40) = M_{SMP}(40)/Q(40) * 1000$$

Ομοίως για το σωματιδιακό μέρος:

$$M_{XMP}(40) = M_{XMP}(38) + M_{XMP}(33)$$

$$XMP(40) = M_{XMP}(40)/Q(40) * 1000$$

- Θέση 41 – Μετά την αναερόβια χώνευση ιλύος

Για το διαλυτό κλάσμα μικρορύπων ισχύουν οι εξισώσεις:

$$SMP(41) = r_{dig} * SMP(40)$$

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

$$M_SMP(40) = SMP(40) * Q(40)/1000$$

Και ομοίως για το σωματιδιακό:

$$XMP(41) = r_dig * XMP(40)$$

$$M_XMP(40) = XMP(40) * Q(40)/1000$$

- Θέση 42 – Μετά την αναερόβια χώνευση ιλύος

Ως προς το διαλυτό κλάσμα μικρορούπων ισχύουν οι εξισώσεις:

$$SMP(42) = SMP(41)$$

$$M_SMP(42) = M_SMP(41)$$

Όμοιως και για το σωματιδιακό:

$$XMP(42) = XMP(41)$$

$$M_XMP(42) = M_XMP(41)$$

- Θέση 39 – Στραγγίδια που προκύπτουν από την ΠΠΠ

Αναφορικά με το διαλυτό τμήμα των μικρορούπων ισχύουν οι εξισώσεις:

$$SMP(39) = SMP(37)$$

$$M_SMP(39) = SMP(39) * Q(39)/1000$$

Και για το σωματιδιακό κλάσμα ισχύει:

$$M_XMP(39) = M_XMP(37)$$

$$XMP(39) = M_XMP(39)/Q(39) * 1000$$

- Θέση 32 – Στραγγίδια που προκύπτουν από την ΠΒΙ

Αναφορικά με το διαλυτό τμήμα των μικρορούπων ισχύουν οι εξισώσεις:

$$SMP(32) = SMP(28)$$

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

$$M_SMP(32) = SMP(32) * Q(32)/1000$$

Και για το σωματιδιακό κλάσμα ισχύει:

$$M_XMP(32) = M_XMP(28)$$

$$XMP(32) = M_XMP(32)/Q(32) * 1000$$

- Θέση 43 – Στραγγίδια που προκύπτουν από την Αφυδάτωση Ιλύος

Ως προς το διαλυτό κλάσμα μικροοργανικών ενώσεων ισχύουν οι σχέσεις:

$$SMP(43) = SMP(42)$$

$$M_SMP(43) = SMP(43) * Q(43)/1000$$

Και για το σωματιδιακό κλάσμα ισχύει:

$$M_XMP(43) = M_XMP(42)$$

$$XMP(43) = M_XMP(43)/Q(43) * 1000$$

- Θέση 44 – Σύνολο στραγγιδίων

Αναφορικά με το διαλυτό τμήμα των μικρορύπων ισχύουν οι εξισώσεις:

$$M_SMP(44) = M_SMP(39) + M_SMP(32) + M_SMP(43)$$

$$SMP(44) = M_SMP(44)/Q(44) * 1000$$

Και ομοίως για το σωματιδιακό:

$$M_XMP(44) = (M_XMP(39) + M_XMP(32) + M_XMP(43))$$

$$XMP(44) = M_XMP(44)/Q(44) * 1000$$

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

3.3.4 Παράμετροι του μαθηματικού υπομοντέλου

Στις εξισώσεις που έχουν αναπτυχθεί στο μαθηματικό υπομοντέλο εισέρχονται δύο νέες στοιχειομετρικές και τρεις νέες κινητικές παράμετροι, οι οποίες επηρεάζουν άμεσα τις διεργασίες του συστήματος. Στη συνέχεια, περιγράφονται οι παράμετροι, ενώ παρουσιάζονται και τυπικές τιμές τους.

α) Στοιχειομετρικές παράμετροι

Η παράμετρος f_{smp} αντιπροσωπεύει το ποσοστό απομάκρυνσης στερεών στην δεξαμενή πρωτοβάθμιας καθίζησης. Μπορεί να έχει ένα εύρος τιμών από 40 έως 80 %, ενώ επιλέχθηκε η τιμή 60%.

Η παράμετρος r_{dig} αντιπροσωπεύει το ποσοστό της μικροοργανικής ένωσης που εξέρχεται έπειτα από τη διαδικασία της χώνευσης. Για κάθε ένωση έχει επιλεγθεί βιβλιογραφικά άλλο ποσοστό. Αναλυτικότερα επιλέχθηκαν για την BPA, TCS, NP, IBF, DCF, NPX, KFN οι τιμές 35%, 50%, 0%, 0%, 0%, 20%, 20% αντίστοιχα.

β) Κινητικές παράμετροι

Η παράμετρος K_{d1} αντιπροσωπεύει τη σταθερά ισορροπίας για τη διεργασία προσρόφησης στη φάση της πρωτοβάθμιας καθίζησης. Οι τιμές της στο υπομοντέλο για κάθε ένωση αντίστοιχα επιλέχθηκαν, έπειτα από βαθμιδωτή ρύθμιση που πραγματοποιήθηκε και παρουσιάζονται αναλυτικά σε επόμενο κεφάλαιο.

Η παράμετρος K_{bio} αποτελεί την κινητική σταθερά βιοαποικοδόμησης. Οι τιμές της στο υπομοντέλο για κάθε ένωση αντίστοιχα επιλέχθηκαν, έπειτα από βαθμιδωτή ρύθμιση που πραγματοποιήθηκε και παρουσιάζονται αναλυτικά σε επόμενο κεφάλαιο.

Τέλος, η παράμετρος K_{d2} αντιπροσωπεύει την σταθερά ισορροπίας για τη διεργασία προσρόφησης στη φάση της δευτεροβάθμιας καθίζησης. Οι τιμές της στο υπομοντέλο για κάθε ένωση αντίστοιχα επιλέχθηκαν, έπειτα από βαθμιδωτή ρύθμιση που πραγματοποιήθηκε και παρουσιάζονται αναλυτικά σε επόμενο κεφάλαιο.

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

3.3.5 Παραδοχές / Θεωρήσεις υπομοντέλου

Κατά τη ανάπτυξη του υπομοντέλου πραγματοποιήθηκαν ορισμένες παραδοχές ώστε να διευκολυνθεί η χρήση του.

Οι σημαντικότερες παραδοχές, εκ των οποίων πολλές ισχύουν και για το υφιστάμενο μοντέλο (ASM1), είναι οι εξής:

- Το σύστημα λειτουργεί σε σταθερή θερμοκρασία.
- Το pH είναι σταθερό και σχεδόν ουδέτερο.
- Οι τιμές των παραμέτρων του μοντέλου παραμένουν σταθερές, ανεξαρτήτως της φύσης του οργανικού υλικού.
- Δεν λαμβάνονται υπόψη οι επιδράσεις του περιορισμού των θρεπτικών στην απομάκρυνση της οργανικής τροφής και στην ανάπτυξη των κυττάρων.
- Οι συντελεστές της απονιτροποίησης n_g και n_h είναι σταθεροί για όλα τα λύματα.
- Η ετεροτροφική βιομάζα είναι ομοιογενής και δεν υφίσταται αλλαγές με την πάροδο του χρόνου.
- Η παγίδευση της σωματιδιακής οργανικής ύλης στη βιομάζα συμβαίνει ακαριαία.
- Το είδος του αποδέκτη ηλεκτρονίων δεν επηρεάζει την αποσύνθεση των αναδυόμενων οργανικών μικρορύπων.
- Η υδρόλυση της οργανικής ύλης και του οργανικού αζώτου συμβαίνουν παράλληλα και με ίσους ρυθμούς.
- Θεώρηση μεταβολισμού, δηλαδή το σωματιδιακό κλάσμα μικρορύπων (X_{mp}) αντιδρά όπως η ετεροτροφική βιομάζα (X_{BH}).
- Στη βιοαποικοδόμηση θα συμμετέχει μόνο το διαλυτό κλάσμα της ένωσης και όχι το σωματιδιακό.

4 Εφαρμογές μοντέλου προσομοίωσης

4.1 Εισαγωγή

Στην παρούσα εργασία προσομοιώθηκε η λειτουργία της ΕΕΛ Ψυττάλειας, επικυρώνοντας (validation) τις τιμές που αναφέρουν οι Stasinakis et al., (2013) σε σχετική μελέτη που πραγματοποίησαν. Έπειτα, διεξάχθηκαν τρεις βασικές εφαρμογές: κατάλληλη ρύθμιση του μοντέλου–υπομοντέλου εξετάζοντας τις τιμές των κινητικών σταθερών (K_{d1} , K_{d2} , K_{bio}), ώστε να προκύπτουν τιμές κοντινές με αυτές των Stasinakis et al., (2013), ανάλυση ευαισθησίας (sensitivity analysis), ώστε να εντοπιστούν οι σημαντικότερες παράμετροι, που επιδρούν την τύχη των μικροοργανισμών ενώσεων και τέλος αξιολογήθηκε μέσω μία σειράς εφαρμογών του μοντέλου η επίδραση λειτουργικών παραμέτρων όπως ο χρόνος παραμονής στερεών (SRT) και το ποσοστό απομάκρυνσης στερεών στη δεξαμενή πρωτοβάθμιας καθίζησης στην τύχη των ενώσεων στόχων..

Στα επόμενα κεφάλαια περιγράφονται αναλυτικά οι εφαρμογές που έγιναν.

4.2 Προσομοιούμενο σύστημα

Η εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων που προσομοιώνεται παρουσιάζεται στο σχήμα 4.1 και αποτελείται από:

- Δεξαμενή Πρωτοβάθμιας Καθίζησης
- Ανοξικό βιολογικό αντιδραστήρα όγκου $V(8)= 7880 \text{ m}^3$
- Αερόβιο βιολογικό αντιδραστήρα, που αποτελείται από 5 διαμερίσματα. Τα δύο πρώτα έχουν όγκο $V(9)= V(10)= 4585 \text{ m}^3$, τα επόμενα δύο έχουν όγκο $V(11)= V(12)= 2847 \text{ m}^3$, ενώ το τελευταίο έχει όγκο $V(13)= 695 \text{ m}^3$. Στα τέσσερα πρώτα διαμερίσματα έχουμε μεταφορά διαλυμένου οξυγόνου μέσω του συστήματος αερισμού.
- Δεξαμενή Τελικής Καθίζησης συνολικής επιφάνειας $A= 6000 \text{ m}^2$, με συνολικό βάθος $H= 4.5 \text{ m}$.
- Παχυντή βαρύτητας για την πάχυνση της πρωτοβάθμιας ιλύος.
- Μηχανική πάχυνση για την πάχυνση της βιολογικής ιλύος.

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

- Χωνευτή με όγκο $V= 6700 \text{ m}^3$ για την σταθεροποίηση της πρωτοβάθμιας και της βιολογικής ιλύος, ώστε ο χρόνος παραμονής της ιλύος να παραμένει σταθερός σχεδόν στις 18 ημέρες.
- Μονάδα μηχανικής αφυδάτωσης

Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των ανεπεξέργαστων λυμάτων θεωρούνται σταθερά και οι τιμές τους παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1. Επιπλέον, για την ταχύτερη σύγκλιση του συστήματος, έγιναν θεωρήσεις για κάποιες αρχικές συγκεντρώσεις σε ορισμένες θέσεις της εγκατάστασης, οι οποίες παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.2.

Πίνακας 4.1: Χαρακτηριστικά εισρεόντων λυμάτων

Παράμετρος	Ερμηνεία	Τιμή	Μονάδες
Q (1)	Παροχή	62.000,0	m ³ /d
S _I (1)	Αδρανής Διαλυμένη Οργανική Ύλη	30,0	mg/l
X _I (1)	Αδρανής Αιωρούμενη Οργανική Ύλη	30,0	mg/l
S _S (1)	Εύκολα Βιοδιασπάσιμη Οργανική Ύλη	140,0	mg/l
X _S (1)	Αργά Βιοδιασπάσιμη Οργανική Ύλη	400,0	mg/l
X _{BH} (1)	Ετεροτροφική Βιομάζα	28,8	mg/l
X _{BA} (1)	Αυτοτροφική Βιομάζα	0,1	mg/l
X _P (1)	Σωματιδιακά Προϊόντα Φθοράς Μικροοργανισμών	0,0	mg/l
X _{NV} (1)	Ανόργανη Σωματιδιακή Ύλη	75,0	mg/l
S _O (1)	Διαλυμένο Οξυγόνο	0,1	mg/l
S _{NO} (1)	Νιτρικό Άζωτο	0,0	mg/l
S _{NH} (1)	Αμμωνιακό Άζωτο	45,0	mg/l
S _{ND} (1)	Διαλυμένο Οργανικό Άζωτο	3,2	mg/l
X _{ND} (1)	Σωματιδιακό Οργανικό Άζωτο	3,2	mg/l
S _{ALK} (1)	Αλκαλικότητα	500,0	mg/l

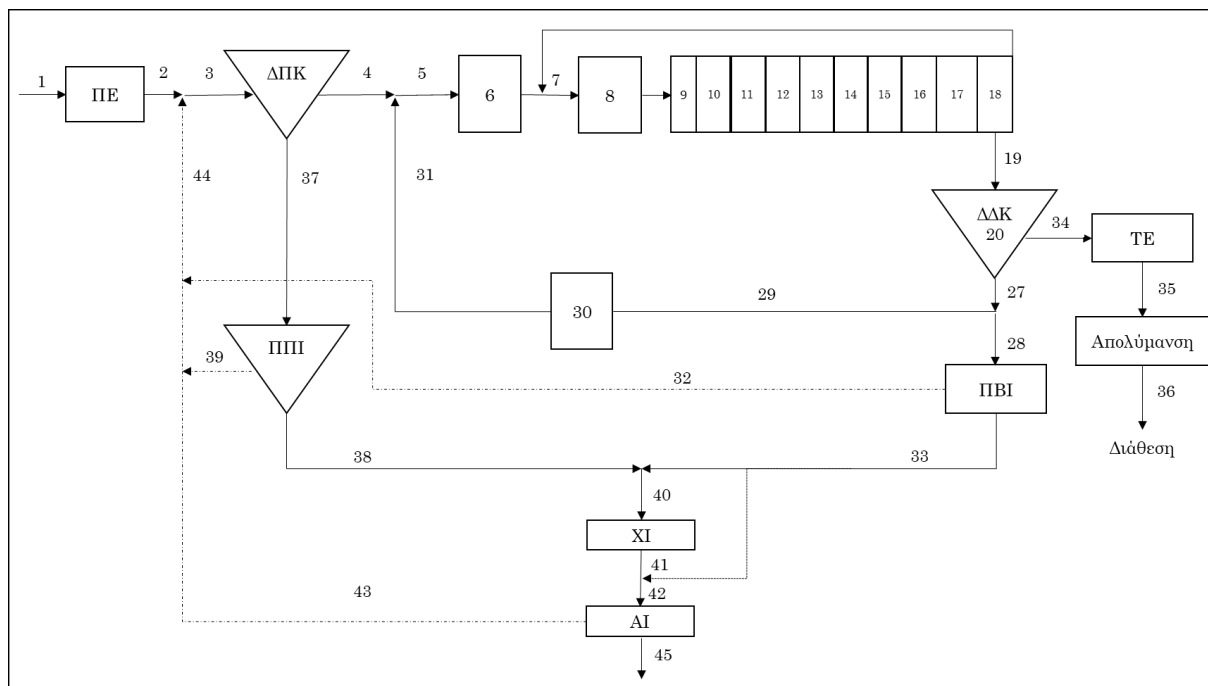
Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

Πίνακας 4.2: Αρχικές συγκεντρώσεις συστατικών

Συστατικά	Θέση 6	Θέση 8	Θέσεις 9-26	Θέσεις 27-29	Θέσεις 30
$S_I(1)$	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
$X_I(1)$	500,0	500,0	500,0	2000,0	500,0
$S_S(1)$	80,0	80,0	80,0	5,0	80,0
$X_S(1)$	45,0	45,0	45,0	100,0	45,0
$X_{BH}(1)$	1500,0	1500,0	1500,0	5000,0	1500,0
$X_{BA}(1)$	20,0	20,0	20,0	300,0	20,0
$X_P(1)$	25,0	20,0	20,0	300,0	20,0
$X_{NV}(1)$	10,0	10,0	10,0	100,0	10,0
$S_O(1)$	0,01	0,01	2,0	2,0	0,01
$S_{NO}(1)$	1,0	1,0	1,0	0,0	1,0
$S_{NH}(1)$	28,0	28,0	28,0	10,0	28,0
$S_{ND}(1)$	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
$X_{ND}(1)$	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
$S_{ALK}(1)$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 4.1), παρουσιάζεται το διάγραμμα της προσομοιούμενης εγκατάστασης, όπου κάθε θέση σε αυτό είναι αριθμημένη βάσει της δομής του μοντέλου.

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων



Σχήμα 4.1: Διάγραμμα προσομοιούμενης εγκατάστασης

4.3 Ρύθμιση του μοντέλου

Στο μοντέλο – υπομοντέλο που αναπτύχθηκε εφαρμόστηκε μια μεθοδολογία για την κατάλληλη ρύθμιση του, τέτοια ώστε σε συγκεκριμένες θέσεις της εγκατάστασης να προκύπτουν οι τιμές των συγκεντρώσεων εισόδου και δευτεροβάθμιας εξόδου που έχουν προκύψει από τη μελέτη των Stasinakis et al., (2013).

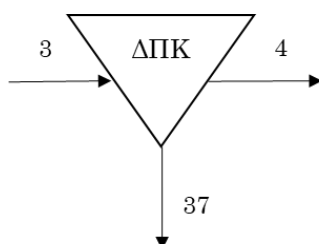
Αναλυτικότερα, πραγματοποιήθηκε μια βαθμιδωτή ρύθμιση για κάθε μια από τις επτά ενώσεις, η οποία περιγράφεται σε τρεις φάσεις:

1^η Φάση

Αρχικά, εισήχθει η διεργασία της προσρόφησης, στην οποία εμπεριέχεται η παράμετρος Kd_1 , μόνο στην πρωτοβάθμια καθίζηση. Λαμβάνοντας ως αρχική τιμή εισόδου στην εγκατάσταση τη μέση τιμή που δίνουν οι Stasinakis et al., (2013) όπως παρουσιάζονται και στον Πίνακα 4.3, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές στην τιμή του Kd_1 . Στόχος των δοκιμών αυτών ήταν να επιλεγεί η κατάλληλη τιμή της Kd_1 , βάσει της οποίας θα προκύπτει και η αντίστοιχη συγκέντρωση εξόδου. Αναφορικά με τη συγκέντρωση εξόδου, αυτή υπολογίστηκε σύμφωνα με την προαναφερθείσα τιμή εισόδου και το ποσοστό πρωτοβάθμιας λάσπης, όπως υπολογίστηκε από τους Stasinakis et al., και παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.2 για κάθε ένωση. Λόγου χάρη, για

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

την εννεύλοφαινόλη το ποσοστό πρωτοβάθμιας ιλύος (θέση no. 4) (Εικόνα 4.1) είναι 36%, συνεπώς για μέση συγκέντρωση εισόδου 4138 ng L^{-1} , η συγκέντρωση στην έξοδο της πρωτοβάθμιας καθίζησης είναι $(100-36)\% \cdot 4138 = 2648 \text{ ng L}^{-1}$. Με την παραπάνω μέθοδο υπολογίστηκε το K_{d1} κάθε ένωσης, οι τιμές οποίων παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.4 στο τέλος του κεφαλαίου αυτού.



Εικόνα 4.1: Θέσεις εισόδου και εξόδου για τη πρωτοβάθμια καθίζηση

Πίνακας 4.3: Τιμές της παραμέτρου K_{d1} για κάθε ένωση έπειτα από ρύθμιση

Ενώσεις	Μέση συγκέντρωση εισόδου (ng L^{-1})	Βαθμός απόδοσης ΔΠΚ	Συγκέντρωση εξόδου θέση 4 (ng L^{-1})	K_{d1} (L Kg^{-1}) Βάσει ρύθμισης
BPA	1169,00	44	654,64	70,5
TCS	550,00	42	319,00	67,3
NP	4138,00	36	2648,32	57,4
IBF	491,00	1	486,09	0,95
DCF	886,00	13	770,82	20
NPX	451,00	5	428,45	7,2
KFN	358,00	8	329,36	12

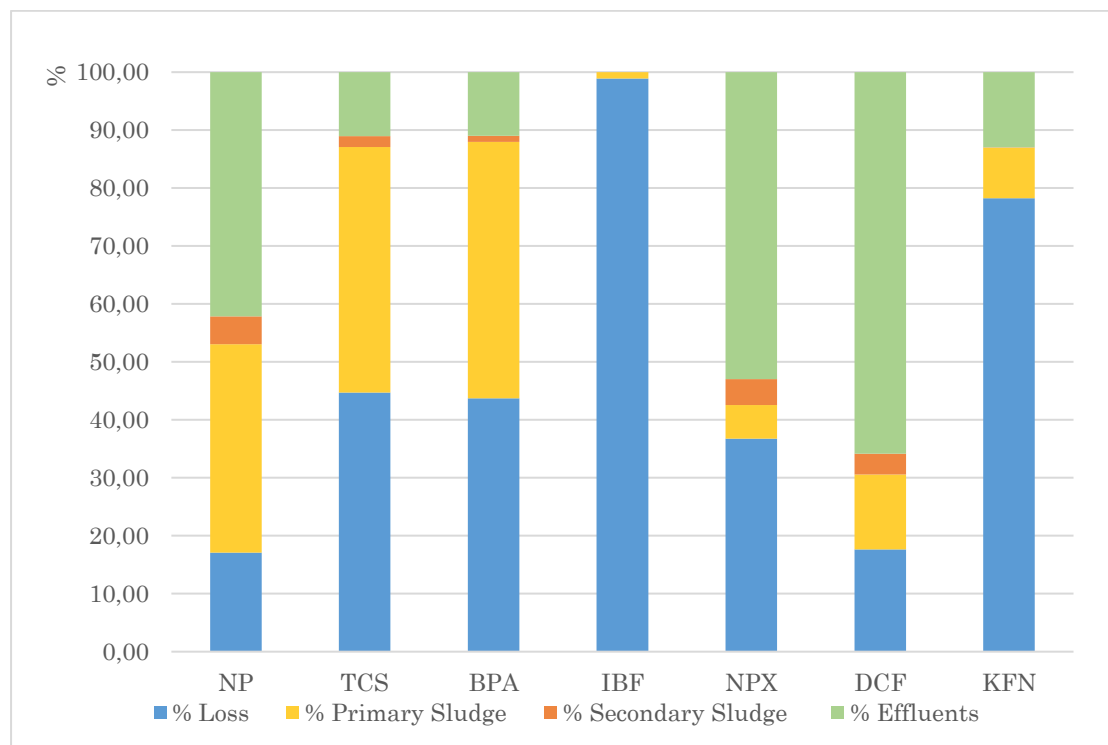
Συγκρίνοντας τις τιμές της παραμέτρου K_{d1} που υπολογίστηκαν μέσω κατάλληλης ρύθμισης με αυτές που έχουν υπολογιστεί από άλλες μελέτες, σημειώνεται σημαντική διαφορά (Stasinakis et al., 2013).

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

Πίνακας 4.4: Εμφάνιση μικροοργανικών ενώσεων στην είσοδο και στη δευτεροβάθμια έξοδο λυμάτων (σε ng L⁻¹), (Stasinakis et al., 2013)

Group of contaminants	Substance	LOD	LOQ	Influent				Effluent					
				Frequency (%) ^a	Mean	Median	Min	Max	Frequency (%) ^a	Mean	Median	Min	Max
EDCs	NP	3.8	12	100	5788	4138	2045	12,221	100	2440	1870	581	6015
	NP1EO	1.9	6.0	100	1187	1242	392	1685	100	286	200	143	665
	NP2EO	6.6	21	100	1478	1272	755	3096	100	281	209	84	762
	TCS	3.6	11	100	585	550	328	1096	100	67	58	31	211
NSAIDs	BPA	14	48	100	1294	1169	498	2467	93	168	86	<LOQ	851
	IBF	0.90	2.7	100	609	491	187	2016	0	n.d. ^b	n.d.	n.d.	n.d.
	NPX	3.2	9.6	100	426	451	105	1135	100	173	132	80	543
	DCF	0.77	2.4	100	1122	886	385	2136	100	627	601	232	1312
BTRs	KFN	0.37	1.1	100	441	358	181	1060	86	52	61	n.d.	92
	OHBTBTR	3.1	10	100	240	224	129	448	53	47	38	n.d.	182
	BTR	0.77	2.5	100	1175	829	516	2632	100	300	325	14	548
BTHs	TTR	0.13	0.42	100	7270	6307	2833	15,971	100	3028	2824	352	5773
	XTR	0.34	1.1	64	11	9.0	n.d.	27	79	11	9.0	n.d.	30
	OHBTBTH	4.6	15	100	503	420	256	908	100	251	264	94	514
	MTBTH	0.085	0.28	100	719	398	219	4522	100	112	86	36	368
PFCs	BTH	17	55	100	1096	1117	528	1452	100	254	161	89	616
	ABTH	4.2	14	14	n.d.	n.d.	n.d.	18	21	<LOQ	<LOQ	n.d.	31
	PFPSA	0.52	1.7	100	67.4	41.5	2.6	197	93	11.2	5.1	<LOQ	49.7
	PFHxA	0.44	1.5	50	2.1	<LOQ	n.d.	6.4	50	1.8	<LOQ	n.d.	8.1
	PFHpA	0.60	2.0	64	3	2.3	n.d.	7.7	50	2.2	<LOQ	n.d.	7.8
	PFOA	0.72	2.4	100	90.4	35.5	7.3	513	100	73.8	35	10.5	468
	PFNA	0.76	2.5	57	3.8	4	<LOQ	8.7	50	3.2	<LOQ	n.d.	9.8
	PFDA	0.52	1.7	57	6.9	4.4	n.d.	31.1	57	4.3	4.0	n.d.	15.8
	PFUDA	0.11	0.36	50	17.8	0.5	n.d.	113	64	104	4.4	n.d.	1281
	PFDoA	0.92	3.0	0	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	7	<LOQ	n.d.	n.d.	14.9
	PFTrDA	0.68	2.2	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	PFTeDA	0.37	1.2	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	PFBS	0.11	0.37	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	36	0.60	n.d.	n.d.	3.9
	PFHxS	0.19	0.40	29	1.3	n.d.	n.d.	8.8	36	1.5	n.d.	n.d.	8.7
	PFHpS	0.09	0.29	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	PFOS	0.18	0.58	100	20.2	10.9	5.0	61.8	100	13.0	10.7	7.5	25.3
	PFDS	0.48	1.6	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	PFOSA	0.16	0.54	21	<LOQ	n.d.	n.d.	n.d.	1.2	0	n.d.	n.d.	n.d.
	N-MeFOSA	0.29	1.0	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	N-EtFOSA	0.52	1.7	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

^aFrequency of detection: percentage of samples with concentrations higher than limit of qualification (LOQ) of the methods; ^bn.d., not detected.



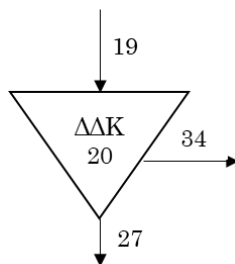
Σχήμα 4.2: Τύχη των μικρορύπων κατά τη διάρκεια επεξεργασίας λυμάτων

(Stasinakis et al., 2013)

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

2^η Φάση

Έπειτα, στη δεύτερη φάση η διεργασία της προσρόφησης παραμένει στην πρωτοβάθμια καθίζηση και το K_{d1} έχει την τιμή που υπολογίστηκε στο πρώτο στάδιο, ενώ εισήχθει και η διεργασία της βιοαποικοδόμησης, η οποία επηρεάζεται από την τιμή της παραμέτρου K_{bio} . Πραγματοποιήθηκαν και πάλι δοκιμές, ώστε να καθοριστεί η κατάλληλη τιμή της K_{bio} , βάσει της οποίας θα προκύπτει και η αντιστοιχη συγκέντρωση εξόδου. Αναφορικά με τη συγκέντρωση εξόδου, αυτή υπολογίστηκε σύμφωνα με την προαναφερθείσα τιμή εισόδου, το ποσοστό πρωτοβάθμιας λάσπης (primary) και το ποσοστό απωλειών (loss), όπως υπολογίστηκε από τους Stasinakis et al., (2013), τα οποία παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.2 για κάθε ένωση. Λόγου χάρη, για την εννεϋλοφαινόλη το ποσοστό πρωτοβάθμιας λάσπης είναι 36% και το ποσοστό απωλειών 17%, συνεπώς για μέση συγκέντρωση εισόδου 4138 ng L⁻¹, η συγκέντρωση στην έξοδο της δευτεροβάθμιας καθίζησης (θέση no. 34) (Εικόνα 4.2) είναι $[100-(17+36)]\% \cdot 4138 = 1945$ ng L⁻¹. Με την παραπάνω μέθοδο υπολογίστηκε το K_{bio} κάθε ένωσης, οι τιμές οποίων συνοψίζονται στον Πίνακα 4.5 στο τέλος του κεφαλαίου αυτού.



Εικόνα 4.2: Θέσεις εισόδου και εξόδου για τη δευτεροβάθμια καθίζηση

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

Πίνακας 4.5: Τιμές της παραμέτρου K_{bio} για κάθε ένωση έπειτα από ρύθμιση

Ενώσεις	Μέση συγκέντρωση εισόδου (ng L ⁻¹)	% απομάκρυνσης από τη βιολογική βαθμίδα	% απωλειών	Συγκέντρωση εξόδου θέση 34 (ng L ⁻¹)	K_{bio} (LKg ⁻¹)
BPA	1169,00	44	44	140,28	0,0458
TCS	550,00	42	45	71,5	0,044
NP	4138,00	36	17	1944,86	0,0057
IBF	491,00	1	99	0	470
DCF	886,00	13	17	620,2	0,004
NPX	451,00	5	39	252,56	0,01
KFN	358,00	8	79	46,54	0,067

Τα αποτελέσματα των K_{bio} που έδωσε η διαδικασία αυτή απέχουν αρκετά από αυτά που έχουν βρεθεί βιβλιογραφικά και πιο συγκεκριμένα είναι αρκετά χαμηλότερα.

Η κινητική K_{bio} για τη BPA έχει βρεθεί από τους Urase and Kikuta (2005), σε ένα εύρος τιμών 0,369 έως >10 h⁻¹. Επιπροσθέτως, για την TCS η τιμή του K_{bio} όπως υπολογίστηκε από τους Wang et al., (2017) είναι 0,4127 h⁻¹, ενώ για την NP βρέθηκε σε ένα εύρος 0,1 έως 0,78 h⁻¹. Όσον αφορά την K_{bio} για την IBF, υπολογίστηκε από τους Joss et al., (2006) με ένα εύρος τιμών από 21 έως 35 L g MLVSS⁻¹ d⁻¹, ενώ αρκετά χαμηλότερα υπολογίστηκε από τους Suarez et al., (2010) με εύρος από 1,5 έως 20 L g MLVSS⁻¹ d⁻¹. Ωστόσο, εξακολουθεί να είναι αρκετά υψηλότερο του υπολογισμένου K_{bio} . Για τη DCF η K_{bio} υπολογίστηκε ίση με 5 L g MLVSS⁻¹ d⁻¹ από τους Plosz et al., (2012), ενώ αρκετά χαμηλότερη βρέθηκε από τους Suarez et al., (2010) και Fernandez-Fontaina et al., (2012) με 1,2 L g MLVSS⁻¹ d⁻¹ και 0,02 L g MLVSS⁻¹ d⁻¹ αντίστοιχα. Επιπλέον, η κινητική παράμετρος βιοδιάσπασης της NPX κυμαίνεται σύμφωνα με τους ερευνητές από 0,08 έως 9 L g MLVSS⁻¹ d⁻¹ (Suarez et al., 2010, Abegglen et al., 2009, Fernandez-Fontaina et al., 2012, Joss et al., 2006). Τέλος, αναφορικά με την KFN, η τιμή του K_{bio} όπως υπολογίστηκε από τους Urase and Kikuta (2005) είναι 0,337 έως > 10 h⁻¹.

3^η Φάση

Στην τρίτη και τελευταία φάση της ρύθμισης παραμένουν η διεργασία της προσρόφησης στην πρωτοβάθμια καθίζηση και η διεργασία της βιοαποικοδόμησης στη δευτεροβάθμια καθίζηση. Για τις παραμέτρους K_{d1} και K_{bio} επιλέχθηκαν οι

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

κατάλληλες τιμές που υπολογίστηκαν στο πρώτο και δεύτερο στάδιο αντίστοιχα. Τελικώς, προστέθηκε στη δευτεροβάθμια καθίζηση και η εξίσωση της προσρόφησης, αλλά αυτή τη φορά με διαφορετική παράμετρο προσρόφησης, την K_{d2} . Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές για τον καθορισμό της κατάλληλης τιμής K_{d2} , βάσει της οποίας θα προκύπτει και η αντίστοιχη συγκέντρωση εξόδου. Αναφορικά με τη συγκέντρωση εξόδου, αυτή υπολογίστηκε σύμφωνα με την προαναφερθείσα τιμή εισόδου και το ποσοστό εκροών (effluents), όπως υπολογίστηκε από τους Stasinakis et al., τα οποία παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.2 για κάθε ένωση. Φέρνοντας πάλι ως παράδειγμα την εννεύλοφαινόλη, το ποσοστό εκροών είναι 42% συνεπώς για μέση συγκέντρωση εισόδου 4138 ng L^{-1} , η συγκέντρωση στην έξοδο της δευτεροβάθμιας καθίζησης (θέση no. 34) είναι $(100-42)\% \cdot 4138 = 1738 \text{ ng L}^{-1}$. Με την παραπάνω μέθοδο υπολογίστηκε το K_{d2} κάθε ένωσης, οι τιμές οποίων συνοψίζονται στον Πίνακα 4.6 στο τέλος του κεφαλαίου αυτού.

Πίνακας 4.6: Τιμές της παραμέτρου K_{d2} για κάθε ένωση έπειτα από ρύθμιση

Ενώσεις	Μέση συγκέντρωση εισόδου (ng L^{-1})	% εκροών από τη βιολογική βαθμίδα	Συγκέντρωση εξόδου θέση 34 (ng L^{-1})	K_{d2} (L Kg^{-1})
BPA	1169,00	11	128,59	0,0036
TCS	550,00	11	60,5	0,0065
NP	4138,00	42	1737,96	0,002
IBF	491,00	0	0	9
DCF	886,00	66	584,76	0,0009
NPX	451,00	53	239,03	0,0017
KFN	358,00	13	46,54	0,0001

Συγκρίνοντας λοιπόν τις τιμές του K_{d2} που υπολογίστηκαν βάσει ρύθμισης με τις τιμές του K_{d2} όπως υπολογίστηκαν από τους Stasinakis et al., (2013) παρατηρείται και εδώ πολύ μεγάλη απόκλιση.

Συνοψίζοντας, πραγματοποιήθηκε η βαθμιδωτή ρύθμιση, ώστε να υπολογιστούν κατάλληλες τιμές των παραμέτρων (K_{d1} , K_{bio} , K_{d2}). Στόχος αυτού ήταν να προκύψουν συγκεντρώσεις εξόδου αντίστοιχες με αυτές που υπολογίζονται από τη μελέτη των Stasinakis et al., (2013). Συγκεντρωτικά, στον παρακάτω πίνακα

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

(Πίνακας 4.7) παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις στην έξοδο της δευτεροβάθμιας καθίζησης σύμφωνα με τους Stasinakis et al., οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις που μετρώνται έπειτα από τη ρύθμιση των παραμέτρων, καθώς και η ποσοστιαία απόκλιση των τιμών αυτών. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα αυτά, για τις ενώσεις τρικλοζάνη, εννεϋλοφαινόλη, δικλοφενάκη και κετοπροφένη παρατηρείται σχετικά μικρή απόκλιση από τη συγκέντρωση εξόδου, της τάξεως του 10%, ενώ για την διοφαινόλη Α και την ναπροξένη η απόκλιση είναι αρκετά μεγαλύτερη ξεπερνώντας το 50%. Αναφορικά με την ιμπουπροφένη, αυτή δεν έχει ανιχνευτεί σαν συγκέντρωση βιβλιογραφικά και στην προκειμένη εφαρμογή υπολογίστηκε σε αμελητέα ποσότητα της τάξεως 10^{-22} . Πρακτικά το αποτέλεσμα αυτό συνάδει με το αποτέλεσμα της μελέτης των Stasinakis et al., (2013)

Πίνακας 4.7: Συγκεντρώσεις εξόδου στην έξοδο της δευτεροβάθμιας καθίζησης

Ενώσεις	Μέση συγκέντρωση εξόδου θέση 34 (mg L^{-1}), Stasinakis et al., (2013)	Συγκέντρωση εξόδου ρύθμισης θέση 34 (mg L^{-1})	Ποσοστιαία απόκλιση
BPA	86	129	-50%
TCS	58	61	-4%
NP	1870	1738	7%
IBF	n.d.	$1,4 \cdot 10^{-16}$	-
DCF	601	585	-3%
NPX	132	239	81%
KFN	47	47	-24%

4.4 Ανάλυση Ευαισθησίας

Η ανάλυση ευαισθησίας αποτελεί ένα πολύ σημαντικό εργαλείο για την εκτίμηση της συμπεριφοράς του μοντέλου, έπειτα από αλλαγή της αξίας μίας ή περισσότερων παραμέτρων. Στόχος της διαδικασίας αυτής είναι να επισημάνει τις βασικές παραμέτρους του συστήματος, οι οποίες πρέπει να επλεχτούν προσεκτικά, καθώς επίσης να παρέχει μια εκτίμηση της πιθανής επίδρασης που προκαλείται από την αβεβαιότητα στην επιλογή μιας παραμέτρου. Υπό αυτό το πλαίσιο πραγματοποιήθηκε μια ανάλυση ευαισθησίας κατά την οποία εξετάστηκε η χωρική μεταβολή των αποτελεσμάτων του μοντέλου ως απόκριση στην αλλαγή της τιμής μιας παραμέτρου κάθε φορά για κάθε μία από τις επτά ενώσεις και σε διάφορες θέσεις της εγκατάστασης. Συνεπώς, σε κάθε κύκλο προσομοίωσης, η τιμή της παραμέτρου άλλαξε κατά $\pm 30\%$ από την αρχική της τιμή και η ευαισθησία του μοντέλου υπολογίστηκε με τον ακόλουθο τύπο:

$$S_{p_j}^{y_i} = \frac{\frac{\Delta y_i}{y_{i,0}}}{\frac{\Delta p_j}{p_{j,0}}}$$

όπου Δy_i αποτελεί τη διαφορά της απόδοσης του μοντέλου μεταξύ της ονομαστικής τιμής εξόδου $y_{i,0}$ (αντιστοιχεί στην ονομαστική τιμή $p_{j,0}$) και της διαταραγμένης τιμής εξόδου (αντιστοιχεί στην διαταραγμένη τιμή $p_{j,0}$) και Δp_j είναι η διαφορά μεταξύ της ονομαστικής και της διαταραγμένης τιμής της παραμέτρου p_j .

Οι παράμετροι για τις οποίες πραγματοποιήθηκε η ανάλυση ευαισθησίας είναι:

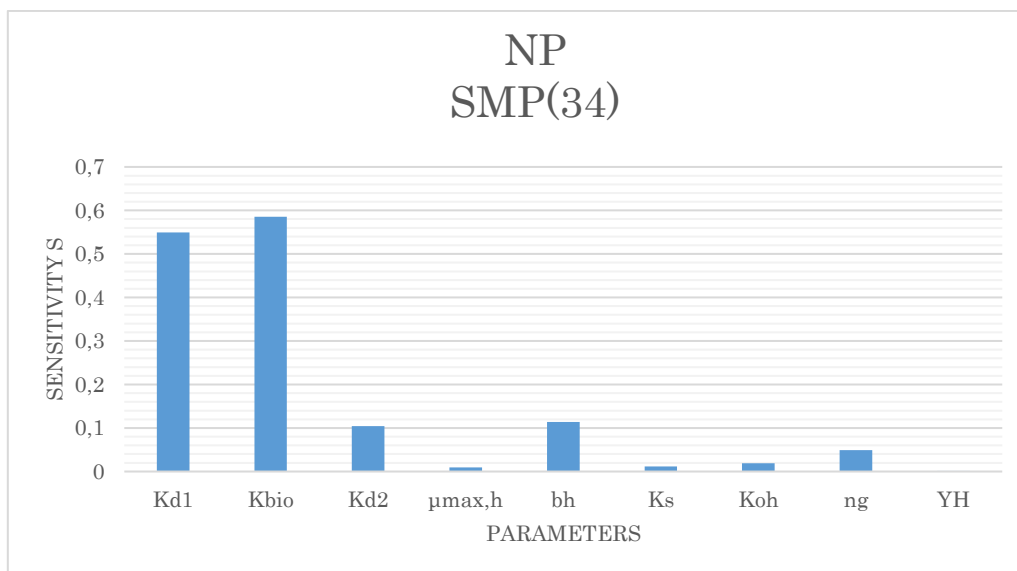
- K_{d1} : κινητική σταθερά προσρόφησης για την πρωτοβάθμια καθίζηση
- K_{bio} : κινητική σταθερά βιοαποικοδόμησης
- K_{d2} : κινητική σταθερά προσρόφησης για την δευτεροβάθμια καθίζηση
- $\mu_{max,h}$: μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης ετεροτροφικής βιομάζας
- b_H : ειδικό ρυθμό αποσύνθεσης της ετεροτροφικής βιομάζας
- K_s : συντελεστής κορεσμού της ετεροτροφικής βιομάζας
- K_{oh} : συντελεστής κορεσμού οξυγόνου
- n_g : αδιάστατη παράμετρος
- Y_H : συντελεστής μετατροπής της ετεροτροφικής βιομάζας

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

Οι θέσεις για τις οποίες μελετήθηκε η επίδραση της αλλαγής των παραμέτρων είναι οι εξής:

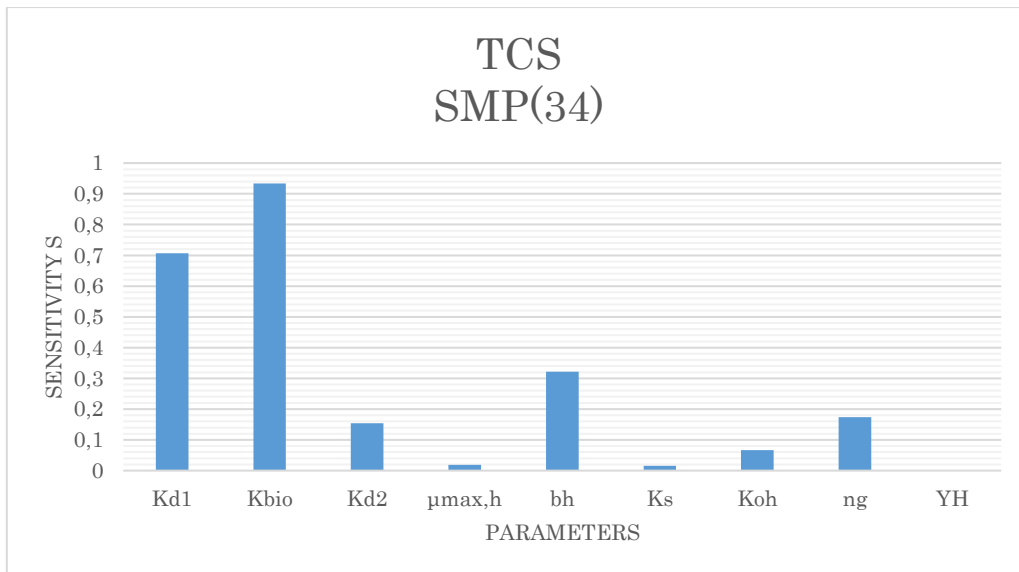
- 34 έξοδος από τη δευτεροβάθμια καθίζηση για το διαλυτό κλάσμα μικροοργανικών ενώσεων S_{mp} ($S_{mp}(34)$)
- 37 έξοδος από την πρωτοβάθμια καθίζηση για το σωματιδιακό κλάσμα μικροοργανικών ενώσεων X_{mp} ($X_{mp}(37)$)
- 38 έξοδος από παχυντή βαρύτητας για το σωματιδιακό κλάσμα μικροοργανικών ενώσεων X_{mp} ($X_{mp}(38)$)
- 39 έξοδος από παχυντή βαρύτητας για το σωματιδιακό κλάσμα μικροοργανικών ενώσεων X_{mp} ($X_{mp}(39)$)
- 40 ακριβώς πριν τη χώνευση για το σωματιδιακό κλάσμα μικροοργανικών ενώσεων X_{mp} ($X_{mp}(40)$)
- 44 επιστροφές στη θέση πριν την πρωτοβάθμια καθίζηση για το σωματιδιακό κλάσμα μικροοργανικών ενώσεων X_{mp} ($X_{mp}(44)$)

Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται ενδεικτικά τα αποτελέσματα της ανάλυσης ευαισθησίας για τις υπό μελέτη ενώσεις και για τις προαναφερθείσες θέσεις.

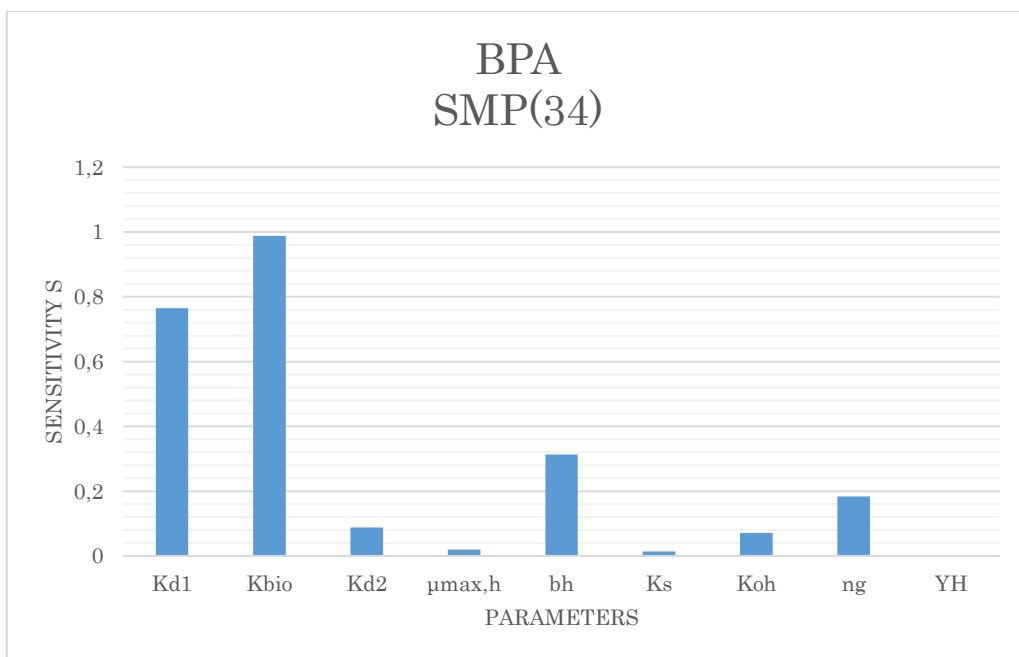


Σχήμα 4.3: Ανάλυση ευαισθησίας για την NP στη θέση 34

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

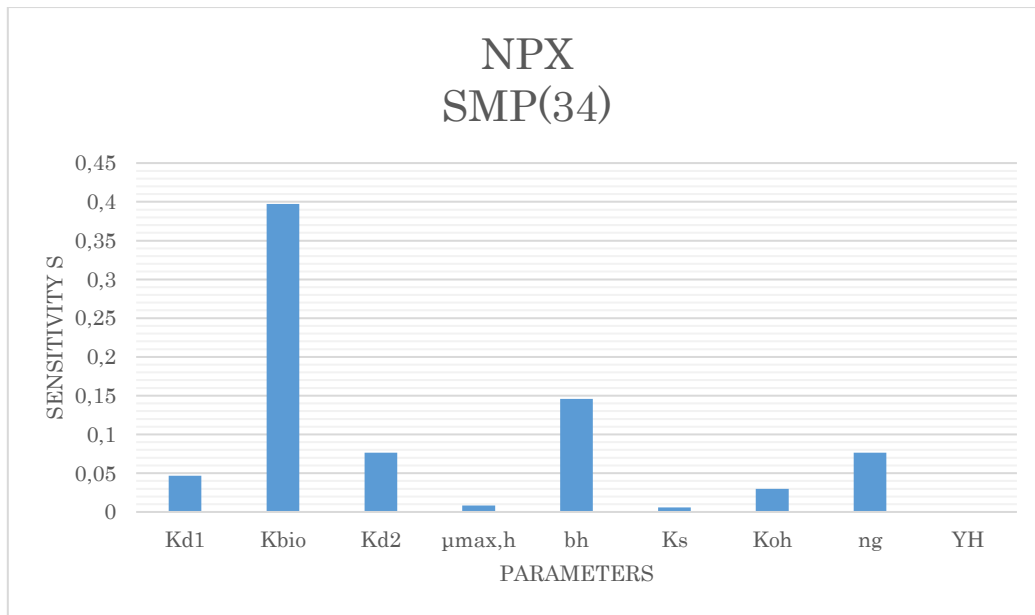


Σχήμα 4.4: Ανάλυση ευαισθησίας για την TCS στη θέση 34

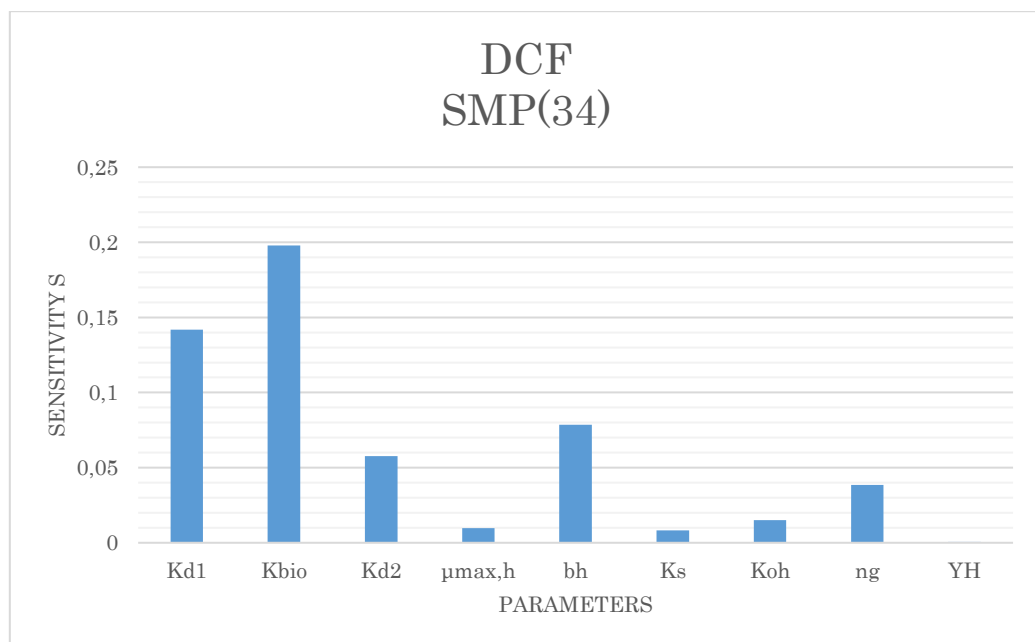


Σχήμα 4.5: Ανάλυση ευαισθησίας για την BPA στη θέση 34

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

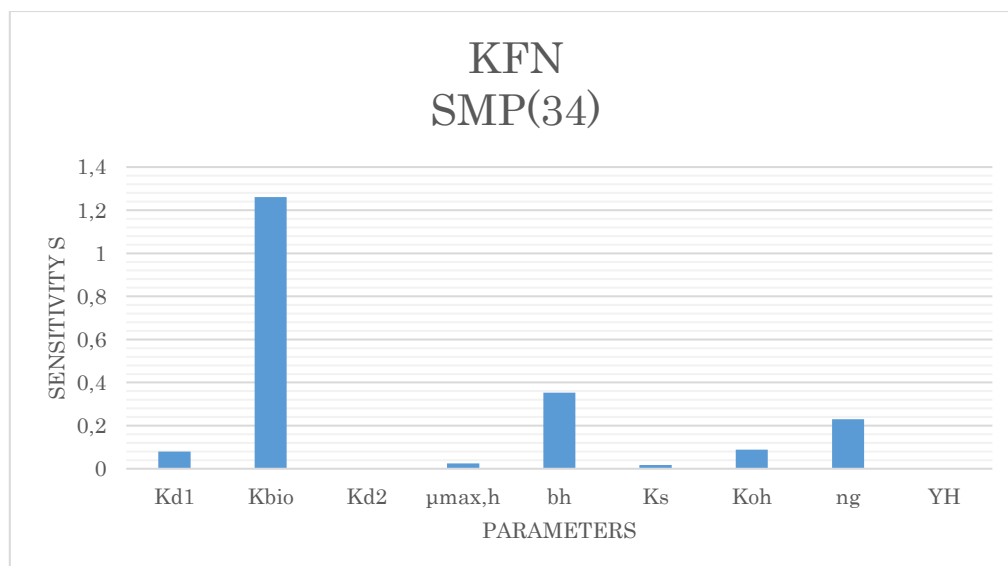


Σχήμα 4.6: Ανάλυση ευαισθησίας για την NPX στη θέση 34



Σχήμα 4.7: Ανάλυση ευαισθησίας για την DCF στη θέση 34

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων



Σχήμα 4.8: Ανάλυση ευαισθησίας για την KFN στη θέση 34

Αναλύοντας τα διαγράμματα που αφορούν στο διαλυτό κλάσμα των μικροοργανικών ενώσεων ($S_{mp}(34)$), διαπιστώνεται πως κάθε ένωση επηρεάζεται περίπου με τον ίδιο τρόπο από τις υπό μελέτη παραμέτρους. Πιο συγκεκριμένα, φαίνεται ότι η Kbio είναι η πρώτη σε σειρά παράμετρος, η οποία έχει επίδραση στην ένωση, στην έξοδο της δευτεροβάθμιας καθίζησης. Η Kbio αποτελεί την κινητική σταθερά βιοαποικοδόμησης, μιας διεργασίας, η οποία επιτελείται στη δευτεροβάθμια καθίζηση και μάλιστα, όπως έχει ήδη αναφερθεί, αποτελεί τον κύριο μηχανισμό απομάκρυνσης των μικρορύπων από την ΕΕΛ. Ως εκ τούτου δικαιολογείται η υψηλή επίδραση της παραμέτρου για κάθε ένωση.

Μελετώντας τα διαγράμματα για το διαλυτό κλάσμα, μπορεί να ιεραρχηθεί η επίδραση των παραμέτρων στις ενώσεις με την εξής σειρά επίδρασης (από τη μεγαλύτερη στη μικρότερη επιρροή):

$$Kbio > Kd_1 > b_h > ng > Kd_2 > K_{oh} > \mu_{max,h} > K_s > Y_H$$

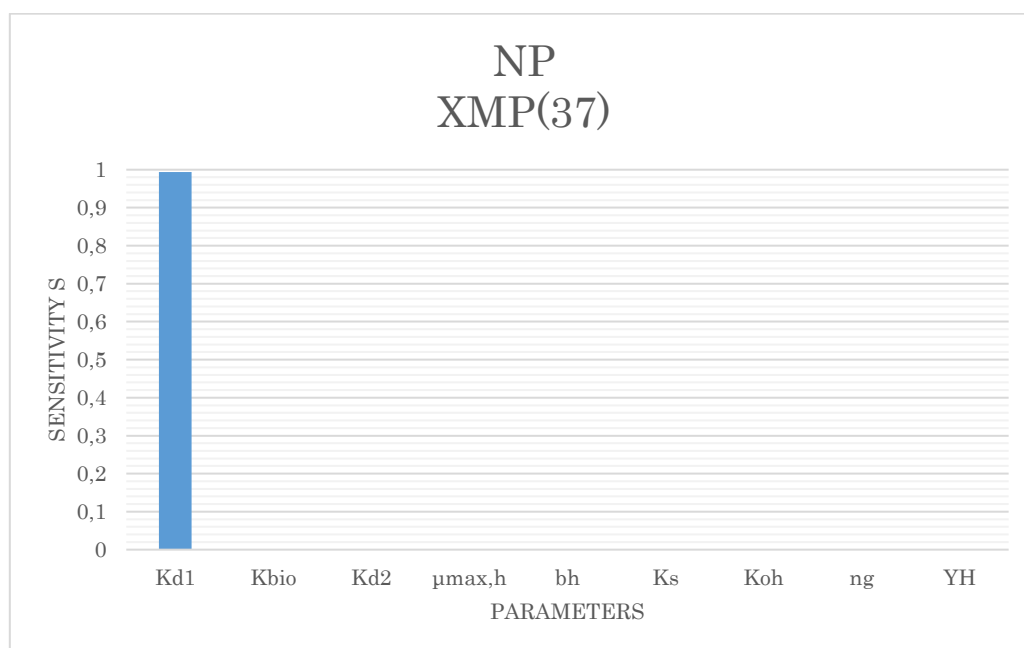
Η κινητική σταθερά προσρόφησης Kd_1 είναι η δεύτερη σε σειρά παράμετρος η οποία επιδρά σχεδόν για όλες τις ενώσεις, γεγονός που εξηγείται, καθότι μεγάλο μέρος της ένωσης προσροφάται στη δεξαμενή πρωτοβάθμιας καθίζησης και το υπόλοιπο καταλήγει στη δευτεροβάθμια καθίζηση. Λαμβάνοντας υπόψιν τα παραπάνω, και δεδομένου ότι η προσρόφηση που πραγματοποιείται στη δευτεροβάθμια καθίζηση είναι μικρότερου βαθμού σε σχέση με την πρωτοβάθμια, η παράμετρος Kd_2 είναι εύλογο να έπεται της Kd_1 . Από τα παραπάνω εξαιρούνται η NPX και η KFN, στις

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

οποίες η Kd_1 δεν έχει αντίστοιχα υψηλή επίδραση, και μάλιστα για την NPX η επιρροή της Kd_2 ξεπερνάει αυτή της Kd_1 .

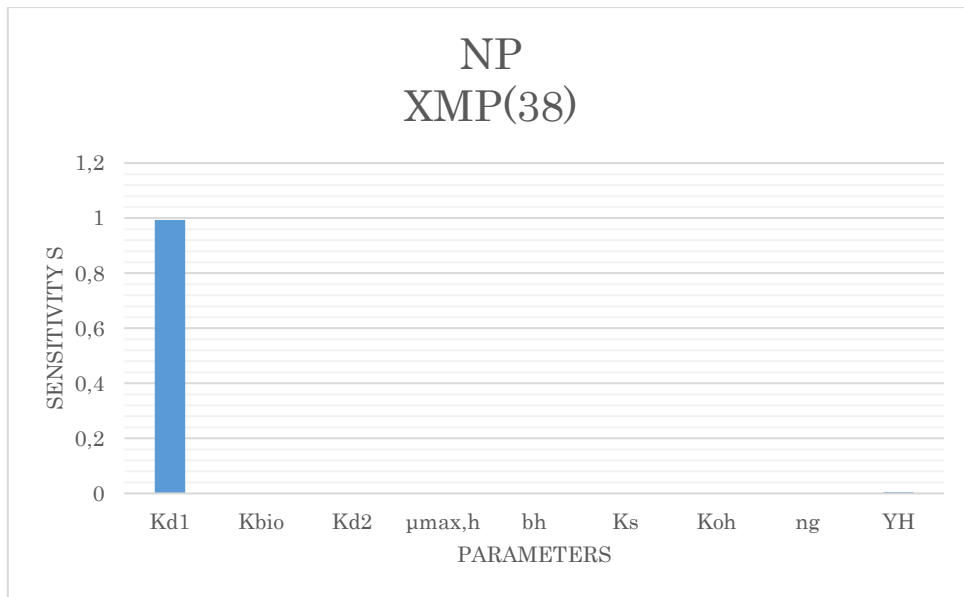
Η ταχύτητα φθοράς της ετεροτροφικής βιομάζας b_h έπεται της Kd_1 . Η b_h συμβάλλει μειωτικά στον καθορισμό της ταχύτητας “καθαρής” ανάπτυξης των μικροοργανισμών, επηρεάζοντας σε κάποιο βαθμό τις συγκεντρώσεις των ενώσεων στην έξοδο.

Οι υπόλοιπες ουσίες (K_{oh} , $\mu_{max,h}$, K_s , Y_H) φαίνεται να έχουν αμελητέα επίδραση στην κάθε ένωση και κατά συνέπεια στην τύχη της μέσα στην εγκατάσταση.

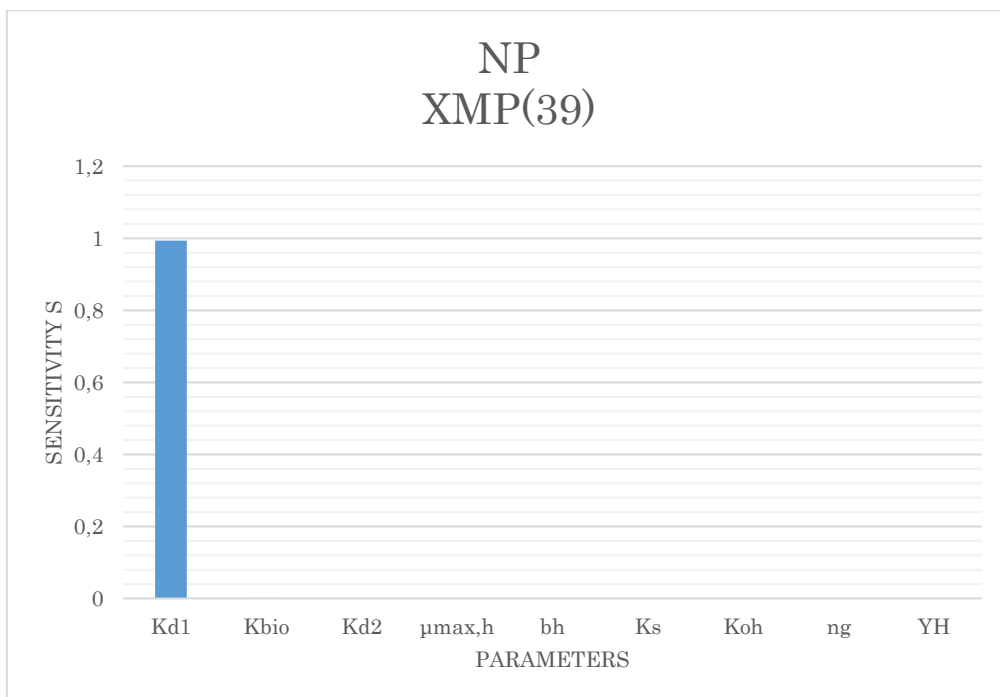


Σχήμα 4.9: Ανάλυση ευαισθησίας για την NP στη θέση 37

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

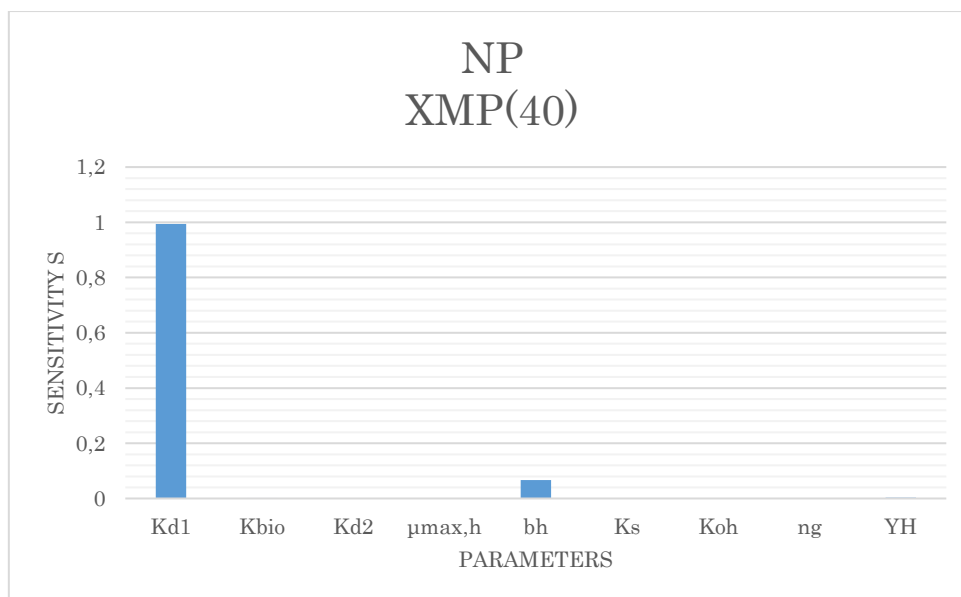


Σχήμα 4.10: Ανάλυση ευαισθησίας για την NP στη θέση 38



Σχήμα 4.11: Ανάλυση ευαισθησίας για την NP στη θέση 39

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων



Σχήμα 4.12: Ανάλυση ευαισθησίας για την NP στη θέση 40

Όσον αφορά στο σωματιδιακό κλάσμα των μικροοργανικών ενώσεων για τις επιλεγμένες θέσεις δίνεται ένα ενδεικτικό διάγραμμα για κάθε θέση για την εννεύλοφαινόλη μόνο, καθώς για όλες οι ενώσεις η επίδραση που σημειώθηκε είναι πανομοιότυπη. Πιο συγκεκριμένα, φαίνεται πως κυρίαρχη είναι η επίδραση του K_{d1} σε ό,τι αφορά τα σωματιδιακά. Το αποτέλεσμα αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς τα σωματιδιακά συμμετέχουν κατά κύριο λόγο στη διεργασία της προσρόφησης, η οποία μάλιστα επιτελείται σε μεγαλύτερο βαθμό στην πρωτοβάθμια καθίζηση (K_{d1}) και λιγότερο στη δευτεροβάθμια (K_{d2}).

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

4.5 Αξιολόγηση επίδρασης λειτουργικών παραμέτρων στην τύχη των μικροοργανικών ενώσεων στην εγκατάσταση

Στην παρούσα εργασία εξετάσθηκε η επίδραση ορισμένων λειτουργικών παραμέτρων στην τύχη των υπό μελέτη μικροοργανικών ενώσεων. Στη συνέχεια αναφέρονται τα δεδομένα προσομοίωσης, δηλαδή οι τιμές των παραμέτρων λειτουργίας, τα αποτελέσματα της προσομοίωσης, δηλαδή οι τιμές των συγκεντρώσεων σε ορισμένες θέσεις του συστήματος και ακολουθεί σχολιασμός των αποτελεσμάτων.

Προτού γίνει κάποια εφαρμογή, οι τιμές αναφοράς των λειτουργικών παραμέτρων που εξετάσθηκαν είναι οι εξής:

- Η θερμοκρασία των λυμάτων θεωρείται ίση με 20 °C.
- Ο χρόνος παραμονής στερεών Θ_c (Solid Retention Time, SRT) εκτιμάται ίσος με 10 ημέρες.
- Το ποσοστό απομάκρυνσης στερεών στη δεξαμενή πρωτοβάθμιας καθίζησης θεωρείται ίσο με 60%.
- Το επίπεδο διαλυμένου οξυγόνου στα τέσσερα αεριζόμενα διαμερίσματα του βιοαντιδραστήρα ρυθμίζεται στα 2 g COD/m³ (DO set points)
- Το ποσοστό συγκράτησης στερεών (Capture Rate, CR) στις μονάδες πάχυνσης και αφυδάτωσης θεωρείται ίσο με 95%.

Στον επόμενο πίνακα (Πίνακας 4.9) συνοψίζονται οι λειτουργικές παράμετροι του συστήματος και οι τιμές αυτών.

Πίνακας 4.8: Τιμές λειτουργικών παραμέτρων

Παράμετροι	Τιμή
Θερμοκρασία T	20 °C
Θ_c	10
% απομάκρυνσης στερεών στην ΔΠΚ	60%
CR (%)	95%
%XI (r_dig)	(0 – 50)%
Γιλύος	0,8
$R_{εσ.ανακλ.}$	2,5
DO set points	2-2-2-2

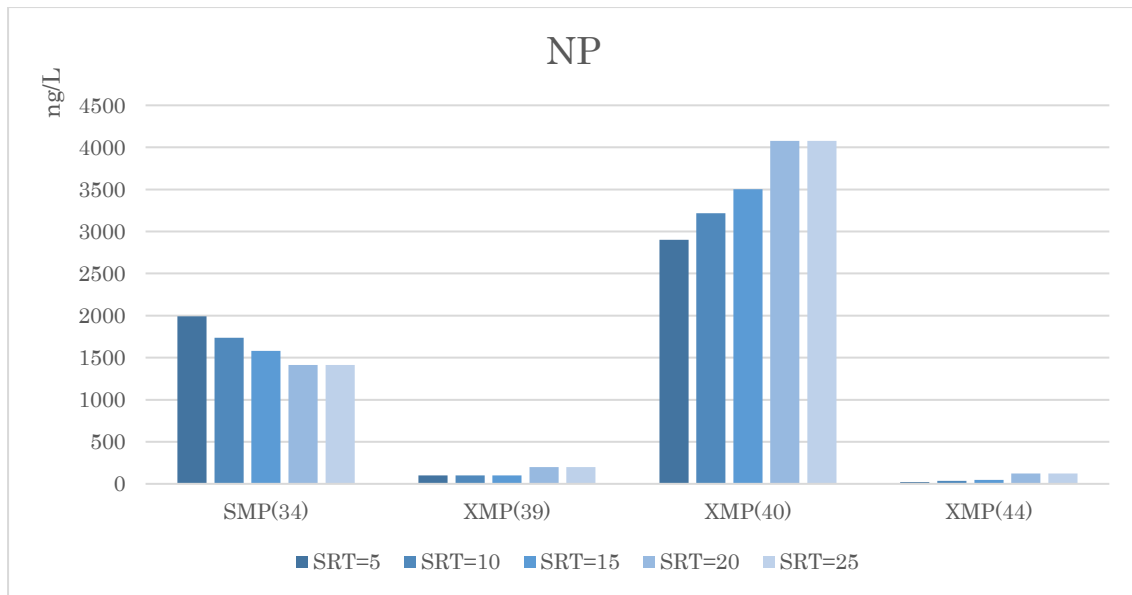
4.5.1 Επίδραση του χρόνου παραμονής στερεών (SRT)

Στο παρόν σενάριο μελετάται η επίδραση του χρόνου παραμονής στερεών στην τύχη των μικροοργανικών ενώσεων στην εγκατάσταση. Η λειτουργική αυτή παράμετρος έχει ως τιμή αναφοράς στο μοντέλο τις 10 ημέρες, βάσει της οποίας πραγματοποιήθηκαν και οι μετρήσεις που αναλύθηκαν στα προηγούμενα κεφάλαια. Εξετάστηκε το εύρος τιμών 5-10-15-20-25 ημερών, στο οποίο θεωρήθηκε ότι μπορεί να λειτουργεί η εγκατάσταση. Επιπλέον, η επίδραση του χρόνου παραμονής στερεών εξετάστηκε για κάθε μία από τις υπό μελέτη ενώσεις σε τέσσερις θέσεις στην εγκατάσταση, οι οποίες είναι οι εξής:

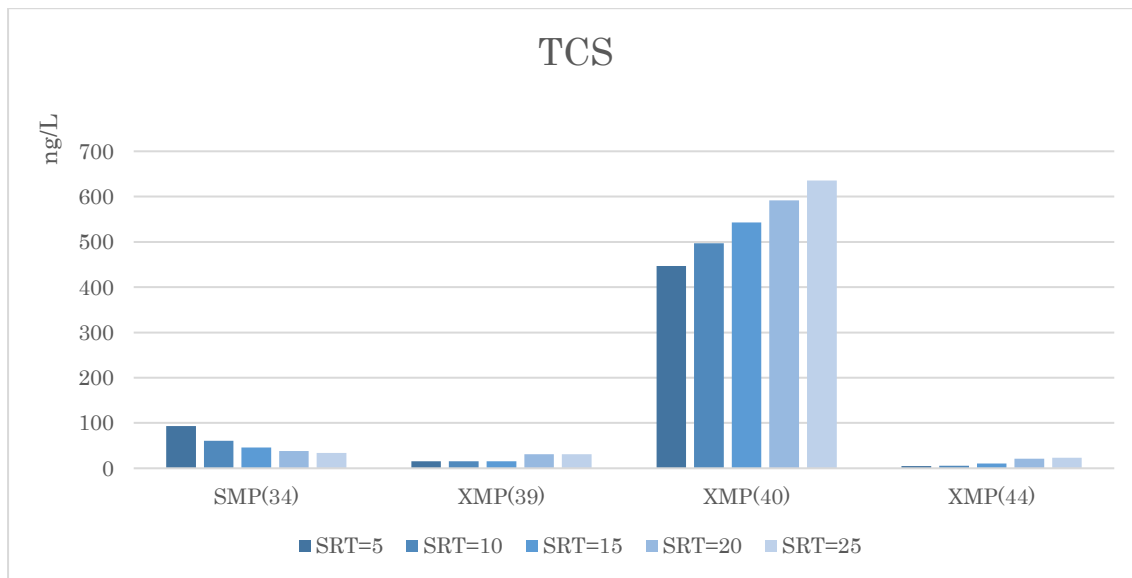
- 34 έξοδος από τη δευτεροβάθμια καθίζηση για το διαλυτό κλάσμα μικροοργανικών ενώσεων S_{mp} ($S_{mp}(34)$)
- 39 έξοδος από παχυντή βαρύτητας για το σωματιδιακό κλάσμα μικροοργανικών ενώσεων X_{mp} ($X_{mp}(39)$)
- 40 ακριβώς πριν τη χώνευση για το σωματιδιακό κλάσμα μικροοργανικών ενώσεων X_{mp} ($X_{mp}(40)$)
- 44 επιστροφές στη θέση πριν την πρωτοβάθμια καθίζηση για το σωματιδιακό κλάσμα μικροοργανικών ενώσεων X_{mp} ($X_{mp}(44)$)

Στα ακόλουθα διαγράμματα απεικονίζονται τα αποτελέσματα της προσομοίωσης για κάθε ένωση και για κάθε μία από τις προαναφερθείσες θέσεις.

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

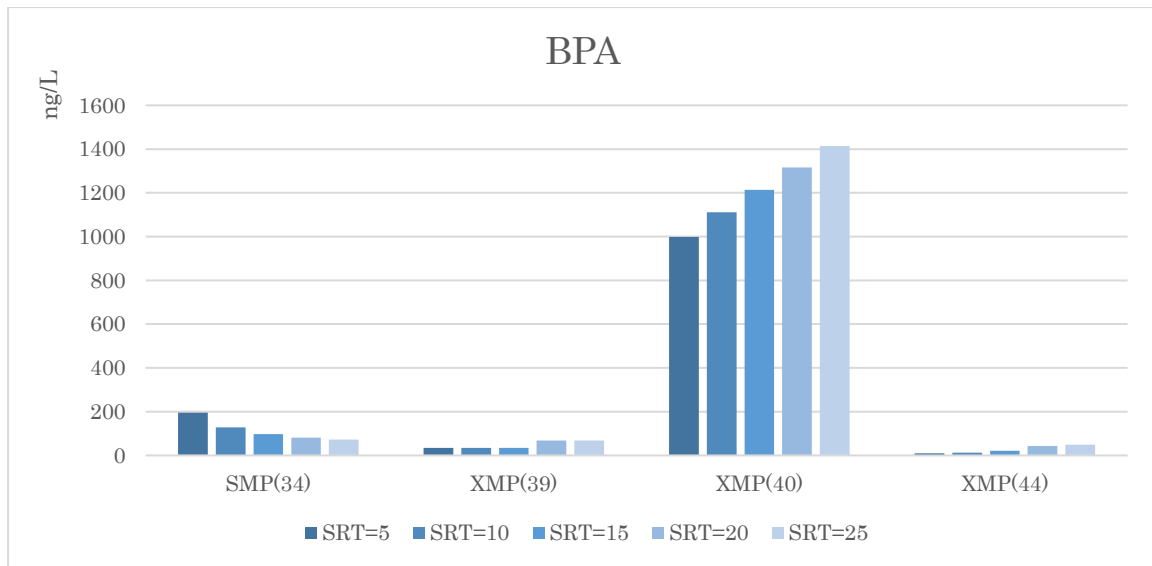


Σχήμα 4.13: Μεταβολή συγκεντρώσεων κάθε συνιστώσας συναρτήσει του SRT για την NP

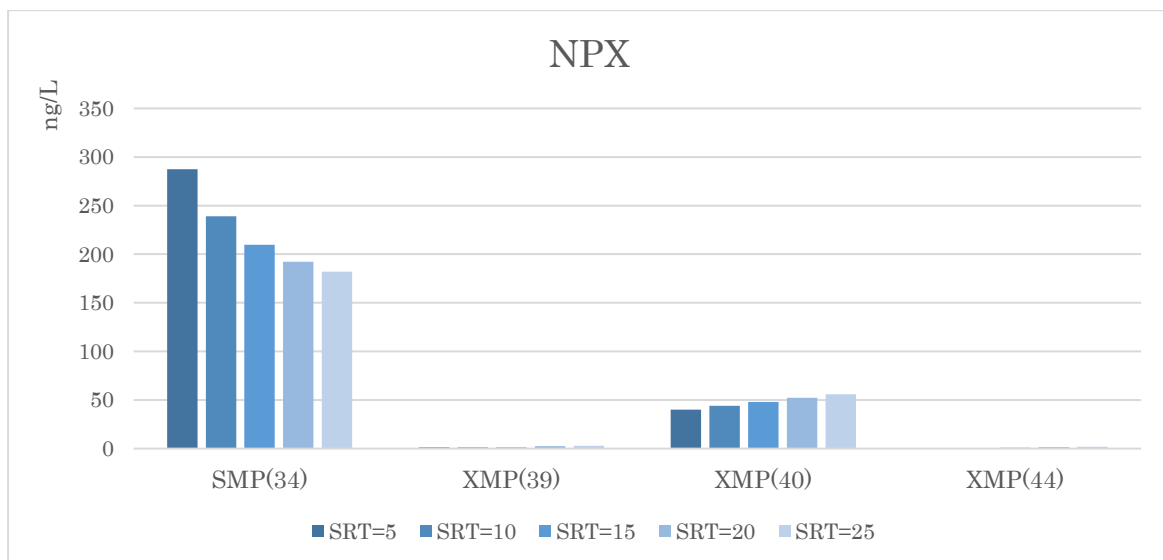


Σχήμα 4.14: Μεταβολή συγκεντρώσεων κάθε συνιστώσας συναρτήσει του SRT για την TCS

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

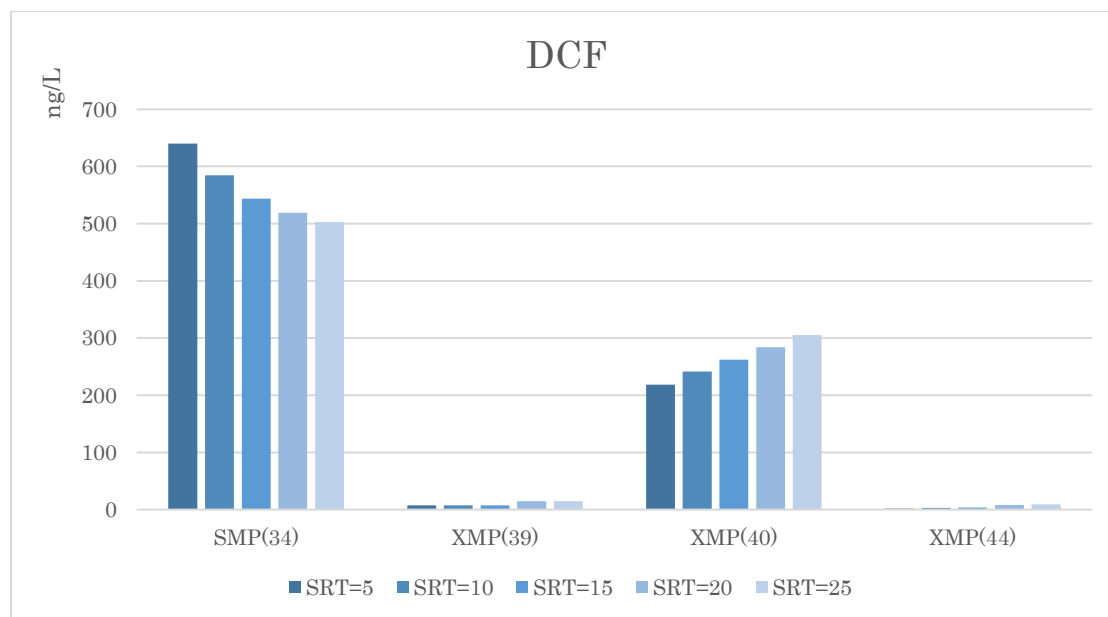


Σχήμα 4.15: Μεταβολή συγκεντρώσεων κάθε συνιστώσας συναρτήσει του SRT για την BPA

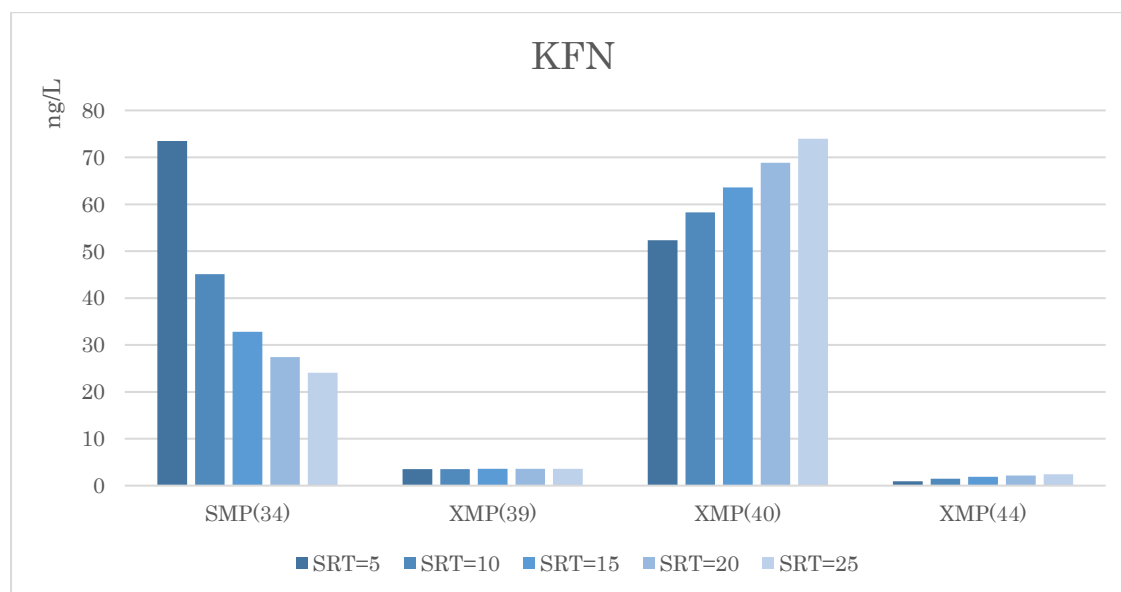


Σχήμα 4.16: Μεταβολή συγκεντρώσεων κάθε συνιστώσας συναρτήσει του SRT για την NPX

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων



Σχήμα 4.17: Μεταβολή συγκεντρώσεων κάθε συνιστώσας συναρτήσει του SRT για την DCF



Σχήμα 4.18: Μεταβολή συγκεντρώσεων κάθε συνιστώσας συναρτήσει του SRT για την KFN

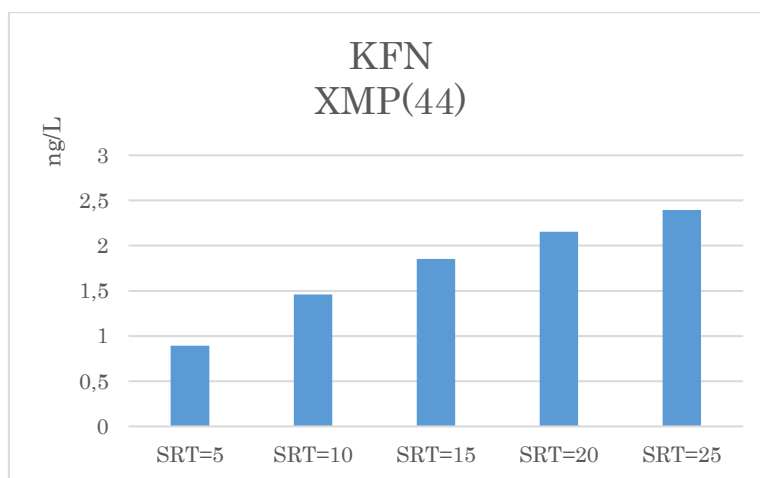
Όσο μεγαλύτερος είναι ο χρόνος παραμονής των στερεών εντός συστήματος είναι επόμενο η συγκέντρωσή τους να αυξάνεται, καθώς έχουν το χρόνο να αναπτυχθούν περισσότερο. Ωστόσο, αν ο χρόνος παραμονής τους αυξηθεί σημαντικά, οι μικροοργανισμοί για λόγους συντήρησης αρχίζουν να καταναλώνουν την ενέργεια των κυττάρων τους λόγω απουσίας τροφής. Σύμφωνα με τα αυτά και τα παραπάνω διαγράμματα, είναι λογική η μεταβολή του διαλυτού και σωματιδιακού κλάσματος

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

μικρορύπων συναρτήσει της μεταβολής του SRT. Πιο συγκεκριμένα, όσο αυξάνεται ο χρόνος παραμονής στερεών αυξάνεται η συγκέντρωση των MLSS γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα να αυξάνεται η βιοδιασπασιμότητα των ενώσεων στόχων (μείωση του διαλυτού κλάσματος) καθώς και να αυξάνεται η συγκέντρωση των στερεών (περισσότερες θέσεις προσρόφησης).

Μικρή μεταβολή της συγκέντρωσης του σωματιδιακού κλάσματος των μικροοργανικών ενώσεων παρατηρείται στη θέση 39, δηλαδή στην έξοδο της πάχυνσης πρωτοβάθμιας ιλύος.

Αναφορικά με την θέση 44, δηλαδή τις επιστροφές που εισέρχονται ξανά στο σύστημα πριν την πρωτοβάθμια καθίζηση, σημειώνεται αύξηση του σωματιδιακού κλάσματος των μικροοργανικών ενώσεων όσο αυξάνει και ο χρόνος παραμονής στερεών. Αυτού του είδους η μεταβολή παρατηρείται σε όλες τις ενώσεις και είναι της τάξεως του 80%. Δίνεται ενδεικτικά για την KFN, το διάγραμμα μεταβολής της σωματιδιακής συγκέντρωσης των μικροοργανικών ενώσεων για τη θέση αυτή.



Σχήμα 4.19: Μεταβολή συγκέντρωσης σωματιδιακού κλάσματος μικρορύπων στη θέση 44 για την KFN

4.5.2 Επίδραση του επιπέδου διαλυμένου οξυγόνου (DO set points)

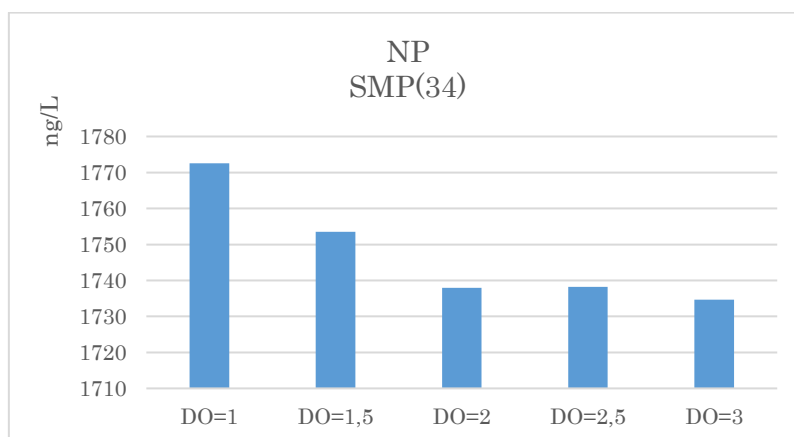
Στο παρόν σενάριο μελετάται η επίδραση του επιπέδου διαλυμένου οξυγόνου των τεσσάρων αεριζόμενων διαμερισμάτων του βιοαντιδραστήρα στην τύχη των μικροοργανικών ενώσεων στην εγκατάσταση. Η λειτουργική αυτή παράμετρος έχει

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

ως τιμή αναφοράς στο μοντέλο τα 2 g COD/m³ σε κάθε διαμέρισμα, βάσει της οποίας πραγματοποιήθηκαν και οι μετρήσεις που αναλύθηκαν στα προηγούμενα κεφάλαια. Εξετάστηκε το εύρος τιμών 1-1,5-2-2,5-3 g COD/m³ σε κάθε διαμέρισμα, στο οποίο θεωρήθηκε ότι μπορεί να λειτουργεί η εγκατάσταση. Επιπλέον, η επίδραση του επιπέδου διαλυμένου οξυγόνου εξετάστηκε για κάθε μία από τις υπό μελέτη ενώσεις σε έξι θέσεις στην εγκατάσταση, οι οποίες είναι οι εξής:

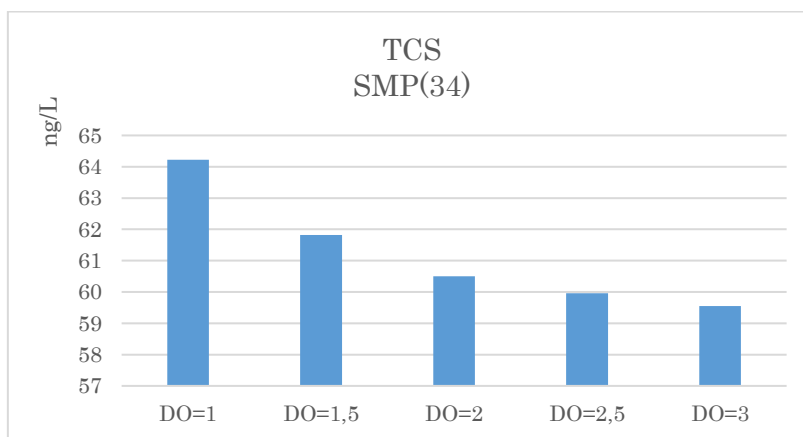
- 34 έξοδος από τη δευτεροβάθμια καθίζηση για το διαλυτό κλάσμα μικροοργανικών ενώσεων S_{mp} ($S_{mp}(34)$)
- 37 έξοδος από την πρωτοβάθμια καθίζηση για το σωματιδιακό κλάσμα μικροοργανικών ενώσεων X_{mp} ($X_{mp}(37)$)
- 38 έξοδος από παχυντή βαρύτητας για το σωματιδιακό κλάσμα μικροοργανικών ενώσεων X_{mp} ($X_{mp}(38)$)
- 39 έξοδος από παχυντή βαρύτητας για το σωματιδιακό κλάσμα μικροοργανικών ενώσεων X_{mp} ($X_{mp}(39)$)
- 40 ακριβώς πριν τη χώνευση για το σωματιδιακό κλάσμα μικροοργανικών ενώσεων X_{mp} ($X_{mp}(40)$)
- 44 επιστροφές στη θέση πριν την πρωτοβάθμια καθίζηση για το σωματιδιακό κλάσμα μικροοργανικών ενώσεων X_{mp} ($X_{mp}(44)$)

Στη συνέχεια παρουσιάζονται δύο ενδεικτικά διαγράμματα, της NP και TCS, μόνο στη θέση 34 για το διαλυτό μέρος των μικροοργανικών ενώσεων, καθώς στις υπόλοιπες θέσεις και για όλες τις ενώσεις η μεταβολή είναι αμελητέα.



Σχήμα 4.20: Μεταβολή συγκέντρωσης διαλυτού κλάσματος μικροορύπων στη θέση 34 για την NP

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων



Σχήμα 4.21: Μεταβολή συγκέντρωσης διαλυτού κλάσματος μικρορύπων στη θέση 34 για την TCS

Από τα ανωτέρω διαπιστώνεται πως η μεταβολή των ρυθμιζόμενων επιπέδων οξυγόνου στα αεριζόμενα διαμερίσματα δεν έχει καμία ουσιαστική επίδραση στην τύχη των ενώσεων στόχων κατά τη βιολογική επεξεργασία των λυμάτων. Αυτό οφείλεται εν πολλοίς στο γεγονός ότι η βιοδιάσπαση των ενώσεων στόχων είναι προϊόν κυρίως μεταβολισμού παρά κύριου μεταβολισμού καθώς οι ενώσεις στόχοι είναι παρούσες στα λύματα σε συγκεντρώσεις 2-3 τάξεις μικρότερες από τις υπόλοιπες οργανικές ενώσεις.

4.5.3 Επίδραση του ποσοστού συγκράτησης στερεών (Capture Rate, CR)

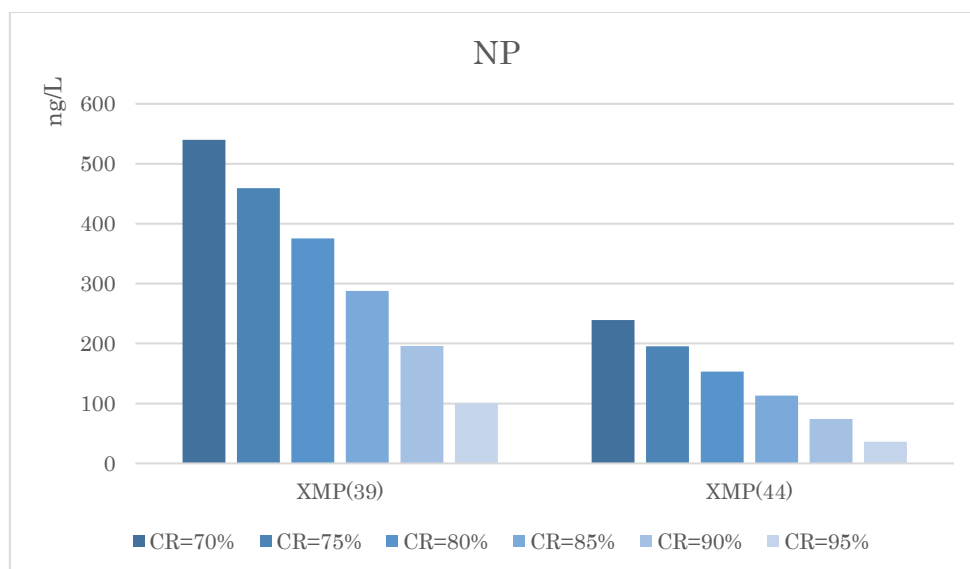
Στο παρόν σενάριο μελετάται η επίδραση του ποσοστού συγκράτησης στερεών (CR) στην τύχη των μικροοργανικών ενώσεων στην εγκατάσταση. Η λειτουργική αυτή παράμετρος έχει ως τιμή αναφοράς στο μοντέλο το ποσοστό 95% βάσει του οποίου πραγματοποιήθηκαν και οι μετρήσεις που αναλύθηκαν στα προηγούμενα κεφάλαια. Στην παρούσα προσομοίωση εξετάστηκαν τα ποσοστά 70-75-80-85-90-95 % στα οποία θεωρήθηκε ότι μπορεί να λειτουργεί η εγκατάσταση.

Επιπλέον, η επίδραση του CR εξετάστηκε για κάθε μία από τις υπό μελέτη ενώσεις σε έξι θέσεις στην εγκατάσταση, οι οποίες είναι οι εξής:

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

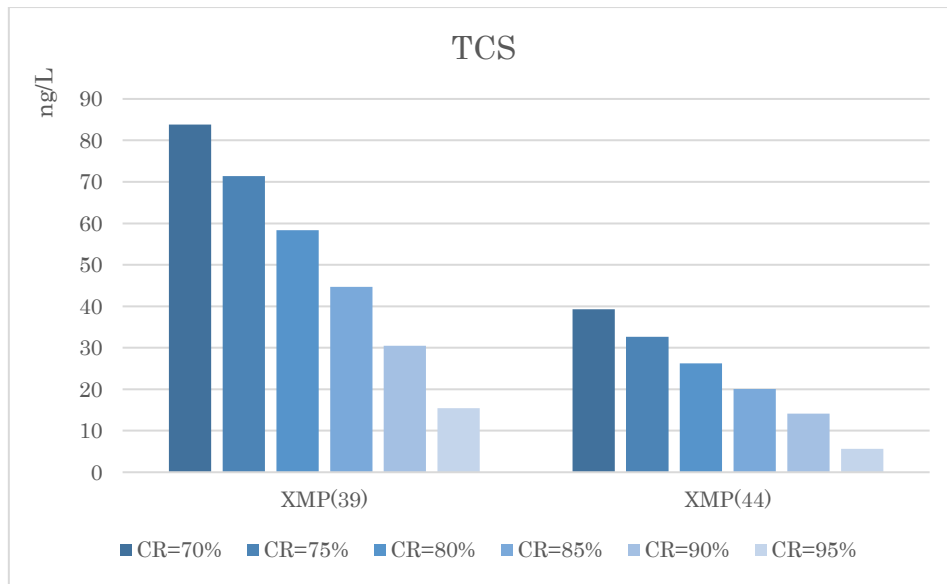
- 34 έξοδος από τη δευτεροβάθμια καθίζηση για το διαλυτό κλάσμα μικροοργανικών ενώσεων S_{mp} ($S_{mp}(34)$)
- 37 έξοδος από την πρωτοβάθμια καθίζηση για το σωματιδιακό κλάσμα μικροοργανικών ενώσεων X_{mp} ($X_{mp}(37)$)
- 38 έξοδος από παχυντή βαρύτητας για το σωματιδιακό κλάσμα μικροοργανικών ενώσεων X_{mp} ($X_{mp}(38)$)
- 39 έξοδος από παχυντή βαρύτητας για το σωματιδιακό κλάσμα μικροοργανικών ενώσεων X_{mp} ($X_{mp}(39)$)
- 40 ακριβώς πριν τη χώνευση για το σωματιδιακό κλάσμα μικροοργανικών ενώσεων X_{mp} ($X_{mp}(40)$)
- 44 επιστροφές στη θέση πριν την πρωτοβάθμια καθίζηση για το σωματιδιακό κλάσμα μικροοργανικών ενώσεων X_{mp} ($X_{mp}(44)$)

Από το σύνολο των θέσεων έχει να παρουσιαστούν τα αποτελέσματα των θέσεων 39 και 44, όπου παρατηρείται εντονότερη μεταβολή της συγκέντρωσης του σωματιδιακού κλάσματος μικροοργανικών ενώσεων.

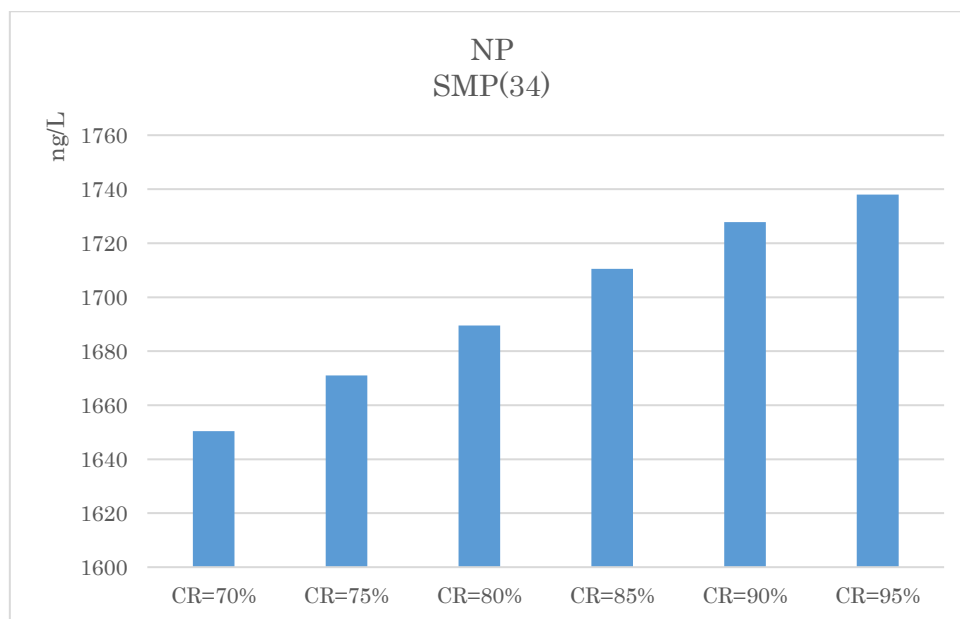


Σχήμα 4.22: Μεταβολή συγκέντρωσης σωματιδιακού κλάσματος μικροορύπων στις θέσεις 39 και 44 για την NP

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

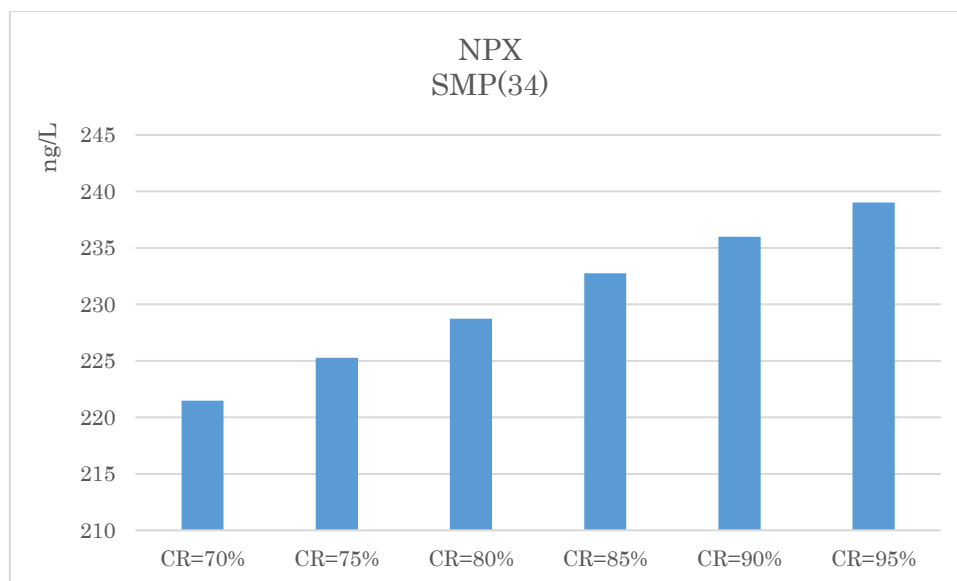


Σχήμα 4.23: Μεταβολή συγκέντρωσης σωματιδιακού κλάσματος μικρορύπων στις θέσεις 39 και 44 για την TCS

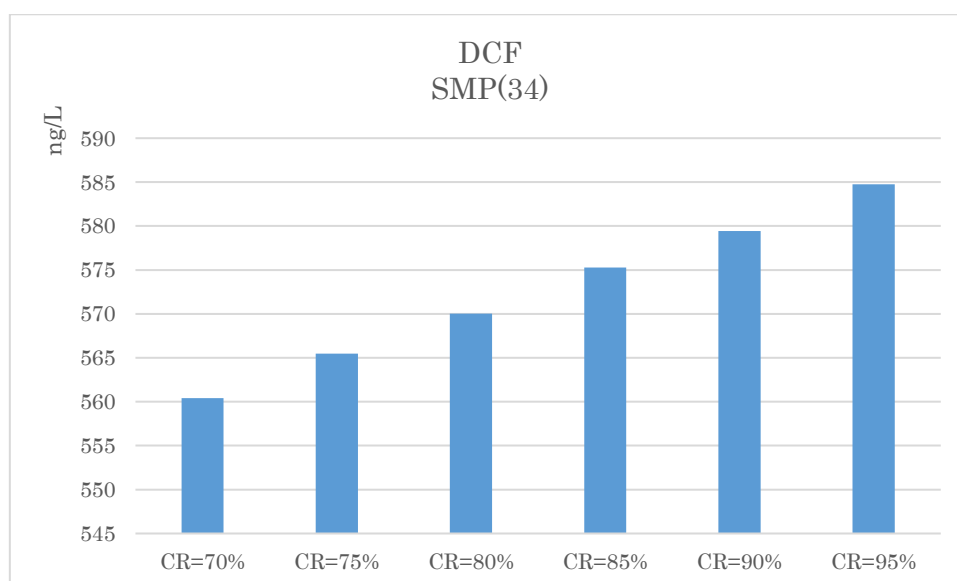


Σχήμα 4.24: Μεταβολή συγκέντρωσης διαλυτού κλάσματος μικρορύπων στη θέση 34 για την NP

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων



Σχήμα 4.25: Μεταβολή συγκέντρωσης διαλυτού κλάσματος μικρορύπων στη θέση 34 για την NPX



Σχήμα 4.26: Μεταβολή συγκέντρωσης διαλυτού κλάσματος μικρορύπων στη θέση 34 για την DCF

Το ποσοστό συγκράτησης στερεών CR καθορίζει το τμήμα υλός το οποίο θα συνεχίσει για περαιτέρω επεξεργασία και τελικά θα διατεθεί, ενώ το υπόλοιπο επανέρχεται στην είσοδο της ΕΕΛ με τη μορφή στραγγιδίων. Ως εκ τούτου, είναι προφανές πως όσο υψηλότερο είναι το ποσοστό συγκράτησης στερεών, τόσο χαμηλότερο θα είναι το ποσοστό των στερεών που μεταφέρεται στα στραγγίδια.

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

Επιπλέον, η αύξηση της συγκράτησης στερεών εντός συστήματος, η οποία συνεπάγεται αύξηση της απομάκρυνσης των στερεών, έχει επίσης σαν αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης του διαλυτού μέρους των μικροοργανικών ενώσεων στην έξοδο (Σχήμα 4.24-4.26) σε ποσοστό της τάξης του 5 έως 15 %.

Τα παραπάνω διαγράμματα επιβεβαιώνουν την αναμενόμενη μείωση των συγκεντρώσεων του σωματιδιακού κλάσματος των εξεταζόμενων μικροοργανικών ενώσεων στη θέση μετά την πάχυνση και στις επιστροφές. Αυτό συνεπάγεται πως όσο αυξάνεται το ποσοστό CR, τόσο βελτιώνεται η απόδοση των μονάδων πάχυνσης και αφυδάτωσης. Σημαντική είναι επίσης η επίδραση της μεταβολής του CR στα στραγγίδια της εγκατάστασης, γεγονός λογικό από τη στιγμή που το ποσοστό CR καθορίζει τα χαρακτηριστικά των στραγγιδίων.

5 Συμπεράσματα

Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας αναπτύχθηκε ένα μαθηματικό υπομοντέλο, το οποίο προσαρμόστηκε σε ένα υφιστάμενο ολοκληρωμένο μοντέλο προσομοίωσης της λειτουργίας Εγκαταστάσεων Επεξεργασίας Λυμάτων (ΕΕΛ). Στόχος της ανάπτυξης του υπομοντέλου είναι η πρόβλεψη της τύχης μικροοργανικών ενώσεων κατά την επεξεργασία των λυμάτων σε μια ΕΕΛ.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε μία βαθμιδωτή ρύθμιση των παραμέτρων του μοντέλου με βάση μετρημένες τιμές από προγενέστερες εργασίες. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε μία σειρά εφαρμογών του μοντέλου προκειμένου να αξιολογηθεί η επίδραση σημαντικών παραμέτρων λειτουργίας μιας ΕΕΛ στην απομάκρυνση των ενώσεων στόχου.

Τα κυριότερα συμπεράσματα που προέκυψαν από την παρούσα διπλωματική εργασία είναι τα ακόλουθα:

- Στην παρούσα εργασία προσομοιώθηκε μία εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων για την οποία έχουν μετρηθεί οι συγκεντρώσεις μικροοργανικών ενώσεων (ενδοκρινικών διαταρακτών και φαρμακευτικών ενώσεων) σε διάφορες θέσεις στη γραμμή επεξεργασίας των λυμάτων. Η ρύθμιση του μοντέλου αφορά στην επιλογή των τιμών των βασικών παραμέτρων του που είναι η κινητική προσρόφηση στην πρωτοβάθμια καθίζηση (Kd_1), η κινητική της βιοδαποικοδόμησης που επιτελείται στο σύστημα ενεργού ιλύος (K_{bio}) και η κινητική προσρόφηση που πραγματοποιείται στη δευτεροβάθμια καθίζηση (Kd_2) και αναλύεται σε τρεις φάσεις. Σε κάθε φάση σκοπός είναι να βρεθεί η κατάλληλη τιμή της αντίστοιχης παραμέτρου, με βάση την οποία επαληθεύονται καλύτερα οι μετρήσεις στις αντίστοιχες θέσεις της εγκατάστασης. Με βάση την προτεινόμενη μεθοδολογία απομονώνονται τμήματα έργου στα οποία υπάρχουν διαθέσιμες μετρήσεις και γίνεται επιμέρους ρύθμιση. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται σε κατάντη μονάδες της ΕΕΛ μέχρι την έξοδο του συστήματος ενεργού ιλύος.

Με εφαρμογή της ανωτέρω μεθοδολογίας προέκυψε ένα σετ τιμών για τις παραμέτρους του μοντέλου το οποίο επαληθεύει πολύ ικανοποιητικά τις μετρημένες τιμές. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι διαφορές μεταξύ μετρημένων και υπολογισμένων συγκεντρώσεων στην έξοδο της υπό μελέτης εγκατάστασης

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

διαφέρουν μεταξύ 3% (DCF), 4% (TCS), 7% (NP), 24% (KFN) με εξαίρεση κάποιες υψηλότερες αποκλίσεις που προέκυψαν για τη NPX (81%) και BPA (50%). Επισημαίνεται, ωστόσο, ότι οι τιμές των κινητικών σταθερών που προέκυψαν διαφέρουν αρκετά από τις αντίστοιχες άλλων ερευνών.

- Από το σύνολο των σταθερών του μοντέλου, η σταθερά της βιοδιάσπασης είναι η παράμετρος η οποία επηρεάζει την τύχη των περισσότερων ενώσεων στόχου. Διαπιστώνεται επομένως ότι η βιοαποικοδόμηση είναι ο κυρίαρχος μηχανισμός, ο οποίος συμβάλλει στην απομάκρυνση των μικροοργανικών ενώσεων κατά την επεξεργασία των λυμάτων, γεγονός που επιβεβαιώνεται και βιβλιογραφικά.
- Αρκετά υψηλή είναι η επίδραση της κινητικής σταθεράς της προσρόφησης στην πρωτοβάθμια καθίζηση (K_{d1}) ξεπερνώντας την επίδραση της K_{d2} , για όλες τις ενώσεις πλην της ναπροξένης και της κετοπροφένης. Αυτό καταδεικνύει ότι το μεγαλύτερο μέρος της συνολικής προσρόφησης των ενώσεων πραγματοποιείται στη πρωτοβάθμια καθίζηση. Από τις ενώσεις στόχου η κετοπροφίνη παρουσιάζει την χαμηλότερη προσροφητική ικανότητα όπως διαπιστώνεται από τη χαμηλή τιμή της παραμέτρου K_{d1} . Σε αντίθεση με τις υπόλοιπες μικροοργανικές ενώσεις η ναπροξένη επιδεικνύει μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα στην βιολογική απ' ότι στην πρωτοβάθμια ιλύ ($K_{d2} > K_{d1}$).
- Από την ανάλυση που διενεργήθηκε για τον προσδιορισμό της επίδρασης του χρόνου παραμονής στερεών στο σύστημα, προέκυψε ότι όσο αυξάνεται ο χρόνος παραμονής αυξάνεται και το σωματιδιακό κλάσμα των μικροοργανικών ενώσεων, ενώ αντίθετα μειώνεται το διαλυτό τους κλάσμα στην έξοδο του συστήματος ενεργού ιλύος. Με την αύξηση του χρόνου παραμονής σημειώνεται επίσης αύξηση του σωματιδιακού κλάσματος των μικροοργανικών ενώσεων στη γραμμή των στραγγιδίων.
- Μελετώντας την επίδραση των ρυθμιζόμενων επιπέδων οξυγόνου στα αεριζόμενα διαμερίσματα, προκύπτει πως η μεταβολή των συνθηκών οξυγόνου στα διαμερίσματα δεν επηρεάζει καθοριστικά τις συγκεντρώσεις των σωματιδιακών κλασμάτων των μικροοργανικών ενώσεων. Αντιθέτως, οι συγκεντρώσεις του διαλυτού μέρους των μικροοργανικών ενώσεων μειώνονται με την αύξηση της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου στους βιολογικούς αντιδραστήρες, χωρίς όμως αυτή η μείωση να ξεπερνά το 10,6% (KFN). Η περιορισμένη επίδραση των συγκεντρώσεων διαλυμένου οξυγόνου στα αεριζόμενα διαμερίσματα του συστήματος ενεργού ιλύος σχετίζεται με τον τρόπο μεταβολισμού των ενώσεων στόχου από τους ετεροτροφικούς μικροοργανισμούς. Λαμβάνοντας υπόψη ότι η

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

χρήση των ενώσεων στόχου ως πηγή ενέργειας και/ή πηγή άνθρακα δεν αποτελεί σε καμία περίπτωση την κύρια μεταβολική οδό των μικροοργανισμών συμπεραίνει κανείς ότι η μείωση των χημικών αυτών ενώσεων γίνεται κυρίως μέσω διεργασιών συν-μεταβολισμού και επομένως επαρκεί μία ικανοποιητική μάζα μικροοργανισμών για την μείωσή τους. Με βάση αυτό το σκεπτικό η αυξομείωση της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου μολονότι συντελεί στην αυξομείωση της ετεροτροφικής βιομάζας δεν αποτελεί κύριο παράγοντα καθορισμού της τύχης των ενώσεων στόχου.

- Αύξηση του ποσοστού συγκράτησης των στερεών στις μονάδες πάχυνσης και αφυδάτωσης συνεπάγεται μείωση του σωματιδιακού κλάσματος των μικροοργανικών ενώσεων στα στραγγίδια. Επιπλέον η αύξηση του ποσοστού συγκράτησης των στερεών οδηγεί σε μία οριακή αύξηση (της τάξης του 5-15%) των συγκεντρώσεων του διαλυτού κλάσματος των ενώσεων στόχου στην έξοδο της εγκατάστασης.

6 Βιβλιογραφικές αναφορές

- Andreozzi R., Raffaele M., Nicklas P. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere* (2003) 50, 1319–1330.
- 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.
- 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
- 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.
- Balch G. & Metcalfe C. Developmental effects in Japanese medaka (*Oryzia latipes*) exposed to nonylphenol ethoxylated and their degradation products, *Chemosphere* (2006) 62, 1214-1223.
- 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.
- 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.
- 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.
- Bendz D., Paxéus N.A., Ginn T.R., Loge F.J. Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Høje River in Sweden. *Journal of Hazardous Materials* (2005) 122, 195-204.
- Birkett J.W. & Lester J.N. *Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Processes*, Lewis Publishers (2003), London ISBN 9781566706018.

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

- 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., 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.
- 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.
- 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).
- Chang C., Fu Y., Hu M., Wang C., Shan G., Zhu L. Photodegradation of bisphenol A by highly stable palladium-doped dopedmesoporous graphite carbon nitride (Pd/mpg-C₃N₄) under simulated solar light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental* (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

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

- with ion trap mass spectrometry. *Chemosphere* (2008) 73 (1 Suppl), S13-S17.
- Chen X., Pauly U., Rehfus S., Bester K. Personal care compounds in a reed bed sludge treatment system. *Chemosphere* (2009) 76, 1094-1101.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- Fausser P, Vikelsoe J, Sorensen PB, Carlsen L. Phthalates, nonylphenols and LAS in an alternately operated wastewater treatment plant – fate modelling based on measured concentrations in wastewater sludge. *Water Res* 2003) 37, 1288-95.
- Fent K., Weston A.A., Caminada D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals (Review). *Aquatic Toxicology* (2006) 76, 122-159.
- Fent K., Weston A.A., Caminada D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals (Review). *Aquatic Toxicology* (2006) 76, 122-159.
- 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.
- 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

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

- Hess-Wilson J.K. & Knudsen K.E. Endocrine disrupting compounds and prostate cancer. *Cancer Letters* (2006) 241, 1-12.
- 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.
- 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
- 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.
- 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.
- 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.
- Joss A, Zabczynski S, Gobel A, Hoffmann B, Loffler D, McArdell CS, et al. Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: proposing a classification scheme. *Water Res* (2006) 40(8), 1686–96.
- 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 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.

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

- 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.
- 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., 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- Li M.H. Acute toxicity of 30 pharmaceutically active compounds to freshwater planarians, *Dugesia japonica*. *Toxicological & Environmental Chemistry* (2013) 95, 1157-1170.
- 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.

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- Montes-Grajales D. & Olivero-Verbel J., EDCs DataBank: 3D-Structure database of endocrine disrupting chemicals. *Toxicology* (2015) 327, 87-94.

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

- 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.
- 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.
- 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.
- 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- γ . *Environmental Health Perspectives* (2008) 116, 32–38.

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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., Coquery M. Modelling of micropollutant removal in wastewater treatments: A review. *Science of the Total Environment* (2013) 443, 733-748.
- 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.

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

PubChem Project. USA: National Center for Biotechnology Information, Online PubChem Compound Database, «<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pccompound>».

Ragjenovic J, Petrovic M, Barcelo D. Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment. *Water Res* (2009) 43, 831-41.

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.

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.

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).

Singer H., Müller S., Tixier C., Pilonel 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.

Soares A., Guieysse B., Jefferson B., Cartmell E. & Lester J.N. Nonyphenol 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.

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

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

- 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 JM, Omil F. Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) under nitrifying and denitrifying conditions. *Water Res* (2010) 44(10), 3214–24.
- Ternes TA, Herrmann N, Bonerz M, Knacker T, Siegrist H, Joss A. A rapid method to measure the solid–water distribution coefficient (K_d) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge. *Water Res* (2004) 38, 4075–84.
- 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.
- 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.
- 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.

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

- 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.
- Weigel S., Berger U., Jensen E., Kallenborn R., Thoresen H., Huhnerfuss H.
Determination of selectes pharmaceuticals and caffeine in sewage and seawater from Tromso/Norway with emphasis on ibuprofen and its metabolites. *Chemosphere* (2004) 56, 583-592.
- WHO 19th 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/.
- 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.
- 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.
- Ying G.G., Williams B., Kookana R. Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates- a review. *Environmental International* (2002) 28, 215-226.
- 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.

Μαθηματική προσομοίωση της τύχης φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών κατά την επεξεργασία λυμάτων

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.

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.

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.