



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
NATIONAL TECHNICAL UNIVERSITY OF ATHENS  
ΤΜΗΜΑ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

# ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΜΙΚΡΟΡΥΠΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΛΥΜΑΤΩΝ ΜΕΣΩ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ

---

**ΒΕΡΑ ΧΑΡΑΛΑΜΠΟΥΣ**

Επιβλέπων: Νουτσόπουλος Κ., Αναπληρωτής Καθηγητής

ΑΘΗΝΑ, ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2019



## **Ευχαριστίες...**

*Η παρούσα διπλωματική εργασία διεκπεραιώθηκε στο Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου και συγκεκριμένα, στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του Τομέα Υδατικών Πόρων και Περιβάλλοντος κατά το έτος 2019.*

*Οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στον κύριο Κωνσταντίνο Νουτσόπουλο, Αναπληρωτή Καθηγητή της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών, τόσο για την ανάθεση της εργασίας, όσο και για τη συνεχή υποστήριξη, βοήθεια και καθοδήγησή του καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησής της.*

*Θα ήθελα, ακόμη, να ευχαριστήσω τη Διδακτορικό Έλενα Κουμάκη για τη σημαντική βοήθεια και καθοδήγηση που με προσέφερε ώστε να υλοποιήσω την παρούσα εργασία.*

*Επίσης, ευχαριστώ πολύ τους φίλους και την οικογένειά μου για τη συμπαράσταση που μου έδειξαν όλο αυτό το διάστημα.*

*Τέλος, χρωστάω ένα ευχαριστώ στους συμφοιτητές μου, χωρίς τους οποίους τα τελευταία πέντε χρόνια δεν θα ήταν τόσο όμορφα.*

*Αθήνα, Οκτώβριος 2019*



## Περιεχόμενα

1	Εισαγωγή.....	1
2	Βιβλιογραφική Ανασκόπηση.....	3
2.1	Εισαγωγή .....	3
2.1.1	Φαρμακευτικά Προϊόντα και Προϊόντα Προσωπικής Προντίδας (PPCPs) .....	5
2.1.1.1	Μη Στεροειδή Αντιφλεγμονώδη Φάρμακα (NSAIDs) .....	8
2.1.2	Ενδοκρινικοί Διαταράκτες (EDCs) .....	9
2.2	Εξεταζόμενες ουσίες.....	11
2.2.1	Δικλοφαινάκη (Diclofenac – DCF) .....	12
2.2.2	Ναπροξένη (Naproxen – NPX).....	16
2.2.3	Ιβουπροφαίνη (Ibuprofen – IBF) .....	20
2.2.4	Κετοπροφαίνη (Ketoprofen – KFN) .....	25
2.2.5	Δισφαινόλη Α (Bisphenol A – BPA).....	28
2.2.6	Τρικλοζάνη (Triclosan – TCS) .....	33
2.2.7	Εννεύλοφαινόλη (Nonylphenol – NP) .....	37
2.3	Διεργασίες απομάκρυνσης μικροοργανικών ενώσεων .....	45
2.3.1	Βιοαποικοδόμηση (Biodegradation) .....	46
2.3.2	Ρόφηση (Sorption).....	50
2.3.3	Πτητικοποίηση / Υδρόλυση (Volatilization / Hydrolysis) .....	55
2.3.4	Φωτοδιάσπαση (Photodegradation) .....	56
3	Μοντέλο Προσομοίωσης Λειτουργίας Εγκατάστασης Επεξεργασίας Λυμάτων.....	58
3.1	Εισαγωγή .....	58
3.2	Μοντέλο Ενεργού Ιλύος No.1 – ASM1.....	59
3.2.1	Εισαγωγή .....	59
3.2.2	Συστατικά Μοντέλου.....	60
3.2.3	Δεξαμενή Πρωτοβάθμιας Καθίζησης (ΔΠΚ).....	65
3.2.4	Βιολογικός Αντιδραστήρας (BA).....	66
3.2.4.1	Διεργασίες Μοντέλου .....	66
3.2.4.2	Βασικές Εξισώσεις Μοντέλου .....	72

3.2.4.3	Παράμετροι Μαθηματικής Προσομοίωσης .....	79
3.2.5	Δεξαμενή Τελικής Καθίζησης (ΔΤΚ).....	83
3.2.5.1	Υπομοντέλο Δεξαμενής Τελικής Καθίζησης.....	84
3.2.6	Παραδοχές Μοντέλου .....	86
3.3	Υπομοντέλο προσομοίωσης διεργασιών των μικροοργανικών ρυπαντών .....	87
3.3.1	Εισαγωγή .....	87
3.3.2	Συστατικά Υπομοντέλου.....	87
3.3.3	Διεργασίες Υπομοντέλου .....	88
3.3.4	Παράμετροι Υπομοντέλου .....	99
3.3.5	Παραδοχές Υπομοντέλου .....	100
4	Εφαρμογές Μοντέλου Προσομοίωσης Λειτουργίας Εγκατάστασης Επεξεργασίας Λυμάτων.....	101
4.1	Εισαγωγή .....	101
4.2	Προσομοιωμένο Σύστημα .....	101
4.3	Ρύθμιση Μοντέλου.....	105
4.3.1	Α' φάση.....	111
4.3.2	Β' φάση.....	113
4.3.3	Γ' φάση .....	118
4.3.4	Ειδικές Διερευνήσεις.....	129
4.4	Ανάλυση Ευαισθησίας.....	134
4.4.1	Δικλοφαινάκη (DCF) .....	135
4.4.2	Ναπροξένη (NPX).....	137
4.4.3	Ιβουπροφαίνη (IBF) .....	139
4.4.4	Κετοπροφαίνη (KFN) .....	141
4.4.5	Δισφαινόλη Α (BPA).....	143
4.4.6	Τρικλοζάνη (TCS) .....	145
4.4.7	Εννεύλοφαινόλη (NP).....	147
4.5	Αξιολόγηση Επίδρασης Λειτουργικών Παραμέτρων .....	150
4.5.1	Επίδραση του ποσοστού απομάκρυνσης των στερεών στην ΔΠΚ (s <sub>r</sub> ).....	151

4.5.2	Επίδραση του χρόνου παραμονής στερεών (SRT).....	153
4.5.3	Επίδραση του επιπέδου διαλυμένου οξυγόνου (DO set points).....	155
4.5.4	Επίδραση του ποσοστού συγκράτησης των στερεών στις μονάδες πάχυνσης και αφυδάτωσης (CR) .....	156
4.6	Δυναμικό Μοντέλο .....	160
4.6.1	Σενάριο Μεταβλητής Παροχής .....	161
4.6.1.1	Δικλοφαινάκη (DCF).....	162
4.6.1.2	Ναπροξένη (NPX) .....	164
4.6.1.3	Ιβουπροφαίνη (IBF).....	166
4.6.1.4	Κετοπροφαίνη (KFN).....	167
4.6.1.5	Δισφαινόλη Α (BPA) .....	169
4.6.1.6	Τρικλοζάνη (TCS).....	171
4.6.1.7	Εννεύλοφαινόλη (NP) .....	172
4.6.2	Σενάριο Δεκαπλάσιας Εισροής του $S_{MP}$ την 20 <sup>η</sup> Ώρα.....	174
4.6.2.1	Δικλοφαινάκη (DCF).....	174
4.6.2.2	Ναπροξένη (NPX) .....	176
4.6.2.3	Ιβουπροφαίνη (IBF).....	177
4.6.2.4	Κετοπροφαίνη (KFN).....	179
4.6.2.5	Δισφαινόλη Α (BPA) .....	180
4.6.2.6	Τρικλοζάνη (TCS).....	182
4.6.2.7	Εννεύλοφαινόλη (NP) .....	183
5	Συμπεράσματα.....	185
	Βιβλιογραφία.....	189

## Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 2.1: Απεικόνιση της ροής της περιβαλλοντικής ρύπανσης λόγω των PPCPs (Ebele et al., 2017) .....	6
Σχήμα 2.2: Χημική δομή δικλοφαινάκης (DrugBank) .....	12
Σχήμα 2.3: Χημική δομή ναπροξένης (DrugBank).....	17
Σχήμα 2.4: Χημική δομή ιβουπροφαίνης (DrugBank).....	21
Σχήμα 2.5: Χημική δομή κετοπροφαίνης (DrugBank).....	25
Σχήμα 2.6: Χημική δομή δισφαινόλης Α (DrugBank).....	28
Σχήμα 2.7: Χημική δομή τρικλοζάνης (DrugBank) .....	34
Σχήμα 2.8: Χημική δομή των (α)NP, (b)NP1EO και (c)NP2EO (Κουμάκη 2018).....	39
Σχήμα 2.9: Χημική δομή της εννεϋλοφαινόλης και της 17β-οιστραδιόλης .....	40
Σχήμα 2.10: Διεργασίες που υποβάλλονται οι μικρορύποι σε μια ΕΕΛ (Margot et al., 2015).....	46
Σχήμα 2.11: Βιοαποικοδόμηση ECs μέσω μεταβολισμού (α) και συμεταβολισμού (β) (Tran et al., 2013) .....	47
Σχήμα 2.12: Προσρόφηση μικροοργανισμού σε μια ΕΕΛ (Margot et al., 2015) .....	54
Σχήμα 3.1: Διαχωρισμός του COD σε συστατικά .....	60
Σχήμα 3.2: Διαχωρισμός της βιομάζας σε συστατικά.....	61
Σχήμα 3.3: Διαχωρισμός του αζώτου σε συστατικά .....	62
Σχήμα 3.4: Σχηματική απεικόνιση της δεξαμενής πρωτοβάθμιας καθίζησης .....	65
Σχήμα 3.5: Μεταβολή του ρυθμού της αερόβιας ανάπτυξης συναρτήσεως της Ss.....	68
Σχήμα 3.6: :Μεταβολή του ρυθμού της ανοξικής ανάπτυξης συναρτήσεως της Ss.....	69
Σχήμα 3.7: Μεταβολή του ρυθμού υδρόλυσης συναρτήσεως της συγκέντρωσης του $X_S/X_{BH}$ ..	72
Σχήμα 3.8: Σχηματική απεικόνιση της δεξαμενής τελικής καθίζησης.....	85
Σχήμα 3.9: Απεικόνιση της τύχης ενός μικρορύπου σε ένα βιοαντιδραστήρα (Pomiès et al., 2013).....	89
Σχήμα 3.10: Ροϊκό διάγραμμα προσομοιωμένης ΕΕΛ .....	90
Σχήμα 4.1: Ροϊκό διάγραμμα προσομοιωμένης ΕΕΛ .....	102
Σχήμα 4.2: Θέσεις εισόδου και εξόδου στην προσομοιωμένη ΔΠΚ.....	111
Σχήμα 4.3: Θέσεις εισόδου και εξόδου στην προσομοιωμένη ΔΤΚ .....	113
Σχήμα 4.4: Τύχη των μικροοργανικών ενώσεων κατά τους Stasinakis et al. (2013) .....	126
Σχήμα 4.5: Τύχη των μικροοργανικών ενώσεων στην προσομοιωμένη ΕΕΛ .....	127
Σχήμα 4.6: Απομάκρυνση των μικροοργανικών ενώσεων στην προσομοιωμένη ΕΕΛ μέσω των τριών μηχανισμών.....	128
Σχήμα 4.7: Κατανομή των στραγγιδίων για το $S_{MP}$ .....	130
Σχήμα 4.8: Κατανομή των στραγγιδίων για το $X_{MP}$ .....	131
Σχήμα 4.9: Διάγραμμα της κατανομής της αερόβιας και της ανοξικής απομάκρυνσης για το $S_{MP}$ .....	133



Σχήμα 4.10: Ανάλυση ευαισθησίας για το $S_{MP}(34)$ της DCF .....	135
Σχήμα 4.11: Ανάλυση ευαισθησίας για το $X_{MP}(45)/TSS(45)$ της DCF.....	136
Σχήμα 4.12: Ανάλυση ευαισθησίας για το $DM_{S_{MP}}(3-44)$ της DCF .....	136
Σχήμα 4.13: Ανάλυση ευαισθησίας για το $S_{MP}(34)$ της NPX .....	137
Σχήμα 4.14: Ανάλυση ευαισθησίας για το $X_{MP}(45)/TSS(45)$ της NPX .....	138
Σχήμα 4.15: Ανάλυση ευαισθησίας για το $DM_{S_{MP}}(3-44)$ της NPX.....	138
Σχήμα 4.16: Ανάλυση ευαισθησίας για το $S_{MP}(34)$ της IBF.....	139
Σχήμα 4.17: Ανάλυση ευαισθησίας για το $X_{MP}(45)/TSS(45)$ της IBF.....	140
Σχήμα 4.18: Ανάλυση ευαισθησίας για το $DM_{S_{MP}}(3-44)$ της IBF.....	140
Σχήμα 4.19: Ανάλυση ευαισθησίας για το $S_{MP}(34)$ της KFN .....	141
Σχήμα 4.20: Ανάλυση ευαισθησίας για το $X_{MP}(45)/TSS(45)$ της KFN.....	142
Σχήμα 4.21: Ανάλυση ευαισθησίας για το $DM_{S_{MP}}(3-44)$ της KFN .....	142
Σχήμα 4.22: Ανάλυση ευαισθησίας για το $S_{MP}(34)$ της BPA .....	143
Σχήμα 4.23: Ανάλυση ευαισθησίας για το $X_{MP}(45)/TSS(45)$ της BPA .....	144
Σχήμα 4.24: Ανάλυση ευαισθησίας για το $DM_{S_{MP}}(3-44)$ της BPA .....	144
Σχήμα 4.25: Ανάλυση ευαισθησίας για το $S_{MP}(34)$ της TCS.....	145
Σχήμα 4.26: Ανάλυση ευαισθησίας για το $X_{MP}(45)/TSS(45)$ της TCS.....	146
Σχήμα 4.27: Ανάλυση ευαισθησίας για το $DM_{S_{MP}}(3-44)$ της TCS.....	146
Σχήμα 4.28: Ανάλυση ευαισθησίας για το $S_{MP}(34)$ της NP .....	147
Σχήμα 4.29: Ανάλυση ευαισθησίας για το $X_{MP}(45)/TSS(45)$ της NP .....	148
Σχήμα 4.30: Ανάλυση ευαισθησίας για το $DM_{S_{MP}}(3-44)$ της NP .....	148
Σχήμα 4.31: Μεταβολή της συγκέντρωσης του $X_{MP}/TSS$ στις θέσεις 44 και 45 για την TCS συναρτήσει της μεταβολής του $s_r$ .....	151
Σχήμα 4.32: Μεταβολή της συγκέντρωσης του $S_{MP}$ στη θέση 34 για την TCS συναρτήσει της μεταβολής του $s_r$ .....	152
Σχήμα 4.33: Μεταβολή της συγκέντρωσης του $X_{MP}/TSS$ στις θέσεις 44 και 45 για την KFN συναρτήσει της μεταβολής του SRT.....	153
Σχήμα 4.34: Μεταβολή της συγκέντρωσης του $S_{MP}$ στη θέση 34 για την KFN συναρτήσει της μεταβολής του SRT.....	154
Σχήμα 4.35: Μεταβολή της συγκέντρωσης του $X_{MP}/TSS$ στις θέσεις 44 και 45 για την BPA συναρτήσει της μεταβολής του DO set points.....	155
Σχήμα 4.36: Μεταβολή της συγκέντρωσης του $S_{MP}$ στη θέση 34 για την BPA συναρτήσει της μεταβολής του DO set points.....	156
Σχήμα 4.37: Μεταβολή της συγκέντρωσης του $X_{MP}/TSS$ στις θέσεις 44 και 45 για την NP συναρτήσει της μεταβολής του CR .....	157
Σχήμα 4.38: Μεταβολή της συγκέντρωσης του $S_{MP}$ στη θέση 34 για την NP συναρτήσει της μεταβολής του CR .....	158

Σχήμα 4.39: Μεταβολή της συγκέντρωσης του $X_{MP}/TSS$ στις θέσεις 44 και 45 για την IBF συναρτήσει της μεταβολής του CR .....	158
Σχήμα 4.40: Μεταβολή της συγκέντρωσης του $S_{MP}$ στη θέση 34 για την IBF συναρτήσει της μεταβολής του CR .....	159
Σχήμα 4.41: Ωριαία διακύμανση παροχής.....	162
Σχήμα 4.42: Ωριαία διακύμανση της συγκέντρωσης του $S_{MP}$ της DCF στις θέσεις 34 και 45 για το σενάριο της μεταβλητής παροχής.....	162
Σχήμα 4.43: Ωριαία διακύμανση της συγκέντρωσης του $X_{MP}/TSS$ της DCF στις θέσεις 37 και 45 για το σενάριο της μεταβλητής παροχής.....	163
Σχήμα 4.44: Ωριαία διακύμανση της συγκέντρωσης του $S_{MP}$ της NPX στις θέσεις 34 και 45 για το σενάριο της μεταβλητής παροχής.....	164
Σχήμα 4.45: Ωριαία διακύμανση της συγκέντρωσης του $X_{MP}/TSS$ της NPX της θέσεις 37 και 45 για το σενάριο της μεταβλητής παροχής.....	165
Σχήμα 4.46: Ωριαία διακύμανση της συγκέντρωσης του $S_{MP}$ της IBF της θέσεις 34 και 45 για το σενάριο της μεταβλητής παροχής.....	166
Σχήμα 4.47: Ωριαία διακύμανση της συγκέντρωσης του $X_{MP}/TSS$ της IBF στις θέσεις 37 και 45 για το σενάριο της μεταβλητής παροχής.....	166
Σχήμα 4.48: Ωριαία διακύμανση της συγκέντρωσης του $S_{MP}$ της KFN στις θέσεις 34 και 45 για το σενάριο της μεταβλητής παροχής.....	167
Σχήμα 4.49: Ωριαία διακύμανση της συγκέντρωσης του $X_{MP}/TSS$ της KFN στις θέσεις 37 και 45 για το σενάριο της μεταβλητής παροχής.....	168
Σχήμα 4.50: Ωριαία διακύμανση της συγκέντρωσης του $S_{MP}$ της BPA στις θέσεις 34 και 45 για το σενάριο της μεταβλητής παροχής.....	169
Σχήμα 4.51: Ωριαία διακύμανση της συγκέντρωσης του $X_{MP}/TSS$ της BPA στις θέσεις 37 και 45 για το σενάριο της μεταβλητής παροχής.....	169
Σχήμα 4.52: Ωριαία διακύμανση της συγκέντρωσης του $S_{MP}$ της TCS στις θέσεις 34 και 45 για το σενάριο της μεταβλητής παροχής.....	171
Σχήμα 4.53: Ωριαία διακύμανση της συγκέντρωσης του $X_{MP}/TSS$ της TCS στις θέσεις 37 και 45 για το σενάριο της μεταβλητής παροχής.....	171
Σχήμα 4.54: Ωριαία διακύμανση της συγκέντρωσης του $S_{MP}$ της NP στις θέσεις 34 και 45 για το σενάριο της μεταβλητής παροχής.....	172
Σχήμα 4.55: Ωριαία διακύμανση της συγκέντρωσης του $X_{MP}/TSS$ της NP στις θέσεις 37 και 45 για το σενάριο της μεταβλητής παροχής.....	173
Σχήμα 4.56: Ωριαία διακύμανση της συγκέντρωσης του $S_{MP}$ της DCF στις θέσεις 34 και 45 για το σενάριο της δεκαπλάσιας εισροής του $S_{MP}$ την 20η ώρα .....	174
Σχήμα 4.57: Ωριαία διακύμανση της συγκέντρωσης του $X_{MP}/TSS$ της DCF στις θέσεις 37 και 45 για το σενάριο της δεκαπλάσιας εισροής του $S_{MP}$ την 20η ώρα .....	175

Σχήμα 4.58: Ωριαία διακύμανση της συγκέντρωσης του $S_{MP}$ της NPX στις θέσεις 34 και 45 για το σενάριο της δεκαπλάσιας εισροής του $S_{MP}$ την 20η ώρα .....	176
Σχήμα 4.59: Ωριαία διακύμανση της συγκέντρωσης του $X_{MP}/TSS$ της NPX στις θέσεις 37 και 45 για το σενάριο της δεκαπλάσιας εισροής του $S_{MP}$ την 20η ώρα .....	176
Σχήμα 4.60: Ωριαία διακύμανση της συγκέντρωσης του $S_{MP}$ της IBF στις θέσεις 34 και 45 για το σενάριο της δεκαπλάσιας εισροής του $S_{MP}$ την 20η ώρα .....	177
Σχήμα 4.61: Ωριαία διακύμανση της συγκέντρωσης του $X_{MP}/TSS$ της IBF στις θέσεις 37 και 45 για το σενάριο της δεκαπλάσιας εισροής του $S_{MP}$ την 20η ώρα .....	178
Σχήμα 4.62: Ωριαία διακύμανση της συγκέντρωσης του $S_{MP}$ της KFN στις θέσεις 34 και 45 για το σενάριο της δεκαπλάσιας εισροής του $S_{MP}$ την 20η ώρα .....	179
Σχήμα 4.63: Ωριαία διακύμανση της συγκέντρωσης του $X_{MP}/TSS$ της KFN στις θέσεις 37 και 45 για το σενάριο της δεκαπλάσιας εισροής του $S_{MP}$ την 20η ώρα .....	179
Σχήμα 4.64: Ωριαία διακύμανση της συγκέντρωσης του $S_{MP}$ της BPA στις θέσεις 34 και 45 για το σενάριο της δεκαπλάσιας εισροής του $S_{MP}$ την 20η ώρα .....	180
Σχήμα 4.65: Ωριαία διακύμανση της συγκέντρωσης του $X_{MP}/TSS$ της BPA στις θέσεις 37 και 45 για το σενάριο της δεκαπλάσιας εισροής του $S_{MP}$ την 20η ώρα .....	181
Σχήμα 4.66: Ωριαία διακύμανση της συγκέντρωσης του $S_{MP}$ της TCS στις θέσεις 34 και 45 για το σενάριο της δεκαπλάσιας εισροής του $S_{MP}$ την 20η ώρα .....	182
Σχήμα 4.67: Ωριαία διακύμανση της συγκέντρωσης του $X_{MP}/TSS$ της DCF στις θέσεις 37 και 45 για το σενάριο της δεκαπλάσιας εισροής του $S_{MP}$ την 20η ώρα .....	182
Σχήμα 4.68: Ωριαία διακύμανση της συγκέντρωσης του $S_{MP}$ της NP στις θέσεις 34 και 45 για το σενάριο της δεκαπλάσιας εισροής του $S_{MP}$ την 20η ώρα .....	183
Σχήμα 4.69: Ωριαία διακύμανση της συγκέντρωσης του $X_{MP}/TSS$ της NP στις θέσεις 37 και 45 για το σενάριο της δεκαπλάσιας εισροής του $S_{MP}$ την 20η ώρα .....	184

## Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 2.1: Χημικές ιδιότητες δικλοφαινάκης (DrugBank; TOXNET) .....	13
Πίνακας 2.2: Συγκεντρώσεις της DCF στην εκροή διαφόρων ΕΕΛ .....	15
Πίνακας 2.3: Χημικές ιδιότητες ναπροξένης (DrugBank; TOXNET) .....	18
Πίνακας 2.4: Συγκεντρώσεις της NPX στην εκροή διαφόρων ΕΕΛ .....	19
Πίνακας 2.5: Χημικές ιδιότητες ιβουπροφαίνης (DrugBank; TOXNET) .....	22
Πίνακας 2.6: Συγκεντρώσεις της IBF στην εκροή διαφόρων ΕΕΛ .....	23
Πίνακας 2.7: Χημικές ιδιότητες της κετοπροφαίνης (DrugBank; TOXNET) .....	26
Πίνακας 2.8: Συγκεντρώσεις της KFN στην εκροή διαφόρων ΕΕΛ.....	27
Πίνακας 2.9: Χημικές ιδιότητες δισφαινόλης Α (DrugBank; TOXNET).....	29
Πίνακας 2.10: Συγκεντρώσεις της BPA στην εκροή διαφόρων ΕΕΛ.....	32
Πίνακας 2.11: Χημικές ιδιότητες της τρικλοζάνης (DrugBank; TOXNET).....	34
Πίνακας 2.12: Συγκεντρώσεις της TCS στην εκροή διαφόρων ΕΕΛ .....	36
Πίνακας 2.13: Χημικές ιδιότητες των NP-NP1EO-NP2EO (DrugBank; TOXNET) .....	39
Πίνακας 2.14: Συγκεντρώσεις της NP στην εκροή διαφόρων ΕΕΛ.....	42
Πίνακας 2.15: Συγκεντρώσεις της NPE1O στην εκροή διαφόρων ΕΕΛ.....	43
Πίνακας 2.16: Συγκεντρώσεις της NP2EO στην εκροή διαφόρων ΕΕΛ.....	44
Πίνακας 3.1: Συστατικά μοντέλου ASM1 .....	63
Πίνακας 3.2: Στοιχειομετρία και διεργασίες του μοντέλου ASM1 (Henze et al., 2000) .....	78
Πίνακας 3.3: Περιγραφή στοιχειομετρικών παραμέτρων και τιμές για θερμοκρασία λυμάτων 20°C.....	82
Πίνακας 3.4: Περιγραφή κινητικών παραμέτρων και τιμές για θερμοκρασία λυμάτων 20°C.....	82
Πίνακας 4.1: Ποιοτικά χαρακτηριστικά λυμάτων στην είσοδο .....	103
Πίνακας 4.2: Αρχικές συγκεντρώσεις συστατικών.....	104
Πίνακας 4.3: Τιμές της παραμέτρου ng <sub>mp</sub> για την δικλοφαινάκη.....	106
Πίνακας 4.4: Τιμές της παραμέτρου ng <sub>mp</sub> για την ναπροξένη.....	106
Πίνακας 4.5: Τιμές της παραμέτρου ng <sub>mp</sub> για την ιβουπροφαίνη.....	106
Πίνακας 4.6: Τιμές της παραμέτρου ng <sub>mp</sub> για την κετοπροφαίνη.....	107
Πίνακας 4.7: Τιμές της παραμέτρου ng <sub>mp</sub> για την δισφαινόλη Α.....	107
Πίνακας 4.8: Τιμές της παραμέτρου ng <sub>mp</sub> για την τρικλοζάνη.....	107
Πίνακας 4.9: Τιμές της παραμέτρου ng <sub>mp</sub> για την εννεύλοφαινόλη.....	108
Πίνακας 4.10: Τιμές της παραμέτρου r <sub>dig</sub> για την δικλοφαινάκη.....	108
Πίνακας 4.11: Τιμές της παραμέτρου r <sub>dig</sub> για την ναπροξένη.....	109
Πίνακας 4.12: Τιμές της παραμέτρου r <sub>dig</sub> για την ιβουπροφαίνη.....	109
Πίνακας 4.13: Τιμές της παραμέτρου r <sub>dig</sub> για την κετοπροφαίνη.....	109
Πίνακας 4.14: Τιμές της παραμέτρου r <sub>dig</sub> για τη δισφαινόλη Α.....	110
Πίνακας 4.15: Τιμές της παραμέτρου r <sub>dig</sub> για την τρικλοζάνη.....	110

Πίνακας 4.16: Τιμές της παραμέτρου $r_{dig}$ για την εννεύλοφαινόλη .....	110
Πίνακας 4.17: Τιμές της παραμέτρου $Kd1$ και ποσοστά απομάκρυνσης στην ΔΠΚ για κάθε ένωση .....	112
Πίνακας 4.18: Τιμές της παραμέτρου $Kd2$ και ποσοστά απομάκρυνσης στην ΔΤΚ για κάθε ένωση .....	114
Πίνακας 4.19: Βιβλιογραφικές αναφορές τιμών της παραμέτρου $Kd$ για την DCF.....	115
Πίνακας 4.20: Βιβλιογραφικές αναφορές τιμών της παραμέτρου $Kd$ για την NPX .....	115
Πίνακας 4.21: Βιβλιογραφικές αναφορές τιμών της παραμέτρου $Kd$ για την IBF .....	116
Πίνακας 4.22: Βιβλιογραφικές αναφορές τιμών της παραμέτρου $Kd$ για την KFN.....	117
Πίνακας 4.23: Βιβλιογραφικές αναφορές τιμών της παραμέτρου $Kd$ για την TCS .....	117
Πίνακας 4.24: Βιβλιογραφικές αναφορές τιμών της παραμέτρου $Kd$ για την BPA.....	117
Πίνακας 4.25: Βιβλιογραφικές αναφορές τιμών της παραμέτρου $Kd$ για την NP.....	118
Πίνακας 4.26: Τιμές της παραμέτρου $Kbio$ και ποσοστά απομάκρυνσης λόγω βιοαποικοδόμησης για κάθε ένωση .....	119
Πίνακας 4.27: Συγκέντρωση κάθε ένωσης στην έξοδο.....	120
Πίνακας 4.28: Βιβλιογραφικές αναφορές τιμών της παραμέτρου $Kbio$ για την DCF.....	121
Πίνακας 4.29: Βιβλιογραφικές αναφορές τιμών της παραμέτρου $Kbio$ για την NPX .....	122
Πίνακας 4.30: Βιβλιογραφικές αναφορές τιμών της παραμέτρου $Kbio$ για την IBF .....	122
Πίνακας 4.31: Βιβλιογραφικές αναφορές τιμών της παραμέτρου $Kbio$ για την KFN.....	123
Πίνακας 4.32: Βιβλιογραφικές αναφορές τιμών της παραμέτρου $Kbio$ για την BPA.....	123
Πίνακας 4.33: Βιβλιογραφικές αναφορές τιμών της παραμέτρου $Kbio$ για την TCS .....	124
Πίνακας 4.34: Βιβλιογραφικές αναφορές τιμών της παραμέτρου $Kbio$ για την NP .....	124
Πίνακας 4.35: Περιεκτικότητα των $X_{MP}$ στην πρωτοβάθμια και την δευτεροβάθμια ιλύ ....	125
Πίνακας 4.36: Συμβολή των στραγγιδίων για $S_{MP}$ και $X_{MP}$ .....	132
Πίνακας 4.37: Τιμές εξεταζόμενων λειτουργικών παραμέτρων.....	150

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

---

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία έχει σαν στόχο την ανάπτυξη και την εφαρμογή ενός μοντέλου προσομοίωσης της τύχης των μικροοργανικών ενώσεων σε μια Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων (ΕΕΛ). Το υπομοντέλο που αναπτύχθηκε, προσαρμόστηκε σε ένα υφιστάμενο ολοκληρωμένο μοντέλο προσομοίωσης που είχε δημιουργηθεί στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας, και περιείχε τις σημαντικότερες διεργασίες που εκτελούν οι ενώσεις αυτές, δηλαδή τη βιοαποικοδόμηση και την προσρόφηση. Αρχικά, έλαβε χώρο βαθμιδωτή ρύθμιση του υπομοντέλου βασιζόμενη σε υπάρχουσες μετρήσεις με γνώμονα την ικανοποιητική σύγκριση μεταξύ μετρημένων και υπολογισμένων συγκεντρώσεων των ενώσεων στόχου στην έξοδο της προσομοιωμένης εγκατάστασης. Αποτέλεσμα της ρύθμισης αυτής ήταν ο προσδιορισμός των κινητικών παραμέτρων που περιγράφουν τις διεργασίες που επιτελούνται (Kd1, Kd2 και Kbio). Έπειτα, πραγματοποιήθηκε ανάλυση ευαισθησίας, ώστε να εντοπιστούν οι παράμετροι με τη σημαντικότερη επίδραση στους μικρορύπους, αξιολόγηση της επίδρασης διαφόρων λειτουργικών παραμέτρων στην τύχη των μικρορύπων σε μία ΕΕΛ και εφαρμογή δυναμικής φόρτισης στο μοντέλο, για να δοκιμαστεί σε πιο ρεαλιστικές συνθήκες. Οι ουσίες που εξετάστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν στις προαναφερθείσες εφαρμογές ήταν η δικλοφαινάκη (DCF), η ιβουπροφαίνη (IBF), η κετοπροφαίνη (KFN), η ναπροξένη (NPX), η τρικλοζάνη (TCS), η δισφαινόλη Α (BPA) και η εννεύλοφαινόλη (NP).

Τα κυριότερα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις εφαρμογές είναι τα ακόλουθα:

- Η βαθμιδωτή ρύθμιση που έλαβε χώρο έδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα, αφού επαληθεύονται τα στοιχεία της μελέτης αναφοράς και οι κινητικές παράμετροι υπολογίστηκαν επιτυχώς.
- Οι παράμετροι  $Y_H$ , το  $r_{dig}$  και η Kd1 θεωρούνται σημαντικές για τη περιεκτικότητα του σωματιδιακού κλάσματος στην ιλύ και στην τελική έξοδο, με την  $Y_H$  να είναι η κυριότερη σε όλες τις ενώσεις εκτός της TCS.

- Για τα στοιχεία που σχετίζονταν με το διαλυτό κλάσμα των ενώσεων, οι παράμετροι που κρίνονται ως σημαντικότεροι εξαρτώνται από το μηχανισμό απομάκρυνσης των ενώσεων, καθώς σε ενώσεις που επιτελείται σημαντική βιοαποικοδόμηση έχουμε σημαντική επιρροή του K<sub>bio</sub> (π.χ. IBF, KFN, NPX), ενώ όταν κυριαρχεί η προσρόφηση στην πρωτοβάθμια ιλύ η επίδραση του K<sub>d1</sub> είναι σημαντικότερη (π.χ. NP).
- Η αύξηση τόσο του ποσοστού απομάκρυνσης των στερεών στη δεξαμενή πρωτοβάθμιας καθίζησης, όσο και του ποσοστού συγκράτησης των στερεών στις μονάδες πάχυνσης, προκαλεί μείωση του σωματιδιακού κλάσματος των μικρορύπων στη λάσπη και στα στραγγίδια και η συγκέντρωση του στην έξοδο των λυμάτων αυξάνεται.
- Η αύξηση του χρόνου παραμονής των στερεών οδηγεί σε μείωση του διαλυτού κλάσματος των μικρορύπων και αύξηση της περιεκτικότητας του σωματιδιακού κλάσματος στην ιλύ.
- Η μεταβολή του διαλυμένου οξυγόνου δεν είχε ιδιαίτερη επίδραση στους μικρορύπους.
- Το προσομοιωμένο σύστημα ανταποκρίθηκε ικανοποιητικά στην εφαρμογή δυναμικής φόρτισης, ακολουθώντας την χρονική διακύμανση της παροχής εισόδου.

*Λέξεις κλειδιά:*

Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων, αναδυόμενοι οργανικοί μικρορύποι, φαρμακευτικές ενώσεις, ενδοκρινικοί διαταράκτες, προσομοίωση, υπομοντέλο, ASM1, βαθμιδωτή ρύθμιση, ανάλυση ευαισθησίας, κινητικές παράμετροι, λειτουργικοί παράμετροι, δυναμική φόρτιση

# ABSTRACT

---

The present Diploma Thesis investigates the development and application of a mathematical simulation model to predict the fate of emerging contaminants in a Wastewater Treatment Plant (WTP). The sub-model that was developed was adapted on an existing integrated simulation model that had been created in the Laboratory of Sanitary Engineering, and included the most important processes performed by these micropollutants, biodegradation and sorption. Firstly, a stepwise calibration methodology was applied based on existing data with a view to a satisfactory comparison between measured and calculated concentrations of the target compounds at the effluent of the simulated plant. The result of this calibration was the determination of the kinetic parameters that describe the performed processes ( $K_{d1}$ ,  $K_{d2}$  and  $K_{bio}$ ). The next step was to perform a sensitivity analysis to identify the parameters with the most significant influence on the micropollutants, an assessment of the impact of various operating parameters on the fate of the contaminants in a WTP and an application of a dynamic loading to the model, to test it under more realistic data. The substances tested and used in the aforementioned applications were diclofenac (DCF), ibuprofen (IBF), ketoprofen (KFN), naproxen (NPX), triclosan (TCS), bisphenol A (BPA) and nonylphenol (NP).

The main results of the applications are the followings:

- The stepwise calibration yielded satisfactory results, as the reference study's data were verified and the kinetic parameters were successfully calculated.
- The parameters  $Y_H$ ,  $r_{dig}$  and  $K_{d1}$  are considered important for sludge content of the particulate fraction at the final outlet, with  $Y_H$  being the most important for all compounds, except TCS.
- For components related to soluble fraction of compounds, the parameters considered to be the most important depend on the mechanism of removal of compounds, as compounds



with significant biodegradation have significant influence of  $K_{bio}$  (e.g. IBF, KFN, NPX), whereas when adsorption to primary sludge is predominant, the effect of  $K_{d1}$  is more significant (e.g. NP).

- The increase of the removal rate of solids in the primary sedimentation tank or of the retention rate of solids in the fattening units causes a decrease in the particulate fraction in the sludge and in the drainage and an increase in the concentration of the effluent soluble fraction.
- Increasing the solids retention time results in a decrease in the soluble fraction of micropollutants and an increase in the sludge content of the particulate fraction.
- The variation of dissolved oxygen had no particular effect on the micropollutants.
- The simulated system responded satisfactorily to the dynamic load application, following the time variation of the inflow.

*Key words:*

Wastewater Treatment Plants, emerging contaminants, pharmaceutical compounds, endocrine disruptors, simulation, sub-model, ASM1, stepwise calibration, sensitivity analysis, kinetic parameters, operating parameters, dynamic loading

# 1 Εισαγωγή

---

Τα τελευταία χρόνια, το ενδιαφέρον και ο προβληματισμός σχετικά με τους οργανικούς μικρορύπους που εντοπίζονται στο περιβάλλον, έχουν αυξηθεί. Πρόκειται ουσιαστικά για μικροοργανικές ενώσεις, οι οποίες περιλαμβάνονται σε προϊόντα που χρησιμοποιούμε καθημερινά, όπως φαρμακευτικά προϊόντα, προϊόντα προσωπικής φροντίδας, συσκευασίες και ορμόνες, και οι οποίες βρίσκουν το δρόμο τους προς το υδατικό περιβάλλον μέσω διαφόρων οδών.

Αν και οι συγκεντρώσεις που εμφανίζονται στα υδάτινα σώματα είναι πολύ χαμηλές, έχει αποδειχτεί πως επιδρούν τοξικά στο σώμα που καταλήγουν. Επιπλέον, εκτός από τα υδάτινα σώματα που εμφανίζονται (π.χ. επιφανειακά και υπόγεια νερά), εισβάλουν και σε υδρόβιους οργανισμούς, προκαλώντας δυσμενείς επιπτώσεις. Το γεγονός αυτό, οδήγησε στην μελέτη της τύχης τους και της συμπεριφοράς τους στο υδατικό οικοσύστημα.

Οι Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων (ΕΕΛ) είναι βασική πηγή εισόδου των μικρορύπων στο περιβάλλον. Για το λόγο αυτό, εγείρεται η ανάγκη για τον προσδιορισμό των κατάλληλων συνθηκών κάτω από τις οποίες επιτυγχάνεται η απομάκρυνσή τους, ενώ απαιτείται βελτίωση της λειτουργίας των εγκαταστάσεων ώστε να επιτευχθεί η απομάκρυνση αυτή.

Με βάση τα ανωτέρω, στόχος της παρούσας διπλωματικής είναι η μαθηματική προσομοίωση των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα σε μια Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων για την καλύτερη κατανόηση της τύχης των μικροοργανικών ενώσεων μέσα σε αυτή, καθώς και τη διερεύνηση της απομάκρυνσής τους.

Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας, δημιουργήθηκε ένα μαθηματικό υπομοντέλο για την προσομοίωση των μικροοργανικών ενώσεων, το οποίο προσαρμόστηκε σε ένα υφιστάμενο μοντέλο προσομοίωσης. Η διάρθρωση που ακολουθήθηκε είναι η εξής:

Στο κεφάλαιο 2 παρουσιάζεται μια βιβλιογραφική ανασκόπηση σχετικά με τις κατηγορίες των μικροοργανικών ενώσεων, τις ενώσεις που εξετάζονται στην παρούσα μελέτη και τις διεργασίες που λαμβάνουν χώρο σε μια ΕΕΛ, ώστε να απομακρυνθούν οι ενώσεις αυτές.

Στο κεφάλαιο 3 περιγράφεται το υφιστάμενο μοντέλο προσομοίωσης της λειτουργίας μιας ΕΕΛ που αναπτύχθηκε στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του ΕΜΠ, όσον αφορά τις εξισώσεις, τις διεργασίες και τα συστατικά του. Επίσης, παρουσιάζεται αναλυτικά το υπομοντέλο που δημιουργήθηκε στην παρούσα εργασία για την προσομοίωση των μικροοργανικών ενώσεων, το οποίο προσομοιώνει τις βασικές διεργασίες που επιτελούνται σε μια ΕΕΛ, δηλαδή βιοαποικοδόμηση και προσρόφηση, και προσδιορίζει την τύχη των ενώσεων σε κάθε θέση του συστήματος.

Στο κεφάλαιο 4 αναφέρονται οι εφαρμογές που επιτελέστηκαν με το μαθηματικό μοντέλο. Οι εφαρμογές αυτές περιλαμβάνουν τη βαθμιδωτή ρύθμιση του μοντέλου για της εξεταζόμενες ουσίες βάση μιας μελέτης που έλαβε χώρο σε μια πραγματική ΕΕΛ στη Ψυττάλεια, την ανάλυση ευαισθησίας της συμπεριφοράς του μοντέλου ως προς την μεταβολή επιλεγμένων παραμέτρων, την αξιολόγηση της επίδρασης διαφόρων λειτουργικών παραμέτρων των λυμάτων στην απόδοση του μοντέλου, καθώς και την πραγματοποίηση δυναμικής φόρτισης του μοντέλου για την διερεύνηση της λειτουργίας του σε ρεαλιστικά δεδομένα.

Τέλος, στο κεφάλαιο 5 γίνεται αναφορά στα σημαντικότερα συμπεράσματα που προκύπτουν από τις εφαρμογές που πραγματοποιήθηκαν.

## 2 Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

---

### 2.1 Εισαγωγή

Οι οργανικές μολυσματικές ουσίες λαμβάνουν ολοένα και μεγαλύτερη προσοχή της επιστημονικής κοινότητας σε σχέση με την περιβαλλοντική τους τύχη και τις τοξικολογικές τους ιδιότητες. Αν και συνήθως το ενδιαφέρον επικεντρώνεται στους ρύπους προτεραιότητας, κατά την τελευταία δεκαετία υπήρξε μια σαφής τάση για τη διερεύνηση των λεγόμενων «αναδυόμενων οργανικών μικρορύπων» (Emerging Contaminants, ECs) (Boix et al., 2016). Παρά το γεγονός ότι ο ορισμός της λέξης «αναδυόμενος» δεν είναι σαφής, αφού σύμφωνα με τον Field et al. (2006) «αυτό που αναδύεται είναι θέμα προοπτικής, καθώς και χρονικού πλαισίου», ως αναδυόμενους περιγράφουμε τους ρύπους που προσελκύουν το επιστημονικό ενδιαφέρον για τη τύχη και την επίδρασή τους στο υδάτινο περιβάλλον λόγω «της νέας προέλευσης τους, της νέας οδού προς το περιβάλλον ή της νέας τεχνικής επεξεργασίας» (Gogoi et al, 2018) και οι οποίοι δεν καλύπτονται από την υπάρχουσα νομοθεσία σχετικά με την προστασία των υδάτων και αποτελούν πιθανώς απειλή για το οικοσύστημα και την ανθρώπινη υγεία χωρίς όμως να είναι πλήρως γνωστή η επίδρασή τους (Bottoni et al., 2009). Ονομάζονται «μικρορύποι», επειδή βρίσκονται στο περιβάλλον σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις (Kümmerer et al., 2009). Λόγω της σχετικά νέας εισαγωγής ή ανίχνευσης αυτών των ρύπων, υπάρχει ένα κενό στη γνώση σχετικά με την τύχη, τις συμπεριφορές και τα αποτελέσματά τους, καθώς και για τις τεχνολογίες επεξεργασίας για την αποτελεσματική τους απομάκρυνση (Wanda et al., 2017; Field et al., 2006).

Στην κατηγορία των αναδυόμενων οργανικών μικρορύπων περιλαμβάνονται οι Ενδοκρινικοί Διαταράκτες (Endocrine Disrupter Compounds; EDCs), οι Φαρμακευτικές Ενώσεις (Pharmaceuticals Compounds; PhCs), τα Προϊόντα Προσωπικής Φροντίδας (Personal Care Products; PCPs), οι Υπερφθοριωμένες Ενώσεις (Perfluorinated Compounds; PFCs), οι

Βενζοτριαζόλες (Benzotriazoles; BTrs), οι Βενζοθειαζόλες (Benzothiazoles; BThs), οι Συνθετικές Γλυκαντικές Ύλες (Artificial Sweeteners), τα Ναρκωτικά (Illicit drugs) και τα Σιλοξάνια (Siloxanes) (Στασινάκης, 2015).

Ενώσεις που προκαλούν ενδοκρινικές διαταραχές, καθώς και υπολείμματα φαρμακευτικών προϊόντων εισέρχονται σε ποτάμια, ρέματα και επιφανειακά νερά. Επίσης, ανιχνεύονται συχνά σε πηγές πόσιμου νερού, μονάδες επεξεργασίας λυμάτων και μονάδες επεξεργασίας νερού λόγω της καθολικής κατανάλωσής τους, της χαμηλής ανθρώπινης μεταβολικής ικανότητας και της ακατάλληλης διάθεσής τους. Η αδυναμία απομάκρυνσής τους με τις συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας ενισχύει την συσσώρευσή τους στο περιβάλλον. Τα επιφανειακά ύδατα και τα λύματα περιέχουν υψηλότερα επίπεδα μικρορύπων σε σύγκριση με τα υπόγεια ύδατα. Ως εκ τούτου, η εξάλειψη αυτών των ουσιών στις Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων (ΕΕΛ) αποτελεί στοιχειώδες ενδιαφέρον (Clara et al., 2005; Symsaris et al., 2015; Paterakis et al., 2012; Alvarino et al., 2015; Wanda et al., 2017; Yang et al., 2017; Kalaji et al., 2017).

Οι συγκεντρώσεις τους στα επεξεργασμένα νερά, στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα και στο πόσιμο νερό είναι χαμηλές, από  $\mu\text{g/L}$  μέχρι  $\text{ng/L}$ , ενώ στη περίπτωση του εδάφους και της ιλύος ίσως φτάσουν μέχρι της τάξεως του  $\text{mg/Kg}$  (Kümmerer et al., 2009; Yang et al., 2017). Μέχρι σήμερα, περισσότερα από 200 διαφορετικά ECs έχουν αναφερθεί παγκοσμίως στα ύδατα των ποταμών, με συγκεντρώσεις έως και  $6.5 \text{ mg/L}$  (Petrie et al., 2015).

Λόγω των χαμηλών αυτών συγκεντρώσεων θα αναμενόταν πως δεν μπορούν να προκαλέσουν δυσμενείς επιπτώσεις στο ανθρώπινο και στο υδάτινο περιβάλλον. Ωστόσο διάφορες έρευνες σήμερα αποδεικνύουν τον μακροπρόθεσμο κίνδυνο της συνεχής εισαγωγή στο φυσικό περιβάλλον (Boix et al., 2016; Yang et al., 2017; Kümmerer et al., 2009; Wanda et al., 2017; Bottoni et al., 2009).

Οι συγκεντρώσεις αυτές ποικίλουν από χώρα σε χώρα ή ακόμη και μεταξύ διαφορετικών εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων της ίδιας χώρας (Stasinakis et al., 2012). Υπάρχουν ενώσεις που αποδομούνται δύσκολα, άλλες απομακρύνονται μερικώς ή σε μεγάλο βαθμό

και κάποιες μετασχηματίζονται μέσω φυσικών ή χημικών διεργασιών καθώς και με τη συμβολή μικροοργανισμών. Αναλόγως των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των ενώσεων (μοριακό βάρος, υδροφιλία - λιποφιλία, pKa, βιοαποικοδόμηση), των χαρακτηριστικών ιλύος (pH, οργανική ύλη, συγκέντρωση ιόντων) και των λειτουργικών παραμέτρων κάθε ΕΕΛ (παρουσία ή απουσία πρωτογενούς καθίζησης, χρόνος υδραυλικής παραμονής σε διαφορετικές δεξαμενές, χρόνος παραμονής ιλύος σε βιοαντιδραστήρες, μέθοδος σταθεροποίησης ιλύος), η τύχη τους στις ΕΕΛ διαφέρει (Bottoni et al., 2009; Stasinakis et al., 2012).

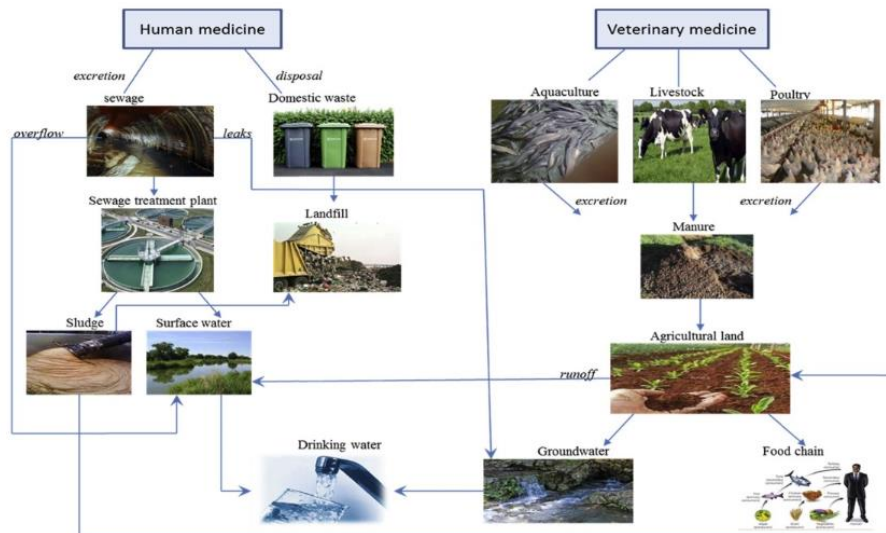
Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματεύεται τη μελέτη ορισμένων Ενδοκρινικών Διαταρακτών (τρικλοζάνη, εννεύλοφαινόλη, δισφαινόλη Α) και Φαρμακευτικών Ενώσεων (ναπροξένη, δικλοφαινάκη, ιβουπροφένη, κετοπροφένη).

### *2.1.1 Φαρμακευτικά Προϊόντα και Προϊόντα Προσωπικής Φροντίδας (PPCPs)*

Τα φαρμακευτικά προϊόντα και τα προϊόντα προσωπικής φροντίδας (PPCPs) περιλαμβάνουν μεγάλο αριθμό ενώσεων που χρησιμοποιούνται εκτενώς σε νοικοκυριά, κτηνιατρική, γεωργία και υδατοκαλλιέργεια. Ορίζονται ως "κάθε προϊόν που χρησιμοποιείται για προσωπική υγεία ή καλλυντικούς σκοπούς ή χρησιμοποιείται από αγροτικές επιχειρήσεις για την ανάπτυξη ή για λόγους υγείας των ζώων" (Illinois Sustainable Technology Center). Ο ορισμός αυτός περιλαμβάνει χιλιάδες χημικές ουσίες που συνθέτουν αρώματα, προϊόντα καλλωπισμού και προσωπικής υγιεινής, προϊόντα στοματικής υγιεινής, φάρμακα (συνταγογραφούμενα ή μη) και κτηνιατρικά φάρμακα, οι οποίες είναι πολύ διαφορετικές όσον αφορά τις φυσικοχημικές ιδιότητες τους και την περιβαλλοντική τους συμπεριφορά, μπορεί να έχουν ισχυρές βιοχημικές δραστηριότητες, και είναι συνήθως σχεδιασμένες ώστε να μεγιστοποιούν τη βιολογική τους δραστηριότητα σε χαμηλές συγκεντρώσεις και να αναπτύσσονται για να παράγουν μια παρατεταμένη δράση. Οι περισσότερες από αυτές είναι πολικές ενώσεις με τα μοριακά βάρη των χημικών μορίων κυμαίνονται τυπικά από

200 έως 500-1000 Da (Kalaji et al., 2017; Bottoni et al., 2010; Caracciolo et al., 2015; Gogoi et al, 2018).

Τα PPCPs εισέρχονται στο περιβάλλον μέσω διαφόρων οδών, όπως συστήματα αποχέτευσης (οικιακά, αστικά και νοσοκομειακά λύματα), βιομηχανικές εκκενώσεις, απόβλητα από μονάδες επεξεργασίας λυμάτων, υδατοκαλλιέργειας και κτηνοτροφίας. Επιπλέον, η επαναχρησιμοποίηση στερεών και υγρών κοπριάς και της υλός βιολογικού καθαρισμού στη γεωργία προκειμένου να ανακυκλωθούν οι ενώσεις αζώτου ως λιπάσματα, μπορεί να συμβάλει στη διασπορά των φαρμακευτικών προϊόντων στο έδαφος και, υπό ορισμένες συνθήκες, σε υδάτινα συστήματα (Kalaji et al., 2017; Grandclément et al., 2017; Petrie et al., 2015; Gogoi et al, 2018; Alygizakis et al., 2016; Caracciolo et al., 2015; Bottoni et al., 2010). Οι άνθρωποι και τα ζώα μεταβολίζουν τις χημικές ουσίες σε διαφορετικούς βαθμούς. Σε ορισμένες περιπτώσεις ενσωματώνουμε το 95% του δραστικού συστατικού και άλλες περιπτώσεις το 5% (Illinois Sustainable Technology Center). Είτε έτσι είτε αλλιώς, τμήματα αυτών των χημικών ουσιών δεν χρησιμοποιούνται από το σώμα και καταλήγουν στο περιβάλλον (Σχήμα 2.1).



**Σχήμα 2.1:** Απεικόνιση της ροής της περιβαλλοντικής ρύπανσης λόγω των PPCPs (Ebele et al., 2017)

Η εμφάνισή τους στο υδάτινο περιβάλλον οφείλεται κατά 70-80% στις ΕΕΛ οι οποίες δεν τα απομακρύνουν επαρκώς, ενώ το υπόλοιπο 20-30% προέρχεται από τις υπόλοιπες πηγές (Patrolecco et al., 2013).

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες πολλών PPCPs αποδεικνύουν ότι πολλά δεν απομακρύνονται εύκολα με συμβατικές διαδικασίες επεξεργασίας νερού. Περισσότερα από 160 διαφορετικά φαρμακευτικά προϊόντα έχουν ήδη ανιχνευθεί σε υδρόβια συστήματα, στις φυσικές ή βιολογικά μετασχηματισμένες δομές τους (Kümmerer et al., 2009; Ebele et al., 2017). Ο προσδιορισμός των διαφόρων φυσικοχημικών παραμέτρων τους είναι απαραίτητος, καθώς οι παράμετροι αυτοί μπορούν να δώσουν πληροφορίες σχετικά με την περιβαλλοντική συμπεριφορά τους (Bottoni et al., 2010).

Η οδηγία-πλαίσιο της Ευρωπαϊκής Ένωσης για τα ύδατα (European Union Water Framework Directive) απαριθμεί 45 ενώσεις προτεραιότητας με περιβαλλοντικά πρότυπα ποιότητας (Environmental Quality Standard - EQS) και περιέχει άλλες 10 σε σύγχρονο κατάλογο παρακολούθησης (απόφαση 2015/495) (Grandclément et al., 2017; Ebele et al., 2017).

Αν και η συγκέντρωσή τους είναι σχετικά χαμηλή, πειραματικά στοιχεία δείχνουν ότι τα φαρμακευτικά προϊόντα μπορούν να προκαλέσουν βλαβερές επιδράσεις, όπως δομικές, μεταβολικές και σεξουαλικές αλλοιώσεις σε υδρόβια είδη, ανάπτυξη γονιδίων ανθεκτικών στα αντιβιοτικά σε υδρόβιους μικροοργανισμούς και διακοπή δραστηριοτήτων βιοαποικοδόμησης σε ΕΕΛ (Grandclément et al., 2017; Caracciolo et al., 2015; Lahti et al., 2011).

Οι υδρόβιοι οργανισμοί μπορεί να μην είναι οι μόνοι που επηρεάζονται. Τα PPCPs στο νερό θα μπορούσαν να απορροφηθούν από τις ρίζες των φυτών και να συσσωρευτούν στα βρώσιμα τμήματα του φυτού. Η χρήση των ανακυκλωμένων λυμάτων για γεωργική άρδευση μπορεί να εισάγει παθογόνα στα αρδευόμενα πεδία. Το γεγονός αυτό προκαλεί ανησυχία για πιθανή πρόσληψη και συσσώρευση μολυσματικών παραγόντων PPCP στα φυτά και για τη μεταφορά αυτών των μολυσματικών ουσιών στην τροφική αλυσίδα. Η



αρνητικές τους επιπτώσεις και η εύκολη εξάπλωσή τους καθιστά απαραίτητη την απομάκρυνσή τους (Illinois Sustainable Technology Center).

Ανάμεσα στις φαρμακευτικές ενώσεις που έχουν ανιχνευθεί στο περιβάλλον περιλαμβάνονται κυρίως τα μη-στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα (NSAIDs), τα αντισπασμωδικά, οι ρυθμιστές λιπιδίων και τα αντιβιοτικά .

#### *2.1.1.1 Μη Στεροειδή Αντιφλεγμονώδη Φάρμακα (NSAIDs)*

Τα NSAIDs (μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα) αντιπροσωπεύουν ένα από τα ευρέως χρησιμοποιούμενα φαρμακευτικά προϊόντα. Αυτά τα φάρμακα χρησιμοποιούνται σε μεγάλες ποσότητες από ανθρώπους και ζώα λόγω των αναλγητικών, παυσίπονων, αντιφλεγμονωδών και αντιπυρετικών τους δράσεων. Χορηγούνται, επίσης, για την αντιμετώπιση της αρθρίτιδας (Zelman et al., 2018; Koumaki et al., 2017; Ahmed et al., 2017).

Μερικά είναι συνταγογραφούμενα και άλλα όχι (πχ. ιβουπροφαίνη, ναπροξένη). Είναι πολύ διαδεδομένα, ενώ η ιβουπροφαίνη θεωρείται το τρίτο πιο καταναλωμένο φάρμακο στον κόσμο (Samaras et al., 2013).

Στην κατηγορία των NSAIDs ανήκουν φάρμακα διάφορης χημικής δομής. Πρόκειται συνήθως για ασθενή οργανικά οξέα, που συνδέονται σε υψηλό ποσοστό με τις πρωτεΐνες του πλάσματος, στοιχείο που θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη στις αλληλεπιδράσεις τους με άλλα φάρμακα. Αν και τα φάρμακα αυτά έχουν παρόμοιες ιδιότητες, ποικίλουν ως προς την ισχύ, τη διάρκεια δράσης και τον τρόπο που μεταβολίζονται στο σώμα. Αναλόγως των χαρακτηριστικών τους και του σώματος που τα παραλαμβάνει, μπορεί να προκαλέσουν παρενέργειες στο γαστρεντερικό σύστημα (αιμορραγίες, έλκη, γαστρίτιδα), να αυξήσουν την πιθανότητα καρδιακής προσβολής ή εγκεφαλικού επεισοδίου και να επιφέρουν πρόβλημα στα νεφρά (Zelman et al., 2018; Γαληνός Οδηγός Φαρμάκων).

Χαρακτηρίζονται από υδροφιλικές ιδιότητες και ανθεκτικότητα, και έτσι μπορούν να παραμείνουν στην υδάτινη φάση. Είναι από τα πλέον ανιχνευόμενα φάρμακα στο υδάτινο

περιβάλλον. Λαμβάνοντας υπόψη το επίπεδο ρύπανσης των NSAIDs στα υγρά απόβλητα, η ιβουπροφαίνη, η κετοπροφένη, η ναπροξένη και η δικλοφαινάκη μπορούν να θεωρηθούν ως τα πιο σημαντικά (Ahmed et al., 2017).

Η οδηγία-πλαίσιο της Ευρωπαϊκής Ένωσης για τα ύδατα περιλάμβανε την δικλοφαινάκη στον «κατάλογο παρακολούθησης» των ενώσεων προτεραιότητας και επίσης η δικλοφαινάκη, η ναπροξένη, και η ιβουπροφαίνη έχουν καταστεί ενώσεις ανησυχίας από τον Παγκόσμιο Συνασπισμό για την Έρευνα για τα Νερά (Global Water Research Coalition - GWRC) (Grandclément et al., 2017; Ebele et al., 2017).

Τα NSAIDs που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία είναι η ιβουπροφαίνη (IBF), η κετοπροφένη (KFN), η ναπροξένη (NPX) και η δικλοφαινάκη (DCF).

### *2.1.2 Ενδοκρινικοί Διαταράκτες (EDCs)*

Οι Ενδοκρινικοί Διαταράκτες (Endocrine Disruptors Compounds – EDCs) είναι εξωγενείς χημικές ουσίες που μπορούν να παρεμβαίνουν σε ενδοκρινικά ή ορμονικά συστήματα. Η χημική δομή τους μοιάζει με εκείνη των φυσικών ορμονών του οργανισμού και γι' αυτό μπορούν να τις μιμηθούν, ανατρέποντας έτσι την φυσιολογική λειτουργία τους. Ενδοκρινική διατάραξη μπορεί να προκληθεί από μεμονωμένες ουσίες ή από μίγματά τους. Ουσιαστικά, επιδρούν στη σύνθεση, την έκκριση, τη μεταφορά, το μεταβολισμό και τη δράση των ορμονών, επηρεάζοντας τη λειτουργία του οργανισμού (Gogoι et al, 2018; Annamalai et al., 2015).

Η συχνότητα εμφάνισης ενδοκρινικών ασθενειών στο ζωικό βασίλειο και οι ενδείξεις ότι υπάρχουν αλλαγές στην αναπαραγωγική υγεία των ανθρώπων, συμπεριλαμβανομένης της φθίνουσας ανδρικής γονιμότητας, των γενετικών ανωμαλιών και του καρκίνου του μαστού και των όρχεων, θα μπορούσαν να συνδεθούν με την έκθεση σε EDCs (Nikolaou et al., 2007).

Η κατηγορία των EDC περιλαμβάνει πάνω από 800 χημικές ενώσεις διαφορετικών κατηγοριών, οι οποίες χρησιμοποιούνται για την παραγωγή διαφόρων ειδών όπως φυτοφάρμακα, πλαστικοποιητές, πλαστικές φιάλες, παιχνίδια, μεταλλικά δοχεία τροφίμων, απορρυπαντικά, επιβραδυντικά φλόγας και βαριά μέταλλα. Η ταξινόμηση τους γίνεται γενικά σε πέντε κατηγορίες: φυσικά οιστρογόνα (π.χ. οιστρόνη(E1), οιστραδιόλη(E2), οιστρόλη(E3)), συνθετικά οιστρογόνα (π.χ. αιθυνολοιστραδιόλη(EE2)), φυτοοιστρογόνα (π.χ. κουμεστρόλη), φυσικά ανδρογόνα (π.χ. τεστοστερόνη (T), ανδροστερόνη (A)) και ξενιστρογόνα, τα οποία είναι βιομηχανικές ουσίες (π.χ. δισφαινόλη A (BPA), εννεύλοφαινόλη (NP), τρικλοζάνη (TCS)) (Campos et al., 2019; Green et al., 2014).

Οι EDCs αποβάλλονται στο περιβάλλον από ανθρώπινες δραστηριότητες μέσω των συστημάτων επεξεργασίας λυμάτων (π.χ. φαρμακευτικά προϊόντα) ή μέσω απορροής από γεωργικές εκτάσεις (π.χ. φυτοφάρμακα). Άλλοι μπορούν να διέλθουν από το προϊόν κατά τη διάρκεια ζωής του (π.χ. πλαστικοποιητές) ή μπορούν να απελευθερωθούν από το περιβάλλον από ανθρώπινη δραστηριότητα (π.χ., ρύπανση βαρέων μετάλλων από την εξόρυξη). Πολλοί παραμένουν για μεγάλα χρονικά διαστήματα μετά την απελευθέρωσή τους, ενώ άλλοι απελευθερώνονται συνεχώς στο περιβάλλον, καθιστώντας τους "ψευδο-ανθεκτικούς". Παρ' όλο που οι συμβατικές μονάδες επεξεργασίας λυμάτων είναι σε θέση να καταστρέψουν κάποιες χημικές ουσίες που προκαλούν ενδοκρινικές διαταραχές, η ικανότητα αυτή είναι περιορισμένη, και γι' αυτό καταλήγουν στο περιβάλλον (Gogoi et al, 2018; Campos et al., 2019; Green et al., 2014).

Παρατηρούνται πολλές δυσμενείς επιπτώσεις στους οργανισμούς λόγω των ενδοκρινικών διαταρακτών, οι οποίοι έχουν ανδρογόνες ή οιστρογονικές δράσεις ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Οποιοδήποτε σύστημα στο σώμα που ελέγχεται από ορμόνες μπορεί να εκτροχιαστεί από τους ορμονικούς διαταράκτες. Θεωρούνται υπεύθυνοι, μεταξύ άλλων, για εμφάνιση καρκίνου του μαστού, του προστάτη ή του θυρεοειδούς, προβλήματα σεξουαλικής ανάπτυξης, ενώ πρόσφατα σχετίζονται με την ανάπτυξη της παχυσαρκίας. Επιπλέον, τα αυξημένα ποσοστά νευροεκφυλιστικών διαταραχών όπως η δυσλεξία, η νοητική υστέρηση και ο αυτισμός έχουν συσχετισθεί με έκθεση σε ενδοκρινικούς

διαταράκτες. Οι επιδράσεις τους είναι δυσμενέστερες σε νεότερους οργανισμούς (Gogoi et al., 2018; Annamalai et al., 2015; Mentor et al., 2019; Archer et al., 2017; Green et al., 2014; Campos et al., 2019).

Όσον αφορά τους υδρόβιους οργανισμούς, η θηλυκοποίηση της αρσενικής πέστροφας ουράνιου τόξου λόγω της παρουσίας της εννεύλοφαινόλης και οι οιστρογονικές αποκρίσεις της τρικλοζάνης στα ψάρια είναι μόνο μερικά παραδείγματα της επίδρασης των ορμονών αυτών στο οικοσύστημα (Samaras et al., 2013). Τοξικολογικές μελέτες σε ψάρια έδειξαν ότι μπορούν να αναστείλουν τη σπερματογένεση, να μειώσουν τη παραγωγή αυγών, να αυξήσουν το βάρος και τα μήκη θηλυκών ψαριών και να οδηγήσουν τα θηλυκά να αποκτήσουν αρσενικά χαρακτηριστικά (Campos et al., 2019; Paterakis et al., 2012).

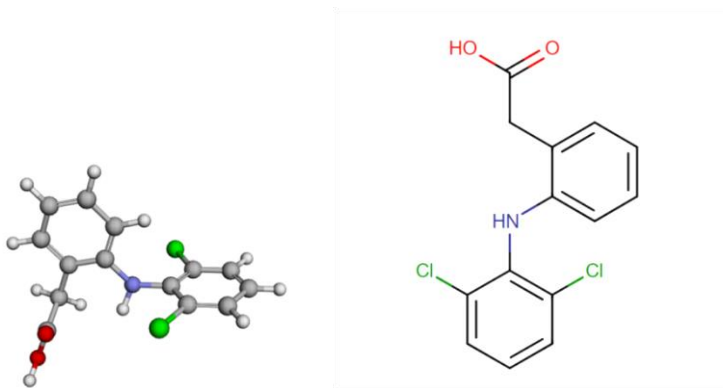
Οι ενδοκρινικοί διαταράκτες που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία είναι η τρικλοζάνη (TCS), η δισφαινόλη Α (BPA) (οι οποίες είναι υποψήφιες για τη λίστα των ρύπων προτεραιότητας) και η εννεύλοφαινόλη (NP).

## **2.2 Εξεταζόμενες ουσίες**

Πιο κάτω θα αναφερθούν οι ουσίες που μελετήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία. Συγκεκριμένα, αναλύονται ως προς τις φυσικοχημικές ιδιότητές τους, τη χρήση τους, τις πιθανές τοξικές επιπτώσεις της στους ανθρώπινους και τους υδρόβιους οργανισμούς, καθώς και τη παρουσία τους στο υδάτινο περιβάλλον και στις εκροές των ΕΕΛ. Επίσης, αναφέρονται στοιχεία από την έρευνα στην οποία βασίστηκε η παρούσα εργασία και διεξήχθητε από τους Stasinakis et al., το 2013, μελετώντας την τύχη 36 αναδυόμενων οργανικών ρύπων στην εισροή και εκροή μιας ΕΕΛ στην Αθήνα και την αποτελεσματικότητά απομάκρυνσής τους.

### 2.2.1 Δικλοφαινάκη (Diclofenac – DCF)

Η δικλοφαινάκη (diclofenac – DFC) είναι μη στεροειδές αντιφλεγμονώδες φάρμακο (NSAID) που χρησιμοποιείται για την αντιμετώπιση πόνου, πυρετού και φλεγμονής. Λόγω της ευρείας χρήσης της στην κτηνιατρική, ονομάζεται επίσης «ασπιρίνη της κτηνιατρικής» (Hussain et al., 2008). Χορηγείται από το στόμα, σε μορφή σταγόνων στα μάτια, υπόθετου ή εφαρμόζεται στο δέρμα, και ενδείκνυται για χρήση στη θεραπεία του πόνου και της φλεγμονής από ποικίλες πηγές, συμπεριλαμβανομένων των φλεγμονωδών καταστάσεων όπως η οστεοαρθρίτιδα, η ρευματοειδής αρθρίτιδα, μυοσκελετικές παθήσεις κ.ά (Lonappan et al., 2016; DrugBank; Hussain et al., 2008; Γαληνός Οδηγός Φαρμάκων; Caracciolo et al., 2015). Η πλειοψηφία του DCF μεταβολίζεται στο ανθρώπινο σώμα και μόνο το 1% της στοματικά χορηγούμενης δόσης εκκρίνεται ως μη μεταβολισμένο ως μητρικό φάρμακο ή ως μεταβολίτες. Από την άλλη, η τοπική απορρόφηση του τζελ βρέθηκε να είναι 6-7%, ενώ το υπόλοιπο τμήμα είτε ξεπλένεται από το δέρμα είτε συνδέεται στα ρούχα (Vieno et al., 2014).



Σχήμα 2.2: Χημική δομή δικλοφαινάκης (DrugBank)

Έχει χημικό τύπο  $C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$  και μοριακό βάρος 296.149 g/mole. Η χημική της δομή εικονίζεται πιο πάνω (Σχήμα 2.2). Η ονομασία «δικλοφαινάκη» προέρχεται από τη χημική της ονομασία: 2- [2- (2,6-δichλωροανιλινο) φαινυλ] οξικό οξύ. Είναι ένωση πολική, φωτοαποικοδομήσιμη, λιπόφιλη, σχετικά αδιάλυτη στο νερό και μετρίως υδρόφοβη.

Ακολουθεί πίνακας με τις βασικές χημικές της ιδιότητες (DrugBank; Lonappan et al., 2016; Caracciolo et al., 2015).

**Πίνακας 2.1:** Χημικές ιδιότητες δικλοφαινάκης (DrugBank; TOXNET)

<b>DCF</b>	
<b>Χημικός τύπος</b>	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>
<b>Μοριακό βάρος</b>	296.149 g/mole
<b>Διαλυτότητα στο νερό</b>	2.37 mg/L (στους 25 °C)
<b>pKa</b>	4.15
<b>Log Kow</b>	4.51
<b>Log Koc</b>	2.39
<b>Χρόνος ημι-ζωίας</b>	2 ώρες
<b>Σταθερά Henry</b>	4.73 x 10 <sup>-12</sup> atm-cu m/mole στους 25 °C
<b>Σημείο τήξεως</b>	283-285 °C
<b>Τάση ατμών</b>	6.14 x 10 <sup>-8</sup> mm Hg στους 25 °C

Παρουσιάστηκε στην αγορά το 1988 και είναι από τα πιο διαδεδομένα NSAIDs. Υπολογίζονται ότι καταναλώνονται περίπου 940 τόνοι δικλοφαινάκης παγκοσμίως σε ετήσια βάση, ενώ η συνολική κατανάλωση της σε ολόκληρη την ευρωπαϊκή ήπειρο εκτιμάται ότι είναι 179.8 τόνοι ετησίως (Lonappan et al., 2016).

Η υπερβολική χρήση της ίσως οδηγήσει σε ναυτία, έμετο, γαστρεντερική αιμορραγία, οξεία νεφρική ανεπάρκεια, καρδιακές παθήσεις ή και αναπνευστική καταστολή (DrugBank; Bhalal et al., 2013).

Η πιθανή επιβλαβής επίδραση του DCF στο υδάτινο περιβάλλον έχει αποκαλυφθεί από πολλές μελέτες (Lonappan et al., 2016; Jones et al., 2002; Lee et al., 2011; Caracciolo et al., 2015; Vieno et al., 2014). Πιο συγκεκριμένα, ο Cleuvers (2004) διεξήγαγε μελέτες

τοξικότητας και αποκάλυψε ότι η DCF ήταν δυνητικά επιβλαβές για τους υδρόβιους οργανισμούς. Είναι, επίσης, γνωστό ότι προκαλεί θανάσιμες βλάβες στα νεφρά και στο γαστρεντερικό ιστό σε πολλά σπονδυλωτά, όπως τα ψάρια. Σε μία άλλη μελέτη, ο Letzel et al. (2009) διαπίστωσε ότι σε συγκεντρώσεις ng/L η ουσία αυτή μπορεί να προκαλέσει χρόνιες δυσμενείς επιπτώσεις στους πληθυσμούς των ψαριών, όπως καθυστέρηση ή μείωση της εκκόλαψης. Ακόμη, μπορεί να προκαλέσει βλάβες στα αυγά ή στα έμβρυα των ψαριών (Vieno et al., 2014). Μπορεί να αλληλεπιδράσει με άλλες ανόργανες ή οργανικές ουσίες (π.χ.μέταλλα) ή με τους μεταβολίτες της δικλοφενάκης, και να σχηματιστεί μια άλλη μολυσματική ουσία (Lonappan et al., 2016). Τέλος, στη μελέτη του Montforts et al. (2010) διαπιστώθηκε επιβράδυνση της ανάπτυξης, καθυστέρηση της εκκόλαψης και παραμόρφωση της ουράς στα έμβρυα ψάρια ζέβρες που εκτέθηκαν σε DFC.

Εκτός από του υδρόβιους οργανισμούς, έχει αποδειχθεί ότι επιδρά αρνητικά και στα πτηνά. Πειράματα σε γύπες έχουν αποδείξει ότι τους προκάλεσε οξεία νεφρική ανεπάρκεια και σπλαγγχνική ουρική αρθρίτιδα με αποτέλεσμα τον θάνατό τους. Γι' αυτό το λόγο, η χρήση της για τα ζώα είναι αμφιλεγόμενη λόγω της τοξικότητας της και έχει απαγορευτεί για κτηνιατρική χρήση σε πολλές χώρες (Green et al., 2004; Hussain et al., 2008; Caracciolo et al., 2015).

Λόγω της μεγάλης κατανάλωσής της καταλήγει σε ΕΕΛ ή σε χώρους υγειονομικής ταφής ως DCF ή τους μεταβολίτες της. Επίσης, φτάνει στα εργοστάσια επεξεργασίας λυμάτων απευθείας από φαρμακευτικά βιομηχανικά υπολείμματα και της, και, παρ' όλο που απομακρύνεται με φυσικές διεργασίες, όπως η φωτοαποικοδόμηση, ανιχνεύεται συχνά σε ποταμούς, πηγές πόσιμου νερού, επιφανειακά νερά, ιζήματα και ιλύες. Μετασχηματίζεται γρήγορα στο περιβάλλον και σχηματίζει αρκετά προϊόντα μετασχηματισμού. Η ποσότητα που ανιχνεύεται επηρεάζεται μεταξύ άλλων και από την εποχή, αφού η κατανάλωση της αυξάνεται κατά την περίοδο του χειμώνα λόγω της αύξησης των ρευματικών παθήσεων (Lonappan et al., 2016; Gros et al., 2010).

Το συμβατικό σύστημα επεξεργασίας λυμάτων παρουσίασε μέτρια αποδοτικότητα απομάκρυνσης της DCF λόγω της χαμηλής βιοαποικοδόμησης και προσρόφησης της ουσίας (Vieno et al., 2014; Lonappan et al., 2016). Εμφανίζεται στις ΕΕΛ με συγκεντρώσεις της τάξεως των  $\mu\text{g/L}$ . Το νερό απορρίπτεται στα επιφανειακά ύδατα από τους σταθμούς επεξεργασίας λυμάτων και η συγκέντρωση της ουσίας είναι γενικά κάτω από τα  $100 \text{ ng/L}$  (Vieno et al., 2014), ενώ έχει ανιχνευθεί στην Ελλάδα σε μια έρευνα που διεξήχθη στον ποταμό της Κατερίνης σε συγκεντρώσεις μέχρι και  $1043 \text{ ng/L}$  (Stasinakis et al., 2012). Έχει επίσης ανιχνευθεί σε υπόγεια ύδατα με συγκέντρωση περίπου  $4 \mu\text{g/L}$  (Caracciolo et al., 2015). Ακολουθεί πίνακας με συγκεντρώσεις της DCF στην εκροή διαφόρων ΕΕΛ.

**Πίνακας 2.2:** Συγκεντρώσεις της DCF στην εκροή διαφόρων ΕΕΛ.

DCF [ng/L]	Απομάκρυνση [%]	Χώρα	Πηγή
n.d.-250.7	-	Ελλάδα	Kosma et al., 2014
n.d.-382.5	-	Ελλάδα	Kosma et al., 2014
n.d.-2600	35	Ελλάδα	Kosma et al., 2010
n.d.-2668	<45	Ελλάδα	Papageorgiou et al., 2016
180-880	75±9	Ελλάδα	Samaras et al., 2013
150-1070	39±35	Ελλάδα	Samaras et al., 2013
459-7003	-	Ελλάδα	Stasinakis et al., 2012
268±14	-	Ελλάδα	Noutsopoulos et al., 2019
2510	-	Γερμανία	Heberer et al., 2002
60-740	40	Ισπανία	Gracia-Lor et al., 2012
210-620	30	Ισπανία	Gracia-Lor et al., 2012
421.5	-	Ισπανία	López-Serna et al., 2010
302-464	60	Ισπανία	Aymerich et al., 2016
430	74	Ισπανία	Yang et al., 2017
6-430	-	Ισπανία	Vieno et al., 2014



58-599	-	Μ. Βρετανία	Petrie et al., 2015
50-560	-	Ελβετία	Vieno et al., 2014
210-490	-	Γαλλία	Vieno et al., 2014
1461.5	-	Ν. Αφρική	Archer et al., 2017
n.d.-120	95	Η.Π.Α.	Yu et al., 2013
1338	-	Σερβία	Petrović et al., 2014
233	-	Βουλγαρία	Carmona et al., 2014
13-49	81.4	Κορέα	Behera et al., 2011
1615.7	30.3	Αλγερία	Kermia et al., 2016

Γενικά, η DCF είναι ελάχιστα βιοαποικοδομήσιμη και συχνά και μόνο ένα μικρό μέρος προσροφάται στην ιλύ. Πρόσφατα, συμπεριλήφθηκε στον κατάλογο ουσιών στην ΕΕ που απαιτεί την παρακολούθηση του από τα κράτη μέλη (Vieno et al., 2014; Lonappan et al., 2016).

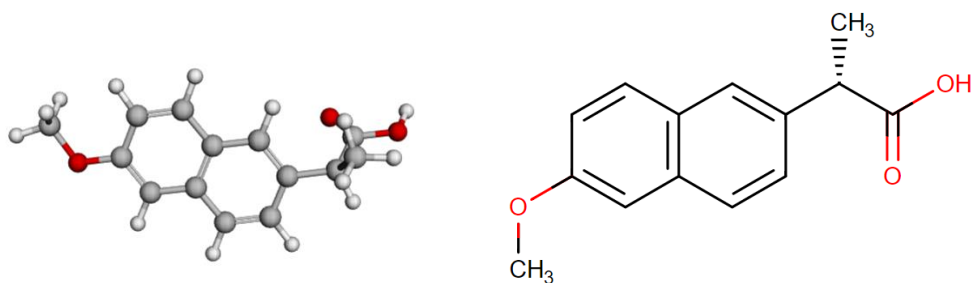
Η έρευνα του Stasinakis et al. (2013), έχει αποδείξει πως στην υπό μελέτη ΕΕΛ στην Αθήνα, η δικλοφαινάκη απομακρύνθηκε με ποσοστό περίπου 4% στην δευτεροβάθμια καθίζηση, 11.5% στη πρωτοβάθμια ενώ περίπου το 16.5% της ένωσης βιοαποικοδομήθηκε, γεγονός που αποδεικνύει την αδυναμία πλήρους εξάλειψης της στην ΕΕΛ αφού ένα μεγάλο ποσοστό της (περίπου 68%) βρέθηκε στην έξοδο.

### 2.2.2 Ναπροξένη (Naproxen – NPX)

Η ναπροξένη (naproxen – NPX) είναι μη στεροειδές αντιφλεγμονώδες φάρμακο (NSAID) το οποίο λειτουργεί με τη μείωση των ορμονών που προκαλούν φλεγμονή και πόνο στο σώμα. Χρησιμοποιείται λόγω της αντιφλεγμονώδους και αναλγητικής της φύσης για τη θεραπεία της ρευματοειδούς αρθρίτιδας, της οστεοαρθρίτιδας, της τενοντίτιδας και της

αγκυλοποιητικής σπονδυλίτιδας. Επίσης, έχει χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά για την ανακούφιση από τον πόνο, τον πυρετό, την ερυθρότητα, το πρήξιμο, τον πονοκέφαλο, καθώς και μυϊκούς πόνους. Απορροφάται ταχέως και πλήρως από τον γαστρεντερικό σωλήνα έπειτα από χορήγηση από το στόμα και μεταβολίζεται από το ήπαρ σε ανενεργούς μεταβολίτες, παρουσιάζοντας ποσοστό βιοδιαθεσιμότητας στον ανθρώπινο οργανισμό κατά τη διάρκεια θεραπευτικής χρήσης κατά 95%. Χρησιμοποιείται επίσης στην κτηνιατρική (π.χ. σε άλογα) (Isidori et al., 2005; Γαληνός Οδηγός Φαρμάκων; Grenni et al., 2013; TOXNET).

Όπως και τα υπόλοιπα NSAIDs, υπάρχει το ενδεχόμενο να προκαλέσει νεφρική ανεπάρκεια, εγκεφαλικού επεισοδίου και γαστρεντερικής αιμορραγίας. Σε σχέση με τα υπόλοιπα του είδους της, θεωρείται από τα ασφαλέστερα μη συνταγογραφούμενα φάρμακα (Γαληνός Οδηγός Φαρμάκων).



**Σχήμα 2.3:** Χημική δομή ναπροξένης (DrugBank)

Η NPX (2- (6-μεθοξυναφθαλιν-2-υλ) προπανοϊκό οξύ) χρησιμοποιείται στην ιατρική από το 1976. Η χημική της δομή εικονίζεται πιο πάνω (Σχήμα 2.3). Ο χημικός της τύπος είναι  $C_{14}H_{14}O_3$  και το μοριακό βάρος της είναι 230.2592 g/mole. Έχει τη μορφή λευκής κρυσταλλικής σκόνης, είναι σχετικά αδιάλυτη στο νερό και ελάχιστα διαλυτή σε αλκοόλη. Είναι μια πολική μετρίως υδρόφοβη φαρμακευτική ουσία, όχι πολύ ανθεκτική και βιοαποικοδομήσιμη σε αερόβιες συνθήκες. Επίσης, είναι ευαίσθητη στο ηλιακό φως και

φωτομετασχηματίζεται παράγοντας φωτοπροϊόντα πολύ πιο τοξικά από τη μητρική ένωση (Caracciolo et al., 2015; TOXNET; Isidori et al., 2005; Grenni et al., 2013; DrugBank). Ακολουθεί πίνακας με τις βασικές χημικές της ιδιότητες.

**Πίνακας 2.3:** Χημικές ιδιότητες ναπροξένης (DrugBank; TOXNET)

<b>NPX</b>	
<b>Χημικός τύπος</b>	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>
<b>Μοριακό βάρος</b>	230.2592 g/mole
<b>Διαλυτότητα στο νερό</b>	15.9 mg/L στους 25 °C
<b>pKa</b>	4.15
<b>Log Kow</b>	3.18
<b>Log Koc</b>	2.52
<b>Χρόνος ημι-ζωίας</b>	12-17 ώρες
<b>Σταθερά Henry</b>	3.39 x 10 <sup>-10</sup> atm-cu m/mole στους 25 °C
<b>Σημείο τήξεως</b>	152 - 154 °C
<b>Σημείο ζέσεως</b>	403 °C
<b>Τάση ατμών</b>	1.89 x 10 <sup>-6</sup> mm Hg στους 25 °C
<b>Πυκνότητα</b>	1.20 g/cm <sup>3</sup>

Η κατανάλωσή της είναι μεγάλη και οι φυσικοχημικές της ιδιότητες, η τοξικότητά της και η έντονη εμφάνισή της στα ύδατα την έχει κάνει να συμπεριληφθεί στον κατάλογο υποψήφιων μολυσματικών ουσιών (Grenni et al., 2013). Θεωρείται ψευδο-ανθεκτική ένωση, επειδή εισάγεται συνεχώς στο οικοσύστημα (Caracciolo et al., 2015; Grenni et al., 2013). Εμφανίζεται σε μονάδες επεξεργασίας λυμάτων με τη συγκέντρωσή της να διαφοροποιείται αναλόγως της εποχής αλλά να κυμαίνεται στα ng/L. Στα υπόγεια νερά εμφανίζεται σε μικρή συγκέντρωση. Στα επιφανειακά νερά έχει φτάσει σε συγκεντρώσεις μέχρι 0,4 µg/L (Araujo et al., 2011), ενώ η έρευνα που διεξήχθη στην Ελλάδα στον ποταμό

της Κατερίνης (Stasinakis et al., 2012), την εντόπισε σε συγκέντρωση μέχρι και 322 ng/L. Ακολουθεί πίνακας με συγκεντρώσεις της NPX στην εκροή διάφορων ΕΕΛ.

**Πίνακας 2.4:** Συγκεντρώσεις της NPX στην εκροή διαφόρων ΕΕΛ

NPX [ng/L]	Απομάκρυνση [%]	Χώρα	Πηγή
n.d.	>85	Ελλάδα	Papageorgiou et al., 2016
10.0-90	95±2	Ελλάδα	Samaras et al., 2013
183-654	-	Ελλάδα	Stasinakis et al., 2012
n.d. - 483.5	-	Ελλάδα	Kosma et al., 2014
1040-1076	-	Ελλάδα	Kosma et al., 2014
n.d. – 700	65	Ελλάδα	Kosma et al., 2010
n.d. – 1000	67	Ελλάδα	Kosma et al., 2010
2.0-110	91±15	Ελλάδα	Samaras et al., 2013
178±2	-	Ελλάδα	Noutsopoulos et al., 2019
1112.8	-	Ν. Αφρική	Archer et al., 2017
n.d. – 150	> 90	Η.Π.Α.	Yu et al., 2013
208	-	Σερβία	Petrović et al., 2014
90-280	90	Ισπανία	Gracia-Lor et al., 2012
72.17	-	Ισπανία	López-Serna et al., 2010
102	>90	Ισπανία	Yang et al., 2017
190	84	Ισπανία	Yang et al., 2017
102	95	Βουλγαρία	Carmona et al., 2014
37-166	95.7	Κορέα	Behera et al., 2011
333.7	72.6	Αλγερία	Kermia et al., 2016
80	81	Γερμανία	Heberer et al., 2002
11	74	Ινδία	Balakrishna et al., 2017

Όσον αφορά τις επιπτώσεις της στους υδρόβιους οργανισμούς, έχει παρατηρηθεί πως προκαλεί οξειδωτικό στρες και ενδοκρινική διαταραχή, ενισχύοντας τις οιστρογονικές τους αποκρίσεις. Μελέτες έχουν δείξει πως η χρόνια έκθεση στην ναπροξένη θα μπορούσε να επηρεάσει την επιβίωση, την εκκόλαψη και τη μορφολογία των ψαριών, καθώς και αναστολή της ανάπτυξης του πληθυσμού (Caracciolo et al., 2015; Isidori et al., 2005; Sehonova et al., 2017; Kwak et al., 2018). Επιπλέον, τα φωτοπροϊόντα της έχουν βρεθεί να είναι αρκετά πιο τοξικά από τη μητρική ένωση (Araujo et al., 2011; Caracciolo et al., 2015). Η τοξικότητά της είναι εντονότερη στην έξοδο των ΕΕΛ σε σχέση με τους υπόλοιπους υδάτινους αποδέκτες (Κουμάκη, 2018).

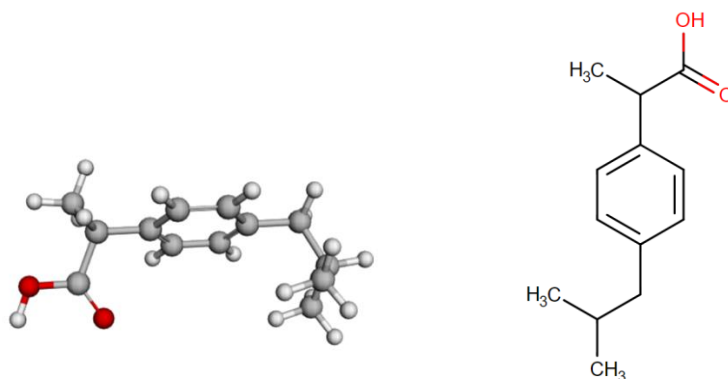
Στην προαναφερθείσα έρευνα του Stasinakis et al. (2013), η ναπροξένη απομακρύνθηκε με ποσοστό περίπου 4% στην δευτεροβάθμια καθίζηση, 7.5% στη πρωτοβάθμια ενώ περίπου το 38% της ένωσης χάθηκε κατά τη βιολογική επεξεργασία, γεγονός που αποδεικνύει την αδυναμία προσρόφησης της και της τάσης της προς βιοαποικοδόμηση.

### 2.2.3 Ιβουπροφαίνη (Ibuprofen – IBF)

Η ιβουπροφαίνη (ibuprofen – IBF) είναι ένα αντιφλεγμονώδες, αναλγητικό και αντιπυρετικό φάρμακο που ανήκει επίσης στην κατηγορία των NSAIDs. Μπορεί να χορηγηθεί από το στόμα ή ενδοφλέβια, απορροφάται ταχέως από το γαστρεντερικό σύστημα και συνήθως αρχίζει να δρα μέσα σε μία ώρα. Χρησιμοποιείται, μεταξύ άλλων, για την αντιμετώπιση επώδυνων εμμηνορροϊκών πόνων, ημικρανιών, πυρετού και ρευματοειδής αρθρίτιδας. Συχνές ανεπιθύμητες ενέργειες περιλαμβάνουν καούρα, εξανθήματα, αιματολογικά και διαβητολογικά προβλήματα, ενώ αυξάνει τον κίνδυνο καρδιακής, νευρικής και ηπατικής ανεπάρκειας και μπορεί επίσης να επιδεινώσει το άσθμα. Όπως και άλλα NSAIDs,

λειτουργεί αναστέλλοντας την παραγωγή προσταγλανδινών (Collado et al., 2012; Mathias et al., 2018; Rainsford et al., 2013).

Ανακαλύφθηκε το 1961 και περιέχεται στον «Κατάλογο Βασικών Φαρμάκων» του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας, στον οποίο απαριθμούνται τα ασφαλέστερα και αποτελεσματικότερα φάρμακα που χρειάζονται σε ένα σύστημα υγείας. Ακόμη, έχει προταθεί να αναγνωριστεί ως ουσία προτεραιότητας στο πλαίσιο της οδηγίας - πλαίσιο για το νερό, διότι υπάρχει υποψία ότι επηρεάζει τις ορμονικές στεροειδείς ορμόνες τόσο στα σπονδυλωτά όσο και στα ασπόνδυλα (Parolini et al., 2011; Caracciolo et al., 2015; World Health Organization, 2019).



**Σχήμα 2.4:** Χημική δομή ιβουπροφαίνης (DrugBank)

Η ιβουπροφαίνη (2-(4-(2-μεθυλο-πρόπυλο) φαινυλο) προπανοϊκό οξύ, με R και S ισομερή) είναι ένα άχρωμο κρυσταλλικό σταθερό στερεό με χημικό τύπο  $C_{13}H_{18}O_2$  και μοριακό βάρος 206.2808 g/mol. Η χημική της δομή εικονίζεται πιο πάνω (Σχήμα 2.4). Είναι ένωση πολική, μετρίως υδρόφοβη, ευκόλως βιοαποικοδομήσιμη και σχετικά αδιάλυτη στο νερό, αλλά εύκολα διαλυτή στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες. Ακολουθεί πίνακας με τις βασικές χημικές της ιδιότητες (DrugBank; TOXNET; Γαληνός Οδηγός Φαρμάκων; Han et al., 2010; Caracciolo et al., 2015).

Πίνακας 2.5: Χημικές ιδιότητες ιβουπροφαίνης (DrugBank; TOXNET)

IBF	
Χημικός τύπος	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>
Μοριακό βάρος	206.2808 g/mole
Διαλυτότητα στο νερό	21 mg/L στους 25 °C
pKa	4.91 - 5.3
Log Kow	3.97
Log Koc	2.20
Χρόνος ημι-ζωίας	1.2-2 ώρες
Σταθερά Henry	1.4 x 10 <sup>-7</sup> atm-cu m/mole στους 25 °C
Σημείο τήξεως	75-77.5 °C
Σημείο ζέσεως	157 °C
Τάση ατμών	4.74 x 10 <sup>-5</sup> mm Hg στους 25 °C
Πυκνότητα	1.03 g/cm <sup>3</sup>

Η μεγάλη κατανάλωσή της με ή χωρίς συνταγή και ο ψηλός βαθμός απέκκρισης 70-80% της θεραπευτικής δόσης είτε ως μητρική ένωση είτε ως ένας μεταβολίτης, την καταστούν ως ένα από τα κύρια φαρμακευτικά προϊόντα που υπάρχουν στα υδρόβια οικοσυστήματα (Γαληνός Οδηγός Φαρμάκων).

Δύο διαφορετικά ισομερή της ιβουπροφαίνης μπορούν να ανιχνευθούν στο περιβάλλον: S - (+) - ιβουπροφαίνη, που είναι το φαρμακολογικώς ενεργό ισομερές, και R - (-) - εναντιομερές, το οποίο είναι το αδρανές εναντιομερές. Η ιβουπροφαίνη διαπιστώθηκε ότι αποικοδομείται στα λύματα και στα επιφανειακά νερά, με το S-εναντιομερές να βιοαποικοδομείται γρηγορότερα, επειδή οι μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν κυρίως αυτό το εναντιομερές (Caracciolo et al., 2015; Parolini et al., 2011; Rainsford et al., 2013).

Η τοξικότητα της ιβουπροφαίνης μελετήθηκε εκτενώς τα τελευταία χρόνια λόγω της συχνής χρήσης της και της εμφάνισής της στα ύδατα. Πειράματα σε ζώα έδειξαν πως προκαλεί έλκη

στο γαστρεντερικό σύστημα, βλάβες στο DNA και οξειδωτικό στρες. Επίσης, έχει αποδειχθεί ότι επηρεάζει την αναπαραγωγή και στα σπονδυλωτά και στα ασπόνδυλα. Μελετητές παρατήρησαν ότι η ύπαρξη ιβουπροφαίνης αύξησε τον χρόνο εκκόλαψης των αυγών των ψαριών, μείωσε σημαντικά τον αριθμό των αυγών που παράγονται από τα ενήλικα ψάρια, συνέβαλε σε οιστρογονικές επιδράσεις και επηρέασε την ανάπτυξη των προνυμφών. Επιπλέον, οι μεταβολίτες της ιβουπροφαίνης και βρέθηκαν να είναι πιο τοξικοί από την μητρική ένωση (Collado et al., 2012; Han et al., 2010; Xia et al., 2017; David et al., 2009; Mathias et al., 2018).

Τα αστικά λύματα αποτελούν σημαντική πηγή ιβουπροφαίνης σε υδάτινα σώματα, ιδιαίτερα σε ρέματα και ποτάμια. Αναλόγως της εποχής και της χώρας που γίνονται οι μετρήσεις, οι συγκεντρώσεις της διαφέρουν, κυρίως επειδή σε κάποιες χώρες είναι μη συνταγογραφούμενο φάρμακο, και, όπως και η δικλοφαινάκη, είναι πιο έντονη η χρήση της, και άρα, η παρουσία της στα ύδατα κατά τους χειμερινούς μήνες. Σε επιφανειακά νερά, έχει ανιχνευτεί σε συγκεντρώσεις της τάξης των 95 ng/L, και πιο συγκεκριμένα, στην Ελλάδα ανιχνεύτηκε στο ποταμό της Κατερίνης σε συγκεντρώσεις μέχρι 67 ng/L. Σε εξόδους ΕΕΛ οι τιμές συγκεντρώσεων κυμαίνονται στις τάξεις των ng/L, γεγονός που αποδεικνύει την επιτυχία απομάκρυνσής της IBF με τις συμβατικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας, ενώ στα υπόγεια ύδατα βρέθηκε σε συγκεντρώσεις μέχρι και 12 μg/L (Han et al., 2010; Stasinakis 2012; Parolini et al., 2011). Ακολουθεί πίνακας με συγκεντρώσεις της IBF στην εκροή διάφορων ΕΕΛ.

**Πίνακας 2.6:** Συγκεντρώσεις της IBF στην εκροή διάφορων ΕΕΛ

IBF [ng/L]	Απομάκρυνση [%]	Χώρα	Πηγή
n.d.-301.2	-	Ελλάδα	Kosma et al., 2014
500-2600	88	Ελλάδα	Kosma et al., 2010
500-900	92	Ελλάδα	Kosma et al., 2010
<LOD	100	Ελλάδα	Samaras et al., 2013

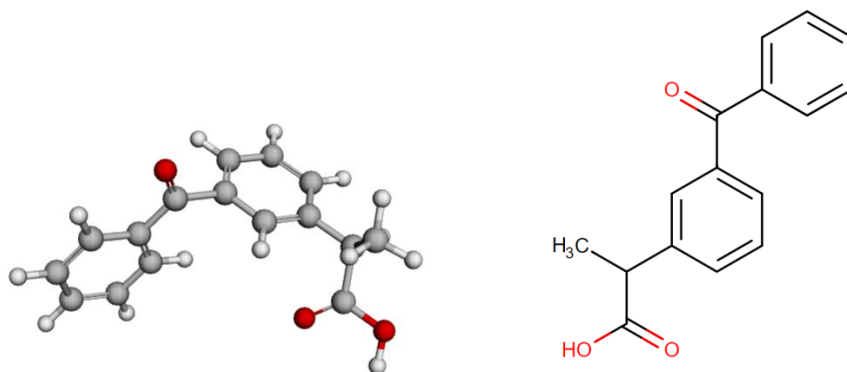


138-504	-	Ελλάδα	Stasinakis et al., 2012
157±7	-	Ελλάδα	Noutsopoulos et al., 2019
204	70	Ινδία	Balakrishna et al., 2017
145	82	Ινδία	Subedi et al., 2015
n.d.	100	Ινδία	Subedi et al., 2015
43.57	-	Ισπανία	López-Serna et al., 2010
<LOD	100	Ισπανία	Gracia-Lor et al., 2012
720	72	Ισπανία	Yang et al., 2017
400-1000	64	Ισπανία	Yang et al., 2017
305-967	>93	Ισπανία	Aymerich et al., 2016
143-4239	>80	Μ. Βρετανία	Yang et al., 2017
100	-	Γερμανία	Heberer et al., 2002
312.1	-	Ν. Αφρική	Archer et al., 2017
13-92	>98	Η.Π.Α.	Yu et al., 2013
30	98	Νορβηγία	Weigel et al., 2004
15-75	98.2	Κορέα	Behera et al., 2011
431.3	95	Αλγερία	Kermia et al., 2016
n.d.	100	Βουλγαρία	Carmona et al., 2014

Γενικά, είναι ουσία πολύ βιοδιασπάλσιμη με ελάχιστη προσροφητική ικανότητα. Στην έρευνα του Stasinakis et al. (2013), η απομάκρυνσή της ήταν επιτυχής, με το μεγαλύτερο μέρος της (περίπου 98.5%) να εξαλείφεται λόγω βιοαποικοδόμησης και μόλις 1.5% λόγω προσρόφησης στην πρωτοβάθμια λάσπη.

#### 2.2.4 Κετοπροφαίνη (Ketoprofen – KFN)

Η κετοπροφαίνη (ketoprofen - KFN) είναι ένα μη στεροειδές αντιφλεγμονώδες φάρμακο (NSAID) με αναλγητικές και αντιπυρετικές ιδιότητες και έχει φαρμακολογικές δράσεις παρόμοιες με των υπολοίπων NSAIDs, τα οποία αναστέλλουν τη σύνθεση των προσταγλανδινών. Γενικά συνταγογραφείται για μυοσκελετικούς πόνους, φλεγμονώδεις πόνους που σχετίζονται με αρθρίτιδα ή σοβαρούς πονόδοντους που προκαλούν φλεγμονή των ούλων. Χορηγείται από το στόμα, σε μορφή gel ή ψεκασμού και μεταβολίζεται στο ήπαρ, ενώ περίπου το 80% μιας χορηγούμενης δόσης κετοπροφαίνης εκκρίνεται στα ούρα. Απορροφάται ταχέως από την γαστρεντερική οδό και συνεπώς χαρακτηρίζεται από μια γρήγορη έναρξη της βιολογικής της δράσης. Σε υπερβολική δόση ίσως προκαλέσει κοιλιακό άλγος. Χρησιμοποιείται στην ιατρική και τη κτηνιατρική από το 1980 (Γαληνός Οδηγός Φαρμάκων; DrugBank; TOXNET; Rangasamy et al., 2018; Kantor et al., 1986; Sekiya et al., 2010).



Σχήμα 2.5: Χημική δομή κετοπροφαίνης (DrugBank)

Ο χημικός της τύπος είναι C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> και το μοριακό της βάρος είναι 254.28 g/mole. Η χημικής της δομή εικονίζεται πιο πάνω (Σχήμα 2.5). Είναι ένωση λιπόφιλη, μετρίως υδρόφοβη, βιοδιασπάσιμη και σχετικά αδιάλυτη στο νερό. Αποτελείται από 2 εναντιομερή: R (-) - κετοπροφαίνη και S (+) - κετοπροφαίνη. Το θεραπευτικό αποτέλεσμα της βρίσκεται σχεδόν αποκλειστικά στο S (+) – εναντιομερές, επειδή το R (-) - εναντιομερές στερείται

τέτοιου είδους δραστηριότητα. Ακολουθεί πίνακας με τις βασικές χημικές της ιδιότητες (DrugBank; Mennillo et al., 2018; Rangasamy et al., 2018).

**Πίνακας 2.7:** Χημικές ιδιότητες της κετοπροφαίνης (DrugBank; TOXNET)

<b>KFN</b>	
<b>Χημικός τύπος</b>	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>
<b>Μοριακό βάρος</b>	254.28 g/mole
<b>Διαλυτότητα στο νερό</b>	51 mg/L στους 25 °C
<b>pKa</b>	4.45
<b>Log Kow</b>	3.12
<b>Log Koc</b>	0.20
<b>Χρόνος ημι-ζωίας</b>	1.1-4 ώρες
<b>Σταθερά Henry</b>	2.12 x 10 <sup>-11</sup> atm-cu m/mole στους 25 °C
<b>Σημείο τήξεως</b>	94 °C
<b>Σημείο ζέσεως</b>	431.3 °C
<b>Τάση ατμών</b>	3.32 x 10 <sup>-8</sup> mm Hg στους 25 °C
<b>Πυκνότητα</b>	1.20 g/cm <sup>3</sup>

Υπολείμματα κετοπροφαίνης έχουν βρεθεί σε επιφανειακά ύδατα όπου παρουσιάζουν δυνητικό κίνδυνο για τα υδρόβια είδη. Μελέτες έχουν παρατηρήσει διάφορες αναπτυξιακές ανωμαλίες που προκαλεί η KFN στα αναπτυσσόμενα έμβρυα, όπως αναστολή της εκκόλαψης, μειωμένους καρδιακούς ρυθμούς και μορφολογικές παραμορφώσεις. Επίσης, έχει προκαλέσει αύξηση του βάρους και του μήκους του σώματος των εμβρύων και των προνυμφών σε έκθεσή τους στην ουσία για μεγάλο χρονικό διάστημα ενώ η μεγάλη δοσολογία οδήγησε σε θνησιμότητα. Τέλος, εκτός των υδροβίων οργανισμών, έχει αναφερθεί ότι προκαλεί θνησιμότητα και σε πτηνά, συγκεκριμένα στους γύπες και στις

πάπιες, λόγω νεφρικής βλάβης (Cuklev et al., 2012; Prášková et al., 2013; Rangasamy et al., 2018).

Η κετοπροφαίνη και οι μεταβολίτες της εισέρχονται στο περιβάλλον μέσω της απέκκρισης των ανθρώπινων, των νοσοκομειακών και των κτηνιατρικών λυμάτων καθώς και μέσω των εγκαταστάσεων παραγωγής φαρμακευτικών προϊόντων. Οι συγκεντρώσεις της στις ΕΕΛ ποικίλουν. Γενικά είναι της τάξης των ng/L και επηρεάζονται από την εποχικότητα. Στα υπόγεια και επιφανειακά ύδατα εμφανίζεται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Στην μελέτη που έγινε στο ποταμό της Κατερίνης έφτασε μέχρι τα 395 ng/L (Cuklev et al., 2012; Rangasamy et al., 2018; Stasinakis et al., 2012). Ακολουθεί πίνακας με συγκεντρώσεις της KFN στην εκροή διαφόρων ΕΕΛ.

**Πίνακας 2.8:** Συγκεντρώσεις της KFN στην εκροή διαφόρων ΕΕΛ

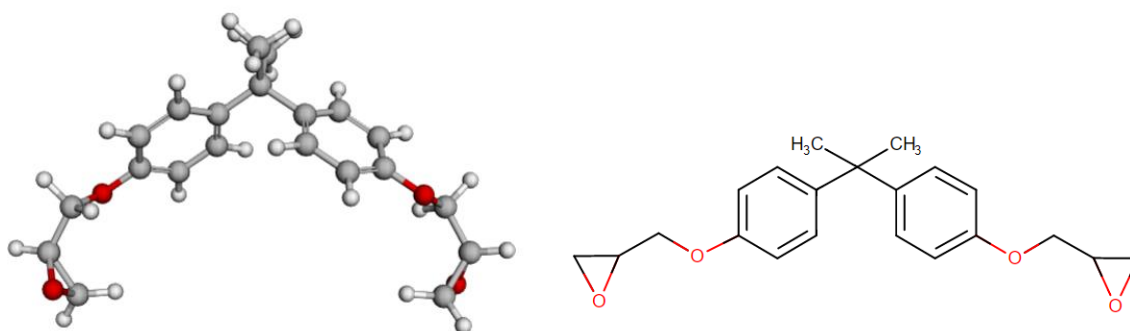
KFN [ng/L]	Απομάκρυνση [%]	Χώρα	Πηγή
n.d.-220	50-85	Ελλάδα	Papageorgiou et al., 2016
<LOD-120	89±9	Ελλάδα	Samaras et al., 2013
<LOD-90	83±21	Ελλάδα	Samaras et al., 2013
200-1574	-	Ελλάδα	Stasinakis et al., 2012
96±1	-	Ελλάδα	Noutsopoulos et al., 2019
330.3	-	N. Αφρική	Archer et al., 2017
n.d.-65	95	Η.Π.Α.	Yu et al., 2013
247	-	Σερβία	Petrović et al., 2014
120-420	10	Ισπανία	Gracia-Lor et al., 2012
150-620	40	Ισπανία	Gracia-Lor et al., 2012
57.73	-	Ισπανία	López-Serna et al., 2010
21.6	-	Κορέα	Subedi et al., 2014
0-37	87±18	Κορέα	Behera et al., 2011
1034.5	-	Αλγερία	Kermia et al., 2016

230	-	Γερμανία	Heberer et al., 2002
23.4	40	Ινδία	Subedi et al., 2015
21.8	60	Ινδία	Subedi et al., 2015
16-23	-	Μ. Βρετανία	Petrie et al., 2015

Στην έρευνα του Stasinakis et al. (2013), ο κύριος μηχανισμός που την απομάκρυνε ήταν η βιοαποικοδόμηση με ποσοστό 75%, η προσρόφηση στην πρωτοβάθμια ιλύ υπολογίστηκε περίπου στο 7.5%, ενώ δεν υπήρξε καμία απομάκρυνσή της κατά την δευτεροβάθμια καθίζηση

### 2.2.5 Δισφαινόλη Α (Bisphenol A – BPA)

Η δισφαινόλη Α (BPA), που χαρακτηρίζεται ως μέλος χημικών ουσιών που προκαλούν ενδοκρινικές διαταραχές (EDC), είναι ζωτικής σημασίας πρώτης ύλης που χρησιμοποιείται στην παρασκευή διαφόρων προϊόντων. Ανήκει στα ξενοιστρογόνα (είναι δηλαδή συνθετικό οιστρογόνο) και εμφανίζει ορμονικές ιδιότητες που ομοιάζουν με οιστρογόνα (Wang et al., 2013).



Σχήμα 2.6: Χημική δομή δισφαινόλης Α (DrugBank)

Η BPA (4,4'-(πρόπανο-2,2-διυλ)-διφαινόλη) έχει χημικό τύπο  $C_{15}H_{16}O_2$ , μοριακό βάρος 228.29 g/mole και συντίθεται με συμπύκνωση ακετόνης (εξ ου και το επίθεμα Α στο όνομα) με δύο φαινολικούς δακτυλίους. Η χημική της δομή εικονίζεται πιο πάνω (Σχήμα 2.6). Είναι μια συνθετική οργανική ουσία, άχρωμη, με ήπια φαινολική οσμή και με στερά μορφή (λευκοί κρύσταλλοι, νιφάδες ή σκόνη), που είναι υδρόφοβη, λιπόφιλη, μη πτητική, διαλυτή σε οργανικούς διαλύτες, αλλά μετρίως διαλυτή στο νερό. Ακολουθεί πίνακας με τις βασικές χημικές της ιδιότητες (DrugBank; Uglea et al., 1991; TOXNET).

**Πίνακας 2.9:** Χημικές ιδιότητες δισφαινόλης Α (DrugBank; TOXNET)

<b>BPA</b>	
<b>Χημικός τύπος</b>	$C_{15}H_{16}O_2$
<b>Μοριακό βάρος</b>	228.29 g/mole
<b>Διαλυτότητα στο νερό</b>	300 mg/L στους 25 °C
<b>pKa</b>	9.60
<b>Log Kow</b>	3.32
<b>Log Koc</b>	2.90
<b>Χρόνος ημι-ζωίας</b>	4 ώρες
<b>Σταθερά Henry</b>	$4 \times 10^{-11}$ atm-cu m/mole στους 25 °C
<b>Σημείο τήξεως</b>	158-159 °C
<b>Σημείο ζέσεως</b>	360.5 °C
<b>Τάση ατμών</b>	$4.0 \times 10^{-8}$ mm Hg στους 25 °C
<b>Πυκνότητα</b>	1.20 g/cm <sup>3</sup>

Συντέθηκε το 1891 και έκτοτε παράγονται περίπου 3.2 εκατομμύρια τόνοι ετησίως. Χρησιμοποιείται για τη σύνθεση πλαστικών, κυρίως ορισμένων πολυανθρακικών και εποξειδικών ρητινών. Το πλαστικό με βάση τη BPA μετατρέπεται σε μια ποικιλία κοινών καταναλωτικών αγαθών, όπως πλαστικά μπουκάλια (συμπεριλαμβανομένων των

μπουκαλιών νερού), αθλητικό εξοπλισμό, δίσκοι CD και DVD και παιχνίδια. Οι εποξειδικές ρητίνες χρησιμοποιούνται στους σωλήνες παροχής νερού, ως επιστρώσεις στο εσωτερικό πολλών δοχείων τροφίμων και ποτών (π.χ. αναψυκτικών και κονσερβών) και για την κατασκευή θερμικού χαρτιού (π.χ. αποδείξεις) (Li et al., 2017; Pivnenko et al., 2015; EFET).

Η έκθεση στη διφαινόλη A είναι παγκόσμια. Μια έρευνα την εντόπισε στο 93% των δειγμάτων ούρων από ανθρώπους 6 ετών και άνω. Η κύρια πηγή έκθεσης για τους περισσότερους ανθρώπους είναι μέσω της διατροφής, αφού μπορεί να διεισδύσει σε τρόφιμα (π.χ. μέσω των προστατευτικών επικαλύψεων εσωτερικής εποξειδικής ρητίνης σε κονσέρβες) και σε καταναλωτικά προϊόντα (π.χ. επιτραπέζια σκεύη από πολυανθρακικό, δοχεία αποθήκευσης τροφίμων, μπουκάλια νερού και μπιμπερό). Μπορεί επίσης να βρεθεί στο μητρικό γάλα (Wang et al., 2013; TOXNET).

Σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Αρχή για την Ασφάλεια των Τροφίμων "η BPA δεν παρουσιάζει κανένα κίνδυνο για την υγεία των καταναλωτών οποιασδήποτε ηλικιακής ομάδας σε τρέχοντα επίπεδα έκθεσης". Ωστόσο, το 2017, ο Ευρωπαϊκός Οργανισμός Χημικών Προϊόντων κατέληξε στο συμπέρασμα ότι η BPA πρέπει να αναφέρεται ως ουσία που προκαλεί πολύ μεγάλη ανησυχία λόγω των ιδιοτήτων της ως ενδοκρινικού διαταράκτη. Αξίζει να σημειωθεί ότι μετά από σχετική πρόταση της Ευρωπαϊκής Επιτροπής, η Μόνιμη επιτροπή για την Τροφική Αλυσίδα και την Υγεία των Ζώων κατέληξε στην απαγόρευση της χρήσης της σε πλαστικά μπιμπερό. Επιπλέον, περιλαμβάνεται στον κατάλογο των υπό επανεξέταση ουσιών για πιθανή ταυτοποίηση ως ουσία προτεραιότητας ή ως επικίνδυνη ουσία (Wang et al., 2013; TOXNET; ECHA, 2017; EFET).

Έρευνες έχουν δείξει ότι μπορεί να προκαλέσει ερεθισμό του δέρματος και εξανθήματα αν είναι εκτεθειμένοι δερματικά. Ως ενδοκρινικός διαταράκτης, μιμείται τις δράσεις των οιστρογόνων, και μπορεί να επηρεάσει την ενδοκρινική λειτουργία, όπως τα συστήματα μεταβολισμού, θυρεοειδούς ορμόνης και ανδρογόνων. Επίσης, υπάρχει ανησυχία ότι η διφαινόλη A επηρεάζει τον εγκέφαλο, τη συμπεριφορά και τον αδένου του προστάτη σε έμβρυα, βρέφη και παιδιά κατά την τρέχουσα έκθεσή τους στα καταναλωτικά προϊόντα

(Allard et al., 2014; Vogel et al., 2012; Vandenberg et al., 2010; Miyagawa et al., 2016; Ahmed et al., 2016; Kim et al., 2011).

Η BPA στα υδάτινα σώματα είναι αποτέλεσμα της παρουσίας της στις απορρίψεις αστικών λυμάτων και στις εκροές από χώρους υγειονομικής ταφής. Λόγω της μεγάλης παραγωγής και της ευρείας χρήσης της, μεγάλη ποσότητα BPA εντοπίζεται στο περιβάλλον. Μικροοργανισμοί που ζουν σε μεγαλύτερα βάθη είναι πιθανό να έχουν υψηλότερη έκθεση στην ουσία, δεδομένου ότι οι συγκεντρώσεις της BPA είναι υψηλότερες στα ιζήματα από ότι στη στήλη του νερού (Κουμάκη, 2018). Η συγκεκριμένη ουσία παρουσίασε χαμηλή οιστρογονική δραστηριότητα από δείγματα που λήφθηκαν από τις εξόδους ΕΕΛ, η οποία προσδιορίζεται σε χίλιες φορές μικρότερη από την αντίστοιχη οιστρογονική δραστηριότητα του οιστρογόνου E2. Παρ' όλα αυτά, πολλές τοξικολογικές μελέτες έχουν αποδείξει ότι η BPA είναι επικίνδυνη για το υδάτινο περιβάλλον, επηρεάζοντας την ανάπτυξη, την αναπαραγωγή και τη φυσιολογία των υδρόβιων οργανισμών, με τα ψάρια να είναι τα πιο ευαίσθητα. Έχουν αναφερθεί ενδείξεις ενδοκρινικών επιδράσεων σε ψάρια, ασπόνδυλα υδρόβια, αμφίβια και ερπετά σε επίπεδα έκθεσης χαμηλότερα από εκείνα που απαιτούνται για οξεία τοξικότητα. Υπάρχει μια ευρέως διαδεδομένη διακύμανση στις αναφερόμενες τιμές για ενδοκρινικές επιδράσεις, αλλά πολλές κυμαίνονται από 1 µg/L έως 1 mg/L. Επίσης, ευρήματα πειραμάτων που έγιναν σε ψάρια (συγκεκριμένα στο ψάρι ζέβρα), απέδειξαν την επιρροή της BPA στο νευρικό τους σύστημα, μειώνοντας την ταχύτητα κολύμβησης και την αυθόρμητη κίνησή τους και επηρεάζοντας τη κοινωνική τους συμπεριφορά. Παθολογική εξέταση σε αρσενικά ψάρια έδειξε ότι η BPA μπορεί να διαταράξει τη διαδικασία της σπερματογένεσης. Ακόμη, μπορεί να προκαλέσει θηλυκοποίηση ή θνησιμότητα σε προνύμφες και παρατεταμένη εκκόλαψη (Wang et al., 2013; Li et al., 2017; Miyagawa et al., 2016; Keiter et al., 2012; Tanaka et al., 2001).

Οι ελάχιστες και οι μέγιστες περιβαλλοντικές BPA σε διάφορα σημεία σε ολόκληρο τον πλανήτη κυμαίνονται από 0.067 mg/L έως 20 mg /L (Li et al., 2017). Το 2010, περίπου 500 τόνοι BPA εισέρχονται στο περιβάλλον ετησίως από πλαστικά αλλά και από Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων (Erler et al., 2010). Στα Ευρωπαϊκά επιφανειακά ύδατα οι



συγκεντρώσεις της είναι της τάξεως των ng/L ενώ μια μελέτη που έγινε στον ποταμό Αίσωνα στην Κατερίνη έδειξε πως η συγκέντρωσή της έφτασε μέχρι τα 162 ng/L (Stasinakis et al., 2012). Τέλος, στα υπόγεια ύδατα έχει ανιχνευθεί μέχρι και σε συγκέντρωση 2.3 μg/L (Loos et al., 2010). Ακολουθεί πίνακας με συγκεντρώσεις της BPA στην εκροή διαφόρων ΕΕΛ.

**Πίνακας 2.10:** Συγκεντρώσεις της BPA στην εκροή διαφόρων ΕΕΛ

BPA [ng/L]	Απομάκρυνση [%]	Χώρα	Πηγή
7.0 - 90	55±28	Ελλάδα	Samaras et al., 2013
70-280	96±4	Ελλάδα	Samaras et al., 2013
151-790	-	Ελλάδα	Stasinakis et al., 2012
33±11	95	Ελλάδα	Pothitou et al., 2008
14-2368	-	Ελλάδα	Arditsoglou et al., 2010
298±18	-	Ελλάδα	Noutsopoulos et al., 2019
140-1100	87±7	Ελλάδα	Stasinakis et al., 2008
4.8-258	-	Η.Π.Α.	Gogoi et al., 2018
310	-	Η.Π.Α.	Glassmeyer et al., 2005
n.d.-44	95	Η.Π.Α.	Yu et al., 2013
396.4	-	Ν. Αφρική	Archer et al., 2017
<12	-	Βουλγαρία	Carmona et al., 2014
35-86	-	Μ. Βρετανία	Petrie et al., 2015
16-20	-	Αυστραλία	Ying et al., 2009
38-50	-	Αυστραλία	Ying et al., 2009

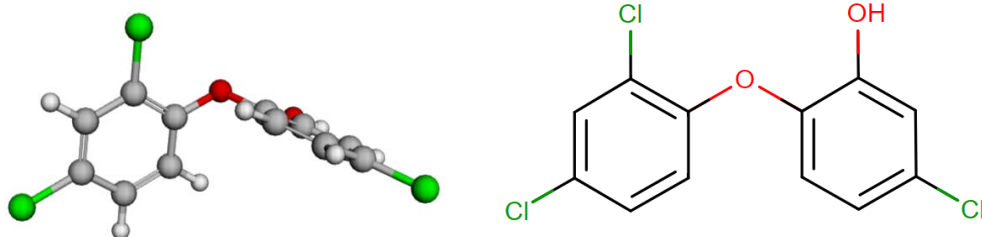
Από τις ΕΕΛ απομακρύνεται κυρίως μέσω βιοαποικοδόμησης όντως μη πτητική ένωση και δύσκολα φωτοδιασπασίμη. Οι Stasinakis et al. (2013), στην έρευνά του αναφέρει πως η BPA απομακρύνθηκε με ποσοστό περίπου 43.5% τόσο από βιοαποικοδόμηση όσο και από

προσρόφηση στη πρωτοβάθμια ιλύ και με ποσοστό μόλις 2% μέσω της δευτεροβάθμιας καθίζησης.

### 2.2.6 Τρικλοζάνη (*Triclosan – TCS*)

Η τρικλοζάνη (*Triclosan – TCS*) είναι ένας αντιβακτηριακός και αντιμυκητιασικός παράγοντας που υπάρχει σε ορισμένα προϊόντα προσωπικής φροντίδας και υγιεινής, όπως σαπούνια, καθαριστικά, οδοντόκρεμες, αποσμητικά, σαμπουάν, καθώς και σε είδη οικιακής χρήσης, όπως πλαστικά κομμάτια κοπής, απορρυπαντικά πιάτων, αθλητικά είδη και παπούτσια (Russel et al., 2004; Koumaki et al., 2018; Caracciolo et al., 2015; Thomsson et al., 2005; Adolfsson-Erici et al., 2002). Είναι ιδιαίτερα δραστική κατά των σταφυλόκοκκων και χρησιμοποιείται ως ενεργός παράγοντας σε αντισηπτικά σαπούνια. Χαρακτηρίζεται ως ενδοκρινικός διαταράκτης (EDC) αφού μπορεί να προσδέεται στον υποδοχέα της ορμόνης του θυρεοειδούς. Δρα αναστέλλοντας την ανάπτυξη των βακτηριδίων και μυκήτων, διαπερνώντας το κυτταρικό τους τοίχωμα (Γαληνός Οδηγός Φαρμάκων).

Χρησιμοποιείται από το 1960 με την ετήσια παραγωγή του εκτιμάται σε περίπου 1500 τόνους παγκοσμίως, ενώ μια έρευνα έδειξε πως περίπου το 45% των σαπουνιών περιείχαν την ουσία αυτή (Ahn et al., 2008; Koumaki et al., 2018). Η κατάποση και η δερματική απορρόφηση είναι οι κύριες οδοί της ανθρώπινης απορρόφησης. Απορροφάται γρήγορα και διανέμεται στο ανθρώπινο σώμα. Έχει ανιχνευθεί στο ανθρώπινο γάλα, στα ούρα και στο πλάσμα (Wang et al., 2015; Venkatesan et al., 2012). Ο δερματικός ερεθισμός ή οι αλλεργικές αντιδράσεις είναι κάποια επακόλουθα της επαφής με τη TCS, αν και δεν παρατηρούνται συχνά. Η αποδεκτή ημερήσια δόση είναι περίπου  $1.9 \times 10^{-4}$  mg/kg/ημέρα (Venkatesan et al., 2012).



**Σχήμα 2.7:** Χημική δομή τρικλοζάνης (DrugBank)

Ουσιαστικά η TCS (5-χλωρο-2-(2,4-δichλωροφαινοξυ) φαινόλη) είναι μια χλωριωμένη αρωματική ένωση που έχει τις λειτουργικές ιδιότητες τόσο των αιθέρων όσο και των φαινόλων, οι οποίες εμφανίζουν συχνά αντιβακτηριακές δράσεις. Η χημική της δομή εικονίζεται πιο πάνω (Σχήμα 2.7). Έχει χημικό τύπο  $C_{12}H_7Cl_3O_2$  και μοριακό βάρος 289.542 g/mole. Είναι μια λευκή έως υπόλευκη κρυσταλλική σκόνη με μια ελαφρά αρωματική, φαινολική οσμή, υδρόφοβη, λιπόφιλη, φωτοδιασπάσιμη, λίγο διαλυτή στο νερό και διαλυτή σε αιθανόλη και σε ισχυρά βασικά διαλύματα. Η δομή της μοιάζει πολύ με τα ανθρωπογενή οιστρογόνα καθώς και με άλλα οιστρογόνα και ανδρογόνα που θεωρούνται EDC (π.χ. BPA). Είναι ένωση αρκετά ανθεκτική στη βιοαποικοδόμηση και μπορεί να παραμένει για παρατεταμένες περιόδους, ακόμη και δεκαετίες, στο περιβάλλον (Wang et al., 2015; Venkatesan et al., 2012; TOXNET; DRUGBANK; Caracciolo et al., 2015; Singer et al., 2002). Ακολουθεί πίνακας με τις βασικές χημικές τις ιδιότητες.

**Πίνακας 2.11:** Χημικές ιδιότητες της τρικλοζάνης (DrugBank; TOXNET)

TCS	
<b>Χημικός τύπος</b>	$C_{12}H_7Cl_3O_2$
<b>Μοριακό βάρος</b>	289.542 g/mole
<b>Διαλυτότητα στο νερό</b>	10 mg/L (στους 20 °C)
<b>pKa</b>	7.90

<b>Log Kow</b>	4.76
<b>Log Koc</b>	3.38-4.2
<b>Χρόνος ημι-ζωίας</b>	21 ώρες
<b>Σταθερά Henry</b>	$2.1 \times 10^{-8}$ atm-cu m/mole στους 25 °C
<b>Σημείο τήξεως</b>	55-57 °C
<b>Σημείο ζέσεως</b>	280 °C
<b>Τάση ατμών</b>	$4.6 \times 10^{-6}$ mm Hg στους 20 °C
<b>Πυκνότητα</b>	1.49 g/cm <sup>3</sup>

Έχει αποδειχθεί πως βιοσυσσωρεύεται σε υδρόβια είδη, όπως ψάρια, δελφίνια και φύκια, καθώς και σε επίσης σε χερσαία ζώα, όπως γαιοσκώληκες, λόγω της χαμηλής υδατοδιαλυτότητάς της και των υψηλών συντελεστών Kow (Adolfsson-Erici et al., 2002; Venkatesan et al., 2012; Halden et al., 2014; Singer et al., 2002). Μελέτες αναφέρουν πως είναι ιδιαίτερα τοξική ουσία για τα άλγη και παρεμβαίνει στον κύκλο του αζώτου στα οικοσυστήματα του εδάφους. Επιπλέον, σε έρευνα που έγινε σε ποταμό, παρατηρήθηκε σημαντική μείωση της βιομάζας των φυκιών, καθώς και μείωση της πρωτογενούς παραγωγικότητας και αύξηση της κυριαρχίας των ετερότροφων μικροοργανισμών (Caracciolo et al., 2015). Προκαλεί, επίσης, ανάπτυξη αντοχής σε αντιβιοτικά (Russel et al., 2004). Όπως και τα υπόλοιπα EDC, διαταράσσει το ενδοκρινικό σύστημα και την αναπαραγωγική λειτουργία. Για παράδειγμα, πειράματα έχουν αποδείξει την μείωση της ικανότητας και του χρόνου εκκόλαψης αυγών, καθώς και επίσης αλλοιώσεις στη φυσιολογία των ψαριών (π.χ. μείωση του συνολικού μήκους του σώματος του ψαριού) (Tatarazako et al., 2004; Wang et al., 2015).

Λόγω της εκτεταμένης χρήσης της κατά τη διάρκεια των τελευταίων 40 χρόνων, η μητρική ένωση και ορισμένοι από τους μεταβολίτες έχουν γίνει μια νέα πηγή ανθρωπογενών μολυσματικών ουσιών στο υδάτινο περιβάλλον και ανιχνεύονται σε λύματα, επιφανειακά νερά, ιζήματα και βιολογικά δείγματα, με μέσο όρο συγκέντρωσης στα ούρα 12 μg/L βάση

του Calafat et al.(2007) (Adolfsson-Erici et al., 2002; Wang et al., 2015). Μεγάλες ποσότητες διαφεύγουν από τις ΕΕΛ. Το όζον θεωρείται αποτελεσματικό εργαλείο για την αφαίρεση της κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας λυμάτων. Σε πανευρωπαϊκή μελέτη των Loos et al. (2013) όπου ελήφθησαν δείγματα από τις εκροές 90 διαφορετικών ΕΕΛ σε όλη την ΕΕ η συχνότητα ανίχνευσης της ουσίας ήταν 41% με μέση συγκέντρωση 74.8 ng/L. Όσον αφορά τα υπόγεια νερά, η παρουσία της είναι πολύ μικρή (Barnes et al., 2008). Στα ποτάμια ανιχνεύεται στη τάξη των ng/L (Koumaki et al., 2018), ενώ μια έρευνα έδειξε πως παρουσιαζόταν μεγαλύτερη συχνότητα εμφάνισης και μεγαλύτερες συγκεντρώσεις όταν η ροή ήταν μικρότερη, εξαιτίας της μικρότερης αραίωσης των εκροών από τις ΕΕΛ που βρίσκονται στην ανάντη περιοχή (Kolpin et al., 2004). Στην Ελλάδα, στην μελέτη στο ποταμό της Κατερίνης, έφτασε μέχρι τα 98 ng/L (Stasinakis et al., 2012). Καθώς η διαχωρισμένη μορφή της απορροφά το φως του ήλιου, η φωτοαποικοδόμηση μπορεί να είναι μια πιθανή εξήγηση της χαμηλής συγκέντρωσής της στα επιφανειακά ύδατα (Singer et al., 2002). Ακολουθεί πίνακας με συγκεντρώσεις της TCS στην εκροή διαφόρων ΕΕΛ.

**Πίνακας 2.12:** Συγκεντρώσεις της TCS στην εκροή διαφόρων ΕΕΛ

TCS [ng/L]	Απομάκρυνση [%]	Χώρα	Πηγή
70-150	93±1	Ελλάδα	Samaras et al., 2013
40-240	91±4	Ελλάδα	Samaras et al., 2013
75-120	-	Ελλάδα	Stasinakis et al., 2012
n.d.- <LOD	100	Ελλάδα	Kosma et al., 2010
n.d.-288	-	Ελλάδα	Kosma et al., 2014
76±121	83	Ελλάδα	Pothitou et al., 2008
105±4	-	Ελλάδα	Noutsopoulos et al., 2019
130-6880	91±6	Ελλάδα	Stasinakis et al., 2008
180	63	Νορβηγία	Weigel et al., 2004
112	-	Κορέα	Yang et al., 2017

<2-11	-	Ελβετία	Evgenidou et al., 2015
25-200	-	Μ. Βρετανία	Petrie et al., 2015
46	-	Βουλγαρία	Carmona et al., 2014
79-149	79.6	Κορέα	Behera et al., 2011
202	77	Ινδία	Yang et al., 2017
202	77	Ινδία	Subedi et al., 2015
1600	-	Η.Π.Α.	Glassmeyer et al., 2005
n.d.-160	>90	Η.Π.Α.	Yu et al., 2013

Κατά την απομάκρυνσή της από την ΕΕΛ στην Αθήνα, οι Stasinakis et al. (2013), το 45% έγινε με βιοαποικοδόμηση, περίπου 42% με προσρόφηση στην πρωτοβάθμια ιλύ και μόλις 2% στη δευτεροβάθμια.

### 2.2.7 Εννεϋλοφαινόλη (Nonylphenol – NP)

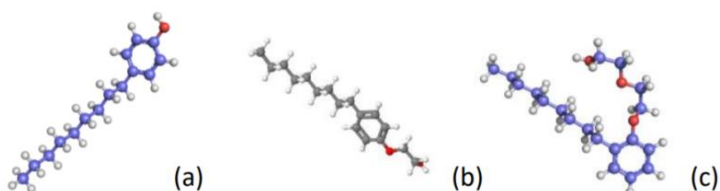
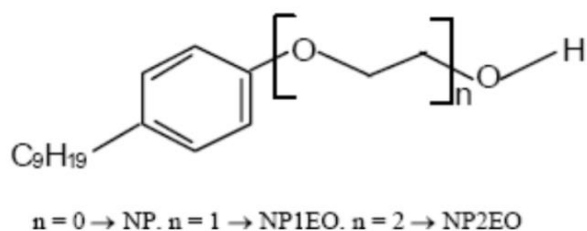
Οι εννεϋλοφαινόλες (nonylphenols – NPs) είναι μια οικογένεια συγγενών οργανικών ενώσεων και ανήκουν στις αλκυλοφαινόλες (APEs). Αποτελούνται από ένα δακτύλιο φαινόλης και μη εννεϋλομάδα αλλά η δομή τους ποικίλει. Η εννεϋλομάδα (μια αλυσίδα με εννιά άτομα άνθρακα) μπορεί να προσκολληθεί στον δακτύλιο φαινόλης σε διάφορες θέσεις, συνήθως στις 4, ή και στις 2 θέσεις, και μπορεί να είναι είτε διακλαδισμένη είτε γραμμική. Η 4-εννεϋλοφαινόλη, μια διακλαδισμένη εννεϋλοφαινόλη, είναι η ευρέως παραγόμενη και κυκλοφορούμενη εννεϋλοφαινόλη (Sonnenschein 1998; Giesy et al., 2000; Soares et al., 2008; EPA, 2010; Paterakis et al., 2012).

Η NP έχει χημικό τύπο  $C_{15}H_{24}O$  και μοριακό βάρος 220.35 g/mole. Το μίγμα ισομερών εννεϋλοφαινόλης είναι ένα ωχροκίτρινο υγρό, αν και οι καθαρές ενώσεις είναι άχρωμες. Οι εννεϋλοφαινόλες είναι ενώσεις λιπόφιλες, μη πτητικές, υδρόφοβες ενώσεις με τάση να

προσροφούνται στην οργανική ύλη, με χαμηλή διαλυτότητα στο νερό, αλλά διαλυτές σε αλκοόλη, με μια ελαφρά φαινολική οσμή (EPA, 2010; TOXNET; Symsaris et al., 2015).

Από την ανακάλυψή της το 1940, η παραγωγή εννεϋλοφαινόλης έχει αυξηθεί εκθετικά και, πλέον, παράγονται περίπου διακόσιες χιλιάδες τόνοι εννεϋλοφαινόλης παγκοσμίως κάθε χρόνο. Χρησιμοποιείται στην παρασκευή αντιοξειδωτικών, φυτοφαρμάκων, λιπαντικών ελαίων, απορρυπαντικών πλυντηρίων και πιάτων, παρασιτοκτόνων και πλαστικών. Τα άλατα βαρίου και ασβεστίου της εννεϋλοφαινόλης χρησιμοποιούνται επίσης ως σταθεροποιητές θερμότητας για το χλωριούχο πολυβινύλιο (PVC) (Soares et al., 2008; EPA, 2010; Koumaki et al., 2018; Stasinakis et al., 2008).

Κύρια της χρήση (60% της συνολικής) είναι η παραγωγή αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών (NPnEOs). Αναλόγως αν το αιθοξυλιωμένο τμήμα είναι ένα ή δύο, παράγονται οι μονο-αιθοξυλιωμένες εννεϋλοφαινόλες (NP1EO) και οι δι-αιθοξυλιωμένες εννεϋλοφαινόλες (NP2EO) αντίστοιχα. Είναι αμφιπαθητικοί, που σημαίνουν ότι έχουν τόσο υδρόφιλες όσο και υδρόφοβες ιδιότητες, γεγονός που τους επιτρέπει να περιβάλλουν μη πολικές ουσίες όπως το πετρέλαιο και το λίπος, απομονώνοντάς τις από το νερό. Βάση των πολικών ομάδων από τις οποίες αποτελούνται είναι υδρόφιλες ή υδρόφοβες. Οι αιθοξυλιωμένες εννεϋλοφαινόλες είναι μη ιονικές σε νερό, πράγμα που σημαίνει ότι δεν έχουν φορτίο. Λόγω αυτής της ιδιότητας χρησιμοποιούνται σε βιομηχανικές διεργασίες, στη παραγωγή απορρυπαντικών, καθαριστικών κ.ά.. Τα NPnEOs καταλαμβάνουν το 80% των συνολικά χρησιμοποιούμενων APEs, 60% των οποίων καταλήγει στο υδάτινο περιβάλλον (Soares et al., 2008; Stasinakis et al., 2008; Koumaki et al., 2018; Paterakis et al., 2012; Giesy et al., 2015). Ακολουθεί πίνακας με τις χημικές ιδιότητες τόσο της NP όσο και των NP1EO, NP2EO, καθώς και εικόνα με τις χημικές δομές τους (Σχήμα 2.8).



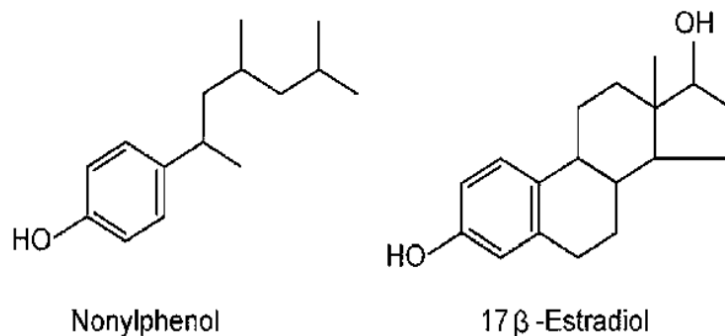
**Σχήμα 2.8:** Χημική δομή των (a)NP, (b)NP1EO και (c)NP2EO (Κουμάκη 2018)

**Πίνακας 2.13:** Χημικές ιδιότητες των NP-NP1EO-NP2EO (DrugBank; TOXNET)

	NP	NP1EO	NP2EO
<b>Χημικός τύπος</b>	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	C <sub>17</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> O <sub>3</sub>
<b>Μοριακό βάρος</b>	220.35 g/mole	264.403 g/mole	308.456 g/mole
<b>Διαλυτότητα στο νερό στους 25 °</b>	4.9-6.6 mg/L	3.4 mg/L	3.7 mg/L
<b>pKa</b>	10.25	-	-
<b>Log Kow</b>	5.76	4.17 ± 0.15	4.21 ± 0.12
<b>Log Koc</b>	4-4.7	2.40	2.50
<b>Σταθερά Henry</b>	5.6 x 10 <sup>-6</sup> atm-cu m/mole στους 25 °C	-	-
<b>Σημείο τήξεως</b>	2 °C	-	44 °C
<b>Σημείο ζέσεως</b>	293-297 °C	385 °C	436 °C
<b>Τάση ατμών</b>	9.4 x 10 <sup>-5</sup> mm Hg στους 25 °C	1.27 x 10 <sup>-6</sup> mm Hg στους 25 °C	2.23 x 10 <sup>-8</sup> mm Hg στους 25 °C
<b>Πυκνότητα</b>	0.93 g/cm <sup>3</sup>	-	-



Η NP ανήκει στους ενδοκρινικούς διαταράκτες (EDC), και συγκεκριμένα στα ξενιστρογόνα, λόγω της ικανότητάς της να μιμείται τα οιστρογόνα, κυρίως τη φυσική ορμόνη 17β-οιστραδιόλη λόγω της δομικής τους ομοιότητας (Σχήμα 2.9), και να διαταράσσει τη φυσική ισορροπία των ορμονών στους προσβεβλημένους οργανισμούς (Gabriel et al., 2012; Petrakis et al., 2012; Giesy et al., 2015). Έχει συμπεριληφθεί στην οδηγία πλαίσιο για τα ύδατα (Οδηγία 2013/39/ΕΕ, 2013) ως ουσία προτεραιότητας με επιτρεπόμενη μέση ετήσια συγκέντρωση 0.3 µg/L και επιτρεπόμενη μέγιστη συγκέντρωση ίση με 2 µg/L.



**Σχήμα 2.9:** Χημική δομή της εννεύλοφαινόλης και της 17β-οιστραδιόλης

Η έκθεση του ανθρώπου σε NP είναι δύσκολο να εκτιμηθεί, αλλά αναμένεται να συμβεί μετά από επαφή με μολυσμένο πόσιμο νερό και τρόφιμα, όπως φυτικές καλλιέργειες, γάλα και κρέας ή κατά τη διάρκεια επαγγελματικής έκθεσης. Βρέθηκε να είναι παρούσα σε τρόφιμα με συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 0,1 έως 19,4 µg/kg με εκτιμώμενη ημερήσια πρόσληψη 7,5 µg / ημέρα για έναν ενήλικα (Guenther et al., 2002).

Η άμεση επαφή με την εννεύλοφαινόλη είναι πολύ ερεθιστική για το δέρμα και τα μάτια των ανθρώπων. Φαίνεται, ακόμη, να αυξάνει τον κίνδυνο εμφάνισης φλεγμονώδους νόσου του εντέρου προάγοντας ή επιμηκύνοντας την ανεπιθύμητη εξέλιξη της φλεγμονής στο γαστρεντερικό σωλήνα και να επιφέρει πολλαπλασιασμού των κυττάρων όγκου του μαστού. Τα αναπτυσσόμενα έμβρυα και τα νεογνά είναι ιδιαίτερα ευάλωτα όταν εκτίθενται

σε εννεύλοφαινόλη επειδή οι χαμηλές δόσεις μπορούν να διαταράξουν τις ευαίσθητες διεργασίες που εμφανίζονται κατά τη διάρκεια αυτών των σημαντικών περιόδων ανάπτυξης (Soares et al., 2008; Guenther et al., 2002; Soto et al., 1991).

Τα NPnEOs έχουν ανιχνευθεί σε υδρόβιους οργανισμούς, θηλυκοποιώντας τους, μειώνοντας την ανδρική δραστηριότητα, τη τεστοστερόνη τους και αυξάνοντας το ποσοστό θνησιμότητας των νεαρών οργανισμών. Για παράδειγμα, έρευνα επισημαίνει πως προκάλεσαν την παραγωγή θηλυκών πρωτεϊνών στην ιριδίζουσα πέστροφα. Οι συγκεντρώσεις που αναστέλλουν την αναπαραγωγική ανάπτυξη και τη λειτουργία στα ψάρια βλάπτουν επίσης τα νεφρά, μειώνουν το σωματικό βάρος και επηρεάζουν την κοινωνική τους συμπεριφορά. Η βιοσυσσωρευση τους σε υδρόβιους οργανισμούς μπορεί οδηγήσει σε συγκεντρώσεις 10 έως 1.000 φορές μεγαλύτερες απ' ότι στο περιβάλλον. Όσο μικρότερη είναι η αλυσίδα των NPnEOs τόσο τοξικότερη είναι η ουσία, με την NP να είναι η πιο τοξική απ' όλες (Κουμάκη, 2018; WHO, 2002; Giesy et al., 2015; Soares et al., 2008; Stasinakis et al., 2010).

Λόγω των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών, όπως η χαμηλή διαλυτότητα και η υψηλή υδροφοβικότητα, η εννεύλοφαινόλη συσσωρεύεται σε περιβαλλοντικά διαμερίσματα με ψηλή περιεκτικότητα σε οργανικές ουσίες, όπως ιζήματα ποταμών. Η εμφάνιση της στο περιβάλλον είναι σαφώς συσχετισμένη με τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες, όπως η επεξεργασία λυμάτων, η υγειονομική ταφή και η ανακύκλωση της ύλης βιολογικού καθαρισμού. Επίσης, πολλά προϊόντα που περιέχουν εννεύλοφαινόλη έχουν άμεσες εφαρμογές στη παροχή νερού (π.χ. πλυντήριο και σαπούνι πιάτων), ενώ εμφανίζεται και σε ζωικές κοπριές (π.χ. 120 mg/kg) (Symsaris et al., 2015; Κουμάκη, 2018; Soares et al., 2008).

Η αποτελεσματικότητα απομάκρυνση της στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού βρέθηκε να είναι πολύ μεταβλητή κυμαινόμενη από 11% έως 99% ανάλογα με τον τύπο επεξεργασίας που χρησιμοποιείται. Μια διαδικασία επεξεργασίας που αποτελείται από οζόνωση και μετέπειτα διήθηση ενεργού άνθρακα με χλωρίωση ήταν ικανή να απομακρύνει το 95% της συγκέντρωσης. Οι συγκεντρώσεις της εννεύλοφαινόλης που

μετρήθηκαν στο επεξεργασμένο πόσιμο νερό κυμαίνονταν από 85 ng/L στην Ισπανία έως 15 ng/L στη Γερμανία υποδηλώνοντας πως το πόσιμο νερό δεν θεωρείται ότι αποτελεί σημαντική πηγή της για τον άνθρωπο σε σύγκριση με άλλες οδούς έκθεσης (Soares et al., 2008; Berryman et al., 2004).

Στα επιφανειακά νερά η συγκέντρωση της μπορεί να μειωθεί λόγω φωτόλυσης από το ηλιακό φως, αλλά στα ιζήματα έχει ημι-ζωία μεγαλύτερη των 60 ετών (Thiele et al., 1997). Οι συγκεντρώσεις της σε ποταμούς έχουν αναφερθεί μεταξύ 0,7 ng/L και 15 µg/L και παρουσιάζουν εποχιακές διακυμάνσεις με υψηλότερες συγκεντρώσεις το καλοκαίρι (Bester et al., 2001; Petrovic et al., 2002). Οι θερμότερες θερμοκρασίες οδηγούν σε αυξημένη αποικοδόμηση αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών, ενώ άλλοι παράγοντες όπως ο ρυθμός ροής του ποταμού, ο ρυθμός καθίζησης και το μέγεθος των σωματιδίων επηρεάζουν επίσης τον ρυθμό αποικοδόμησης (Li et al., 2004). Στον ποταμό της Κατερίνης οι συγκεντρώσεις των NPnEOs ήταν ποικίλες, πιθανώς λόγω εποχικότητας (Stasinakis et al., 2012).

Η απομάκρυνση των ρύπων στα υπόγεια ύδατα είναι συνήθως πολύ αργή, δεδομένου ότι τα χημικά και βιολογικά χαρακτηριστικά των υδροφορέων δεν είναι ευνοϊκά για την εξασφάλιση της αποικοδόμησης με αποτέλεσμα την ανίχνευσή τους σε αρκετά ψηλές συγκεντρώσεις (Κουμάκη, 2018).

Όσον αφορά τις ΕΕΛ, αφαιρείται εν μέρει κατά την επεξεργασία των αστικών λυμάτων με κύριο μέσο απομάκρυνσης την προσρόφηση. Τα NPnEOs βιομετατρέπονται σε NP, NP1EO και NP2EO και παράγονται πιο τοξικές και λιπόφιλες ενώσεις οι οποίες ανιχνεύονται στις ΕΕΛ (Stasinakis et al., 2013; Planas et al., 2002; Samaras et al., 2013). Ακολουθούν πίνακες με συγκεντρώσεις των NP, NP1EO, NP2EO στην εκροή διαφόρων ΕΕΛ.

**Πίνακας 2.14:** Συγκεντρώσεις της NP στην εκροή διαφόρων ΕΕΛ

NP [ng/L]	Απομάκρυνση [%]	Χώρα	Πηγή
310-680	78±10	Ελλάδα	Samaras et al., 2013

180-640	91±9	Ελλάδα	Samaras et al., 2013
2581-4552	-	Ελλάδα	Stasinakis et al., 2012
786±794	50	Ελλάδα	Pothitou et al., 2008
849-37879	-	Ελλάδα	Arditsoglou et al., 2010
3981±223	-	Ελλάδα	Noutsopoulos et al., 2019
30-900	-	Ελλάδα	Stasinakis et al., 2008
650	>95	Η.Π.Α.	Planas et al., 2002
n.d.-50	>95	Η.Π.Α.	Yu et al., 2013
1000-2000	42	Καναδάς	Melcer et al., 2006
320	85	Γερμανία	Melcer et al., 2006
100	88-89	Ιαπωνία	Melcer et al., 2006
1500	84	Κίνα	Melcer et al., 2006
330	95	Δανία	Melcer et al., 2006

**Πίνακας 2.15:** Συγκεντρώσεις της ΝΡΕ10 στην εκροή διαφόρων ΕΕΛ

<b>ΝΡ1Ε0 [ng/L]</b>	<b>Απομάκρυνση [%]</b>	<b>Χώρα</b>	<b>Πηγή</b>
60-280	92±5	Ελλάδα	Samaras et al., 2013
130-430	83±15	Ελλάδα	Samaras et al., 2013
<2-335	-	Ελλάδα	Stasinakis et al., 2012
154±242	93	Ελλάδα	Pothitou et al., 2008
52-1331	-	Ελλάδα	Arditsoglou et al., 2010
810±19	-	Ελλάδα	Noutsopoulos et al., 2019
340-6890	98±1	Ελλάδα	Stasinakis et al., 2008
380	>95	Η.Π.Α.	Planas et al., 2002
485	-	Η.Π.Α.	Glassmeyer et al., 2005
2297-3003	-	Αυστραλία	Ying et al., 2009
631-959	-	Αυστραλία	Ying et al., 2009

1000-13000	61	Καναδάς	Melcer et al., 2006
50	94-97	Ιαπωνία	Melcer et al., 2006
<50	99	Κίνα	Melcer et al., 2006

**Πίνακας 2.16:** Συγκεντρώσεις της NP2EO στην εκροή διαφόρων ΕΕΛ

NP2EO [ng/L]	Απομάκρυνση [%]	Χώρα	Πηγή
4-510	90±11	Ελλάδα	Samaras et al., 2013
4-111	93±14	Ελλάδα	Samaras et al., 2013
87±78	94	Ελλάδα	Pothitou et al., 2008
46-485	-	Ελλάδα	Arditsoglou et al., 2010
566±32	-	Ελλάδα	Noutsopoulos et al., 2019
410-17400	91±7	Ελλάδα	Stasinakis et al., 2008
960	>95	Η.Π.Α.	Planas et al., 2002
1190	-	Η.Π.Α.	Glassmeyer et al., 2005
1091-1157	-	Αυστραλία	Ying et al., 2009
792-1164	-	Αυστραλία	Ying et al., 2009
1000-13000	61	Καναδάς	Melcer et al., 2006
11000	59	Κίνα	Melcer et al., 2006
2010	98	Δανία	Melcer et al., 2006

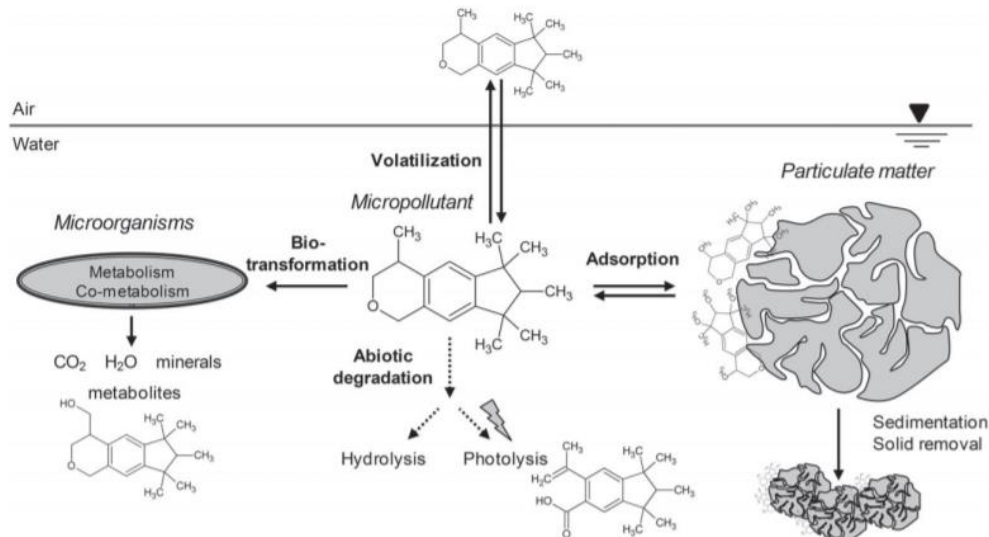
Στην έρευνα των Stasinakis et al. (2013) η απομάκρυνσή της οφειλόταν κατά 36% στη προσρόφηση στη πρωτοβάθμια λάσπη, 17% στην βιοαποικοδόμηση και 6% στη προσρόφηση στη δευτεροβάθμια λάσπη, αφήνοντας ένα αρκετά μεγάλο ποσοστό (41%) να εξέλθει από την μονάδα επεξεργασίας.

## 2.3 Διεργασίες απομάκρυνσης μικροοργανικών ενώσεων

Λαμβάνοντας υπόψη τις τοξικές επιπτώσεις των μικροοργανισμών στο υδατικό περιβάλλον που παρουσιάστηκαν πιο πάνω, καθώς και το γεγονός ότι ένα σημαντικό μέσο απόρριψής τους είναι οι εκροές των ΕΕΛ, υπογραμμίζεται η ανάγκη για απομάκρυνσή τους μέσω της επεξεργασία των λυμάτων.

Επί του παρόντος, οι συμβατικές μονάδες επεξεργασίας λυμάτων έχουν σχεδιαστεί για την απομάκρυνση στερεών αποβλήτων, αιωρούμενων στερεών, εύκολα βιοδιασπώμενων διαλυμένων οργανικών ουσιών και θρεπτικών ουσιών (όπως άζωτο) από τα λύματα. Αν και δεν είχαν σχεδιαστεί για να αντιμετωπίσουν άλλα είδη ρύπων, πολλοί οργανικοί μικρορύποι επηρεάζονται από τις φυσικές, χημικές και βιολογικές διεργασίες που εμφανίζονται κατά τη διάρκεια μιας επεξεργασίας λυμάτων. Οι ενώσεις ενδέχεται να υποστούν μεταφορά, αποδόμηση ή δέσμευση. Οι διεργασίες μεταφοράς περιλαμβάνουν τη διασπορά και την αραίωση των ουσιών, ενώ η τυρβώδης ανάμιξη και ο αερισμός της στήλης ύδατος μπορούν να μειώσουν περαιτέρω τη συγκέντρωση των πιο πτητικών ενώσεων. Η αποδόμηση περιλαμβάνει διεργασίες όπου οι ενώσεις υπόκεινται αλλαγή φάσης, ενώ η δέσμευση αποτελείται από διεργασίες κατά τις οποίες οι μητρικές ενώσεις υφίστανται μετασχηματισμό. Η επίδραση των διεργασιών αυτών στους εκάστοτε μικρορύπους εξαρτάται κυρίως από τις φυσικοχημικές ιδιότητές τους, καθώς και από τις συνθήκες λειτουργίας της ΕΕΛ (Margot et al., 2015; Koumaki et al., 2018; Lahti et al., 2011).

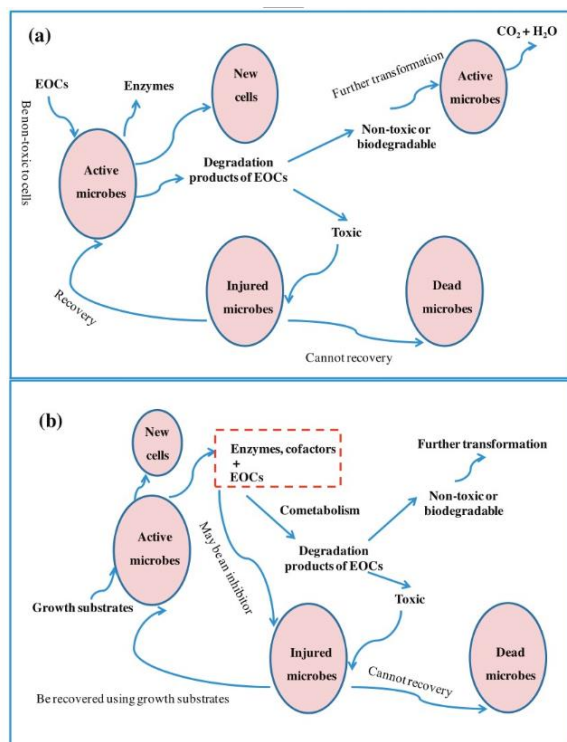
Πιο συγκεκριμένα, οι βασικές φυσικές διεργασίες που υπόκεινται οι μικρορύποι σε μια ΕΕΛ είναι: βιοαποικοδόμηση, ρόφηση, πτητικοποίηση / υδρόλυση και η φωτοαποικοδόμηση (Σχήμα 2.10). Η προσρόφηση και η πτητικοποίηση συνίστανται σε μεταφορά του μικροοργανισμού από μια φάση (υδατική) σε μια άλλη (στερεή ή αέρια), χωρίς αυτός να αποδομείται, αλλά απλώς να δεσμεύεται. Η βιοαποικοδόμηση, η φωτοαποικοδόμηση και η υδρόλυση σχετίζονται με τον μετασχηματισμό και την αποδόμηση των ενώσεων και την, κατ' επέκταση, απομάκρυνσή τους από το περιβάλλον. Πιο κάτω περιγράφεται κάθε μία από τις διεργασίες αναλυτικά.



**Σχήμα 2.10:** Διεργασίες που υποβάλλονται οι μικρορύποι σε μια ΕΕΛ (Margot et al., 2015)

### 2.3.1 Βιοαποικοδόμηση (Biodegradation)

Η βιοαποικοδόμηση είναι μια βιολογική εργασία κατά την οποία οι οργανικές ουσίες αποσυντίθενται από μικροοργανισμούς (π.χ. βακτήρια ή μύκητες) σε μικρότερες, απλούστερες ενώσεις. Η αποικοδόμηση αυτή γίνεται είτε μερικώς, με αποτέλεσμα την δημιουργία νέων οργανικών ενώσεων, είτε ολοκληρωτικώς, με αποτέλεσμα την διάσπαση σε ανόργανες ενώσεις. Οι διαδικασίες βιοαποικοδόμησης ποικίλλουν σημαντικά, αλλά συχνά το τελικό προϊόν της αποδόμησης είναι το διοξείδιο του άνθρακα. Υπάρχουν δύο οδοί βιοαποικοδόμησης, ο μεταβολισμός και ο συν-μεταβολισμός (Σχήμα 2.11). Μέχρι τώρα, δεν είναι σαφές ποια πορεία κυριαρχεί στην εξάλειψη των ECs τόσο σε φυσικά όσο και σε μηχανικά συστήματα (Joutey et al., 2013; Pomíès et al., 2013; Tran et al., 2013; Almeida et al., 2013).



**Σχήμα 2.11:** Βιοαποικοδόμηση ECs μέσω μεταβολισμού (α) και συμεταβολισμού (β) (Tran et al., 2013)

### Μεταβολισμός

Ο μεταβολισμός αποτελεί τη συμβατική διαδικασία βιοαποικοδόμησης, όπου οι μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν οργανικές ενώσεις ως τροφή για να αναπτυχθούν και να παράγουν ένζυμα για την αφομοίωσή τους. Στην μεταβολική βιοαποικοδόμηση των ECs, οι μικροοργανισμοί τα χρησιμοποιούν ως μοναδική πηγή ενέργειας και άνθρακα για την ανάπτυξη της βιομάζας τους και τη παραγωγή των σχετικών ενζύμων για την οξείδωση και τη μείωση τους. Για να γίνει αυτό, πρέπει ο εκάστοτε οργανικός μικρορύπος πρέπει να είναι μη τοξικός ή όχι πολύ επιβλαβές για τη μικροβιακή ανάπτυξη και να βρίσκεται σε αρκετά υψηλά επίπεδα συγκέντρωσης (Joutey et al., 2013; Pomiès et al., 2013; Tran et al., 2013; Margot et al., 2015).

### Συν-μεταβολισμός



Ο συν-μεταβολισμός ορίζεται ως ο μεταβολισμός μιας οργανικής ένωσης με την προϋπόθεση ύπαρξης ενός άλλου υποστρώματος ή μιας άλλης βιοαποικοδομήσιμης ουσίας που χρησιμοποιείται ως πρωτεύουσα πηγή άνθρακα και ενέργειας. Η ταυτόχρονη αποικοδόμηση του συν-υποστρώματος και της οργανικής ένωσης συνδέεται με την ικανότητα των ενζύμων να αποικοδομούν πολλά υποστρώματα μαζί. Οι οργανικοί μικρορύποι ανιχνεύονται στα φυσικά νερά και τα ακατέργαστα λύματα σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται μεταξύ ng/L και μg/L. Επιπλέον, πολλοί από αυτούς είναι τοξικοί ή ανθεκτικοί στη μικροβιακή ανάπτυξη. Επομένως, δεν μπορούν να θεωρηθούν ως κύριες πηγές άνθρακα. Σε αυτό το πλαίσιο, η παρουσία ενός υποστρώματος ανάπτυξης ή άλλης χρήσιμης ένωσης είναι αναγκαία για τη βιοαποικοδόμηση τους. Το Σχήμα 2.11 (β) δείχνει το πιθανό μοντέλο για τον συν-μεταβολισμό των ECs. Μερικές μελέτες υποδεικνύουν ότι ο συν-μεταβολισμός οδηγεί στη μετατροπή των ενώσεων σε παράγωγα που μπορεί να είναι πιο βιοαποικοδομήσιμα και θα συμμετάσχουν στις κεντρικές μεταβολικές οδούς για περαιτέρω βιομετασχηματισμό (Groning et al., 2007, Yi et al., 2007). Ωστόσο, σε ορισμένες περιπτώσεις, τα προϊόντα αποικοδόμησης τόσο από τον συν-μεταβολισμό, όσο και από τον μεταβολισμό, μπορεί να είναι πιο τοξικά από τα γονικά τους συστατικά (Fernandez-Fontaina et al., 2014; Joutey et al., 2013; Pomiès et al., 2013; Grandclément et al., 2017; Tran et al., 2013; Alvarino et al., 2018; Margot et al., 2015).

#### Βιοαποικοδόμηση στις ΕΕΛ

Για πολλούς υδρόφιλους μικρορύπους, η βιοαποικοδόμηση είναι ο κύριος μηχανισμός απομάκρυνσης κατά την επεξεργασία των λυμάτων. Οι συγκεντρώσεις τους στα λύματα, όπως αναφέρθηκαν και πριν για διάφορες ουσίες, είναι συνήθως πολύ χαμηλές (ng/L έως μg/L) γι' αυτό και απαιτείται η παρουσία άλλων υποστρωμάτων για να λειτουργήσουν ως πηγή άνθρακα και ενέργειας (Margot et al., 2015).

#### Παράγοντες που επηρεάζουν τη βιοαποικοδόμηση

Στην πράξη, σχεδόν όλες οι χημικές ενώσεις υπόκεινται σε διαδικασίες βιοαποικοδόμησης. Ορισμένοι παράγοντες καθορίζουν τον ρυθμό με τον οποίο λαμβάνει χώρα αυτή η αποικοδόμηση των οργανικών ενώσεων. Για παράδειγμα, ο ρυθμός αποικοδόμησης πολλών οργανικών ενώσεων περιορίζεται από τη βιοδιαθεσιμότητά τους, δηλαδή από ρυθμό με τον οποίο μια ουσία απορροφάται ή διατίθεται σε ένα σύστημα. Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν το ρυθμό είναι η θερμοκρασία, το pH και η υγρασία. Τα βιολογικά ένζυμα που εμπλέκονται στο μονοπάτι αποδόμησης έχουν μια βέλτιστη θερμοκρασία οπότε δεν θα έχουν τον ίδιο μεταβολικό κύκλο για κάθε θερμοκρασία. Μελέτες αναφέρουν πως ο ρυθμός βιοαποικοδόμησης μειώνεται περίπου κατά το ήμισυ για κάθε 10 °C που μειώνεται η θερμοκρασία από τη βέλτιστη. Η βιοαποικοδόμηση μπορεί να συμβεί κάτω από ένα ευρύ φάσμα pH. Ένα pH από 6,5 έως 8,5 είναι γενικά ικανοποιητικό στα περισσότερα συστήματα. Η υγρασία επηρεάζει το ρυθμό μεταβολισμού των μολυσματικών ουσιών επειδή επηρεάζει το είδος και την ποσότητα των διαλυτών υλικών που είναι διαθέσιμα, καθώς και την οσμωτική πίεση και το pH των συστημάτων. Επιπλέον, σημαντικό ρόλο παίζει και η ποσότητα του «καταλύτη», δηλαδή ο αριθμός των οργανισμών που είναι ικανοί να μεταβολίζουν τον μολυσματικό παράγοντα καθώς και την ποσότητα των ενζύμων που παράγεται από κάθε κύτταρο (Joutey et al., 2013; El Fantroussi et al., 2005; Cases et al., 2005; Tran et al., 2013).

Όσων αφορά τις ΕΕΛ, το είδος της διεργασίας (αερόβια ή αναερόβια), το HRT και το SRT είναι μερικοί άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν τη διεργασία αυτή. Συγκεκριμένα για το SRT, όσο πιο μεγάλο είναι, τόσο πιο αυξάνεται ο ρυθμός βιοαποικοδόμησης λόγω της περισσότερης ανάπτυξης των βακτηριδίων. Το είδος της διεργασίας εξαρτάται από την ύπαρξη ή όχι οξυγόνου. Η αναερόβια βιοαποικοδόμηση μπορεί να λάβει χώρα κάτω από συνθήκες ζύμωσης, απονιτροποίησης, αναγωγής του σιδήρου, αναγωγής των θεικών ή συνθήκες μεθανογένεσης. Οι Wiedemeier et al. (1995) αναφέρουν ότι στις αναερόβιες συνθήκες η βιοαποικοδόμηση μπορεί να είναι πολύ πιο σημαντική, ενώ άλλες μελέτες έχουν δείξει ότι ο αερόβιος συν-μεταβολισμός των ECs κυριαρχούσε του αναερόβιου (Joutey et al., 2013; Pomiès et al., 2013; Alvarino et al., 2018; Margot et al., 2015).

Η βιοαποικοδόμηση των ECs είναι, επίσης, συνάρτηση της χημικής δομής και των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών κάθε ένωσης, καθώς και των συγκεντρώσεων στις οποίες υπάρχουν. Οι συγκεντρώσεις τους καθορίζουν τον τύπο του μεταβολισμού (μεταβολισμός ή συν-μεταβολισμός), ενώ ο τύπος και η δραστηριότητα της βιομάζας, που εξαρτάται από τις επιβαλλόμενες συνθήκες οξειδοαναγωγής, καθορίζουν το βαθμό βιοαποικοδόμησης. Φυσικοχημικές ιδιότητες, όπως η υδροφοβικότητα φαίνεται να επηρεάζουν πολύ την βιοαποικοδόμηση, με τις υδρόφοβες ενώσεις με  $\log K_{ow} > 3.2$  να απομακρύνονται αποτελεσματικότερα (Grandclément et al., 2017; Alvarino et al., 2018; Margot et al., 2015).

### 2.3.2 Ρόφηση (Sorption)

Η ρόφηση περιλαμβάνει δύο μηχανισμούς, την απορρόφηση και την προσρόφηση. Κατά την απορρόφηση, οι υδρόφοβοι, με χαμηλή διαλυτότητα μικρορύποι μετακινούνται από την υδατική φάση και εισέρχονται στη λιπόφιλη κυτταρική μεμβράνη της βιομάζας, ενώ στην προσρόφηση, οι μικρορύποι διατηρούνται επί της επιφάνειας των στερεών λόγω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των θετικά φορτισμένων ενώσεων και της αρνητικά φορτισμένης επιφάνειας των κυττάρων της βιομάζας. Η απορρόφηση χαρακτηρίζεται από το συντελεστή κατανομής οκτανόλης-νερού,  $K_{ow}$ , και η προσρόφηση από τη σταθερά διάστασης  $pK_a$  (Alvarino et al., 2018; Carballa et al., 2005; Margot et al., 2015).

### Προσρόφηση (Adsorption)

Προκειμένου να υλοποιηθεί η προσρόφηση είναι απαραίτητη η ύπαρξη ενός προσροφητικού υλικού που έχει τη δυνατότητα να σχηματίζει δεσμούς ανάμεσα στην επιφάνειά του και τα μόρια. Η δυνατότητα του προσροφητικού υλικού να προσελκύει

ορισμένα μόνο συστατικά από ένα ρευστό, αλλά όχι τα υπόλοιπα, αποτελεί τη βάση για την εφαρμογή της μεθόδου σε διαχωρισμούς.

Με άλλα λόγια, η προσρόφηση είναι μια διεργασία μεταφοράς μάζας κατά την οποία ένα συστατικό που βρίσκεται στην υγρή φάση (προσροφούμενη ουσία), μεταφέρεται στη στερεή φάση (προσροφητικό υλικό). Πραγματοποιείται δια μέσου των ηλεκτροστατικών δυνάμεων που έλκουν το προσροφούμενο συστατικό από το διάλυμα στη στερεά επιφάνεια του προσροφητικού. Οι δυνάμεις ή ο μηχανισμός με τον οποίο το προσροφούμενο συστατικό έλκεται στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού μπορεί να είναι φυσικές ή χημικές. Τα σπουδαιότερα προσροφητικά μέσα είναι ο ενεργός άνθρακας, τα συνθετικά πολυμερή και κάποια προσροφητικά μέσα που βασίζονται στο πυρίτιο.

Η προσρόφηση ουσιών εξαρτάται από ορισμένους παράγοντες που αφορούν στα χαρακτηριστικά του προσροφητικού μέσου και της προσροφημένης ουσίας και από τις ιδιότητες του διαλύματος (pH, θερμοκρασία, παρουσία άλλων ουσιών). Οι παράγοντες αυτοί επηρεάζουν τόσο την έκταση, όσο και την ταχύτητα προσρόφησης της ουσίας στην στερεή επιφάνεια.

(Carballa et al., 2008; Μουργέλα Ραφαήλα – Νικόλα, 2018; Gogoi et al., 2018; Wankat et al., 2012; Alvarino et al., 2018)

### Απορρόφηση (Absorption)

Η απορρόφηση είναι μια διαδικασία κατά την οποία άτομα, μόρια ή ιόντα εισέρχονται σε ένα υγρό ή στερεό υλικό. Η διαδικασία απορρόφησης σημαίνει ότι μια ουσία συλλαμβάνει και μετατρέπει ενέργεια. Ο απορροφητής κατανέμει το υλικό που συλλαμβάνει σε όλο του το σώμα και όχι μόνο στην επιφάνεια (όπως στην περίπτωση της προσρόφησης). Η απορρόφηση είναι ουσιαστικά μια κατάσταση στην οποία μια ουσία «καταναλώνει» μια άλλη ουσία.

Η απορρόφηση διακρίνεται σε δύο μεγάλες κατηγορίες: τη φυσική απορρόφηση, κατά την οποία η απομάκρυνση ενός συστατικού οφείλεται στη μεγαλύτερη διαλυτότητα που παρουσιάζει σε συγκεκριμένο διαλύτη, σε σχέση με τα υπόλοιπα συστατικά του, και την απορρόφηση με χημική αντίδραση κατά την οποία η απορροφούμενη ουσία αντιδρά χημικά με τον διαλύτη και παραμένει σε διάλυση (Rousseau et al., 1987; Barret et al., 2010; Alvarino et al., 2018).

### Εκρόφηση (Desorption)

Το αντίθετο της ρόφησης είναι η εκρόφηση κατά την οποία μια ουσία η οποία είχε προσροφηθεί ή απορροφηθεί από μια άλλη, απελευθερώνεται. Αυτό συμβαίνει όταν, σε ένα σύστημα που βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας (υπάρχει δηλαδή ισορροπία μεταξύ της ουσίας και του προσροφητικού ή απορροφητικού υλικού), η συγκέντρωση της ουσίας μειώνεται και έτσι διαταράσσεται η ισορροπία. Ανάλογα με τη φύση του απορροφητικού / προσροφητικού υλικού, υπάρχουν πολλοί μηχανισμοί για εκρόφηση. Η εκρόφηση μπορεί να γίνει θερμικά, μέσω χημικών αντιδράσεων ή με ακτινοβολία (Somorjai et al., 2010).

### Συντελεστής κατανομής στερεού-υγρού, $K_d$

Η ρόφηση εξαρτάται βασικά από τις φυσικοχημικές ιδιότητες των οργανισμών και των χημικών ουσιών που εμπλέκονται, όπως η λιποφιλικότητα ή η οξύτητα. Δύο τύποι συντελεστών χρησιμοποιήθηκαν ως επί το πλείστον για τον προσδιορισμό της αποτελεσματικότητας της: ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης-νερού ( $K_{ow}$ ) και ο συντελεστής κατανομής του οργανικού άνθρακα ( $K_{oc}$ ). Ο  $K_{ow}$  ορίζεται ως ο λόγος μεταξύ των συγκεντρώσεων μιας συγκεκριμένης ένωσης σε οκτανόλη και νερό σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία, και ο  $K_{oc}$  σχετίζεται με τις συγκεντρώσεις που έχουν απορροφηθεί σε οργανικό άνθρακα και διαλύονται σε νερό. Ωστόσο, υπάρχουν περιορισμοί για την εφαρμογή αυτών των συντελεστών για να εξηγήσουν τη συμπεριφορά των ECs, καθώς επίσης και σημαντικές αποκλίσεις για τις τιμές τους, γι' αυτό, χρησιμοποιείται μια άλλη παράμετρος, ο συντελεστής κατανομής στερεού-υγρού,  $K_d$ , ο οποίος ορίζεται ως ο λόγος

μεταξύ των συγκεντρώσεων μίας ουσίας στη στερεή και στην υδατική φάση σε συνθήκες ισορροπίας δηλαδή,

$$K_d = X / S$$

όπου  $K_d$ : ο συντελεστής κατανομής στερεού/νερού (L/kg),  $X$ : η συγκέντρωση στην στερεά φάση (mg ECs / kg στερεό), και  $S$ : η συγκέντρωση στην υδατική φάση (mg ECs / L). Αυτός ο συντελεστής λαμβάνει υπόψη και τους δύο μηχανισμούς της ρόφησης. Διευκρινίζεται ότι μετά την επίτευξη της ισορροπίας, η προσροφούμενη ουσία κατανέμεται ανάμεσα στην υδατική φάση και την επιφάνεια της στερεής φάσης.

Βάση του συντελεστή  $K_{ow}$  μιας ουσίας, καθορίζεται η πολικότητά της και η τάση της για απορρόφηση, αφού δείχνει ουσιαστικά τη διαλυτότητα της στην οκτανόλη, η οποία είναι μη πολικός διαλύτης, ως προς τη διαλυτότητά της στο νερό, το οποίο είναι πολικός διαλύτης. Όσο πιο μεγάλος είναι, τόσο πιο μη πολική είναι η ουσία.

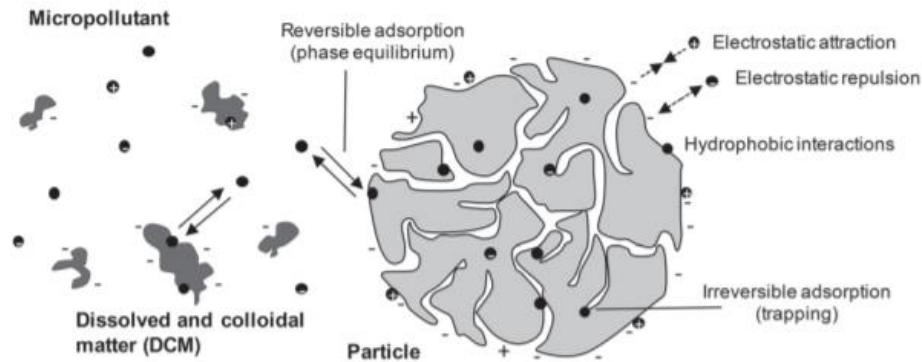
Σύμφωνα με τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες, οι ECs μπορούν να χωριστούν σε τρεις κύριες ομάδες: λιπόφιλες (με υψηλές τιμές  $K_{ow}$ ), ουδέτερες (μη ιονικές) και όξινες (υδρόφιλες και ιονικές) ενώσεις.

(Carballa et al., 2005; Ternes et al., 2004; Alvarino et al., 2018; Carballa et al., 2008; Pomiès et al., 2013).

### Ρόφηση στις ΕΕΛ

Στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων, οι οργανικοί μικρορύποι βρίσκονται σε επαφή με μια μεγάλη ποσότητα διαθέσιμου προσροφητικού υλικού, την οργανική ύλη στην ιλύ. Για το λόγο αυτό, η ρόφηση είναι ένας από τους κύριους μηχανισμούς που καθορίζουν την τύχη τους στις ΕΕΛ. Επηρεάζει τη βιοδιαθεσιμότητα τους για τους μικροοργανισμούς, και, ως εκ τούτου, την απομάκρυνσή τους λόγω βιολογικών διεργασιών. Επιπλέον, ανακατανέμει τις ροές των μικτορύπων σε όλες τις φυσικές μονάδες διαχωρισμού και, άρα, τις

συγκεντρώσεις τους στα τελικά στερεά και τα υγρά απόβλητα (Barret et al., 2010; Caballa et al., 2008).



Σχήμα 2.12: Προσρόφηση μικροοργανισμού σε μια ΕΕΛ (Margot et al., 2015)

Οι μικρορύποι προσροφούνται τόσο σε αιωρούμενα στερεά, όσο και σε κολλοειδή σωματίδια (διαμέτρου 1 nm έως 1 μm), τα οποία θεωρούνται μέρος του διαλυτού κλάσματος. Η απορρόφηση σε διαλυμένη ή κολλοειδή ουσία (Dissolved and Colloidal Matter - DCM) αυξάνει τη διαλυτότητα υδρόφοβων ουσιών, περιορίζοντας την απομάκρυνσή τους με προσρόφηση πάνω στη λάσπη (Σχήμα 2.12). Οι ECs, προσροφημένοι σε αιωρούμενα στερεά ή στην ιλύ, θα απομακρυνθούν από την υδατική φάση με καθίζηση και επακόλουθη διάθεση περίσσειας ιλύος. Η τελική τύχη των απορροφημένων ρύπων εξαρτάται από την τύχη των στερεών (π.χ. διάθεση σε χώρους υγειονομικής ταφής ή επαναχρησιμοποίηση στη γεωργία) (Margot et al., 2015; Le-Minh et al., 2010).

Η αφαίρεση φαρμακευτικών ουσιών με προσρόφηση ιλύος επηρεάζεται κυρίως από τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του μορίου και της επιφάνειας ιλύος και από τον υδρόφοβο / υδρόφιλο χαρακτήρα του μορίου. Είναι ένας σημαντικός μηχανισμός αφαίρεσης για υδρόφοβες ή θετικά φορτισμένες ουσίες, ειδικά εάν είναι ελάχιστα βιοαποικοδομήσιμες (Grandclément et al., 2017).

Η συνάφεια των ουσιών που προσροφούνται στην ιλύ αντιπροσωπεύεται από τη σταθερά προσρόφησης  $K_d$  (L/kg). Μεγαλύτερο  $K_d$  σημαίνει μεγαλύτερη απορρόφηση της ένωσης από την λάσπη. Τα υδρόφοβα χημικά αναμένεται να εμφανιστούν σε υψηλότερη συγκέντρωση στην αρχική λάσπη από τις υδρόφιλες χημικές ουσίες, επειδή έχουν μεγαλύτερη συγγένεια με τα στερεά και επομένως συγκεντρώνονται στην οργανική ιλύ των λυμάτων (Le-Minh et al., 2010).

### 2.3.3 Πτητικοποίηση / Υδρόλυση (*Volatilization / Hydrolysis*)

Με τον όρο υδρόλυση, χαρακτηρίζεται μια χημική αποδόμηση στην οποία μια ουσία διασπάται σε απλούστερες ενώσεις με την προσθήκη ή την πρόσληψη στοιχείων νερού. Συνήθως με αυτή τη διαδικασία ελευθερώνονται ιόντα υδρογόνου. Ουσιαστικά, το μόριο του νερού αντικαθιστά ένα άλλο μόριο που βρίσκεται σε μια οργανική ουσία. Στις αντιδράσεις υδρόλυσης υπάρχει ισορροπία μεταξύ της ουσίας που δεν υδρολύεται και των προϊόντων της υδρόλυσης. Η σταθερά της ισορροπίας αυτής καλείται σταθερά υδρόλυσης  $K_h$ . Όσο πιο αραιό είναι το διάλυμα, τόσο μεγαλύτερος είναι ο βαθμός υδρόλυσης. Η διεργασία αυτή αγνοείται, γιατί δεν παίζει σημαντικό ρόλο στην απομάκρυνση των ενώσεων (Radke et al., 2014; Koumaki et al., 2017).

Με τον όρο πτητικοποίηση, εννοούμε τη μεταφορά μιας ένωσης από την υδατική φάση στην αέρια. Η πτητικοποίηση, όπως και η προσρόφηση, βασίζεται σε μηχανισμούς ισορροπίας μεταξύ δύο φάσεων (διαλυτή-αέρια και διαλυτή-στερεά, αντίστοιχα). Εξαρτάται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες της ουσίας και εκφράζεται μέσω της σταθεράς Henry και της πίεσης ατμών (Margot et al., 2015). Αν και υπάρχουν μοντέλα στη βιβλιογραφία που την συμπεριέλαβαν (Lee et al., 1998; Suarez et al., 2010), δεν θεωρείται σημαντική διεργασία απομάκρυνσης για τις περισσότερες ουσίες λόγω του χαμηλού συντελεστή Henry. Επιπλέον, αγνοήθηκε σε μοντέλα που ασχολούνταν με φαρμακευτικά προϊόντα και άλλους οργανικούς μικρορύπους (Plósz et al., 2012; Mannina et al., 2017). Για τιμές του συντελεστή



Henry κάτω από  $10^{-7}$  atm·m<sup>3</sup>/mole η πτητικοποίηση θεωρείται αμελητέα. Έτσι, λαμβάνεται υπόψη η επίδρασή της μόνο στις αρωματικές ουσίες και στους πτητικούς ρύπους (Suarez et al., 2010; Fernandez-Fontaina et al., 2014; Pomiès et al., 2013).

Οι ουσίες που εξετάζονται στη παρούσα εργασία έχουν χαμηλό συντελεστή Henry και είναι ουσίες σταθερές, με τέτοιες χημικές ιδιότητες ώστε να διατηρούν τα χημικά τους χαρακτηριστικά. Για το λόγο αυτό, η πτητικοποίηση και η υδρόλυση δεν δύναται να συνεισφέρουν στην απομάκρυνσή τους.

#### 2.3.4 Φωτοδιάσπαση (Photodegradation)

Η φωτοαποικοδόμηση είναι μια χημική αντίδραση στην οποία μια χημική ένωση διασπάται από τα φωτόνια. Ορίζεται ως η αλληλεπίδραση ενός ή περισσότερων φωτονίων με ένα μόριο στόχο. Είναι σημαντική διεργασία απομάκρυνσης για τις φωτοευαίσθητες χημικές ουσίες (Noutsopoulos et al., 2019). Δεν περιορίζεται στο ορατό φως, αλλά οποιοδήποτε φωτόνιο με επαρκή ενέργεια μπορεί να επηρεάσει τους χημικούς δεσμούς μιας χημικής ένωσης. Δεδομένου ότι η ενέργεια ενός φωτονίου είναι αντιστρόφως ανάλογη του μήκους κύματος του, τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα με την ενέργεια του ορατού φωτός ή υψηλότερα, όπως το υπεριώδες φως, οι ακτινογραφίες και οι ακτίνες γάμμα, συνήθως εμπλέκονται σε τέτοιες αντιδράσεις.

Εξαρτάται από την ύπαρξη φωτοευαίσθητοποιητών, από την ένταση της ακτινοβολίας και τη διακύμανσή της βάση της εποχής και του γεωγραφικού πλάτους, από τη μετάδοση της ακτινοβολίας από τον αέρα στο νερό και από τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του υδατικού φορέα, όπως θολότητα και αιωρούμενα σωματίδια (Noutsopoulos et al., 2019).

Η φωτοαποικοδόμηση είναι πιθανό να αποτελέσει σημαντικό μηχανισμό απομάκρυνσης οργανικών ενώσεων ρύπων στα επιφανειακά ύδατα. Προκαλείται με την απορρόφηση φωτονίων με μήκος κύματος περίπου 290-700 nm. Υπάρχουν δύο είδη

φωτοαποικοδόμησης, η άμεση και η έμμεση. Στην άμεση, η ενέργεια ενός απορροφούμενου φωτονίου μεταφέρεται στα ηλεκτρόνια του μορίου, τα οποία διεγείρονται και υφίστανται θραύση των δεσμών τους, ανακατατάξεις ή διαμοριακές αντιδράσεις, οδηγώντας σε θραύση του μορίου ή στη δημιουργία νέου προϊόντος. Στην έμμεση, τα μόρια δεν απορροφούν απευθείας την ακτινοβολία, αλλά υποβοηθούνται από φωτοευαίσθητοποιητές (όπως χουμικά οξέα και νιτρικά ιόντα), οι οποίοι απορροφούν ενέργεια και διεγείρονται ή αποσυντίθενται, μέσω οξειδωσης ή υδρόλυσης, παράγοντας νέα ισχυρά είδη, που, με τη σειρά τους, αντιδρούν με τις χημικές ενώσεις και έτσι επιτυγχάνεται η φωτοδιάσπασή τους. Στο καθαρό νερό η άμεση φωτοαποικοδόμηση είναι αυτή που υφίσταται (Zepp et al., 1977; Boreen et al., 2003; Salgado et al., 2013).

Όσων αφορά τις ΕΕΛ, δεν δύναται να συνεισφέρει στην απομάκρυνση των μικρορύπων, κυρίως λόγω της θολότητας των λυμάτων που την περιορίζει.

## 3 Μοντέλο Προσομοίωσης Λειτουργίας Εγκατάστασης Επεξεργασίας Λυμάτων

---

### 3.1 Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζεται ένα ολοκληρωμένο μοντέλο προσομοίωσης της λειτουργίας της εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων, το οποίο αναπτύχθηκε στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας. Περιλαμβάνει όλα τα μέρη που αποτελούν μια ΕΕΛ, δηλαδή μονάδες πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας καθίζησης, βιολογικό αντιδραστήρα, δεξαμενές πάχυνσης πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας ιλύος, αναερόβιο χωνευτή και μονάδα αφυδάτωσης, περιγράφοντας τις μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις, καθώς και όλες τις διεργασίες και τα συστατικά που περιέχονται σε μια ΕΕΛ.

Για την περιγραφή των διαφόρων μονάδων της ΕΕΛ χρησιμοποιήθηκαν διάφορα υπομοντέλα. Συγκεκριμένα, η προσομοίωση του βιολογικού αντιδραστήρα βασίζεται στο μοντέλο ενεργού ιλύος ASM1, η προσομοίωση της δεξαμενής τελικής καθίζησης γίνεται με ένα υπομοντέλο καθίζησης όπου θεωρείται πως επιτελείται ζωνική καθίζηση, η προσομοίωση της αναερόβιας χώνευσης γίνεται με ένα εμπειρικό μοντέλο που βασίζεται στο ADM1 και εκτιμά τις βιολογικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρο εκεί, ενώ για την προσομοίωση των υπόλοιπων μονάδων εφαρμόστηκαν ισοζύγια μαζών.

Επιπλέον, στο υπάρχον μοντέλο που αναπτύχθηκε στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας, προστέθηκε ένα υπομοντέλο για την προσομοίωση της τύχης των μικροοργανικών ενώσεων, το οποίο είναι και το βασικό αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Η τύχη των ενώσεων περιγράφεται σε όλες τις μονάδες της ΕΕΛ, τόσο ως προς το διαλυτό τους μέρος, όσο και ως προς το σωματιδιακό τους μέρος.

Ακολουθεί η περιγραφή των μοντέλων προσομοίωσης που χρησιμοποιήθηκαν.

## 3.2 Μοντέλο Ενεργού Ιλύος Νο.1 – ASM1

### 3.2.1 Εισαγωγή

Η μοντελοποίηση του σχεδιασμού και της λειτουργίας διεργασιών ενεργού ιλύος χρονολογείται από το 1982, όταν η Διεθνής Ένωση για την Έρευνα και τον Έλεγχο της Ρύπανσης των Υδάτων (International Association on Water Pollution Research and Control - IAWPRC) συγκρότησε μια ομάδα εργασίας για να δημιουργήσει μια κοινή πλατφόρμα, η οποία θα μπορούσε να βοηθήσει στη μελλοντική ανάπτυξη μοντέλων ενεργού ιλύος με απομάκρυνση αζώτου. Το αποτέλεσμα ήταν το 1987 να δημοσιευθεί το Μοντέλο Ενεργού Ιλύος No. 1 (Activated Sludge Model No.1, AMS1). Το ASM1 περιλάμβανε το μοντέλο, οδηγίες για το χαρακτηρισμό των λυμάτων και την ανάπτυξη κώδικα, και προεπιλεγμένες τιμές των παραμέτρων που η εφαρμογή τους έχει αποδείξει ότι οδηγούν σε ρεαλιστικά αποτελέσματα.

Το ASM1 χρησιμοποιήθηκε κυρίως ως βάση για την περαιτέρω ανάπτυξη άλλων μοντέλων με ορισμένες συμπληρωματικές λεπτομέρειες. Τα μοντέλα που αναπτύχθηκαν είχαν κοινή γλώσσα όσον αφορά ονοματολογία, έννοιες και σημειογραφία.

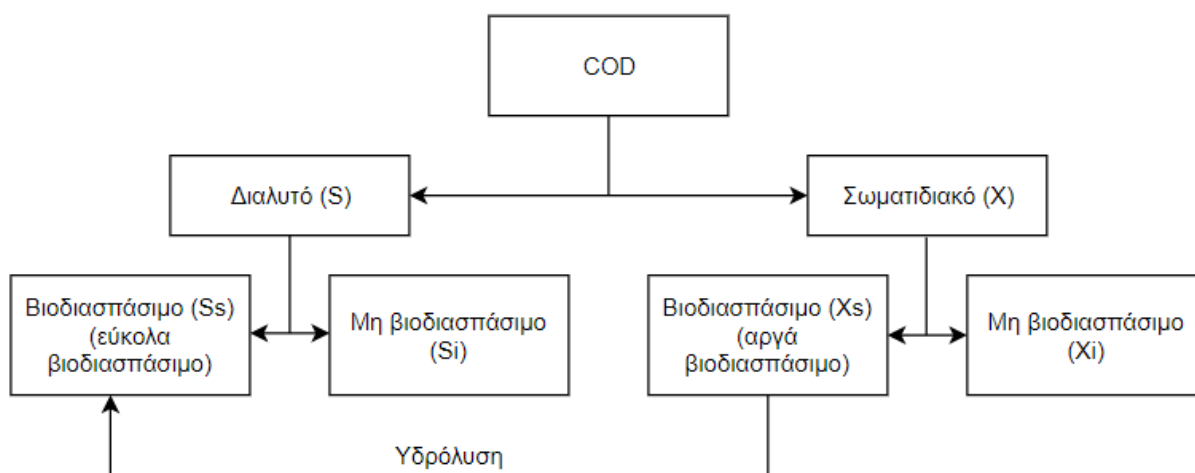
Οι κινητικές, οι διεργασίες και η στοιχειομετρία (δηλαδή η σχέση ενός συστατικού με ένα άλλο μέσα σε μια αντίδραση) απεικονίζονται σε μορφή πίνακα για να αντιμετωπιστεί η πολυπλοκότητα του μοντέλου. Ο πίνακας αυτό δημιουργήθηκε από την ομάδα της IWAQ και βασίστηκε στην εργασία του Paterson (1965). Συμπεριλήφθηκαν μόνο οι σημαντικότερες διεργασίες και επιλέχθηκαν οι απλούστερες κινητικές για κάθε διεργασία, ενώ η εξάρτηση των κινητικών από τις μεταβαλλόμενες περιβαλλοντικές παρουσιάζεται μέσω των 'διακόπτων' οι οποίοι ενεργοποιούν και απενεργοποιούν τις διεργασίες.

Στη συνέχεια περιγράφεται αναλυτικά το ASM1 ως προς τα συστατικά, τις διεργασίες, τις εξισώσεις και τις παραμέτρους του.

### 3.2.2 Συστατικά Μοντέλου

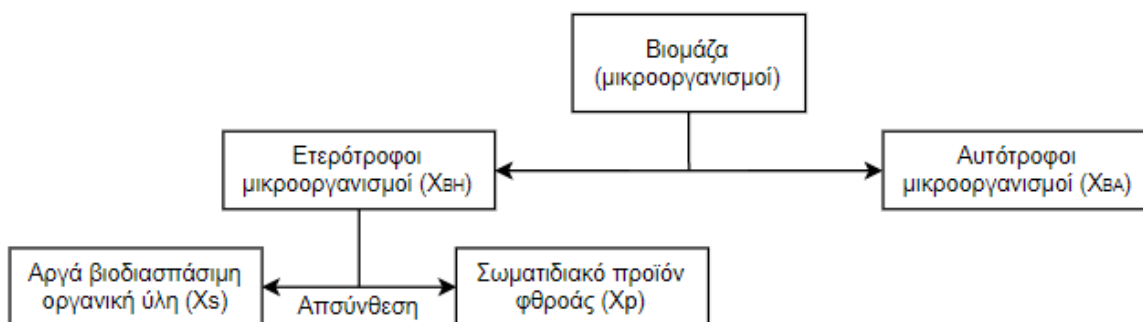
Το ASM1 περιέχει συστατικά δύο είδους, τα σωματιδιακά ή αργά βιοδιασπάσιμα και τα διαλυτά ή εύκολα βιοδιασπάσιμα. Βάση του IWAQ, τα διαλυτά συμβολίζονται με το γράμμα S και τα σωματιδιακά με το γράμμα X, ενώ αναλόγως της βιοδιασπασιμότητας ενός συστατικού, αναγράφεται ένας δείκτης δίπλα. Ο δείκτης s υποδηλώνει το εύκολα βιοδιασπάσιμο και ο δείκτης i το δύσκολα βιοδιασπάσιμο.

Τα συστατικά του μοντέλου είναι η οργανική ύλη, η οποία χωρίζεται σε COD (βιοδιασπάσιμο ή όχι) και σε βιομάζα (αυτοτροφική ή ετεροτροφική), το διαλυμένο οξυγόνο, η αλκαλικότητα, τα αδρανή προϊόντα τα οποία προέρχονται από τη φθορά των μικροοργανισμών και η αζωτούχα ύλη, η οποία υποδιαιρείται σε βιοδιασπασίμη ή μη και σε οργανική (διαλυμένο ή σωματιδιακό άζωτο) ή ανόργανη (αμμωνιακό ή νιτρικό άζωτο). Όσον αφορά το μη βιοδιασπάσιμο τμήμα της αζωτούχας ύλης, λαμβάνεται υπόψη εμμέσως στο μοντέλο, χωρίς να ενσωματώνεται σαν παράμετρος. Αναλύονται περαιτέρω πιο κάτω.



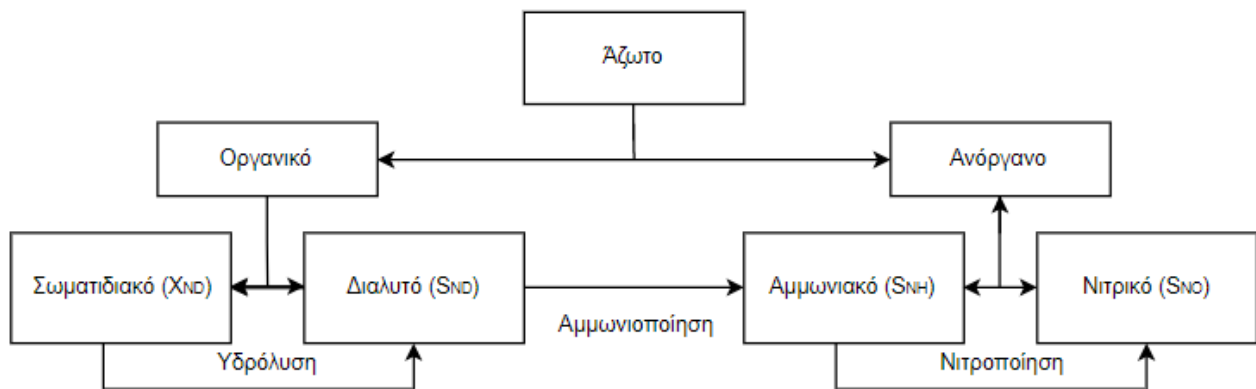
Σχήμα 3.1: Διαχωρισμός του COD σε συστατικά

- Σωματιδιακή Αδρανής Οργανική Ύλη (Xi): Είναι αιωρούμενη μη βιοδιασπάσιμη οργανική ύλη που δεν συμμετέχει σε βιολογικές διεργασίες. Παγιδεύεται στην ενεργό ιλύ και απομακρύνεται με την απομάκρυνση της ιλύος. Η εξίσωση ισορροπίας της μάζας απαιτεί η συγκέντρωσή της στην έξοδο να είναι μεγαλύτερη από εκείνη στην είσοδο, επειδή η παροχή περίσσειας ιλύος είναι μικρότερη από τη παροχή εισροής των λυμάτων.
- Διαλυμένη Αδρανής Οργανική Ύλη (Si): Είναι μη βιοδιασπάσιμη ύλη η οποία δεν συμμετέχει σε καμία βιολογική διεργασία και φεύγει από το σύστημα με τη συγκέντρωση που εισέρχεται σε αυτό.
- Αργά Βιοδιασπάσιμη Οργανική Ύλη (Xs): Σωματιδιακή οργανική ύλη που αποτελείται από σύνθετα μόρια τα οποία δεν εισέρχονται στο κύτταρο. Μπορεί να μετατραπεί σε εύκολα βιοδιασπάσιμη ύλη μέσω εξωκυτταρικής ενζυματικής δράσης (υδρόλυση) και να αποτελέσει τροφή για τους ετεροτροφικούς μικροοργανισμούς. Η ταχύτητα υδρόλυσης είναι αρκετά μικρότερη από την ταχύτητα χρησιμοποίησης της εύκολα βιοδιασπάσιμης τροφής, οπότε όταν υπάρχει μόνο Xs, η υδρόλυση θεωρείται ο περιοριστικός παράγοντας στην ανάπτυξη βιομάζας
- Εύκολα Βιοδιασπάσιμη Οργανική Ύλη (Ss): Η εύκολα βιοδιασπάσιμη ύλη θεωρείται διαλυμένη για διευκόλυνση της προσωμοίωσης. Αποτελείται από απλά μόρια που εισέρχονται στο κύτταρο και προσλαμβάνονται από τους ετεροτροφικούς μικροοργανισμούς για την ανάπτυξη νέας βιομάζας. Μπορεί να δημιουργηθεί από την υδρόλυση της αργά βιοδιασπάσιμης οργανικής ύλης.



Σχήμα 3.2: Διαχωρισμός της βιομάζας σε συστατικά

- Ετεροτροφική βιομάζα (Χβη): Οι ετερότροφοι μικροοργανισμοί δημιουργούνται με τη κατανάλωση της εύκολα βιοδιασπάσιμης οργανικής ύλης κάτω από αερόβιες ή ανοξικές συνθήκες, ενώ σταματά κάτω από αναερόβιες συνθήκες, είναι δηλαδή απαραίτητο το οξυγόνο για να επέλθει ανάπτυξη. Η μείωσή της γίνεται μέσω αποσύνθεσης (όπως ενδογενής μεταβολισμός, θάνατος, κατανάλωσή από ανώτερους οργανισμούς και λύσις). Κατά την αποσύνθεσή της θεωρείται πως μετατρέπεται σε αργά βιοδιασπάσιμη οργανική ύλη (Χs) και αδρανή σωματιδιακά προϊόντα (Χp).
- Αυτοτροφική βιομάζα (Χβα): Η ανάπτυξη των αυτότροφων μικροοργανισμών γίνεται κάτω από αερόβιες συνθήκες. Μειώνονται μέσω της αποσύνθεσης. Μέσω της αυτοτροφικής βιομάζας και σε αερόβιες συνθήκες επιτελείται η νιτροποίηση, η μετατροπή δηλαδή του αμμωνιακού αζώτου σε νιτρικό.
- Σωματιδιακό Προϊόν Φθοράς Μικροοργανισμών (Χp): Είναι αδρανές προϊόντα που δεν συμμετέχουν σε καμία βιολογική διεργασία και δημιουργούνται από τη φθορά των ετεροτροφικών ή αυτοτροφικών μικροοργανισμών.



Σχήμα 3.3: Διαχωρισμός του αζώτου σε συστατικά

- Σωματιδιακό Οργανικό Άζωτο (ΧND): Δημιουργείται κατά τη φθορά της βιομάζας και μειώνεται μέσω της υδρόλυσης που το μετατρέπει σε διαλυτό οργανικό άζωτο (SND).

- Διαλυμένο Οργανικό Άζωτο (SND): Δημιουργείται κατά την υδρόλυση του σωματιδιακού οργανικού αζώτου. Αντιδρά με τους ετερότροφους μικροοργανισμούς και μετατρέπεται σε αμμωνιακό άζωτο μέσω της αμμωνιοποίησης.
- Διαλυμένο Αμμωνιακό Άζωτο (SNH): Είναι η κύρια μορφή αζώτου στα λύματα και είναι το άθροισμα της μη ιονισμένης αμμωνίας  $\text{NH}_3$  και της ιονισμένης αμμωνίας  $\text{NH}_4^+$ . Η μη ιονισμένη αμμωνία είναι αμελητέα για ουδέτερες τιμές του pH. Αποτελεί πηγή αζώτου για τη σύνθεση της ετεροτροφικής βιομάζας και πηγή ενέργειας για την ανάπτυξη αυτοτροφικών νιτροποιητικών βακτηριδίων. Μετατρέπεται δηλαδή σε νιτρικό άζωτο μέσω της νιτροποίησης.
- Νιτρικό Άζωτο (SNO): Μορφή αζώτου που δημιουργείται μέσω της νιτροποίησης του διαλυμένου αμμωνιακού αζώτου. Η νιτροποίηση είναι μια διεργασία που απαιτεί οξυγόνο. Τα προϊόντα της νιτροποίησης αποτελούν δέκτη ηλεκτρονίων για τους ετερότροφους μικροοργανισμούς κάτω από ανοξικές συνθήκες και παράγουν αέριο άζωτο. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται απονιτροποίηση. Είναι η αιτία μείωσης του νιτρικού αζώτου.
- Διαλυμένο Οξυγόνο (So): Είναι η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου στα λύματα, το οποίο παίζει σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη των μικροοργανισμών.
- Αλκαλικότητα (SALK): Η αλκαλικότητα χρησιμοποιείται για την εκτίμηση των διακυμάνσεων του pH στα λύματα, μείωση του οποίου μπορεί να αναστείλει συγκεκριμένες διεργασίες. Λαμβάνεται υπόψη κατά την ανάπτυξη τόσο των αυτότροφων, όσο και των ετερότροφων μικροοργανισμών, καθώς και κατά την αμμωνιοποίηση. Συνήθως ποσοτικοποιείται με ισοδύναμη συγκέντρωση ανθρακικού ασβεστίου  $\text{CaCO}_3$ .

Πίνακας 3.1: Συστατικά μοντέλου ASM1

Συστατικά	Ερμηνεία
$X_1$	Σωματιδιακή Αδρανής Οργανική Ύλη
$S_1$	Διαλυμένη Αδρανής Οργανική Ύλη
$X_5$	Αργά Βιοδιασπάσιμη Οργανική Ύλη



$S_s$	Εύκολα Βιοδιασπάσιμη Οργανική Ύλη
$X_{BH}$	Ετεροτροφική Βιομάζα
$X_{BA}$	Αυτοτροφική Βιομάζα
$X_p$	Σωματιδιακό Προϊόν Φθοράς Μικροοργανισμών
$X_{ND}$	Σωματιδιακό Οργανικό Άζωτο
$S_{ND}$	Διαλυμένο Οργανικό Άζωτο
$S_{NH}$	Διαλυμένο Αμμωνιακό Άζωτο
$S_{NO}$	Νιτρικό Άζωτο
$S_o$	Διαλυμένο Οξυγόνο
$S_{ALK}$	Αλκαλικότητα

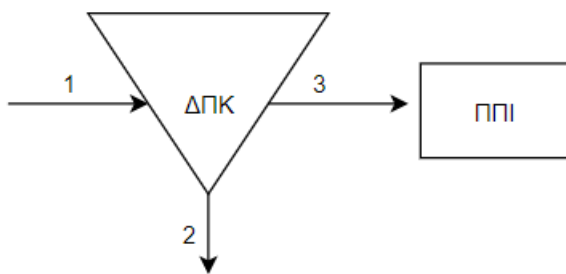
Εκτός των συστατικών που προαναφέρθηκαν και παρουσιάζονται στο πιο πάνω πίνακα, στο μοντέλο υπολογίζονται και οι ακόλουθες μεταβλητές:

- Σωματιδιακή Ύλη (X): Είναι το άθροισμα των οργανικών αιωρούμενων στερεών σε όρους COD, δηλαδή  $X = X_i + X_s + X_{BH} + X_{BA} + X_p$ .
- Ολικά Αιωρούμενα Στερεά (TSS): Αποτελεί το άθροισμα των πτητικών και των ανόργανων στερεών, δηλαδή  $TSS = VSS + X_{nv}$ .
- Σωματιδιακά Ανόργανα Στερεά (X<sub>nv</sub>): Δεν συμμετέχουν σε καμία βιολογική διεργασία, εισέρχονται με τα ανεπεξέργαστα λύματα και απομακρύνονται από το σύστημα μέσω της απομάκρυνσης της περίσσειας ιλύος.
- Πτητικά Αιωρούμενα Στερεά (VSS): Είναι το άθροισμα των οργανικών στερεών, τα οποία μετριοούνται σε όρους COD. Για να τα μετατρέψουμε σε όρους VSS χρησιμοποιούμε τη σχέση  $COD/VSS = 1.42 \text{ gr COD/gr VSS}$ . Δηλαδή  $VSS = X/1.42$ .
- Σωματιδιακό και Διαλυτό COD (COD): Υπολογίζεται ως εξής:  $COD = S_s + S_i + X_s + X_i + X_{BH} + X_{BA} + X_p$
- Ολικό Άζωτο (TN): Υπολογίζεται ως εξής:  $TN = S_{NH} + S_{NO} + S_{ND} + X_{ND} + i_{xb} * (X_{BH} + X_{BA}) + i_{xp} * (X_i + X_p)$ .

### 3.2.3 Δεξαμενή Πρωτοβάθμιας Καθίζησης (ΔΠΚ)

Η Δεξαμενή Πρωτοβάθμιας Καθίζησης (ΔΠΚ) αποτελεί τον πρώτο σταθμό επεξεργασίας των λυμάτων μετά την προεπεξεργασία. Στόχος της ΔΠΚ είναι η απομάκρυνση ενός ποσοστού των αιωρούμενων στερεών μέσω της βαρύτητας. Απομακρύνονται έτσι τα σωματίδια με ειδικό βάρος μεγαλύτερο του νερού, που, λόγω της ροής των λυμάτων, μένουν σε αιώρηση, και τα οποία καθιζάνουν σε συνθήκες ηρεμίας. Το ποσοστό της απομάκρυνσης που επιτυγχάνεται στην ΔΠΚ είναι αρκετά σημαντικό (50-65%). Παράλληλα με τα καθιζήσιμα στερεά, απομακρύνονται και λίπη και έλαια. Αποτέλεσμα είναι η μείωση του φορτίου στη μετέπειτα επεξεργασία. Στην έξοδο της ΔΠΚ τα στερεά απομακρύνονται υπό μορφή πρωτοβάθμιας ιλύος με συγκέντρωση 1.5-2 %, ενώ τα λύματα υπερχειλίζουν προς τον βιοαντιδραστήρα.

Για την προσομοίωσή της, θεωρούμε πως ο βαθμός απομάκρυνσης των στερεών είναι σταθερός, έστω  $C(\%)$ , και οι συγκεντρώσεις των διαλυτών συστατικών, τόσο στην ιλύ, όσο και στα επεξεργασμένα λύματα μένουν ίδιες.



**Σχήμα 3.4:** Σχηματική απεικόνιση της δεξαμενής πρωτοβάθμιας καθίζησης

Στη θέση 3, μέσω της πρωτοβάθμιας ιλύος απομακρύνεται ποσότητα  $C \cdot X/100$  όσον αφορά το σωματιδιακό κλάσμα των συστατικών που εισέρχονται στην ΔΠΚ, ενώ το διαλυτό κλάσμα μένει το ίδιο, δηλαδή:

$$S(3) = S(1)$$

$$M_X(3) = \frac{C * X(1)}{100}$$

Στη θέση 2 υπολογίζονται οι συγκεντρώσεις για τα λύματα που θα συνεχίσουν στα επόμενα στάδια επεξεργασίας. Εφαρμόζουμε ισοζύγιο μάζας για το σωματιδιακό κλάσμα, ενώ το διαλυτό παραμένει το ίδιο, οπότε:

$$M_X(2) = M_X(1) - M_X(3)$$
$$S(2) = S(1)$$

### 3.2.4 Βιολογικός Αντιδραστήρας (BA)

Μετά τη ΔΠΚ σειρά έχει ο βιολογικός αντιδραστήρας. Το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε για την προσομοίωσή του είναι βασισμένο στο ASM1, περιλαμβάνοντας όλες τις σημαντικές διεργασίες, οι οποίες περιγράφονται από απλές εξισώσεις.

#### 3.2.4.1 Διεργασίες Μοντέλου

Οι βασικές διεργασίες που περιγράφονται είναι οι εξής: η ανάπτυξη και η αποσύνθεση της βιομάζας, η αμμωνιοποίηση του οργανικού αζώτου και η υδρόλυση των οργανικών σωματιδιακών μικροοργανισμών που παγιδεύονται στη βιοκροκίδα. Για την απλοποίηση της προσομοίωσης θεωρούμε πως η εύκολα βιοδιασπάσιμη ύλη είναι η μοναδική τροφή για την ανάπτυξη της ετεροτροφικής βιομάζας, η αργά βιοδιασπάσιμη ύλη απομακρίνεται ακαριαία από την αιώρηση με την παγίδευση της στη βιοκροκίδα και η βιομάζα όταν αποσυντίθεται μετατρέπεται σε αδρανή σωματίδια και σε αργά βιοδιασπάσιμη ύλη, η οποία εισάγεται πάλι στον κύκλο υδρόλυση, ανάπτυξη κ.λ.π.

Η εξάρτηση κάποιων διεργασιών από τις περιβαλλοντικές συνθήκες παρουσιάζεται μέσω των 'διακόπτων' οι οποίοι ενεργοποιούν και απενεργοποιούν τις διεργασίες. Ο διακόπτης του οξυγόνου ο οποίος είναι απαραίτητος για τη περιγραφή της διεργασίας της νιτροποίησης είναι ο εξής:

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

όπου  $S_o$ : η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου και  $K_o$ : σταθερά.

Υποδηλώνει πως όταν δεν υπάρχει οξυγόνο η διεργασία διακόπτεται. Αντίστοιχα, ο διακόπτης που χρησιμοποιείται στις αναερόβιες συνθήκες είναι:

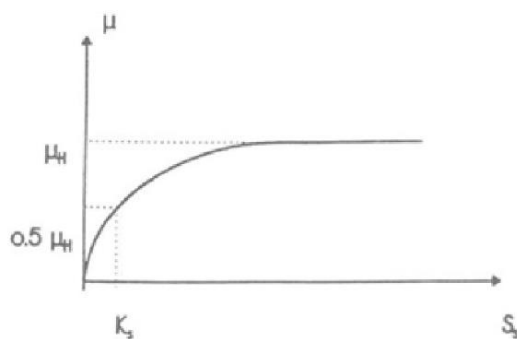
$$\frac{K_o}{S_o + K_o}$$

Οι βασικές διεργασίες περιγράφονται πιο κάτω.

Διεργασία 1 – Αερόβια ανάπτυξη της ετεροτροφικής βιομάζας: Η ανάπτυξη των ετεροτροφικών μικροοργανισμών γίνεται υπό τη παρουσία οξυγόνου, καταναλώνοντας εύκολα βιοδιασπάσιμη ύλη ( $S_s$ ), καθώς και επίσης αμμωνιακό άζωτο, το οποίο ενσωματώνεται στη κυτταρική μάζα και μετατρέπεται σε οργανικό άζωτο. Η επίδραση της τροφής προσομοιώνεται με μια συνάρτηση κορεσμού τύπου Monod, ενώ η ύπαρξη οξυγόνου εξασφαλίζεται με τη χρήση διακόπτη όπου το οξυγόνο λειτουργεί ως περιοριστικός παράγοντας. Η εξίσωση που περιγράφει το ρυθμό της διεργασίας είναι η εξής:

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

Όπως φαίνεται από την εξίσωση, η αερόβια ανάπτυξη είναι ανάλογη της συγκέντρωσης οξυγόνου. Η μεταβολή του ρυθμού της αερόβιας ανάπτυξης συναρτηθεί της συγκέντρωσης της εύκολα βιοδιασπάσιμης τροφής παρουσιάζεται στο πιο κάτω σχήμα:



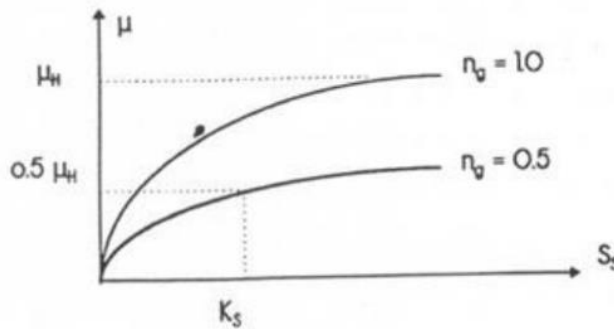
**Σχήμα 3.5:** Μεταβολή του ρυθμού της αερόβιας ανάπτυξης συναρτήσει της  $S_s$

Διεργασία 2 – Ανοξική ανάπτυξη της ετεροτροφικής βιομάζας: Η ανοξική ανάπτυξη των ετεροτροφικών μικροοργανισμών γίνεται με το νιτρικό άζωτο να λειτουργά σαν τελικός δέκτης ηλεκτρονίων, καταναλώνοντας εύκολα βιοδιασπάσιμη ύλη ( $S_s$ ), καθώς και επίσης αμμωνιακό άζωτο το οποίο ενσωματώνεται στη κυτταρική μάζα και μετατρέπεται σε οργανικό άζωτο, όπως και στην αερόβια ανάπτυξη. Το αποτέλεσμα της διεργασίας είναι η παραγωγή ετεροτροφικής βιομάζας. Η εξάρτηση τη από το νιτρικό άζωτο είναι ανάλογη και η επίδραση της τροφής και του νιτρικού αζώτου προσομοιώνονται με συναρτήσεις κορεσμού τύπου Monod, ενώ η παρεμπόδιση της διεργασίας αν υπάρχει οξυγόνο, ώστε να εξασφαλίζονται ανοξικές συνθήκες, γίνεται με τη χρήση διακόπτη και το οξυγόνο να λειτουργεί σαν περιοριστικός παράγοντας. Η εξίσωση που περιγράφει το ρυθμό της διεργασίας είναι η εξής:

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

Η μέγιστη ταχύτητα απομάκρυνσης σε ανοξικές συνθήκες είναι μικρότερη από εκείνη σε αερόβιες, είτε λόγω μικρότερου  $\mu_H$  σε ανοξικές συνθήκες, είτε γιατί μόνο το κομμάτι της ετεροτροφικής βιομάζας είναι ικανό να λειτουργήσει με τα νιτρικά ως τελικό αποδέκτη. Για την προσομοίωση του γεγονότος αυτού χρησιμοποιείται ο μειωτικός συντελεστής  $n_g$

( $\eta_g < 1$ ). Η μεταβολή του ρυθμού της ανοξικής ανάπτυξης συναρτήσει της συγκέντρωσης της εύκολα βιοδιασπάσιμης τροφής παρουσιάζεται στο πιο κάτω σχήμα:



**Σχήμα 3.6:** :Μεταβολή του ρυθμού της ανοξικής ανάπτυξης συναρτήσει της  $S_s$

Διεργασία 3 – Αερόβια ανάπτυξη της αυτοτροφικής βιομάζας: Η ανάπτυξη των αυτοτροφικών μικροοργανισμών γίνεται υπό τη παρουσία οξυγόνου, καταναλώνοντας διαλυμένο αμμωνιακό άζωτο, με αποτέλεσμα την παραγωγή νιτροποιητών, καθώς και νιτρικού αζώτου. Η επίδραση της του αμμωνιακού αζώτου προσομοιώνεται με μια συνάρτηση κορεσμού τύπου Monod, ενώ η ύπαρξη οξυγόνου εξασφαλίζεται με τη χρήση διακόπτη όπου το οξυγόνο λειτουργεί ως περιοριστικός παράγοντας. Το οξυγόνο που καταναλώνεται είναι ανάλογο του αμμωνιακού αζώτου που οξειδώνεται. Αν και η αερόβια ανάπτυξη επηρεάζεται από το pH των λυμάτων, δεν το συμπεριλαμβάνουμε στην εξίσωση, γιατί είναι δύσκολη η εκτίμηση του pH στον βιοαντιδραστήρα. Η εξίσωση που περιγράφει το ρυθμό της διεργασίας είναι η εξής:

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

Διεργασία 4 – Αποσύνθεση της ετεροτροφικής βιομάζας: Αν και οι μηχανισμοί που ευθύνονται για την αποσύνθεση των ετερότροφων μικροοργανισμών είναι πολλοί (όπως

αποσύνθεση σε αερόβιες ή αναερόβιες συνθήκες, αποσύνθεση απονιτροποιητών σε ανοξικές συνθήκες και αποσύνθεση ετεροτροφικής βιομάζας με αδυναμία απονιτροποίησης σε ανοξικές συνθήκες), προσεγγίζεται η αποσύνθεση με τη χρήση μίας μόνο απλής εξίσωσης η οποία βασίζεται στον κύκλο «θάνατος – επαναδημιουργία», και είναι ανάλογη της ετεροτροφικής βιομάζας. Ο ρυθμός φθοράς  $b_H$  είναι σταθερός ανεξάρτητα των περιβαλλοντικών συνθηκών. Η αποσύνθεση της ετεροτροφικής βιομάζας έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία αργά βιοδιασπάσιμης τροφής  $X_S$ , αδρανή σωματιδιακά προϊόντα  $X_P$  και σωματιδιακό οργανικό άζωτο  $X_{ND}$ . Η εξίσωση που περιγράφει το ρυθμό της διεργασίας είναι η εξής:

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

Διεργασία 5 – Αποσύνθεση της αυτοτροφικής βιομάζας: Αντίστοιχα με την αποσύνθεση της ετεροτροφικής βιομάζας, η αποσύνθεση της αυτοτροφικής βιομάζας προσομοιώνεται με μια απλή εξίσωση όπου η φθορά είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των αυτοτροφικών μικροοργανισμών και του σταθερού ρυθμού φθοράς  $b_A$ . Τα προϊόντα που παράγονται είναι τα ίδια με την αποσύνθεση των ετερότροφων μικροοργανισμών. Η εξίσωση που περιγράφει το ρυθμό της διεργασίας είναι η εξής:

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

Διεργασία 6 – Αμμωνιοποίηση: Η μετατροπή του διαλυμένου οργανικού αζώτου ( $S_{ND}$ ) σε αμμωνιακό άζωτο ( $S_{NH}$ ) προσομοιώνεται με μια εμπειρική εξίσωση η οποία θεωρείται επαρκής όταν η αμμωνιοποίηση σχετίζεται με τη ταχύτητα υδρόλυσης του ενσωματωμένου οργανικού αζώτου. Η εξίσωση που περιγράφει το ρυθμό της διεργασίας είναι η εξής:

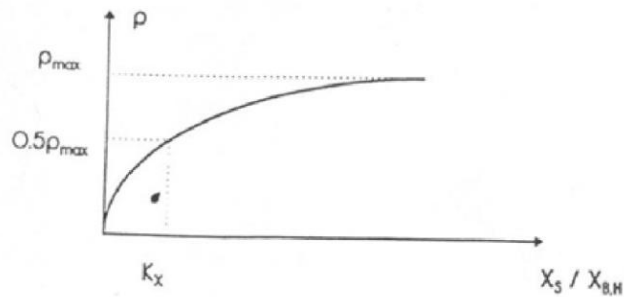
$$\rho_6 = K_a * S_{ND} * X_{BH}$$

Διεργασία 7 – Υδρόλυση της αργά βιοδιασπάσιμης οργανικής ύλης: Αποτελεί τη κύρια διεργασία για τη ρεαλιστική προσομοίωση της χωρικής και χρονικής εξάρτησης της κατανομής του αποδέκτη ηλεκτρονίων στο σύστημα ενεργού ιλύος. Η υδρόλυση της αργά βιοδιασπάσιμης οργανικής ύλη οδηγεί στην μετατροπή της σε εύκολα βιοδιασπάσιμη οργανική ύλη, η οποία καταναλώνεται από τους μικροοργανισμούς. Η ταχύτητα υδρόλυσης είναι ανάλογη της συγκέντρωσης της ετεροτροφικής βιομάζας, μεγαλώνει και τείνει σε μια σταθερή τιμή όσο ο λόγος προσροφημένου υλικού προς προσροφούσα βιομάζα αυξάνεται (Σχήμα 3.7) και, λόγω της ενζυμικής σύνθεσης, ο ρυθμός υδρόλυσης εξαρτάται από τη συγκέντρωση του υφιστάμενου αποδέκτη ηλεκτρονίων (νιτρικά ή οξυγόνο). Η απουσία οξυγόνου και νιτρικών επιφέρει μηδενικό ρυθμό υδρόλυσης. Η εξίσωση που περιγράφει το ρυθμό της διεργασίας είναι η εξής:

$$\rho_7 = K_h * \frac{X_s/X_{BH}}{X_s/X_{BH} + K_x} * \left[ \frac{K_{OH}}{K_{OH} + S_o} * \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} * nh + \frac{S_o}{S_o + K_{OH}} \right] * X_{BH}$$

Η υδρόλυση σε ανοξικές συνθήκες είναι πιο αργή απ' ό τι σε αερόβιες, γι' αυτό και χρησιμοποιείται ο διορθωτικός συντελεστής nh. Επίσης, η ταχύτητα υδρόλυσης της αργά βιοδιασπάσιμης ύλης είναι αρκετά μικρότερα από την ταχύτητα κατανάλωσης της εύκολα βιοδιασπάσιμης, γι' αυτό όταν υπάρχει μόνο Xs, η υδρόλυση γίνεται ο περιοριστικός παράγοντας ανάπτυξης της βιομάζας. Η μεταβολή του ρυθμού υδρόλυσης συναρτησει του λόγου προσροφημένου υλικού προς προσροφούσα βιομάζα παρουσιάζεται στο πιο κάτω σχήμα:





**Σχήμα 3.7:** Μεταβολή του ρυθμού υδρόλυσης συναρτήσει της συγκέντρωσης του  $X_S/X_{B,H}$

Διεργασία 8 – Υδρόλυση του βιοδιασπάσιμου οργανικού αζώτου: Η διεργασία αυτή έχει σαν αποτέλεσμα τη μετατροπή του οργανικού αζώτου σε διαλυτό. Ο ρυθμός υδρόλυσης του προσροφημένου οργανικού αζώτου είναι ανάλογος του ρυθμού υδρόλυσης της αργά βιοδιασπάσιμης οργανικής ύλης, αφού θεωρούμε πως το οργανικό άζωτο διανέμεται ομοιόμορφα σε όλη την αργά βιοδιασπάσιμη τροφή. Η εξίσωση που περιγράφει το ρυθμό της διεργασίας είναι η εξής:

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

#### 3.2.4.2 Βασικές Εξισώσεις Μοντέλου

Πιο κάτω θα παρουσιαστούν οι εξισώσεις που περιγράφουν τις μεταβολές κάθε συστατικού του μοντέλου, οι οποίες είναι αποτέλεσμα των διεργασιών που αναλύθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο. Παρουσιάζεται επίσης η σχέση της νέας συγκέντρωσης μετά από ένα χρονικό διάστημα  $dt$ .

- Σωματιδιακή Αδρανής Οργανική Ύλη (Xi): Όπως αναφέρθηκε και πριν, η αδρανής σωματιδιακή οργανική ύλη δεν συμμετέχει σε καμία βιολογική διεργασία. Η εξίσωση που περιγράφει τη μεταβολή της είναι:

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

Η νέα συγκέντρωσή της υπολογίζεται ως εξής:

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

- Διαλυμένη Αδρανής Οργανική Ύλη (Si): Μέρος της οργανικής ύλης που δεν συμμετέχει σε καμία βιολογική διεργασία. Η εξίσωση που περιγράφει τη μεταβολή της είναι:

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

Η νέα συγκέντρωσή της υπολογίζεται ως εξής:

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

- Αργά Βιοδιασπάζσιμη Οργανική Ύλη (Xs): Η συγκέντρωσή της αυξάνεται με την αποσύνθεση της βιομάζας και μειώνεται με την υδρόλυση. Η εξίσωση που περιγράφει τη μεταβολή της είναι:

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

Η νέα συγκέντρωσή της υπολογίζεται ως εξής:

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

- Εύκολα Βιοδιασπάζσιμη Οργανική Ύλη (Ss): Η συγκέντρωσή της αυξάνεται με την υδρόλυση της αργά βιοδιασπάζσιμης οργανικής ύλης και μειώνεται μέσω ανάπτυξης της βιομάζας, αερόβιας ή ανοξικής. Η εξίσωση που περιγράφει τη μεταβολή της είναι:

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

Η νέα συγκέντρωσή της υπολογίζεται ως εξής:

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

- Ετεροτροφική Βιομάζα (XBH): Η συγκέντρωσή της αυξάνεται με την αερόβια και την ανοξική ανάπτυξη και μειώνεται με την αποσύνθεση. Η εξίσωση που περιγράφει τη μεταβολή της είναι:

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

Η νέα συγκέντρωσή της υπολογίζεται ως εξής:

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

- Αυτοτροφική Βιομάζα (XBA): Η συγκέντρωσή της αυξάνεται κάτω από αερόβιες συνθήκες και μειώνεται με την αποσύνθεση. Η εξίσωση που περιγράφει τη μεταβολή της είναι :

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

Η νέα συγκέντρωσή της υπολογίζεται ως εξής:

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

- Σωματιδιακό Προϊόν Φθοράς Μικροοργανισμών (XP): Είναι αποτέλεσμα της αποσύνθεσης της βιομάζας η οποία και επηρεάζει τη συγκέντρωσή του, η μεταβολή της οποία περιγράφεται από την εξίσωση:

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

Η νέα συγκέντρωσή υπολογίζεται ως εξής:

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

- Σωματιδιακά Ανόργανα Στερεά (XNV): Δεν συμμετέχουν σε καμία βιολογική διεργασία. Η μεταβολή της συγκέντρωσης περιγράφεται από την εξίσωση:

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

Η νέα συγκέντρωσή υπολογίζεται ως εξής:

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

- Σωματιδιακό Οργανικό Άζωτο (XND): Η συγκέντρωσή του αυξάνεται με την αποσύνθεση της βιομάζας και μειώνεται με την υδρόλυσή του σε διαλυμένο οργανικό άζωτο. Από το άζωτο που παράγεται κατά την αποσύνθεση της βιομάζας αφαιρείται το άζωτο που αντιστοιχεί στα προϊόντα φθοράς, καθώς δεν συμμετέχουν σε καμία βιολογική διεργασία. Η εξίσωση της μεταβολής της συγκέντρωσής του είναι:

$$DXND(I) = [Q(I - 1) * XND(I - 1) - Q(I) * XND(I) + ((-ix_B - ix_P * fp) * \rho_4(I) * V(I)) + ((-ix_B - ix_P * fp) * \rho_5(I) * V(I)) + (-\rho_8(I) * V(I))] * \frac{dt}{V(I)}$$

Η νέα συγκέντρωσή υπολογίζεται ως εξής:

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

- Διαλυμένο Οργανικό Άζωτο (SND): Η συγκέντρωσή του αυξάνεται με την υδρόλυση του σωματιδιακού οργανικού αζώτου και μειώνεται μέσω της αμμωνιοποίησης, όπου μετατρέπεται σε αμμωνιακό άζωτο. Η εξίσωση που περιγράφει τη μεταβολή της είναι:

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

Η νέα συγκέντρωσή υπολογίζεται ως εξής:

$$\text{SND}(t + dt, I) = \text{SND}(t, I) + \text{DSND}(I)$$

- Διαλυμένο Αμμωνιακό Άζωτο (SNH): Η συγκέντρωσή του αυξάνεται μέσω της αμμωνιοποίησης, όπου το διαλυμένο οργανικό άζωτο μετατρέπεται σε αμμωνιακό άζωτο, και μειώνεται με την ανάπτυξη της βιομάζας. Η εξίσωση που περιγράφει τη μεταβολή της είναι:

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

Η νέα συγκέντρωσή υπολογίζεται ως εξής:

$$\text{SNH}(t + dt, I) = \text{SNH}(t, I) + \text{DSNH}(I)$$

- Νιτρικό Άζωτο (SNO): Η συγκέντρωσή του αυξάνεται μέσω της αερόβιας ανάπτυξης της αυτοτροφικής βιομάζας και μειώνεται με την ανοξική ανάπτυξη της ετεροτροφικής βιομάζας λόγω απονιτροποίησης. Η εξίσωση που περιγράφει τη μεταβολή της είναι:

$$\text{DSNO}(I) = \left[ Q(I - 1) * \text{SNO}(I - 1) - Q(I) * \text{SNO}(I) + \left( -\frac{1 - Y_H}{2.86 * Y_H} * \rho_2(I) * V(I) \right) + \left( -\frac{1}{Y_A} * \rho_3(I) * V(I) \right) \right] * \frac{dt}{V(I)}$$

Στην πιο πάνω εξίσωση η τιμή 2.86 αποτελεί το ισοδύναμο οξυγόνο που χρειάζεται για να μετατραπεί το νιτρικό άζωτο σε αέριο άζωτο και συμπεριλαμβάνεται για λόγους συμβατότητας των μονάδων. Η νέα συγκέντρωσή υπολογίζεται ως εξής:

$$\text{SNO}(t + dt, I) = \text{SNO}(t, I) + \text{DSNO}(I)$$

- Διαλυμένο Οξυγόνο (So): Καταναλώνεται μέσω των αερόβιων διεργασιών τόσο της αυτότροφης, όσο και της ετερότροφης βιομάζας. Η εξίσωση που περιγράφει τη μεταβολή της συγκέντρωσής του είναι:

$$DSO(I) = \left[ Q(I-1) * SO(I-1) - Q(I) * SO(I) + \left( -\frac{1 - Y_H}{Y_H} * \rho_1(I) * V(I) \right) + \left( -\frac{4.57 - Y_A}{Y_A} * \rho_3(I) * V(I) \right) \right] * \frac{dt}{V(I)}$$

Η νέα συγκέντρωσή υπολογίζεται ως εξής:

$$SO(t + dt, I) = SO(t, I) + DSO(I)$$

- Αλκαλικότητα (SALK): Χρησιμοποιείται για να εκτιμηθούν οι υπερβολικές τιμές του pH. Η εξίσωση που περιγράφει τη μεταβολή της είναι:

$$DSALK(I) = \left[ Q(I-1) * SALK(I-1) - Q(I) * SALK(I) + \left( \frac{iX_B}{14} * \rho_1(I) * V(I) \right) + \left( \left( \frac{1 - Y_H}{14 * 2.86 * Y_H} - \frac{iX_B}{14} \right) * \rho_2(I) * V(I) \right) + \left( \frac{1}{14} * \rho_6(I) * V(I) \right) \right] * \frac{dt}{V(I)}$$

Η νέα συγκέντρωσή υπολογίζεται ως εξής:

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

Ακολουθεί πίνακας (Πίνακας 3.2) με τη στοιχειομετρία και τις διεργασίες του μοντέλου.

Πίνακας 3.2: Στοιχειομετρία και διεργασίες του μοντέλου ASM1 (Henze et al., 2000)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Ρυθμός Διεργασιών $\rho_i$
	$S_I$	$S_S$	$X_I$	$X_S$	$X_{BH}$	$X_{BA}$	$X_P$	$X_{NW}$	$S_O$	$S_{NO}$	$S_{NH}$	$S_{ND}$	$X_{ND}$	$S_{ALK}$	$S_{CO2}$	
1. Αερόβια Ανάπτυξη Ετεροτροφικών		$-\frac{1}{Y_H}$			1				$-\frac{1-Y_H}{Y_H}$		$-i_{XB}$			$\frac{i_{XB}}{14}$	$1,1 \cdot \frac{1-Y_H}{Y_H}$	$\mu_H \left( \frac{S_S}{K_S + S_S} \right) \left( \frac{S_O}{K_{OH} + S_O} \right) X_{BH}$
2. Ανοξική Ανάπτυξη Ετεροτροφικών		$-\frac{1}{Y_H}$			1				$-\frac{1-Y_H}{2,86Y_H}$		$-i_{XB}$			$\frac{1-Y_H}{14 \cdot 2,86 \cdot Y_H} - \left( \frac{i_{XB}}{14} \right)$	$1,1 \cdot \frac{1-Y_H}{Y_H}$	$\mu_H \left( \frac{S_S}{K_S + S_S} \right) \left( \frac{K_{OH}}{K_{OH} + S_O} \right) \left( \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \right) X_{BH} n_g$
3. Αερόβια Αναπτυξη Αυτοτροφικών						1			$-\frac{4,57 - Y_A}{Y_A}$	$\frac{1}{Y_A}$	$-i_{XB} - \frac{1}{Y_A}$				$-\frac{4,49}{Y_A}$	$\mu_A \left( \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \right) \left( \frac{S_O}{K_{OA} + S_O} \right) X_{BA}$
4. Αποσύνθεση Ετεροτροφικών				$1 - f_p$	-1		$f_p$							$i_{XB} - f_p \cdot i_{XP}$		$b_H X_{BH}$
5. Αποσύνθεση Αυτοτροφικών				$1 - f_p$		-1	$f_p$							$i_{XB} - f_p \cdot i_{XP}$		$b_A X_{BA}$
6. Αμμωνιοποίηση Διαλυμένου Οργανικού Αζώτου											1	-1		$\frac{1}{14}$		$K_a S_{ND} X_{BH}$
7. Υδρόλυση Παγιδευμένων Οργανικών		1		-1												$K_h \frac{X_S/X_{BH}}{K_X + (X_S/X_{BH})} \left( \frac{S_O}{K_{OH} + S_O} \right) + n_h \left( \frac{K_{OH}}{K_{OH} + S_O} \right) \left( \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \right) \left\} X_{BH}$
8. Υδρόλυση Παγιδευμένου Οργανικού Αζώτου												1	-1			$\rho_7 \left( \frac{X_{ND}}{X_S} \right)$
Παρατηρούμενος Ρυθμός Αντίδρασης	$r_i = \sum V_{ij} \rho_j$															

### 3.2.4.3 Παράμετροι Μαθηματικής Προσομοίωσης

Στις πιο πάνω εξισώσεις χρησιμοποιούνται διάφορες κινητικές και στοιχειομετρικές παράμετροι, οι οποίες παίζουν σημαντικό ρόλο στις διεργασίες του συστήματος. Στην παράγραφο αυτή, περιγράφονται οι παράμετροι του συστήματος και παρουσιάζονται κάποιες τυπικές τιμές τους.

#### Κινητικές παράμετροι:

1. Σταθερά αποσύνθεσης  $b_H$ : Αποτελεί τον ειδικό υθμό αποσύνθεσης των ετερότροφων μικροοργανισμών, ο οποίος είναι απαραίτητος για την πρόβλεψη της παραγόμενης λάσπης και της απαίτησης οξυγόνου. Δεν επηρεάζεται από περιβαλλοντικές συνθήκες παρά μόνο από τη θερμοκρασία. Για θερμοκρασία  $20^{\circ}\text{C}$ , παίρνει την τιμή  $0.62\text{ d}^{-1}$ .
2. Σταθερά αποσύνθεσης  $b_A$ : Αποτελεί τον ειδικό ρυθμό αποσύνθεσης των αυτότροφων μικροοργανισμών. Προτείνονται τιμές από  $0.05$  έως  $0.15\text{ d}^{-1}$ . Για θερμοκρασία  $20^{\circ}\text{C}$ , παίρνει την τιμή  $0.12\text{ d}^{-1}$ .
3. Μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης ετεροτροφικής βιομάζας  $\mu_H$ : Ο ακριβής προσδιορισμός της τιμής του είναι δύσκολος, λόγω της εξάρτησής του από τη φύση των λυμάτων, καθώς και τη θερμοκρασία του συστήματος. Για θερμοκρασία  $20^{\circ}\text{C}$ , χρησιμοποιήθηκε η τιμή  $6\text{ d}^{-1}$ .
4. Μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης αυτοτροφικής βιομάζας  $\mu_A$ : Εξαρτάται από τη θερμοκρασία του συστήματος και από τα συστατικά που υπάρχουν στα λύματα, ενώ επηρεάζει τον ελάχιστο χρόνο παραμονής στερεών κάτω από τον οποίο δεν μπορούν να παραμείνουν στο σύστημα οι νιτροποιητές, γι' αυτό και θεωρείται από τις κρισιμότερες παραμέτρους του μοντέλου. Για θερμοκρασία  $20^{\circ}\text{C}$ , χρησιμοποιήθηκε η τιμή  $0.8\text{ d}^{-1}$ .
5. Συντελεστής κορεσμού ετεροτροφική βιομάζας  $K_S$ : Επηρεάζεται από τη φύση των λυμάτων και από τη μορφή των βιοαντιδραστήρων. Προτείνονται τιμές από  $10$  έως  $180\text{ g/m}^3$ . Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η τιμή  $20$ .



6. Συντελεστής κορεσμού οξυγόνου για την αυτοτροφική βιομάζα ΚοΑ: Είναι υπεύθυνος να σταματήσει την νιτροποίηση όταν η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου μειώνεται σημαντικά. Παίρνει την τιμή  $0.4 \text{ g O}_2/\text{m}^3$ .
7. Συντελεστής κορεσμού οξυγόνου αμμωνίας για την αυτοτροφική βιομάζα ΚΝΗ: Είναι υπεύθυνος να σταματήσει την νιτροποίηση όταν η συγκέντρωση της αμμωνίας μειώνεται σημαντικά. Παίρνει την τιμή  $1.0 \text{ g NH}_3\text{-N}/\text{m}^3$ .
8. Συντελεστής κορεσμού οξυγόνου ΚοΗ: Λειτουργεί σαν «διακόπτης» στο σύστημα, σταματώντας την αερόβια ανάπτυξη των ετερότροφων μικροοργανισμών όταν δεν υπάρχει διαλυμένο οξυγόνο. Παίρνει την τιμή  $0.2 \text{ g O}_2/\text{m}^3$ .
9. Συντελεστής κορεσμού νιτρικών για την απονιτροποίηση της ετεροτροφικής βιομάζας ΚΝο: Λειτουργεί σαν «διακόπτης» στο σύστημα, σταματώντας την ανοξική ανάπτυξη των ετερότροφων μικροοργανισμών. Παίρνει την τιμή  $0.5 \text{ g NH}_3\text{-N}/\text{m}^3$ .
10. Μέγιστος ειδικός ρυθμός υδρόλυση Κη: Για θερμοκρασία  $20^\circ\text{C}$ , χρησιμοποιήθηκε η τιμή  $3.0 \text{ g εύκολα βιοδιασπάσιμου COD} / (\text{g κυττάρου COD}\cdot\text{d})$ .
11. Συντελεστής κορεσμού για την υδρόλυση της αργά βιοδιασπάσιμης ύλης Κκ: Για θερμοκρασία  $20^\circ\text{C}$ , χρησιμοποιήθηκε η τιμή  $0.03 \text{ g εύκολα βιοδιασπάσιμου COD} / (\text{g κυττάρου COD}\cdot\text{d})$ .
12. Ρυθμός αμμωνιοποίησης Κα: . Για θερμοκρασία  $20^\circ\text{C}$ , χρησιμοποιήθηκε η τιμή  $0.08 \text{ m}^3\text{COD} / (\text{g}\cdot\text{d})$ .
13. Διορθωτικός συντελεστής ηg: Χρησιμοποιείται για να εξασφαλίσει πως η μέγιστη ταχύτητα απομάκρυνσης της τροφής σε ανοξικές συνθήκες είναι μικρότερη απ' ότι σε αερόβιες. Παίρνει τη τιμή 0.8.
14. Διορθωτικός συντελεστής ηh: Διορθωτικός συντελεστής για την υδρόλυση κάτω από ανοξικές συνθήκες ο οποίος εξασφαλίζει πως η υδρόλυση της αργά βιοδιασπάσιμης ύλης γίνεται πιο αργά σε ανοξικές συνθήκες απ' ότι σε αερόβιες. Παίρνει τη τιμή 0.4.

### Στοιχειομετρικές παράμετροι:

1. Συντελεστής μετατροπής ετεροτροφικής βιομάζας  $Y_H$ : Αποτελεί την απόδοση των ετεροτροφικών μικροοργανισμών, δηλαδή εκφράζει την μάζα ετεροτροφικών μικροοργανισμών που αναπτύσσεται για κατανάλωση συγκεκριμένης μάζας βιοδιασπάσιμης ύλης. Παίρνει την τιμή 0.60 g δημιουργούμενου κυττάρου COD/g οξειδωμένου COD.

2. Συντελεστής μετατροπής αυτοτροφικής βιομάζας  $Y_A$ : Αποτελεί την απόδοση των αυτοτροφικών μικροοργανισμών, δηλαδή εκφράζει την μάζα αυτοτροφικών μικροοργανισμών που αναπτύσσεται για κατανάλωση συγκεκριμένης μάζας αζώτου. Παίρνει την τιμή 0.24 g δημιουργούμενου κυττάρου COD/g οξειδωμένου N, δεδομένου ότι χρειάζονται 4.33 g  $O_2$  για κάθε g νιτρικού αζώτου που δημιουργείται.

3. Συντελεστής  $f_p$ : Εκφράζει το ποσοστό της βιομάζας που μετατρέπεται σε αδρανή σωματιδιακά προϊόντα κατά την αποσύνθεση. Παίρνει την τιμή 0.08 με τη θεώρηση ότι περίπου 20% της βιομάζας συνεισφέρει στο αδρανές σωματιδιακό COD.

4. Παράμετρος  $i_{xv}$ : Εκφράζει την μάζα αζώτου που υπάρχει ανά κύτταρο βιομάζας. Για την τυπική σύσταση ενός κυττάρου, παίρνει την τιμή 0.086 g N/g COD.

5. Παράμετρος  $i_{xp}$ : Εκφράζει την μάζα αζώτου που υπάρχει ανά κύτταρο στην αδρανή ύλη. Θεωρούμε πως τα αδρανή προϊόντα περιέχουν λιγότερο άζωτο γι' αυτό, παίρνει την τιμή 0.01 g N/g COD.

Ακολουθούν πίνακες (Πίνακας 3.3 και Πίνακας 3.4) με όλες τις παραμέτρους και τις τιμές που τους δόθηκαν στο παρόν μοντέλο για θερμοκρασία λυμάτων 20°C.

**Πίνακας 3.3:** Περιγραφή στοιχειομετρικών παραμέτρων και τιμές για θερμοκρασία λυμάτων 20°C

Στοιχειομετρικές Παράμετροι			
Σύμβολο	Ερμηνεία	Μονάδες μέτρησης	Τιμή (20°C)
$Y_H$	Συντελεστής μετατροπής ετεροτροφικής βιομάζας	gr δημιουργούμενου κυττάρου COD/gr οξειδωμένου COD	0.60
$Y_A$	Συντελεστής μετατροπής αυτοτροφικής βιομάζας	gr δημιουργούμενου κυττάρου COD/gr οξειδωμένου N	0.24
$f_p$	Κομμάτι βιομάζας που παράγει σωματιδιακά προϊόντα	-	0.08
$i_xB$	Μάζα αζώτου ανά μάζα COD στη βιομάζα	g N/g COD	0.086
$i_{xp}$	Μάζα αζώτου ανά μάζα COD στην αδρανή ύλη	g N/g COD	0.01

**Πίνακας 3.4:** Περιγραφή κινητικών παραμέτρων και τιμές για θερμοκρασία λυμάτων 20°C

Κινητικές Παράμετροι			
Σύμβολο	Ερμηνεία	Μονάδες μέτρησης	Τιμή (20°C)
$b_H$	Σταθερά αποσύνθεσης ετεροτροφικής βιομάζας	$d^{-1}$	0.62
$b_A$	Σταθερά αποσύνθεσης αυτοτροφικής βιομάζας	$d^{-1}$	0.12
$\mu_H$	Μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης ετεροτροφικής βιομάζας	$d^{-1}$	6.00
$\mu_A$	Μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης αυτοτροφικής βιομάζας	$d^{-1}$	0.80
$K_s$	Συντελεστής κορεσμού ετεροτροφική βιομάζας	$g/m^3$	20.00
$K_{OA}$	Συντελεστής κορεσμού οξυγόνου για αυτοτροφικής βιομάζας	$g O_2/m^3$	0.40
$K_{NH}$	Συντελεστής κορεσμού οξυγόνου αμμωνίας για αυτοτροφικής βιομάζας	$g NH_3-N/m^3$	1.00

<b>K<sub>OH</sub></b>	Συντελεστής κορεσμού οξυγόνου για ετεροτροφική βιομάζα	g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	0.20
<b>K<sub>NO</sub></b>	Συντελεστής κορεσμού νιτρικών για απονιτροποιητική ετεροτροφικής βιομάζας	g NH <sub>3</sub> -N/m <sup>3</sup>	0.50
<b>K<sub>h</sub></b>	Μέγιστος ειδικός ρυθμός υδρόλυση	g εύκολα βιοδιασπάσιμου COD/(g κυττάρου COD·d)	3.00
<b>K<sub>x</sub></b>	Συντελεστής υδρόλυσης αργά βιοδιασπάσιμης ύλης	g εύκολα βιοδιασπάσιμου COD/(g κυττάρου COD·d)	0.03
<b>K<sub>a</sub></b>	Ρυθμός αμμωνιοποίησης	m <sup>3</sup> COD / (g·d).	0.08
<b>n<sub>g</sub></b>	Διορθωτικός συντελεστής του μH για μη ανοξικές συνθήκες	-	0.80
<b>n<sub>h</sub></b>	Διορθωτικός συντελεστής για υδρόλυση σε ανοξικές συνθήκες	-	0.40

### 3.2.5 Δεξαμενή Τελικής Καθίζησης (ΔTK)

Η Δεξαμενή Τελικής Καθίζησης (ΔTK) έπεται του βιολογικού αντιδραστήρα και έχει ουσιαστικά δύο στόχους: την καθίζηση της βιομάζας και το διαχωρισμό της από τα επεξεργασμένα λύματα, τα οποία και θα υπερχειλίσουν, και την επαρκή συμπύκνωση της βιομάζας για μια εύκολη και αποτελεσματική επανακυκλοφορία της στον αντιδραστήρα. Ο σχεδιασμός της βασίζεται σε εμπειρικά κριτήρια, καθώς οι θεωρητικές προβλέψεις δεν περιγράφουν επιτυχώς την καθίζηση των βιοκροκίδων της ενεργού ιλύος. Είναι ένα πολύ καίριο στάδιο της μονάδας επεξεργασίας λυμάτων καθώς καθορίζει την ποιότητα της τελικής εκροής (Ανδρεαδάκης, 2015).

### Δείκτες καθιζήσιμότητας ιλύος

Όταν τα στερεά βρίσκονται σε ψηλές συγκεντρώσεις μέσα στο ανάμικτο υγρό, δηλαδή συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 1000 mg/L, τα συσσωματώματα καθιζάνουν σαν ένα στρώμα με ομοιόμορφη ταχύτητα, λόγω των αλληλοεπιδρυσών δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ τους. Ο τύπος αυτός της καθίζησης είναι γνωστός σαν «ζωνική καθίζηση». Η καθιζήσιμότητα των ιλύων χαρακτηρίζεται από δύο παραμέτρους: το δείκτη Sludge Volume Index (SVI) και την Ταχύτητα Ζωνικής Καθίζησης (Zone Settling Velocity). Μικρές τιμές της ταχύτητας σε συνδυασμό με μεγάλες τιμές του δείκτη SVI δηλώνουν ανάμικτα υγρά με δυσμενή χαρακτηριστικά καθίζησης, και άρα απαιτείται μεγάλη επιφάνεια για τη ΔTK (Ανδρεαδάκης, 2015).

#### 3.2.5.1 Υπομοντέλο Δεξαμενής Τελικής Καθίζησης

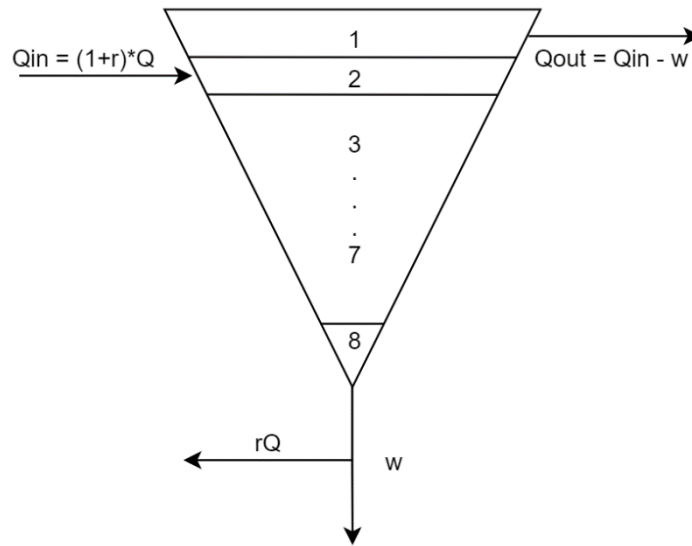
Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε το μαθηματικό μοντέλο που αναπτύχθηκε στην εργασία «Μαθηματική Προσομοίωση Ανάπτυξης Νηματοειδών Μικροοργανισμών σε Σύστημα Ενεργού Ιλύος» (Μπούκας, 2008), το οποίο βασίζεται στη θεωρία μάζας.

Θεωρούμε πως η ΔTK είναι χωρισμένη σε οκτώ στρώματα σταθερής επιφάνειας  $A \text{ m}^2$  (Σχήμα 3.8) και πως καθίζηση υφίστανται μόνο τα σωματιδιακά συστατικά, ενώ τα διαλυτά εξέρχονται με την ίδια συγκέντρωση που είχαν εισέλθει. Σε κάθε στρώση εφαρμόζονται οι μερικές διαφορικές εξισώσεις για την μεταβολή της συγκέντρωσης των συστατικών.

Η ταχύτητα ζωνικής καθίζησης κάθε στρώματος  $i$  υπολογίζεται ως εξής:

$$V_s(i) = V_0 * e^{-k * X(i)}$$

όπου  $V_0 = 11 - 0.025 * SVI$ ,  $k = 0.22 + 0.033 * SVI$  και  $X(i) = X_s(i) + X_{BA}(i) + X_{BH}(i) + X_P(i) + X_I(i)$ .



**Σχήμα 3.8:** Σχηματική απεικόνιση της δεξαμενής τελικής καθίζησης

Ακολουθούν οι εξισώσεις για τη μεταβολή της συγκέντρωσης, καθώς και για τη συγκέντρωση του σωματιδιακού κλάσματος των συστατικών στα διάφορα στρώματα  $i$ , ύψους  $H(i)$  το καθένα, για χρονικό βήμα  $dt$ . Σαν παράδειγμα υπολογίζεται η μεταβολή του  $X_s$ , αλλά για όλα τα συστατικά εφαρμόζονται οι ίδιες εξισώσεις αντίστοιχα.

- Ανάντη στρώμα του στρώματος εισόδου – θέση 1:

$$DX_s(1) = [-(V_s(1) * X_s(1)) + (\frac{Q_{out}}{A} * (X_s(2) - X_s(1)))] * \frac{dt}{H(1)}$$

- Στρώμα εισόδου – θέση 2:

$$B = \frac{[(Q_{in} * X_{s, in}) - Q_{out} * X_s(2) - Q(2) * X_s(2)]}{A}$$

$$DX_s(2) = [(V_s(1) * X_s(1)) - V_s(2) * X_s(2) + B] \frac{dt}{H(2)}$$

- Ενδιάμεσα στρώματα – θέσεις 3 ως 7:

$$DX_s(i) = \left[ (V_s(i-1) * X_s(i-1)) - V_s(i) * X_s(i) + \left( \frac{Q_{in} - Q_{out}}{A} * (X_s(i-1) - X_s(i)) \right) \right] * \frac{dt}{H(i)}$$

- Πυθμένας δεξαμενής – θέση 8:

$$B = \left[ (V_s(7) * X_s(7)) + \left( \frac{Q_{in} - Q_{out}}{A} * (X_s(7) - X_s(8)) \right) \right]$$

$$DX_s(8) = B * \frac{dt}{H(8)}$$

Η συγκέντρωση του  $X_s$  κάθε στρώματος  $i$ , στο τέλος του χρονικού διαστήματος  $dt$  δίνεται από την σχέση:

$$X_s(t + dt, i) = X_s(t, i) + DX_s(i)$$

### 3.2.6 Παραδοχές Μοντέλου

Για την εφαρμογή του μοντέλου χρειάστηκαν να γίνουν κάποιες υποθέσεις:

- Το pH είναι σταθερό και σχεδόν ουδέτερο.
- Η θερμοκρασία παραμένει σταθερή καθ' όλη τη λειτουργία του συστήματος.
- Δεν έχουν ληφθεί 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.
- Οι τιμές των παραμέτρων του μοντέλου παραμένουν σταθερές, ανεξάρτητα από τη φύση του οργανικού υλικού.
- Η βιομάζα παγιδεύει ακαριαία το σωματιδιακό οργανικό υλικό.
- Η υδρόλυση της οργανικής ύλης και του οργανικού αζώτου συμβαίνουν παράλληλα και με ίσους ρυθμούς.
- Η ετεροτροφική βιομάζα δεν επιδέχεται αλλαγές με την πάροδο του χρόνου και είναι ομοιογενής.
- Το είδος του αποδέκτη ηλεκτρονίων δεν επηρεάζει την αποσύνθεση των μικροοργανισμών.

### **3.3 Υπομοντέλο προσομοίωσης διεργασιών των μικροοργανικών ρυπαντών**

#### *3.3.1 Εισαγωγή*

Όπως αναλύθηκε στο κεφάλαιο 2, οι μικροοργανικές ενώσεις είναι παρούσες στα υδατικά σώματα και κυρίως στις ΕΕΛ. Αυτό συνεπάγεται την επιτακτική ανάγκη για κατανόηση της τύχης και της συμπεριφοράς τους σε μια ΕΕΛ ώστε να επιτευχθεί η επιτυχής απομάκρυνσής τους. Εκτός από τις φυσικοχημικές ιδιότητές τους οι οποίες επηρεάζουν τις διεργασίες που συμμετέχει ο κάθε μικρορύπος, σημαντικό ρόλο παίζει και η ίδια η εγκατάσταση.

Στην παρούσα εργασία, χρησιμοποιήθηκε ένα υφιστάμενο μοντέλο προσομοίωσης μιας ΕΕΛ, το ASM1, το οποίο περιγράφηκε στην προηγούμενη παράγραφο, στο οποίο προσαρμόστηκε ένα υπομοντέλο προσομοίωσης των διεργασιών των μικρορύπων. Το υπομοντέλο αυτό βασίστηκε σε δύο διεργασίες των μικροοργανικών ενώσεων οι οποίες θεωρούνται υπεύθυνες για την απομάκρυνσή τους, την προσρόφηση και την βιοαποικοδόμηση. Η πρώτη αποτελεί την μεταφορά της ένωσης από την διαλυτή φάση, στη στερεή, και η δεύτερη, αφορά την απομάκρυνση της ένωσης μαζί με τα υπόλοιπα διαλυτά στοιχεία.

Ακολουθεί η περιγραφή του υπομοντέλου ως προς τα συστατικά, τις διεργασίες και τις εξισώσεις του.

#### *3.3.2 Συστατικά Υπομοντέλου*

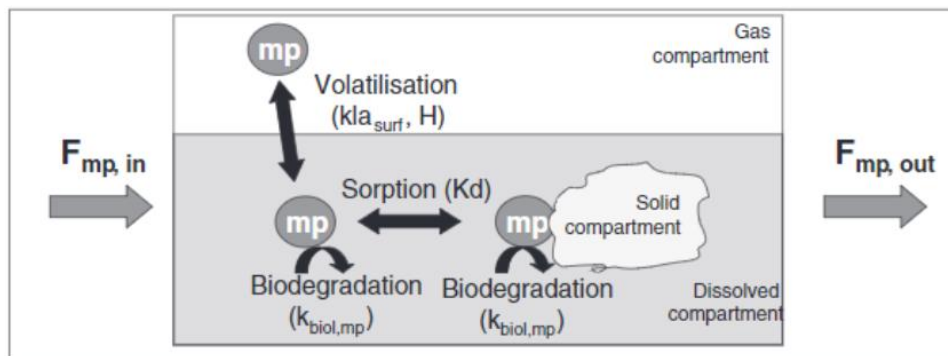
Βασισμένο στο υφιστάμενο μοντέλο, η ονοματολογία έγινε κατά IWA, δηλαδή τα διαλυτά στοιχεία συμβολίζονται με το γράμμα S και τα σωματιδιακά με το γράμμα X. Χρησιμοποιήθηκαν δύο παράμετροι για την περιγραφή των μικρορύπων, το  $S_{MP}$  και το  $X_{MP}$ .



- Διαλυτό Μέρος των Μικροοργανικών Ενώσεων (SMP): Αποτελεί το διαλυτό κλάσμα των μικρορύπων το οποίο λαμβάνει μέρος στην διεργασία της βιοαποικοδόμησης.
- Σωματιδιακό Μέρος των Μικροοργανικών Ενώσεων (ΧΜΡ): Αποτελεί το σωματιδιακό κλάσμα των μικρορύπων το οποίο λαμβάνει μέρος στην διεργασία της προσρόφησης στα αιωρούμενα στερεά, τα οποία, αφού υποστούν υδρόλυση, απομακρύνονται με την απομάκρυνση της ιλύος.

### 3.3.3 Διεργασίες Υπομοντέλου

Η απομάκρυνση των μικροοργανικών ενώσεων από μια ΕΕΛ γίνεται κυρίως μέσω τριών διεργασιών: την προσρόφηση στη λάσπη, τη βιοαποικοδόμηση και την πτητικοποίηση (Σχήμα 3.9). Κάθε μία από αυτές αποτελεί την εξέλιξη της συγκέντρωσης των μικρορύπων σε τρία διαμερίσματα: σωματιδιακό, διαλυτό και αέριο (Pomiès et al., 2013). Κατά τη βιοαποικοδόμηση οι ενώσεις μετασχηματίζονται και απομακρύνονται, είτε στη διαλυτή τους μορφή, είτε στη σωματιδιακή. Όσον αφορά τις άλλες δύο, βάσει των μηχανισμών ισορροπίας, οι ενώσεις μεταφέρονται από τη διαλυτή (υδατική) φάση σε μια άλλη (σωματιδιακή ή αέρια), χωρίς να αποδομηθούν. Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενη ενότητα, η πτητικοποίηση θεωρείται πως δεν συνεισφέρει στην απομάκρυνσή των μικρορύπων, λόγω της σταθερότητάς τους και του χαμηλού συντελεστή Henry. Οπότε, οι διεργασίες που προσομοιώνονται στο υφιστάμενο υπομοντέλο είναι η προσρόφηση και η βιοαποικοδόμηση.



**Σχήμα 3.9:** Απεικόνιση της τύχης ενός μικρορύπου σε ένα βιοαντιδραστήρα (Pomiès et al., 2013)

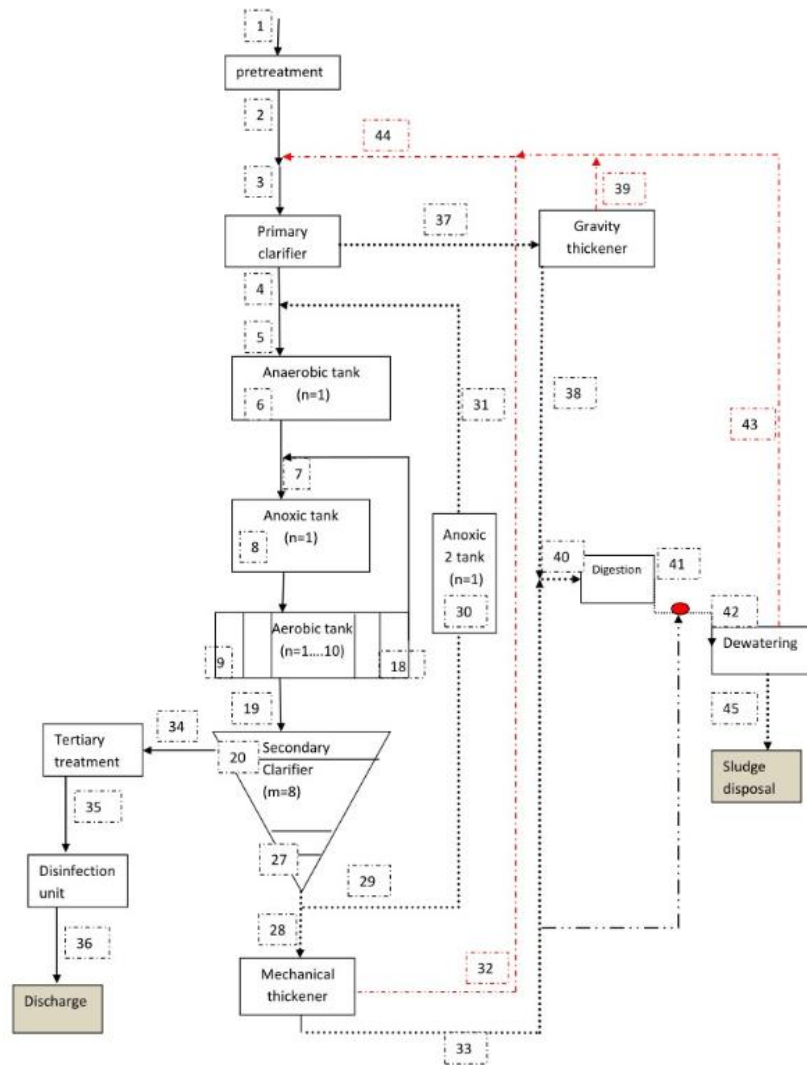
- **Προσρόφηση:** Το διαλυτό κλάσμα των μικροοργανικών ενώσεων ( $S_{MP}$ ) προσροφάται στο σωματιδιακό κλάσμα ( $X_{MP}$ ). Η τιμή του  $\log(K_{ow})$  κάθε ένωσης επηρεάζει την ικανότητά της για προσρόφηση. Στο παρόν υπομοντέλο θεωρούμε πως η προσρόφηση λαμβάνει μέρος στις δεξαμενές πρωτοβάθμιας και τελικής καθίζησης (ΔΠΚ και ΔΤΚ αντίστοιχα). Η παράμετρος  $K_{d1}$  χρησιμοποιήθηκε για την περιγραφή της προσρόφησης στη ΔΠΚ και η  $K_{d2}$  για την προσρόφηση στη ΔΤΚ.
- **Βιοαποικοδόμηση:** Οι μικροοργανικές ενώσεις βιοαποικοδομούνται μερικώς, σχηματίζοντας νέες οργανικές ενώσεις, ή πλήρως, με αποτέλεσμα την διάσπαση τους σε απλούστερες ανόργανες ενώσεις, και απομακρύνονται στη διαλυτή ή στη σωματιδιακή τους φάση. Θεωρούμε πως η βιοαποικοδόμηση λαμβάνει μέρος στον βιολογικό αντιδραστήρα και χαρακτηρίζεται από την παράμετρο  $K_{bio}$ . Η εξίσωση που την περιγράφει είναι η εξής:

$$\rho_9 = K_{BIO} * S_{MP} * VSS * \left[ ng\_mp * \frac{K_{OH}}{K_{OH} + S_o} * \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} + \frac{S_o}{S_o + K_{OH}} \right]$$

Όσον αφορά τον συντελεστή  $ng\_mp$ , είναι ουσιαστικά αντίστοιχος με το συντελεστή  $ng$  που χρησιμοποιείται στο ASM1 για να εξασφαλίσει πως η μέγιστη ταχύτητα απομάκρυνσης σε ανοξικές συνθήκες είναι μικρότερη από εκείνη σε αερόβιες. Ο  $ng\_mp$  παίρνει διαφορετική τιμή για κάθε ένωση, αναλόγως με την ικανότητα της ένωσης να βιοαποικοδομηθεί σε ανοξικές και σε αερόβιες συνθήκες, ώστε να προσαρμόσει το  $K_{bio}$

στις εκάστοτε συνθήκες. Αποτελεί δηλαδή το λόγο του  $K_{bio}$  σε ανοξικές συνθήκες προς το  $K_{bio}$  σε αερόβιες συνθήκες.

Στη συνέχεια, ακολουθεί το ροϊκό διάγραμμα της ΕΕΛ με αριθμημένες θέσεις σε διάφορα σημεία της εγκατάστασης και παρουσιάζονται οι σχέσεις που χρησιμοποιήθηκαν στο υπομοντέλο των μικροοργανικών ενώσεων σε κάθε μία από τις θέσεις αυτές. Οι σχέσεις αυτές αφορούν τόσο το διαλυτό μέρος των ενώσεων (SMP) όσο και το σωματιδιακό μέρος (ΧMP), καθώς και τις αντίστοιχες μάζες τους.



Σχήμα 3.10: Ροϊκό διάγραμμα προσομοιωμένης ΕΕΛ

- Θέση 2: Αμέσως μετά την προεπεξεργασία, πριν την είσοδο στη ΔΠΚ και πριν την συμβολή των στραγγιδίων

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

$$M\_SMP(2) = M\_SMP(1)$$

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

$$M\_XMP(2) = M\_XMP(1)$$

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

$$M\_SMP(3) = M\_SMP(2) + M\_SMP(44)$$

$$SMP(3) = M\_SMP(3)/Q(3) * 1000$$

$$M\_XMP(3) = M\_XMP(2) + M\_XMP(44)$$

$$XMP(3) = M\_XMP(3)/Q(3) * 1000$$

- Θέση 37: Έξοδος ιλύς από την ΔΠΚ προς την πάχυνση βαρύτητας

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

$$M\_SMP(37) = SMP(37) * Q(37)/1000$$

$$DSMP(37) = [Q(3) * SMP(3) - Q(37) * SMP(37) - SMP(4) * Q(4)]/ 1000$$

$$M\_XMP(37) = (s_r/100) * M\_XMP(3) + DSMP(37)$$

$$XMP(37) = M\_XMP(37)/Q(37) * 1000$$

Όπως αναφέρθηκε και πιο πριν, θεωρούμε πως στην ΔΠΚ λαμβάνει χώρα η διεργασία της προσρόφησης και προσομοιώνεται με τη βοήθεια της παραμέτρου Kd1. Η ποσότητα της μάζας των μικρορύπων που απομακρύνεται από τη διαλυτή φάση (DSMP) υπολογίζεται μέσω ενός ισοζυγίου μάζας μεταξύ των τριών θέσεων της ΔΠΚ και θεωρείται πως προσροφάται στη σωματιδιακή φάση, γι' αυτό και προσθέτεται στο σωματιδιακό κλάσμα

XMP, το οποίο απομακρύνεται από τη ΔΠΚ μαζί με την ιλύ που καθιζάνει. Ο συντελεστής  $s_r$  αποτελεί το ποσοστό απομάκρυνσης των στερεών στη ΔΠΚ.

- Θέση 4: Έξοδος από την ΔΠΚ προς τον βιολογικό αντιδραστήρα

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

$$M\_SMP(4) = SMP(4) * Q(4)/1000$$

$$M\_XMP(4) = (1 - (s_r/100)) * M\_XMP(3)$$

$$XMP(4) = M\_XMP(4)/Q(4) * 1000$$

Το υπόλοιπο μέρος του σωματιδιακού κλάσματος που δεν έχει πάει προς την πάχυνση βαρύτητας, προχωρά στη βιολογική επεξεργασία.

- Θέση 5: Πριν την αναερόβια δεξαμενή και μετά την συμβολή της εξωτερικής ανακυκλοφορίας

$$SMP(5) = [Q(4) * SMP(4) + r_{ex} * Q(1) * SMP(31)]/Q(5)$$

$$XMP(5) = [Q(4) * XMP(4) + r_{ex} * Q(1) * XMP(31)]/Q(5)$$

- Θέση 6: Είσοδος αναερόβιας δεξαμενής

$$DSMP(k) = [(Q(k-1) * SMP(k-1)) - (Q(k) * SMP(k)) - \rho_9(k) * V(k)] * \frac{dj}{V(k)}$$

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

$$XMP(k) = XMP(k)$$

Όπου η  $\rho_9$  είναι η διεργασία της βιοαποικοδόμηση που αναφέρθηκε πιο πάνω και η οποία λαμβάνει χώρο στον βιολογικό αντιδραστήρα.

- Θέση 7: Πριν τον βιοαντιδραστήρα και μετά την συμβολή της εσωτερικής ανακυκλοφορίας

$$SMP(7) = [Q(6) * SMP(6) + r_{in} * Q(1) * SMP(18)]/Q(7)$$

$$XMP(7) = [Q(6) * XMP(6) + r_{in} * Q(1) * XMP(18)]/Q(7)$$

- Θέση 8-18: Ανοξικές και αερόβιες δεξαμενές του βιολογικού αντιδραστήρα

$$DSMP(k) = [(Q(k-1) * SMP(k-1)) - (Q(k) * SMP(k)) - \rho_9(k) * V(k)] * \frac{dj}{V(k)}$$

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

$$XMP(k) = XMP(k)$$

Όπου η  $\rho_9$  είναι η διεργασία της βιοαποικοδόμηση που αναφέρθηκε πιο πάνω και η οποία λαμβάνει χώρο στον βιολογικό αντιδραστήρα.

- Θέση 19: Μετά τον βιοαντιδραστήρα και πριν την είσοδο στη ΔTK

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

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

- Θέση 20: Δεξαμενή Τελικής Καθίζησης

$$SMP(20) = \frac{\left[ \frac{SMP(19) * Q(19)}{1000} - \frac{Kd2 * SMP(20) * VSS(27) * Q(28)}{1000} \right]}{Q(19)} * 1000$$

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

$$XMP(20) = TSS(20) * NXMP + DXMP(20)$$

Στην ΔTK λαμβάνει χώρο η διεργασία της προσρόφησης και προσομοιώνεται με τη βοήθεια της παραμέτρου  $Kd2$ . Η καθίζηση που γίνεται είναι ζωνική καθίζηση, η οποία επεξηγήθηκε σε προηγούμενη παράγραφο. Η παράμετρος  $NXMP$  αποτελεί τον λόγο του  $X_{MP}$  προς τα TSS στη θέση 28 και είναι ουσιαστικά η περιεκτικότητα του σωματιδιακού κλάσματος των

μικρορύπων στα στερεά η οποία θεωρείται σταθερή σε όλη τη ΔTK. Έτσι, πολλαπλασιάζοντας με τα αντίστοιχα TSS, προκύπτει η συγκέντρωση του  $X_{MP}$  στην εκάστοτε ζώνη.

- Θέση 21: Εντός της ΔTK

$$SMP(21) = SMP(20)$$

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

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

$$XMP(21) = DXMP(21) + NXMP * TSS(21)$$

- Θέσεις 22-26: Εντός της ΔTK

$$SMP(k) = SMP(20)$$

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

$$XMP(k) = DXMP(k) + NXMP * TSS(k)$$

- Θέση 27: Έξοδος από της ΔTK

$$SMP(27) = SMP(20)$$

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

$$DXMP(27) = B * \frac{dj}{H(27)}$$

$$XMP(27) = DXMP(27) + NXMP * TSS(27)$$

- Θέση 34: Έξοδος από την ΔTK προς την τριτοβάθμια επεξεργασία

$$\begin{aligned} \text{SMP}(34) &= \text{SMP}(20) \\ \text{XMP}(34) &= \text{NXMP} * \text{TSS}(34) \end{aligned}$$

- Θέση 28: Έξοδος από την ΔTK προς την μηχανική πάχυνση

$$\begin{aligned} \text{SMP}(28) &= \text{SMP}(27) \\ \text{XMP}(28) &= \left[ \frac{\text{Q}(19) * \text{XMP}(19)}{1000} + \left( \text{Kd}2 * \text{SMP}(20) * \text{VSS}(27) * \frac{\text{Q}(28)}{1000} \right) \right] / \text{Q}(28) * 1000 \\ \text{M\_XMP}(28) &= \text{XMP}(28) * \text{Q}(28) / 1000 \\ \text{NXMP} &= \text{XMP}(28) / \text{TSS}(28) \end{aligned}$$

- Θέση 29: Εξωτερική ανακυκλοφορία

$$\begin{aligned} \text{SMP}(29) &= \text{SMP}(27) \\ \text{XMP}(29) &= \text{XMP}(27) \end{aligned}$$

- Θέση 30: Ανοξική δεξαμενή 2

$$\begin{aligned} \text{DSMP}(k) &= \left[ (\text{Q}(k-1) * \text{SMP}(k-1)) - (\text{Q}(k) * \text{SMP}(k)) - \rho_9(k) * \text{V}(k) \right] * \frac{dt}{\text{V}(k)} \\ \text{SMP}(k) &= \text{SMP}(k) + \text{DSMP}(k) \\ \text{XMP}(k) &= \text{XMP}(k) \end{aligned}$$

- Θέση 31: Έξοδος ανοξικής 2

$$\begin{aligned} \text{SMP}(31) &= \text{SMP}(30) \\ \text{XMP}(31) &= \text{XMP}(30) \end{aligned}$$



- Θέση 38: Έξοδος από την πάχυνση βαρύτητας δηλαδή την πάχυνση πρωτοβάθμιας υλούς

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

$$M\_SMP(38) = SMP(38) * Q(38)/1000$$

$$M\_XMP(38) = (CR\_thic/100) * M\_XMP(37)$$

$$XMP(38) = M\_XMP(38)/Q(38) * 1000$$

Όπου το CR\_thic είναι το ποσοστό κατακράτησης στερεών στην ΠΠΙ.

- Θέση 33: Έξοδος από την μηχανική πάχυνση δηλαδή την πάχυνση βιολογικής υλούς

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

$$M\_SMP(33) = SMP(33) * Q(33)/1000$$

$$M\_XMP(33) = (CR\_thic/100) * M\_XMP(28)$$

$$XMP(33) = M\_XMP(33)/Q(33) * 1000$$

Όπου το CR\_thic είναι το ποσοστό κατακράτησης στερεών στην ΠΒΙ.

- Θέση 40: Συμβολή ΠΠΙ και ΠΒΙ και είσοδος στην αναερόβια χώνευση

$$M\_SMP(40) = M\_SMP(38) + M\_SMP(33)$$

$$SMP(40) = M\_SMP(40)/Q(40) * 1000$$

$$M\_XMP(40) = M\_XMP(38) + M\_XMP(33)$$

$$XMP(40) = M\_XMP(40)/Q(40) * 1000$$

- Θέση 41: Έξοδος από την αναερόβια χώνευση

$$SMP(41) = (1 - r\_dig) * SMP(40)$$

$$M\_SMP(41) = SMP(41) * Q(41)/1000$$

$$XMP(41) = (1 - r\_dig) * XMP(40)$$

$$M\_XMP(41) = XMP(41) * Q(41)/1000$$

Όπου το  $r\_dig$  είναι το ποσοστό που απομακρύνεται κατά την χώνευση.

- Θέση 42: Είσοδος αφυδάτωσης ιλύος. Υπάρχουν δύο περιπτώσεις, να υπάρχει αναερόβια χώνευση (α) και να μην υπάρχει (β).

(α)

$$M\_SMP(42) = M\_SMP(41)$$

$$SMP(42) = M\_SMP(42)/Q(42) * 1000$$

$$M\_XMP(42) = M\_XMP(41)$$

$$XMP(42) = M\_XMP(42)/Q(42) * 1000$$

(β)

$$M\_SMP(42) = M\_SMP(41) + M\_SMP(33)$$

$$SMP(42) = M\_SMP(42)/Q(42) * 1000$$

$$M\_XMP(42) = M\_XMP(41) + M\_XMP(33)$$

$$XMP(42) = M\_XMP(42)/Q(42) * 1000$$

- Θέση 45: Έξοδος αφυδάτωσης ιλύος.

$$SMP(45) = SMP(42)$$

$$M\_SMP(45) = SMP(45) * Q(45)/1000$$

$$M\_XMP(45) = CR\_dew * M\_XMP(42)$$

$$XMP(45) = M\_XMP(45)/Q(45) * 1000$$

Όπου το  $CR\_dew$  είναι το ποσοστό συγκράτησης στερεών με απαιτούμενη τιμή  $250 \text{ kg/m}^3$ .

- Θέση 39: Στραγγίδια που προκύπτουν από την ΠΠΙ.

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

$$M\_SMP(39) = SMP(39) * Q(39)/1000$$

$$M\_XMP(39) = M\_XMP(37) - M\_XMP(38)$$

$$XMP(39) = M\_XMP(39)/Q(39) * 1000$$

- Θέση 32: Στραγγίδια που προκύπτουν από την ΠΒΙ.

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

$$M\_SMP(32) = SMP(32) * Q(32)/1000$$

$$M\_XMP(32) = M\_XMP(28) - M\_XMP(33)$$

$$XMP(32) = M\_XMP(32)/Q(32) * 1000$$

- Θέση 43: Στραγγίδια που προκύπτουν από την αφυδάτωση λύσος.

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

$$M\_SMP(43) = SMP(43) * Q(43)/1000$$

$$M\_XMP(43) = M\_XMP(42) - M\_XMP(45)$$

$$XMP(43) = M\_XMP(43)/Q(43) * 1000$$

- Θέση 44: Σύνολο στραγγιδίων που εισέρχονται στη ΔΤΚ.

$$M\_SMP(44) = M\_SMP(39) + M\_SMP(32) + M\_SMP(43)$$

$$SMP(44) = M\_SMP(44)/Q(44) * 1000$$

$$M\_XMP(44) = M\_XMP(39) + M\_XMP(32) + M\_XMP(43)$$

$$XMP(44) = M\_XMP(44)/Q(44) * 1000$$

### 3.3.4 Παράμετροι Υπομοντέλου

Στις πιο πάνω σχέσεις εμφανίζονται μια ποσότητα παραμέτρων οι οποίες εισέρχονται στο μαθηματικό υπομοντέλο και επηρεάζουν τις διεργασίες του. Αναφέρονται πιο κάτω:

#### Κινητικές παράμετροι:

1. Παράμετρος προσρόφησης στη ΔΠΚ  $Kd1$ : Αποτελεί τη σταθερά ισορροπίας για τη διεργασία της προσρόφησης στη ΔΠΚ. Οι τιμές για κάθε ένωση είναι διαφορετικές και προέκυψαν από τη βαθμιδωτή ρύθμιση του μοντέλου που παρουσιάζεται στην συνέχεια.
2. Παράμετρος προσρόφησης στη ΔΤΚ  $Kd2$ : Αποτελεί την αντίστοιχη σταθερά ισορροπίας για τη διεργασία της προσρόφησης στη ΔΤΚ. Οι τιμές για κάθε ένωση είναι διαφορετικές και προέκυψαν από τη βαθμιδωτή ρύθμιση του μοντέλου που παρουσιάζεται στην συνέχεια.
3. Παράμετρος βιοαποικοδόμησης στον βιολογικό αντιδραστήρα  $Kbio$ : Αποτελεί την κινητική σταθερά βιοαποικοδόμησης. Οι τιμές για κάθε ένωση είναι διαφορετικές και προέκυψαν από τη βαθμιδωτή ρύθμιση του μοντέλου που παρουσιάζεται στην συνέχεια.
4. Διορθωτικός συντελεστής  $ng\_mp$ : Χρησιμοποιείται για να εξασφαλίσει πως η μέγιστη ταχύτητα απομάκρυνσης των μικρορύπων σε ανοξικές συνθήκες είναι μικρότερη απ' ότι σε αερόβιες, δηλαδή πως το  $Kbio$  είναι μεγαλύτερο σε αερόβιες συνθήκες. Οι τιμές για κάθε ένωση είναι διαφορετικές και προέκυψαν από αντίστοιχες τιμές της βιβλιογραφίας.

#### Στοιχειομετρικές παράμετροι:

1. Παράμετρος  $r\_dig$ : Αντιπροσωπεύει το ποσοστό του μικρορύπου που απομακρύνεται κατά την αναερόβια χώνευση. Οι τιμές για κάθε ένωση είναι διαφορετικές και προέκυψαν από αντίστοιχες τιμές της βιβλιογραφίας.

1. Παράμετρος  $s\_r$ : Αντιπροσωπεύει το ποσοστό του μικρορύπου που απομακρύνεται από την δεξαμενή πρωτοβάθμιας καθίζησης. Παίρνει τιμές μεταξύ 40 και 80%, ενώ στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η τιμή 50%.

### 3.3.5 Παραδοχές Υπομοντέλου

Όπως και στο κύριο μοντέλο ASM1, για την διευκόλυνση της δημιουργίας και της χρήση του υπομοντέλου έγιναν κάποιες υποθέσεις:

- Το pH είναι σταθερό και σχεδόν ουδέτερο.
- Η θερμοκρασία παραμένει σταθερή καθ' όλη τη λειτουργία του συστήματος.
- Δεν έχουν ληφθεί υπόψη οι επιδράσεις του περιορισμού των θρεπτικών στην απομάκρυνση της οργανικής τροφής και στην ανάπτυξη των κυττάρων.
- Οι συντελεστές της απονιτροποίησης  $ng$  και  $nh$  είναι σταθεροί για όλα τα λύματα.
- Οι τιμές των παραμέτρων του μοντέλου παραμένουν σταθερές, ανεξάρτητα από τη φύση του οργανικού υλικού.
- Η βιομάζα παγιδεύει ακαριαία το σωματιδιακό οργανικό υλικό.
- Η ετεροτροφική βιομάζα δεν επιδέχεται αλλαγές με την πάροδο του χρόνου και είναι ομοιογενής.
- Η υδρόλυση της οργανικής ύλης και του οργανικού αζώτου συμβαίνουν παράλληλα και με ίσους ρυθμούς.
- Το είδος του αποδέκτη ηλεκτρονίων δεν επηρεάζει την αποσύνθεση των μικροοργανισμών.
- Λαμβάνει χώρο μεταβολισμός και, άρα, το σωματιδιακό κλάσμα των μικρορύπων ( $X_{MP}$ ) αντιδρά όπως η ετεροτροφική βιομάζα ( $X_{BH}$ ).
- Στη βιοαποικοδόμηση συμμετέχει μόνο το διαλυτό κλάσμα της ένωσης ( $S_{MP}$ ) και όχι το σωματιδιακό ( $X_{MP}$ ).
- Η περιεκτικότητα του σωματιδιακού κλάσματος των μικρορύπων στα στερεά ( $X_{MP}/TSS$ ) θεωρείται σταθερή σε όλη τη ΔTK.

## 4 Εφαρμογές Μοντέλου Προσομοίωσης Λειτουργίας Εγκατάστασης Επεξεργασίας Λυμάτων

---

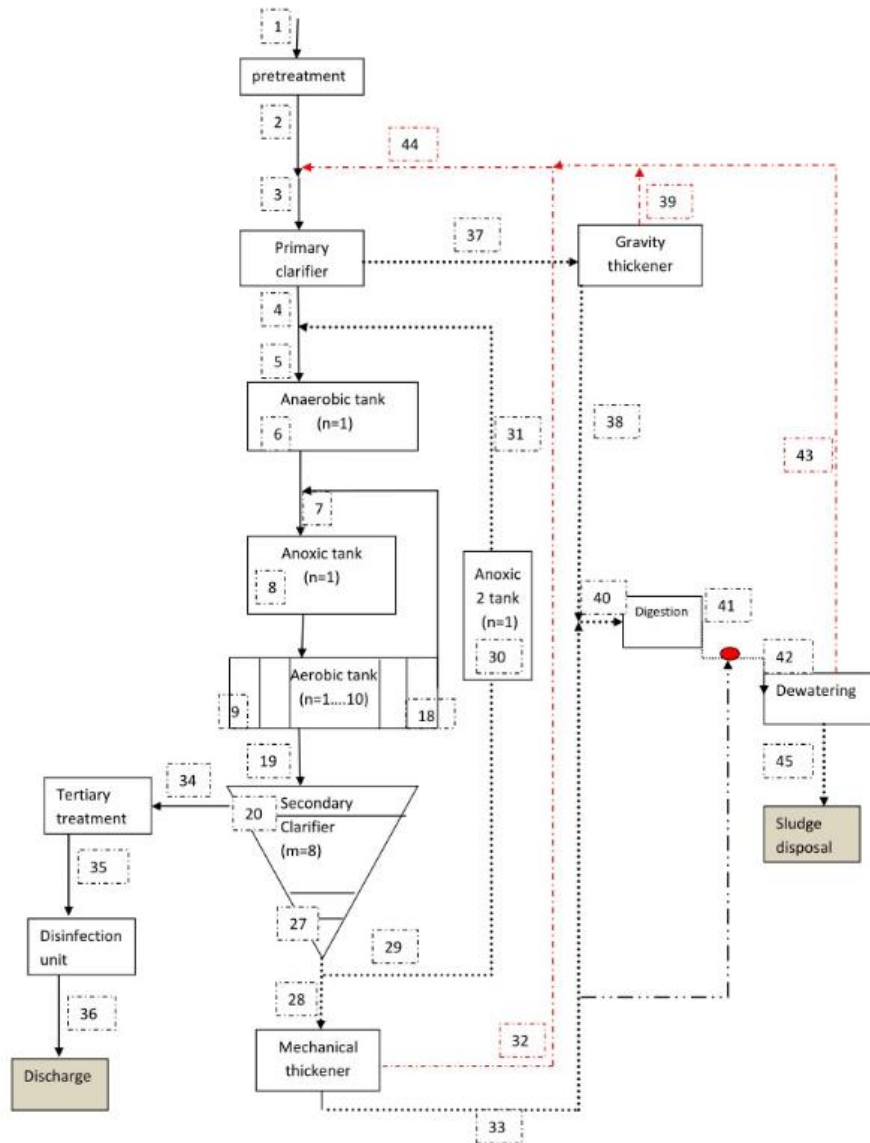
### 4.1 Εισαγωγή

Το μοντέλο ASM1, καθώς και το υπομοντέλο προσομοίωσης των διεργασιών μικροοργανικών ενώσεων, χρησιμοποιήθηκαν για την προσομοίωση της λειτουργίας της ΕΕΛ στη Ψυττάλεια, η οποία εξυπηρετεί τον Νομό Αττικής. Η ρύθμιση του μοντέλου-υπομοντέλου της προσομοίωσης βασίστηκε σε μια υπάρχουσα μελέτη που έγινε από τους Stasinakis et al. (2013) όπου εξετάστηκε η τύχη 36 μικροοργανικών ενώσεων στην ΕΕΛ της Ψυττάλειας. Κατά τη διάρκεια της ρύθμισης, υπολογίστηκαν οι τιμές των κινητικών παραμέτρων που σχετίζονται με τις διεργασίες των μικροοργανικών ενώσεων ( $K_d1$ ,  $K_d2$ ,  $K_{bio}$ ), με στόχο οι τιμές που προκύπτουν να είναι κοντά στις τιμές που υπολόγισαν οι Stasinakis et al. (2013) στην μελέτη τους. Στη συνέχεια, διεξήχθησαν οι ακόλουθες εφαρμογές: ανάλυση ευαισθησίας, ώστε να εντοπιστούν οι παράμετροι με τη σημαντικότερη επίδραση στους μικρορύπους, αξιολόγηση της επίδρασης διαφόρων λειτουργικών παραμέτρων στην τύχη των μικρορύπων και εφαρμογή δυναμικής φόρτισης στο μοντέλο, για να δοκιμαστεί σε πιο ρεαλιστικά στοιχεία.

Στις επόμενες παραγράφους αναλύονται η ρύθμιση του μοντέλου και οι εφαρμογές που έγιναν.

### 4.2 Προσομοιωμένο Σύστημα

Στο πιο κάτω σχήμα (Σχήμα 4.1) εικονίζεται η ΕΕΛ που προσομοιώνει το παρόν μοντέλο, καθώς και η διακριτοποίησή της σε αριθμημένες θέσεις.



Σχήμα 4.1: Ροϊκό διάγραμμα προσομοιωμένης ΕΕΛ

Αποτελείτε από τα εξής στοιχεία:

- Δεξαμενή Πρωτοβάθμιας Καθίζησης.
- Ανοξικό βιολογικό αντιδραστήρα με όγκο  $V(8) = 7880 \text{ m}^3$ .

- Αερόβιο βιολογικό αντιδραστήρα, ο οποίος αποτελείται από πέντε διαμέρισμα, με την δυνατότητα επέκτασής του στα δέκα. Τα πρώτα δύο έχουν όγκο  $V(9) = V(10) = 4585 \text{ m}^3$ , τα επόμενα δύο έχουν όγκο  $V(11) = V(12) = 2847 \text{ m}^3$  και το τελευταίο έχει όγκο  $V(13) = 695 \text{ m}^3$ . Στα πρώτα τέσσερα γίνεται μεταφορά διαλυμένου οξυγόνου μέσω συστήματος αερισμού, ενώ στο τελευταίο όχι.
- Δεξαμενή Τελικής Καθίζησης με συνολική επιφάνεια  $A = 6000 \text{ m}^2$  και συνολικό ύψος  $H = 4.5\text{m}$ .
- Παχυντή βαρύτητας όπου γίνεται πάχυνση της πρωτοβάθμιας ιλύος που εξέρχεται από την ΔΠΚ.
- Μηχανική πάχυνση όπου γίνεται πάχυνση της βιολογικής ιλύος που εξέρχεται από την ΔΤΚ.
- Αναερόβιο χωνευτή με συνολικό όγκο  $V = 6700 \text{ m}^3$ , όπου γίνεται σταθεροποίηση της πρωτοβάθμιας και της βιολογικής ιλύος.
- Μηχανική αφυδάτωση με απαιτούμενο ποσοστό συγκράτησης στερεών  $250 \text{ kg/m}^3$ .

Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των λυμάτων που εισέρχονται στην μονάδα επεξεργασίας παρουσιάζονται πιο κάτω (Πίνακας 4.1). Θεωρείται πως παραμένουν σταθερά καθ' όλη τη διάρκεια της επεξεργασίας.

**Πίνακας 4.1:** Ποιοτικά χαρακτηριστικά λυμάτων στην είσοδο

Συστατικά	Ερμηνεία	Τιμή	Μονάδες μέτρησης
<b>Q (1)</b>	Παροχή	62000.00	$\text{m}^3/\text{d}$
<b>X<sub>i</sub> (1)</b>	Σωματιδιακή Αδρανής Οργανική Ύλη	30.00	mg/L
<b>S<sub>i</sub> (1)</b>	Διαλυμένη Αδρανής Οργανική Ύλη	30.00	mg/L
<b>X<sub>s</sub> (1)</b>	Αργά Βιοδιασπάζσιμη Οργανική Ύλη	400.00	mg/L
<b>S<sub>s</sub> (1)</b>	Εύκολα Βιοδιασπάζσιμη Οργανική Ύλη	140.00	mg/L
<b>X<sub>BH</sub> (1)</b>	Ετεροτροφική Βιομάζα	28.80	mg/L



<b>X<sub>BA</sub> (1)</b>	Αυτοτροφική Βιομάζα	0.10	mg/L
<b>X<sub>P</sub> (1)</b>	Σωματιδιακό Προϊόν Φθοράς Μικροοργανισμών	0.00	mg/L
<b>X<sub>ND</sub> (1)</b>	Σωματιδιακό Οργανικό Άζωτο	3.20	mg/L
<b>X<sub>NV</sub> (1)</b>	Ανόργανη Σωματιδιακή Ύλη	75.00	mg/L
<b>S<sub>ND</sub> (1)</b>	Διαλυμένο Οργανικό Άζωτο	3.20	mg/L
<b>S<sub>NH</sub> (1)</b>	Διαλυμένο Αμμωνιακό Άζωτο	45.00	mg/L
<b>S<sub>NO</sub> (1)</b>	Νιτρικό Άζωτο	0.00	mg/L
<b>S<sub>O</sub> (1)</b>	Διαλυμένο Οξυγόνο	0.10	mg/L
<b>S<sub>ALK</sub> (1)</b>	Αλκαλικότητα	500.00	mg/L

Επίσης, παρουσιάζονται σε ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 4.2) κάποιες αρχικές συγκεντρώσεις που θεωρηθήκαν σε συγκεκριμένες θέσεις της ΕΕΛ για να επιτευχθεί ταχύτερη σύγκληση του συστήματος. Όλες οι τιμές είναι σε mgCOD/L.

**Πίνακας 4.2:** Αρχικές συγκεντρώσεις συστατικών

Συστατικά	Θέση 6	Θέση 8	Θέση 20	Θέση 9-26	Θέση 27-29	Θέση 30	Θέση 34
<b>X<sub>I</sub></b>	500.00	500.00	500.00	500.00	2000.00	500.00	2.00
<b>S<sub>I</sub></b>	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00
<b>X<sub>S</sub></b>	45.00	45.00	45.00	45.00	100.00	45.00	3.00
<b>S<sub>S</sub></b>	80.00	80.00	80.00	80.00	5.00	80.00	5.00
<b>X<sub>BH</sub></b>	1500.00	1500.00	10.00	1500.00	5000.00	1500.00	10.00
<b>X<sub>BA</sub></b>	20.00	20.00	3.00	20.00	300.00	20.00	3.00
<b>X<sub>P</sub></b>	25.00	20.00	3.00	20.00	300.00	20.00	3.00
<b>X<sub>ND</sub></b>	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01

$X_{NV}$	10.00	10.00	1.00	10.00	100.00	10.00	1.00
$S_{ND}$	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00
$S_{NH}$	28.00	28.00	10.00	28.00	10.00	28.00	10.00
$S_{NO}$	1.00	1.00	1.00	1.00	0.00	1.00	1.00
$S_O$	0.01	0.01	2.00	2.00	2.00	0.01	2.00
$S_{ALK}$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

### 4.3 Ρύθμιση Μοντέλου

Πραγματοποιήθηκε μια βαθμιδωτή ρύθμιση στο μοντέλο, ώστε να υπολογιστούν οι κινητικές παράμετροι που περιγράφουν τις διεργασίες των μικροοργανικών ενώσεων ( $Kd_1$ ,  $Kd_2$ ,  $K_{bio}$ ). Η ρύθμιση έγινε για κάθε ένωση ξεχωριστά και βασίστηκε στη μελέτη που πραγματοποίησαν οι Stasinakis et al. (2013) στην ΕΕΛ της Ψυττάλειας, ώστε να προκύψουν οι τιμές της μελέτης στην έξοδο της προσομοιωμένης ΕΕΛ ( $S_{MP}(34)$ ), όπως επίσης και να επιτευχθούν τα ποσοστά απομάκρυνσης λόγω προσρόφησης στη ΔΠΚ, στη ΔΤΚ και λόγω βιοαποικοδόμησης που υπολογίστηκαν στη μελέτη. Οι τιμές εισόδου της κάθε ένωσης ήταν οι τιμές των Stasinakis et al., όπως επίσης και οι επιθυμητές τιμές εξόδου. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε αποτελείται από τρεις φάσεις οι οποίες περιγράφονται στη συνέχεια.

Πριν την ρύθμιση του μοντέλου ήταν απαραίτητος ο προσδιορισμός κάποιων παραμέτρων των μικροοργανικών ενώσεων, ο οποίος έγινε βάση διαφόρων βιβλιογραφικών αναφορών. Συγκεκριμένα, δόθηκαν τιμές στο διορθωτικό συντελεστή  $ng\_trp$ , ο οποίος εξασφαλίζει πως η μέγιστη ταχύτητα απομάκρυνσης των μικρορύπων σε ανοξικές συνθήκες είναι μικρότερη απ' ότι σε αερόβιες και υπολογίζεται ως ο λόγος του  $K_{bio,αερόβιο}/K_{bio,ανοξικό}$ , και στη στοιχειομετρική παράμετρος  $r\_dig$ , η οποία αντιπροσωπεύει το ποσοστό του μικρορύπου που απομακρύνεται κατά την αναερόβια χώνευση. Οι τιμές που επιλέχθηκαν παρουσιάζονται πιο κάτω, καθώς και οι τιμές της βιβλιογραφίας στις οποίες βασίστηκε η επιλογή (Πίνακες 4.3 – 4.16).

**Πίνακας 4.3:** Τιμές της παραμέτρου ng<sub>mp</sub> για την δικλοφαινάκη

DCF			
Βιβλιογραφική αναφορά	k <sub>bio,anox</sub>	k <sub>bio,aer</sub>	ng <sub>mp</sub>
Plósz et al., 2012	0.100	0.140	0.714
Suarez et al., 2010	0.040	1.200	0.033
Alvarino et al., 2014	0.007	0.100	0.070
Koumaki et al., 2017	0.019	0.036	0.514
Μέσος όρος τιμών			0.333
Επιλεγμένη τιμή			<b>0.30</b>

**Πίνακας 4.4:** Τιμές της παραμέτρου ng<sub>mp</sub> για την ναπροξένη

NPX			
Βιβλιογραφική αναφορά	k <sub>bio,anox</sub>	k <sub>bio,aer</sub>	ng <sub>mp</sub>
Suarez et al., 2010	0.200	9.000	0.022
Alvarino et al., 2014	0.000	7.000	0.000
Inyang et al., 2016	0.192	8.880	0.022
Koumaki et al., 2017	0.116	0.171	0.678
Μέσος όρος τιμών			0.181
Επιλεγμένη τιμή			<b>0.20</b>

**Πίνακας 4.5:** Τιμές της παραμέτρου ng<sub>mp</sub> για την ιβουπροφαίνη

IBF			
Βιβλιογραφική αναφορά	k <sub>bio,anox</sub>	k <sub>bio,aer</sub>	ng <sub>mp</sub>
Suarez et al., 2010	1.500	20.000	0.075
Alvarino et al., 2014	0.000	16.000	0.000
Inyang et al., 2016	0.060	0.830	0.072

Koumaki et al., 2017	0.116	0.452	0.257
Μέσος όρος τιμών			0.101
Επιλεγμένη τιμή			<b>0.10</b>

**Πίνακας 4.6:** Τιμές της παραμέτρου ng<sub>mp</sub> για την κετοπροφαΐνη

KFN			
Βιβλιογραφική αναφορά	k <sub>bio,anox</sub>	k <sub>bio,aer</sub>	ng <sub>mp</sub>
Romiès et al., 2013	0.030	0.050	0.600
Koumaki et al., 2017	0.066	0.452	0.145
Μέσος όρος τιμών			0.373
Επιλεγμένη τιμή			<b>0.35</b>

**Πίνακας 4.7:** Τιμές της παραμέτρου ng<sub>mp</sub> για την δισφαινόλη Α

BPA			
Βιβλιογραφική αναφορά	k <sub>bio,anox</sub>	k <sub>bio,aer</sub>	ng <sub>mp</sub>
Romiès et al., 2013	0.090	0.600	0.150
Xue et al., 2010	0.030	0.240	0.125
Μέσος όρος τιμών			0.138
Επιλεγμένη τιμή			<b>0.14</b>

**Πίνακας 4.8:** Τιμές της παραμέτρου ng<sub>mp</sub> για την τρικλοζάνη

TCS			
Βιβλιογραφική αναφορά	k <sub>bio,anox</sub>	k <sub>bio,aer</sub>	ng <sub>mp</sub>
Lakshminarasimman et al., 2018	0.170	0.310	0.548
Inyang et al., 2016	0.001	0.034	0.029

Lakshminarasimman et al., 2018	0.000	0.490	0.000
Lakshminarasimman et al., 2018	0.020	0.820	0.024
Lakshminarasimman et al., 2018	0.230	0.440	0.523
Μέσος όρος τιμών			0.225
Επιλεγμένη τιμή			<b>0.20</b>

**Πίνακας 4.9:** Τιμές της παραμέτρου ng\_mp για την εννεύλοφαινόλη

NP			
Βιβλιογραφική αναφορά	kbio,anox	kbio,aer	ng_mp
Su et al., 2015	1.900	4.300	0.442
Pomiès et al., 2013	0.300	2.000	0.150
Χue et al., 2010	0.110	0.780	0.141
Μέσος όρος τιμών			0.244
Επιλεγμένη τιμή			<b>0.25</b>

**Πίνακας 4.10:** Τιμές της παραμέτρου r\_dig για την δικλοφαινάκη

DCF	
Βιβλιογραφική αναφορά	r_dig
Carballa et al., 2007	69%
Narumiya et al., 2013	27%
Stasinakis et al., 2012	60%
Επιλεγμένη τιμή	<b>50%</b>

**Πίνακας 4.11:** Τιμές της παραμέτρου r\_dig για την ναπροξένη

NPX	
Βιβλιογραφική αναφορά	r_dig
Carballa et al., 2007	88%
Samaras et al., 2013	88%
Gonzalez-Gil et al., 2016	99%
Samaras et al., 2014	89%
Stasinakis et al., 2012	91%
Επιλεγμένη τιμή	<b>90%</b>

**Πίνακας 4.12:** Τιμές της παραμέτρου r\_dig για την ιβουπροφαίνη

IBF	
Βιβλιογραφική αναφορά	r_dig
Stasinakis et al., 2012	40%
Gonzalez-Gil et al., 2016	30%
Carballa et al., 2007	41%
Επιλεγμένη τιμή	<b>40%</b>

**Πίνακας 4.13:** Τιμές της παραμέτρου r\_dig για την κετοπροφαίνη

KFN	
Βιβλιογραφική αναφορά	r_dig
Narumiya et al., 2013	40%
Samaras et al., 2014	90%
Επιλεγμένη τιμή	<b>60%</b>

**Πίνακας 4.14:** Τιμές της παραμέτρου  $r_{dig}$  για τη δισφαινόλη Α

BPA	
Βιβλιογραφική αναφορά	$r_{dig}$
Samaras et al., 2013	35%
Samaras et al., 2014	79%
Επιλεγμένη τιμή	<b>55%</b>

**Πίνακας 4.15:** Τιμές της παραμέτρου  $r_{dig}$  για την τρικλοζάνη

TCS	
Βιβλιογραφική αναφορά	$r_{dig}$
Samaras et al., 2013	23%
Narumiya et al., 2013	33%
Samaras et al., 2014	63%
Gonzalez-Gil et al., 2016	17%
Επιλεγμένη τιμή	<b>35%</b>

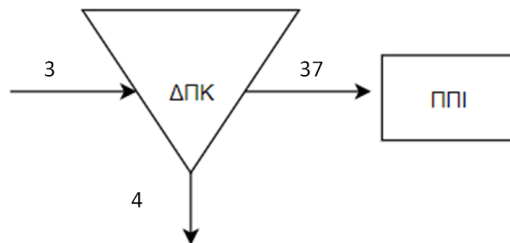
**Πίνακας 4.16:** Τιμές της παραμέτρου  $r_{dig}$  για την εννεύλοφαινόλη

NP	
Βιβλιογραφική αναφορά	$r_{dig}$
Samaras et al., 2014	47%
Paterakis et al., 2012	100%
Stasinakis et al., 2012	0%
Επιλεγμένη τιμή	<b>50%</b>

Ακολουθεί η αναλυτική περιγραφή των τριών φάσεων της βαθμιδωτής ρύθμισης του μοντέλου.

#### 4.3.1 Α' φάση

Σκοπός της α' φάσης ήταν ο προσδιορισμός της παραμέτρου προσρόφησης που επιτελείται στην δεξαμενή πρωτοβάθμιας καθίζησης,  $K_d1$ . Ως τιμές εισόδου χρησιμοποιήθηκαν οι μέσες τιμές που μετρήθηκαν από τους Stasinakis et al. (2013). Για τον προσδιορισμό της παραμέτρου έγιναν διάφορες δοκιμές, αρχίζοντας από την τιμή που έδινε η προαναφερθείσα μελέτη για κάθε ένωση, και με στόχο να προκύψει το αντίστοιχο ποσοστό απομάκρυνσης από τη ΔΠΚ λόγω προσρόφησης.



**Σχήμα 4.2:** Θέσεις εισόδου και εξόδου στην προσομοιωμένη ΔΠΚ

Επίσης, εξασφαλιζόταν πως ικανοποιείτο το ισοζύγιο μάζας των σωματιδιακών μικροοργανικών ενώσεων στη δεξαμενή, δηλαδή ότι ίσχυε η σχέση

$$M\_XMP(3) - M\_XMP(4) - M\_XMP(37) + DSMP = 0$$

όπου η ποσότητα  $DSMP$  αποτελεί τη μάζα των μικρορύπων που απομακρύνεται από τη διαλυτή φάση και προσροφάται στη σωματιδιακή φάση.



Στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 4.17) παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις εισόδου, τα ποσοστά απομάκρυνσης λόγω προσρόφησης στη πρωτοβάθμια ιλύ που έδινε η μελέτη του Stasinakis et al. (2013), η τιμή Kd1 της μελέτης, καθώς και το ποσοστό απομάκρυνσης και η τιμή Kd1 που προέκυψαν κατά τη ρύθμιση του μοντέλου στην παρούσα εργασία, για κάθε μικροοργανική ένωση ξεχωριστά. Σημειώνεται πως το ποσοστό απομάκρυνσης υπολογίζεται ως εξής:

$$\text{Απομάκρυνση λόγω προσρόφησης στην ΔΠΚ [\%]} = \frac{S_{MP(3)} - S_{MP(4)}}{S_{MP(3)}} * 100$$

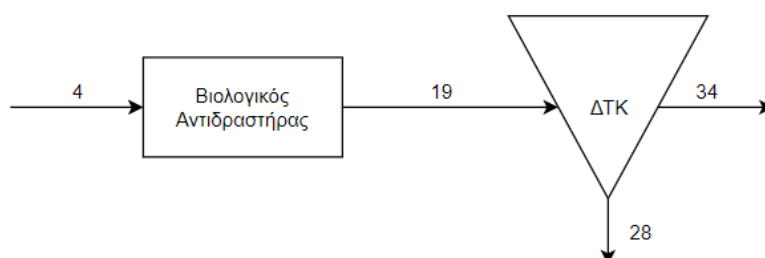
**Πίνακας 4.17:** Τιμές της παραμέτρου Kd1 και ποσοστά απομάκρυνσης στην ΔΠΚ για κάθε ένωση

Ένωση	Μέση συγκέντρωση εισόδου [ng/L]	Απομάκρυνση στη ΔΠΚ κατά Stasinakis et al. [%]	Απομάκρυνση στη ΔΠΚ παρούσας εργασίας [%]	Kd1 κατά Stasinakis et al. [L/Kg]	Kd1 παρούσας εργασίας [L/Kg]
DCF	886	11.50	11.88	459±210	459
NPX	451	7.50	7.51	217	290
IBF	491	1.50	1.04	10	40
KFN	358	7.50	7.25	226	280
BPA	1169	43.50	43.48	1507±1695	1680
TCS	550	42.50	42.70	1780±254	1650
NP	4138	36.00	36.23	1613±755	1400

Οι τιμές που προέκυψαν από την ρύθμιση του μοντέλου τόσο για το Kd1, όσο και για το ποσοστό απομάκρυνσης πλησιάζουν ικανοποιητικά τις τιμές της μελέτης των Stasinakis et al. (2013).

### 4.3.2 Β' φάση

Σκοπός της β' φάσης ήταν ο προσδιορισμός της παραμέτρου προσρόφησης που επιτελείται στην δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης, Kd2. Η προσρόφηση στη ΔΠΚ παραμένει ως έχει, με τις τιμές Kd1 που υπολογίστηκαν στην α' φάση, και εισάγεται ουσιαστικά η προσρόφηση και στη ΔΤΚ. Για τον προσδιορισμό της Kd2 έγιναν διάφορες δοκιμές, αρχίζοντας από την τιμή που έδινε η προαναφερθείσα μελέτη για κάθε ένωση, και με στόχο να προκύψει το αντίστοιχο ποσοστό απομάκρυνσης από τη ΔΤΚ λόγω προσρόφησης.



Σχήμα 4.3: Θέσεις εισόδου και εξόδου στην προσομοιωμένη ΔΤΚ

Επίσης, εξασφαλιζόταν πως ικανοποιείτο το ισοζύγιο μάζας των διαλυτών μικροοργανικών ενώσεων μεταξύ του βιολογικού αντιδραστήρα και της ΔΤΚ, δηλαδή ότι ίσχυε η σχέση

$$M\_XMP(4) - M\_XMP(28) - M\_XMP(34) = 0$$

Στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 4.18) παρουσιάζονται τα ποσοστά απομάκρυνσης λόγω προσρόφησης στη δευτεροβάθμια ιλύ και η τιμή Kd2 που έδινε η μελέτη των Stasinakis et al. (2013), καθώς και το ποσοστό απομάκρυνσης και η τιμή Kd2 που προέκυψαν κατά τη ρύθμιση του μοντέλου στην παρούσα εργασία, για κάθε μικροοργανική ένωση ξεχωριστά. Σημειώνεται πως το ποσοστό απομάκρυνσης υπολογίζεται ως εξής:

$$\text{Απομάκρυνση λόγω προσρόφησης στην ΔΤΚ [\%]} = \frac{S_{MP}(4) - S_{MP}(34)}{S_{MP}(4)} * 100$$

**Πίνακας 4.18:** Τιμές της παραμέτρου Kd2 και ποσοστά απομάκρυνσης στην ΔTK για κάθε ένωση

Ένωση	Απομάκρυνση στη ΔTK κατά Stasinakis et al. [%]	Απομάκρυνση στη ΔTK παρούσας εργασίας [%]	Kd2 κατά Stasinakis et al. [L/Kg]	Kd2 παρούσας εργασίας [L/Kg]
DCF	4.00	3.18	232±139	450
NPX	4.00	3.50	217	500
IBF	0.00	0.13	7.1	5
KFN	0.00	0.20	16	9
BPA	2.00	2.87	829±559	400
TCS	2.00	3.53	1049±524	500
NP	6.00	6.69	1149±830	1000

Οι τιμές που προέκυψαν από την ρύθμιση του μοντέλου για το Kd2 ανήκουν στο εύρος τιμών της μελέτης των Stasinakis et al. (2013), ωστόσο υπάρχει κάποια μικρή απόκλιση στις παραμέτρους κάποιων ενώσεων (KFN, NPX, DCF, BPA). Όσον αφορά το ποσοστό απομάκρυνσης, έχουν επιτευχθεί ικανοποιητικά για τις περισσότερες ενώσεις, με εξαίρεση την τρικλοζάνη.

Στους επόμενους πίνακες (4.19-4.25) παρουσιάζονται τιμές για την παράμετρο Kd από διάφορες βιβλιογραφικές αναφορές για να γίνει σύγκριση των τιμών με την παρούσα εργασία. Σημειώνεται πως αναφέρεται μια κοινή παράμετρος για την προσρόφηση, αφού δεν βρέθηκαν αναφορές με ξεχωριστές παραμέτρους προσρόφησης σε πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια ιλύ.

**Πίνακας 4.19:** Βιβλιογραφικές αναφορές τιμών της παραμέτρου Kd για την DCF

<b>DCF</b>	
<b>Kd1 [ L/Kg]</b>	<b>459</b>
<b>Kd2 [ L/Kg]</b>	<b>450</b>
<b>Βιβλιογραφική αναφορά</b>	<b>Kd [L/Kg]</b>
Plósz et al., 2012	19
Jones et al., 2002	0.72
Stevens-Garmon et al., 2011	<30
Fernandez-Fontaina et al., 2013	32.1
Radjenović et al., 2009	118
Hyland et al., 2012	151
Ternes et al., 2004	1.58
Fernandez-Fontaina et al., 2014	<5
Gonzalez-Gil et al., 2018	24
Urase et al., 2005	16-701
Joss et al., 2006	16

**Πίνακας 4.20:** Βιβλιογραφικές αναφορές τιμών της παραμέτρου Kd για την NPX

<b>NPX</b>	
<b>Kd1 [ L/Kg]</b>	<b>290</b>
<b>Kd2 [ L/Kg]</b>	<b>500</b>
<b>Βιβλιογραφική αναφορά</b>	<b>Kd [L/Kg]</b>
Inyang et al., 2016	24
Fernandez-Fontaina et al., 2014	36
Fernandez-Fontaina et al., 2014	58
Gonzalez-Gil et al., 2018	37
Urase et al., 2005	13.0-444

Joss et al., 2006	13
Abegglen et al., 2009	10
Hyland et al., 2012	145
Jones et al., 2002	217
Joss et al., 2006	13
Fernandez-Fontaina et al., 2013	16.7

**Πίνακας 4.21:** Βιβλιογραφικές αναφορές τιμών της παραμέτρου Kd για την IBF

<b>IBF</b>	
<b>Kd1 [ L/Kg]</b>	<b>40</b>
<b>Kd2 [ L/Kg]</b>	<b>5</b>
<b>Βιβλιογραφική αναφορά</b>	<b>Kd [L/Kg]</b>
Radjenović et al., 2009	0
Abegglen et al., 2009	6.0-50
Fernandez-Fontaina et al., 2013	23.8
Stevens-Garmon et al., 2011	<30
Hyland et al., 2012	209
Jones et al., 2002	453
Inyang et al., 2016	0
Ternes et al., 2004	7
Gonzalez-Gil et al., 2018	24
Urase et al., 2005	72
Joss et al., 2006	7
Fernandez-Fontaina et al., 2014	80
Fernandez-Fontaina et al., 2014	33

**Πίνακας 4.22:** Βιβλιογραφικές αναφορές τιμών της παραμέτρου Kd για την KFN

<b>KFN</b>	
<b>Kd1 [ L/Kg]</b>	<b>280</b>
<b>Kd2 [ L/Kg]</b>	<b>9</b>
<b>Βιβλιογραφική αναφορά</b>	<b>Kd [L/Kg]</b>
Urase et al., 2005	16-429
Radjenović et al., 2009	16
Hyland et al., 2012	178
Xue et al., 2010	310-790

**Πίνακας 4.23:** Βιβλιογραφικές αναφορές τιμών της παραμέτρου Kd για την TCS

<b>TCS</b>	
<b>Kd1 [ L/Kg]</b>	<b>1650</b>
<b>Kd2 [ L/Kg]</b>	<b>500</b>
<b>Βιβλιογραφική αναφορά</b>	<b>Kd [L/Kg]</b>
Hyland et al., 2012	3890
Inyang et al., 2016	3610
Gonzalez-Gil et al., 2018	20400
Lakshminarasimman et al., 2018	9648
Lakshminarasimman et al., 2018	1905

**Πίνακας 4.24:** Βιβλιογραφικές αναφορές τιμών της παραμέτρου Kd για την BPA

<b>BPA</b>	
<b>Kd1 [ L/Kg]</b>	<b>1680</b>
<b>Kd2 [ L/Kg]</b>	<b>400</b>
<b>Βιβλιογραφική αναφορά</b>	<b>Kd [L/Kg]</b>
Gonzalez-Gil et al., 2018	0.182

Hyland et al., 2012	191
Xue et al., 2010	900-1060
Gonzalez-Gil et al., 2018	150
Urase et al., 2005	217-651

**Πίνακας 4.25:** Βιβλιογραφικές αναφορές τιμών της παραμέτρου Kd για την NP

<b>NP</b>	
<b>Kd1 [ L/Kg]</b>	<b>1400</b>
<b>Kd2 [ L/Kg]</b>	<b>1000</b>
<b>Βιβλιογραφική αναφορά</b>	<b>Kd [L/Kg]</b>
Dionisi et al., 2006	15000
Xue et al., 2010	7000-13000

Οι τιμές της παραμέτρου της προσρόφησης που βρέθηκαν στη βιβλιογραφία ποικίλουν αρκετά για όλες τις ενώσεις. Οι τιμές που προέκυψαν στην παρούσα εργασία ανήκουν στο εύρος τιμών της βιβλιογραφίας, αν και σε κάποιες περιπτώσεις απέχουν λίγο. Για παράδειγμα, το Kd1 της BPA είναι λίγο πιο μεγάλο από τις περισσότερες τιμές που αναφέρονται, ενώ τα Kd των NPX και DCF εμφανίζονται κυρίως σε μικρότερη τάξη μεγέθους, χωρίς όμως να απουσιάζουν τιμές με ίδια τάξη μεγέθους όπως αυτές που υπολογίστηκαν. Γενικά τα Kd1 και Kd2 που έχουν προκύψει κατά τη ρύθμιση του μοντέλου θεωρούνται ικανοποιητικά.

#### 4.3.3 Γ' φάση

Μετά την εισαγωγή της προσρόφησης στη ΔΠΚ και τη ΔΤΚ, έγινε εισαγωγή της βιοαποικοδόμησης στον βιολογικό αντιδραστήρα, η οποία έλαβε χώρο κατά τη γ' φάση. Σκοπός της γ' φάσης ήταν ο προσδιορισμός της παραμέτρου βιοαποικοδόμησης Kbio. Οι

προσροφήσεις στη ΔΠΚ και στη ΔΤΚ παραμένουν ως έχουν, με τις τιμές Kd1 και Kd2 που υπολογίστηκαν στα προηγούμενα στάδια. Ο προσδιορισμός της Kbio έγινε πάλι με δοκιμές, με στόχο να προκύψει το αντίστοιχο ποσοστό απομάκρυνσης λόγω βιοαποικοδόμησης. Καθώς η έρευνα των Stasinakis et al. (2013) δεν υπολόγιζε το Kbio, οι αρχικές τιμές των δοκιμών βασίστηκαν σε άλλες βιβλιογραφικές αναφορές. Το ποσοστό απομάκρυνσης υπολογίζεται βάση της απομάκρυνσης λόγω προσρόφησης στην ΔΤΚ που προέκυψε στη β' φάση ως εξής:

$$\text{Απομάκρυνση λόγω βιοαποικοδόμησης [\%]} = \left[ \frac{S_{MP}(4) - S_{MP}(34)}{S_{MP}(4)} * 100 \right] - \text{Απομάκρυνση λόγω προσρόφησης στην ΔΤΚ}$$

Οι τιμές της παραμέτρου Kbio και τα ποσοστά απομάκρυνσης λόγω βιοαποικοδόμησης, τόσο της μελέτης των Stasinakis et al. (2013), όσο παρούσας εργασίας παρουσιάζονται στον επόμενο πίνακα (Πίνακας 4.26) για κάθε μικροοργανική ένωση ξεχωριστά.

**Πίνακας 4.26:** Τιμές της παραμέτρου Kbio και ποσοστά απομάκρυνσης λόγω βιοαποικοδόμησης για κάθε ένωση

Ένωση	Απομάκρυνση λόγω βιοαποικοδόμησης κατά Stasinakis et al. [%]	Απομάκρυνση λόγω βιοαποικοδόμησης παρούσας εργασίας [%]	Kbio παρούσας εργασίας [L/g/d]
<b>DCF</b>	16.50	15.40	0.32
<b>NPX</b>	38.00	37.24	1.07
<b>IBF</b>	98.50	98.35	30.00
<b>KFN</b>	75.50	74.91	4.00
<b>BPA</b>	43.56	43.50	1.40



<b>TCS</b>	45.00	53.43	0.50
<b>NP</b>	17.00	17.37	0.40

Τα ποσοστά απομάκρυνσης λόγω βιοαποικοδόμησης έχουν επιτευχθεί ικανοποιητικά για τις περισσότερες ενώσεις, με μια μικρή απόκλιση στην τρικλοζάνη.

Ακολουθούν οι τιμές των  $S_{MP}$  στην έξοδο προς τη τριτοβάθμια επεξεργασία ( $S_{MP}(34)$ ) της έρευνας (μέγιστη, ελάχιστη και μέση), καθώς και οι τιμές που προέκυψαν στο τέλος της γ' φάσης, μετά την προσαρμογή όλων των διεργασιών που λαμβάνουν χώρο (Πίνακας 4.27).

**Πίνακας 4.27:** Συγκέντρωση κάθε ένωσης στην έξοδο

Ένωση	Μέση τιμή εξόδου κατά Stasinakis et al. [ng/L]	Ελάχιστη – μέγιστη τιμή εξόδου κατά Stasinakis et al. [ng/L]	Τιμή εξόδου της παρούσας εργασίας [ng/L]
<b>DCF</b>	601	232-1312	631
<b>NPX</b>	173	80-543	244
<b>IBF</b>	n.d.	n.d.	7
<b>KFN</b>	61	n.d. - 92	82
<b>BPA</b>	168	<LOD - 851	348
<b>TCS</b>	67	31-211	233
<b>NP</b>	1870	581-6015	1976

Για όλες τις μικροοργανικές ενώσεις, οι τιμές του διαλυτού κλάσματος  $S_{MP}$  που προέκυψαν ανήκουν στο εύρος των τιμών των Stasinakis et al., 2013, και, πλησιάζουν την μέση συγκέντρωση εξόδου, με εξαίρεση την τρικλοζάνη και την δισφαινόλη Α που εμφανίζουν σημαντική απόκλιση.

Στους ακόλουθους πίνακες (4.28-4.34) παρουσιάζονται τιμές της παραμέτρου βιοαποικοδόμησης που βρέθηκαν σε διάφορες βιβλιογραφικές αναφορές για κάθε ένωση, ώστε να συγκριθούν με την παράμετρο της παρούσας εργασίας. Σε πολλές από τις αναφορές το  $K_{bio}$  υπολογίστηκε ξεχωριστά για αερόβιες και ανοξικές συνθήκες. Για το λόγο αυτό, παρουσιάζονται και εδώ τιμές και για τις δύο συνθήκες. Σημειώνεται πως το  $K_{bio,αερόβιο}$  είναι το  $K_{bio}$  του πίνακα 4.27,  $K_{bio,ανοξικό}$  προκύπτει πολλαπλασιάζοντας το  $K_{bio}$  με τη παράμετρο  $ng_{mp}$  κάθε ένωσης.

**Πίνακας 4.28:** Βιβλιογραφικές αναφορές τιμών της παραμέτρου  $K_{bio}$  για την DCF

DCF			
Βιβλιογραφική αναφορά	$K_{bio,anox}$ [L/g/d]	$K_{bio,aer}$ [L/g/d]	$K_{bio}$ [L/g/d]
Plósz et al., 2012	0.100	0.140	
Suarez et al., 2010	0.040	1.200	
Alvarino et al., 2014	0.007	0.100	
Suárez et al., 2012			<0.1
Fernandez-Fontaina et al., 2014			0.00
Fernandez-Fontaina et al., 2013			0.020
Abegglen et al., 2009			<0.020
Plósz et al., 2012			5.00
Majewsky et al., 2011			0.696
Gonzalez-Gil et al., 2018			0.089
Urase et al., 2005			0.00
Clara et al., 2005			0.100
<b>Παρούσα εργασία</b>	<b>0.096</b>	<b>0.320</b>	

**Πίνακας 4.29:** Βιβλιογραφικές αναφορές τιμών της παραμέτρου Kbio για την NPX

<b>NPX</b>			
<b>Βιβλιογραφική αναφορά</b>	<b>Kbio,anox [L/g/d]</b>	<b>Kbio,aer [L/g/d]</b>	<b>Kbio [L/g/d]</b>
Suarez et al., 2010	0.20	9.00	
Alvarino et al., 2014	0.000	7.0±3.0	
Inyang et al., 2016	0.192	8.880	
Joss et al., 2006			1.00-1.90
Fernandez-Fontaina et al., 2013			0.50-4.20
Suárez et al., 2012			3.30 ± 2.80
Fernandez-Fontaina et al., 2014			1.40, 2.60
Gonzalez-Gil et al., 2018			1.66
Abegglen et al., 2009			0.08
Martinez-Alcala et al., 2017			1.92
<b>Παρούσα εργασία</b>	<b>0.214</b>	<b>1.07</b>	

**Πίνακας 4.30:** Βιβλιογραφικές αναφορές τιμών της παραμέτρου Kbio για την IBF

<b>IBF</b>			
<b>Βιβλιογραφική αναφορά</b>	<b>Kbio,anox [L/g/d]</b>	<b>Kbio,aer [L/g/d]</b>	<b>Kbio [L/g/d]</b>
Suarez et al., 2010	1.50	20.00	
Alvarino et al., 2014	0.00	16.00	
Inyang et al., 2016	0.06	0.83	
Abegglen et al., 2009			1.33->3.00
Joss et al., 2006			21.00-35.00
Fernandez-Fontaina et al., 2013			6.00–38.00
Suárez et al., 2012			3.70 ± 2.80

Fernandez-Fontaina et al., 2014			2.40 , 4.30
Gonzalez-Gil et al., 2018			0.018
Clara et al., 2005			20.10
Martinez-Alcala et al., 2017			29.28
<b>Παρούσα εργασία</b>	<b>3.00</b>	<b>30.00</b>	

**Πίνακας 4.31:** Βιβλιογραφικές αναφορές τιμών της παραμέτρου Kbio για την KFN

<b>KFN</b>			
<b>Βιβλιογραφική αναφορά</b>	<b>Kbio,anox [L/g/d]</b>	<b>Kbio,aer [L/g/d]</b>	<b>Kbio [L/g/d]</b>
Pomiès et al., 2013	0.030	0.050	
Martinez-Alcala et al., 2017			19.44
Inyang et al., 2016	0.192	8.880	
<b>Παρούσα εργασία</b>	<b>1.40</b>	<b>4.00</b>	

**Πίνακας 4.32:** Βιβλιογραφικές αναφορές τιμών της παραμέτρου Kbio για την BPA

<b>BPA</b>			
<b>Βιβλιογραφική αναφορά</b>	<b>Kbio,anox [L/g/d]</b>	<b>Kbio,aer [L/g/d]</b>	<b>Kbio [L/g/d]</b>
Pomiès et al., 2013	0.09	0.60	
Xue et al., 2010	0.03	0.24	
Gonzalez-Gil et al., 2018			0.182
Clara et al., 2005			2.10
<b>Παρούσα εργασία</b>	<b>0.214</b>	<b>1.070</b>	

**Πίνακας 4.33:** Βιβλιογραφικές αναφορές τιμών της παραμέτρου Kbio για την TCS

TCS			
Βιβλιογραφική αναφορά	Kbio,anox [L/g/d]	Kbio,aer [L/g/d]	Kbio [L/g/d]
Lakshminarasimman et al., 2018	0.17±0.16	0.31±0.02	
Inyang et al., 2016	0.001	0.034	
Lakshminarasimman et al., 2018	0.00	0.49±0.09	
Lakshminarasimman et al., 2018	0.02	0.82	
Lakshminarasimman et al., 2018	0.23	0.44	
Lakshminarasimman et al., 2018			1.30
Gonzalez-Gil et al., 2018			0.204
<b>Παρούσα εργασία</b>	<b>0.10</b>	<b>0.50</b>	

**Πίνακας 4.34:** Βιβλιογραφικές αναφορές τιμών της παραμέτρου Kbio για την NP

NP			
Βιβλιογραφική αναφορά	Kbio,anox [L/g/d]	Kbio,aer [L/g/d]	Kbio [L/g/d]
Su et al., 2015	1.90	4.30	
Pomiès et al., 2013	0.30	2.00	
Xue et al., 2010	0.11	0.78	
Gonzalez-Gil et al., 2018			0.077
<b>Παρούσα εργασία</b>	<b>0.10</b>	<b>0.40</b>	

Υπάρχει μεγάλο εύρος τιμών στις βιβλιογραφικές αναφορές, ενώ όσον αφορά τις τιμές της παρούσας εργασίας, ανήκουν στο εύρος αυτό για όλες τις ενώσεις. Εξάιρεση αποτελεί το Kbio της KFN το οποίο είναι αρκετά μεγαλύτερο από τιμές των πλείστων αναφορών, του

οποίου όμως οι βιβλιογραφικές τιμές παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη μεταξύ τους διαφορά. Σε γενικές γραμμές, οι τιμές που προέκυψαν είναι ικανοποιητικές.

Στη μελέτη των Stasinakis et al., 2013, υπολογιζόταν η περιεκτικότητα του σωματιδιακού κλάσματος των μικρορύπων στην ιλύ σε μονάδες [ng/g], τόσο στην πρωτοβάθμια ιλύ, όσο και στη δευτεροβάθμια. Το ίδιο έγινε και στην παρούσα εργασία, με τις τιμές να παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 4.35). Το C<sub>S</sub> για την πρωτοβάθμια ιλύ υπολογίστηκε ως ο λόγος ΧΜΡ/ΤSS στην έξοδο από την ΔΠΚ προς την ΠΠΙ (θέση 37), ενώ αντίστοιχα, για την δευτεροβάθμια ιλύ ο λόγος υπολογίστηκε στην έξοδο από την ΔΤΚ προς την ΠΔΙ (θέση 28).

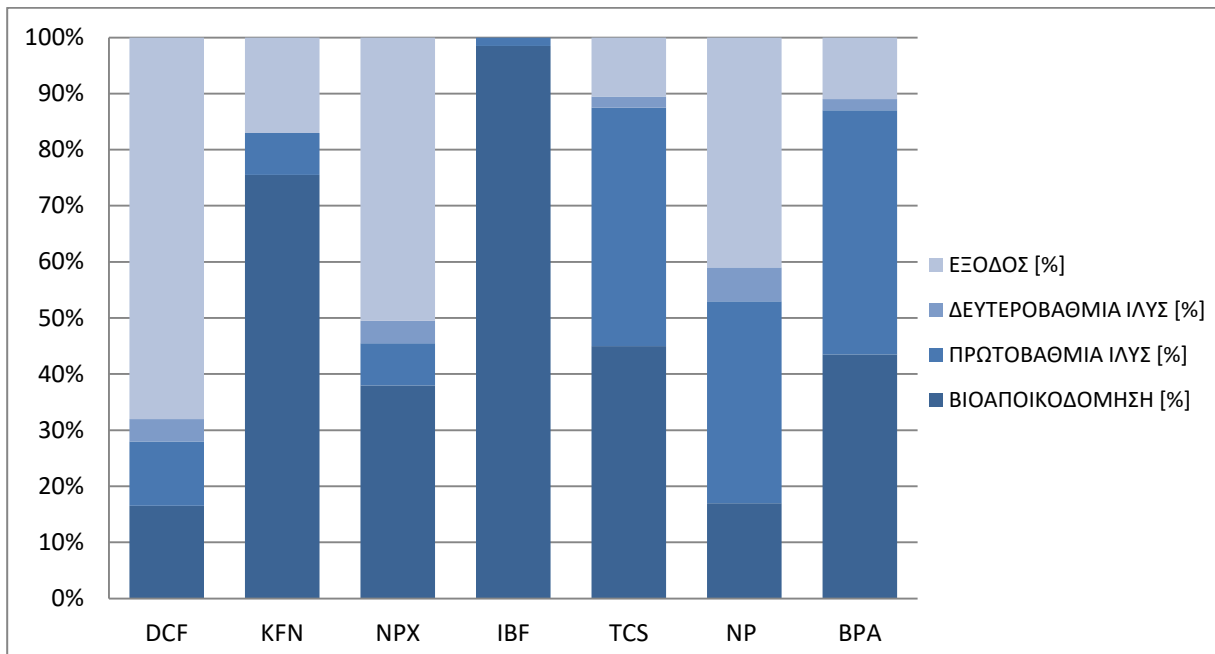
**Πίνακας 4.35:** Περιεκτικότητα των Χ<sub>ΜΡ</sub> στην πρωτοβάθμια και την δευτεροβάθμια ιλύ

Ένωση	Πρωτοβάθμια ιλύς		Δευτεροβάθμια ιλύς	
	C <sub>S</sub> κατά Stasinakis et al., 2013[ng/g]	C <sub>S</sub> παρούσας εργασίας [ng/g]	C <sub>S</sub> κατά Stasinakis et al., 2013[ng/g]	C <sub>S</sub> παρούσας εργασίας [ng/g]
DCF	170±87	515.55	116±52	372.52
NPX	-	165.00	-	262.03
IBF	-	27.94	-	177.86
KFN	-	127.37	-	178.34
BPA	593±614	2421.65	621±576	275.67
TCS	437±299	1136.94	361±294	259.67
NP	7033±5473	7233.38	1137±757	1556.85

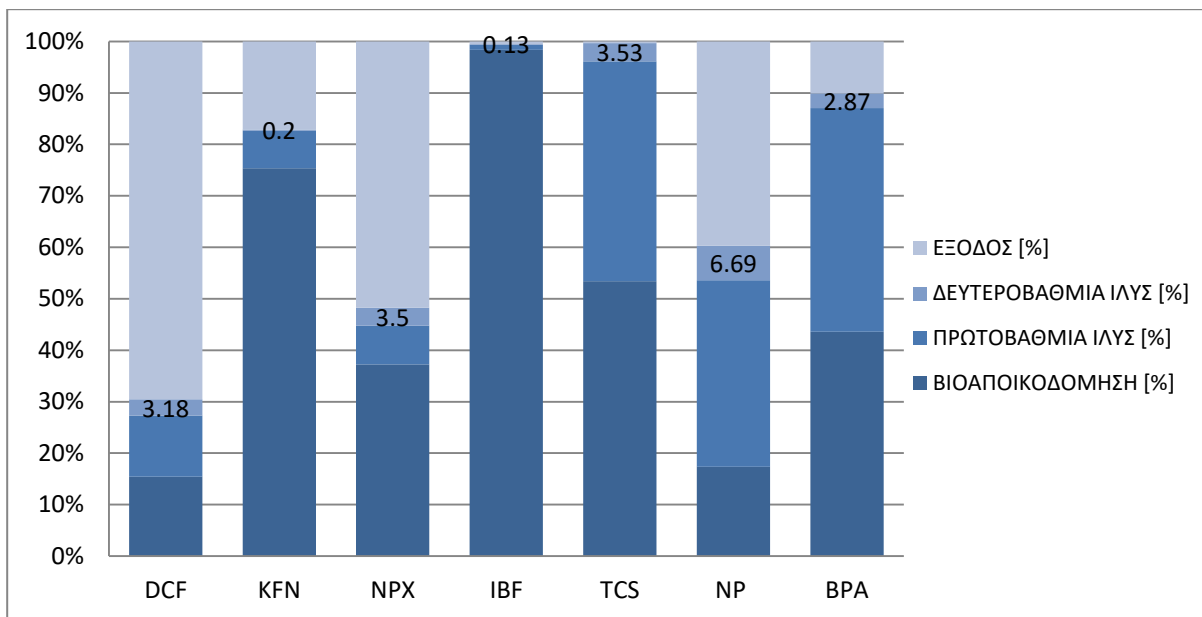
Όπως προκύπτει από τα δεδομένα του πίνακα, οι περισσότερες τιμές αποκλίνουν σημαντικά από εκείνες της μελέτης αναφοράς στην πρωτοβάθμια ιλύ, με μοναδική εξαίρεση την NP, η οποία πλησιάζει αρκετά την μέση τιμή. Όσον αφορά την περιεκτικότητα των Χ<sub>ΜΡ</sub> στην δευτεροβάθμια ιλύ, οι τιμές των BPA, TCS και NP ανήκουν στο εύρος τιμών

των Stasinakis et al. (2013), αν και δεν προσεγγίζουν πολύ τη μέση τιμή. Στην περίπτωση της DCF, η τιμή που προέκυψε στην παρούσα εργασία, είναι εκτός του εύρους τιμών.

Τέλος, παρουσιάζονται τα διαγράμματα που απεικονίζουν τη τύχη των μικροοργανικών ενώσεων κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας λυμάτων της μελέτης αναφοράς (Σχήμα 4.4), καθώς και τα αντίστοιχα διαγράμματα που προέκυψαν στην παρούσα εργασία (Σχήμα 4.5).



**Σχήμα 4.4:** Τύχη των μικροοργανικών ενώσεων κατά τους Stasinakis et al. (2013)

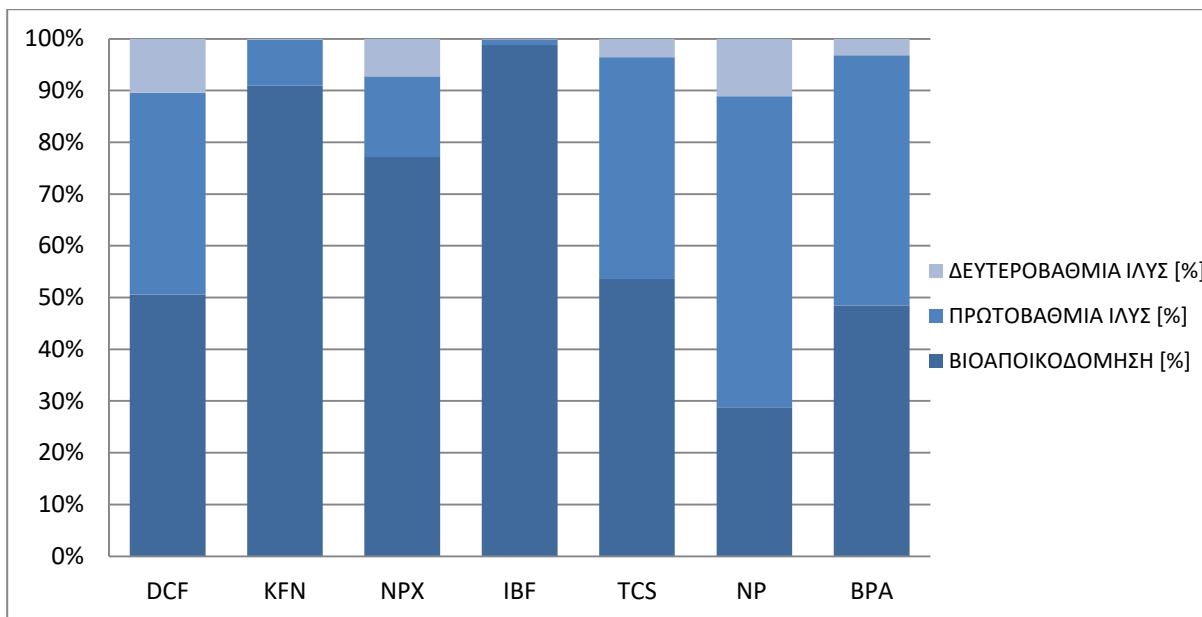


**Σχήμα 4.5:** Τύχη των μικροοργανικών ενώσεων στην προσομοιωμένη ΕΕΛ

Βάση των πιο πάνω, βλέπουμε πως η τύχη και το ποσοστό απομάκρυνσης για κάθε ένωση ποικίλει. Υπάρχουν ενώσεις που το ποσοστό τους στην έξοδο είναι αρκετά μεγάλο, όπως η DCF, η NPX και η NP και ενώσεις που εμφανίζονται σε μικρό ποσοστό στην έξοδο, όπως η BPA και η KFN, ενώ στην περίπτωση των TCS και IBF έχουμε σχεδόν πλήρες απομάκρυνση. Γενικώς, τα δύο σχήματα σχεδόν συμπίπτουν, με εξαίρεση την TCS που εμφανίζει απόκλιση στην έξοδο, η οποία έχει υποτιμηθεί στην παρούσα εργασία, και στη βιοαποικοδόμηση, όπου υπερτερεί στην παρούσα εργασία σε σχέση με την μελέτη των Stasinakis et al. (2013). Αξίζει να σημειωθεί, πως παρ' όλο που οι DCF, NPX και NP, σημειώνουν τη λιγότερη επιτυχία απομάκρυνσης μέσα στην ΕΕΛ, το γεγονός πως πρόκειται για ενώσεις φωτοαποικοδομήσιμες τις κάνει να μην είναι πολύ επιβλαβείς για το περιβάλλον, αφού θα φωτοδιασπαστούν περαιτέρω μετά την απόθεσή τους.

Ακολουθεί σχήμα με τους τρεις μηχανισμούς απομάκρυνσης των μικροοργανικών ενώσεων στην προσομοιωμένη ΕΕΛ για την καλύτερη εποπτεία των μεθόδων και την ευκολία του προσδιορισμού του σημαντικότερου μηχανισμού για κάθε ένωση.





**Σχήμα 4.6:** Απομάκρυνση των μικροοργανικών ενώσεων στην προσομοιωμένη ΕΕΛ μέσω των τριών μηχανισμών

Το Σχήμα 4.6 υποδεικνύει την σημαντικότερη διεργασία που απομακρύνει κάθε μέθοδο. Η βιοαποικοδόμηση αποτελεί την κύρια μέθοδο απομάκρυνση για τις περισσότερες ενώσεις, και συγκεκριμένα, για τις NPX, IBF, DCF, TCS και KFN. Ειδικότερα για τις IBF και KFN, το ποσοστό που απομακρύνεται μέσω βιοαποικοδόμησης είναι περισσότερο από 90% της συνολικής απομάκρυνσης. Από την άλλη, βλέπουμε για την NP πως κυρίως προσροφάται στην πρωτοβάθμια ιλύ, ενώ στην περίπτωση της BPA, απομακρύνεται σχεδόν το ίδιο λόγω βιοαποικοδόμησης και λόγω προσρόφησης στην πρωτοβάθμια ιλύ. Επισημαίνεται, επίσης, ότι το μικρό ποσοστό της απομάκρυνσης λόγω προσρόφησης στη ΔΤΚ οφείλεται κυρίως στις πολύ μικρές συγκεντρώσεις των μικρορύπων που έχουν απομείνει στην έξοδο του βιοαντιδραστήρα.

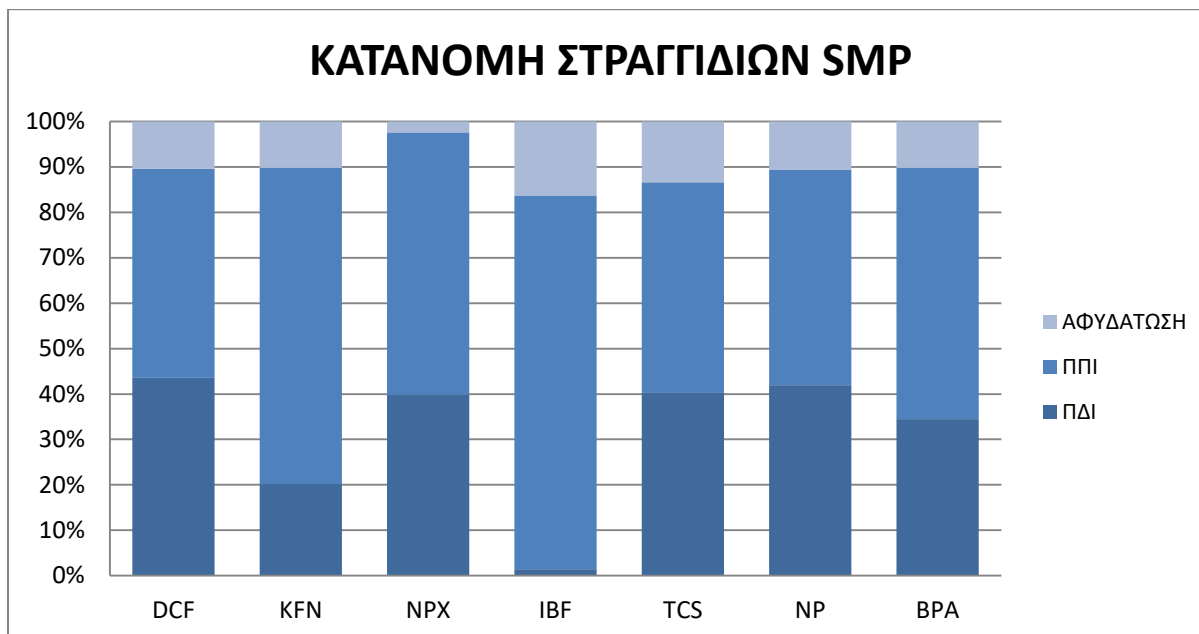
Είναι γνωστό πως οι υδρόφοβες ενώσεις, δηλαδή ενώσεις με μεγάλο συντελεστή  $\log K_{ow}$ , τείνουν να προσροφηθούν σε στερεά σωματίδια. Εξετάζοντας την NP, η οποία έχει την μεγαλύτερη τιμή για το  $\log K_{ow}$  (βλ. Πίνακας 2.13) και είναι η πιο υδρόφοβη ένωση, η τάση προσρόφησης της επαληθεύεται στο Σχήμα 4.6, αφού η κύρια μέθοδος απομάκρυνσής της είναι η προσρόφηση στην πρωτοβάθμια ιλύ. Επίσης, από το πιο πάνω σχήμα προκύπτει ότι

η προσρόφηση παίζει σημαντικό ρόλο και στις TCS, BPA και DCF, οι οποίες είναι μετρίως υδρόφοβες ενώσεις. Από την άλλη, οι μικροί συντελεστές  $\log K_{ow}$  της NPX και της KFN, εξηγούν γιατί η προσρόφηση δεν αποτελεί κύριο μηχανισμό απομάκρυνσης για τις συγκεκριμένες ενώσεις. Τέλος, η IBF είναι ένωση μετρίως υδρόφοβη, όμως, επειδή στην προκειμένη περίπτωση απομακρύνεται σχεδόν εξολοκλήρου μέσω βιοαποικοδόμησης, το γεγονός πως δεν παρουσιάζεται σημαντικό ποσοστό προσρόφησης στο σχήμα 4.6 είναι λογικό.

Επιπλέον, το Σχήμα 4.6 επιβεβαιώνει ότι οι KFN, IBF και NPX θεωρούνται ευκόλως βιοδιασπάσιμες ενώσεις, καθώς η βιοαποικοδόμηση παίζει καίριο ρόλο στην απομάκρυνσή τους.

#### *4.3.4 Ειδικές Διερευνήσεις*

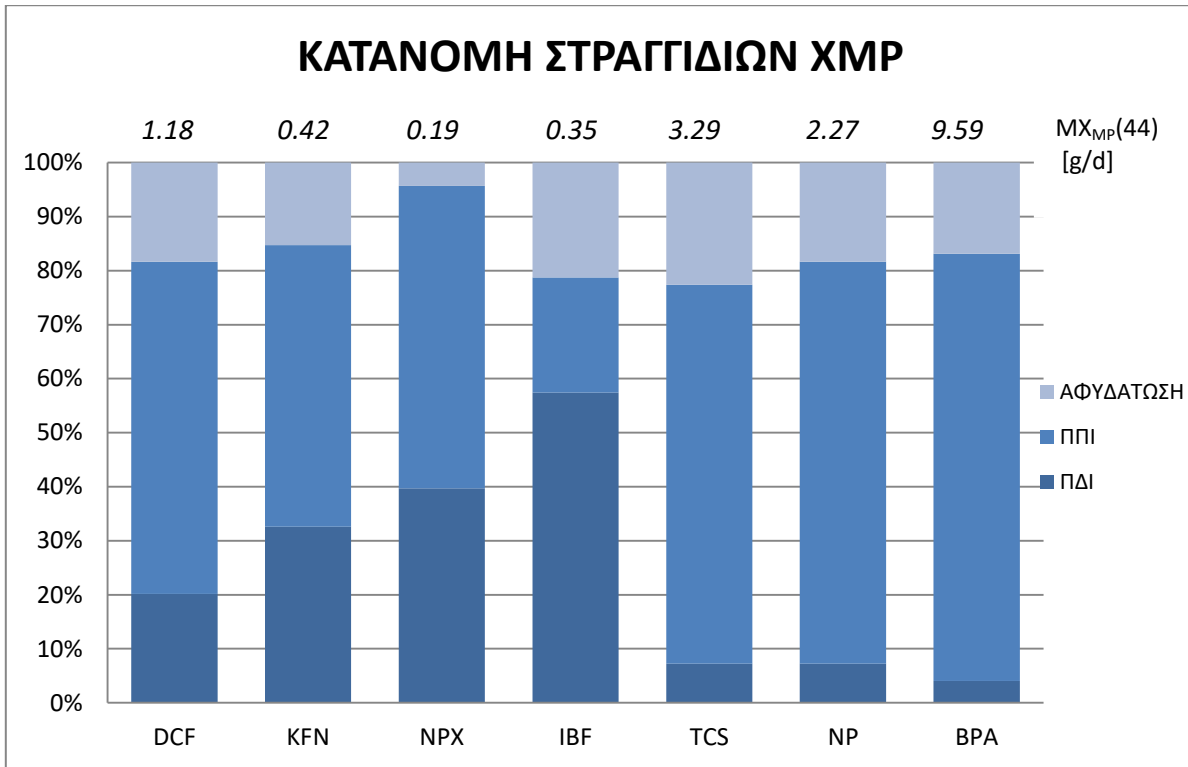
Μετά την ρύθμιση του μοντέλου, έγινε μια αναλυτικότερη διερεύνηση, χρησιμοποιώντας τα αποτελέσματα που προέκυψαν για την υλοποίηση κάποιων εφαρμογών. Συγκεκριμένα, διερευνήθηκε η συμβολή των τριών επιμέρους ροών στραγγιδίων, δηλαδή των στραγγιδίων από την μηχανική πάχυνση (ΠΔΙ), την πάχυνση βαρύτητας (ΠΠΙ) και την αφυδάτωση, στο συνολικό φορτίο, τόσο για το σωματιδιακό μέρος των μικροοργανικών ενώσεων, όσο και για το διαλυτό, όπως επίσης και η συμμετοχή του ανοξικού και του αερόβιου μεταβολισμού στη συνολική απομάκρυνση του διαλυτού κλάσματος των ενώσεων μέσω βιοαποικοδόμησης που εκτελείται στο βιοαντιδραστήρα. Υπολογίστηκε, ακόμη, η συμβολή των συνολικών στραγγιδίων στο σύστημα ποσοστό της μάζας στην είσοδο του συστήματος στη ΔΠΚ μετά τα στραγγίδια (θέση 3) προς της εισόδου των στραγγιδίων (θέση 44).



**Σχήμα 4.7:** Κατανομή των στραγγιδίων για το  $S_{MP}$

Στην κατανομή για τα  $S_{MP}$  (Σχήμα 4.7), φαίνεται πως η αφυδάτωση έχει την μικρότερη συμβολή στο σύστημα για όλες τις μικροοργανικές ενώσεις, με εξαίρεση την IBF. Υπάρχουν ενώσεις που η συμβολή των δύο παχύνσεων είναι σχεδόν ίδια (DCF, TCS, NP) και φτάνει το 40-45%, και ενώσεις με κύρια πηγή την πάχυνση της πρωτοβάθμιας λύσης (IBF, KFN, NPX, BPA). Ειδικά για την IBF οι επιστροφές της μηχανικής πάχυνσης είναι σχεδόν αμελητέες, με ποσοστό μικρότερο του 2%. Αυτό βέβαια, συμβαίνει, επειδή, όπως φάνηκε και σε προηγούμενα διαγράμματα (Σχήμα 4.6), η συγκεκριμένη ένωση απομακρύνεται σχεδόν εξολοκλήρου μέσω βιοαποικοδόμησης που επιτελείται στο βιοαντιδραστήρα, και, άρα, εισέρχεται σε πολύ μικρή ποσότητα στις κατάντη δεξαμενές. Το ίδιο συμβαίνει και στην περίπτωση της KFN, όπου έχουμε πάλι μεγάλο ποσοστό βιοαποικοδόμησης. Όσον αφορά τις επιστροφές από τη μονάδα αφυδάτωσης, λαμβάνουμε υπόψη το ποσοστό που απομακρύνεται κατά την αναερόβια χώνευση, αφού η εκροή της αποτελεί την εισροή της αφυδάτωσης. Έτσι, αφού η NPX είναι ένωση που επιτυγχάνεται πολύ μεγάλος βαθμός απομάκρυνσης στην αναερόβια χώνευση (περίπου 90%), είναι λογικό το  $S_{MP}$  που εισέρχεται στην αφυδάτωση, και στη συνέχεια, εξέρχεται στα στραγγίδια, να είναι πολύ λίγο. Αντίθετα,

στις IBF και TCS, όπου έχουμε τον μικρότερο βαθμό απομάκρυνσης στην αναερόβια χώνευση σε σχέση με τους υπόλοιπους μικρορύπους, έχουμε και τα μεγαλύτερα ποσοστά συμβολής των στραγγιδίων από την αφυδάτωση.



**Σχήμα 4.8:** Κατανομή των στραγγιδίων για το  $X_{MP}$

Σχετικά με το σωματιδιακό κλάσμα (Σχήμα 4.8), η συμβολή της ΠΔΙ είναι ελάχιστη για τις TCS, NP και BPA, με ποσοστό μικρότερο του 10%, ενώ αντίθετα, για την IBF αποτελεί την κύρια πηγή στραγγιδίων, φτάνοντας περίπου στο 60%. Σε αντίθεση με το  $S_{MP}$ , εδώ η αφυδάτωση συμβάλλει περισσότερο για τις πιο πολλές ενώσεις. Η χαμηλή συμβολή της αφυδάτωσης για την NPX εξηγείται και όπως και πριν, αν λάβουμε υπόψη τον μεγάλο βαθμό απομάκρυνσής της κατά την αναερόβια χώνευση. Αξίζει να σημειωθεί, ακόμη, πως για τις BPA, NP και TCS, οι επιστροφές από την ΠΠΙ είναι περισσότερες από το 70% των συνολικών επιστροφών.

Στο πάνω μέρος του Σχήματος 4.8, επισημαίνονται οι μάζες του σωματιδιακού κλάσματος των μικροοργανικών ενώσεων στην θέση 44, όπου γίνεται η συμβολή των συνολικών στραγγιδίων στο σύστημα. Βλέπουμε πως όλες οι τιμές είναι μικρές, οπότε η κατανομή των στραγγιδίων των ενώσεων, είναι, ουσιαστικά, επουσιώδεις.

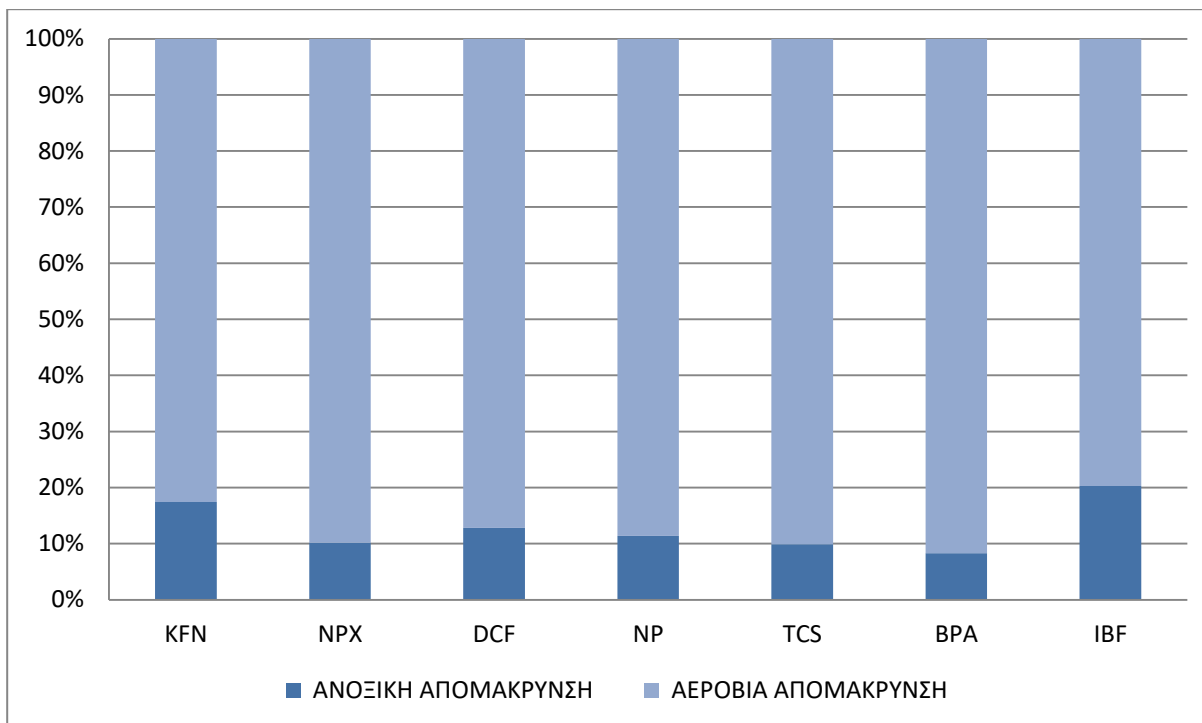
Στον επόμενο πίνακα (4.36), παρουσιάζεται η συμβολή των στραγγιδίων στο σύστημα ως ποσοστό της μάζας στην είσοδο της ΔΠΚ μετά τα στραγγίδια (θέση 3) προς της εισόδου των στραγγιδίων (θέση 44).

**Πίνακας 4.36:** Συμβολή των στραγγιδίων για  $S_{MP}$  και  $X_{MP}$

ΣΥΜΒΟΛΗ ΣΤΡΑΓΓΙΔΙΩΝ - DM [g/d]		
Ένωση	$S_{MP}$	$X_{MP}$
DCF	1.99%	100.00%
NPX	1.67%	100.00%
IBF	1.25%	100.00%
KFN	1.39%	100.00%
BPA	1.06%	100.00%
TCS	1.29%	100.00%
NP	1.40%	100.00%

Το γεγονός πως για το σωματιδιακό κλάσμα τα στραγγίδια συμβάλουν 100% στην είσοδο της ΔΠΚ είναι αναμενόμενο, γιατί έχουμε θεωρήσει πως η συγκέντρωση των  $X_{MP}$  στην είσοδο (θέση 1) είναι μηδενική. Όσον αφορά το διαλυτό κλάσμα, η συμβολή τους είναι μικρή, με ποσοστό κάτω του 2% για όλες τις ενώσεις.

Τέλος, παρουσιάζεται η απομάκρυνση απομάκρυνσης του διαλυτού κλάσματος των ενώσεων συγκριτικά σε αερόβιες και ανοξικές συνθήκες, δηλαδή γίνεται ο διαχωρισμός του αερόβιο και του ανοξικού μεταβολισμού που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της βιοαποικοδόμησης.



**Σχήμα 4.9:** Διάγραμμα της κατανομής της αερόβιας και της ανοξικής απομάκρυνσης για το  $S_{MP}$

Από το πιο πάνω Σχήμα (4.9), είναι προφανές πως η απομάκρυνση των μικροοργανικών ενώσεων ευνοείται στις αερόβιες συνθήκες, αφού για τις περισσότερες η αερόβια απομάκρυνση αποτελεί περίπου το 90% της συνολικής, με εξαίρεση τις IBF και KFN όπου αποτελεί περίπου το 80%.

## 4.4 Ανάλυση Ευαισθησίας

Αφού ολοκληρώθηκε η ρύθμιση του μοντέλου, ακολούθησε η ανάλυση ευαισθησίας, όπου έγινε μια εκτίμηση της συμπεριφοράς του μοντέλου όταν γίνονται αλλαγές σε κάποιες παραμέτρους. Σκοπός της ανάλυσης αυτής ήταν ο προσδιορισμός των παραμέτρων με την σημαντικότερη επίδραση στο μοντέλο, οι οποίες έπρεπε να επιλεχθούν προσεκτικά. Για να γίνει αυτό, εξετάστηκε η χωρική μεταβολή των αποτελεσμάτων του μοντέλου ως απόκριση στην αλλαγή της τιμής μιας παραμέτρου για κάθε ένωση ξεχωριστά. Η τιμή κάθε παραμέτρου μεταβαλλόταν κατά  $\pm 50\%$  από την αρχική της τιμή και η ευαισθησία του μοντέλου ποσοτικοποιείται με τον εξής τύπο:

$$S_{pj}^{y_i} = \frac{\frac{\Delta y_i}{y_i, 0}}{\frac{\Delta p_j}{p_j, 0}}$$

Όπου  $y_i, 0$ : η αρχική τιμή αναφοράς της παραμέτρου,  $\Delta y_i$ : η διαφορά μεταξύ της τιμής αναφοράς και της διαταραγμένης τιμής της παραμέτρου  $y_i$  και  $\Delta p_j/p_j, 0$ : η ποσοστιαία μεταβολή της τιμής της παραμέτρου.

Οι παράμετροι για τις οποίες έγινε ανάλυση ευαισθησίας είναι οι ακόλουθες:

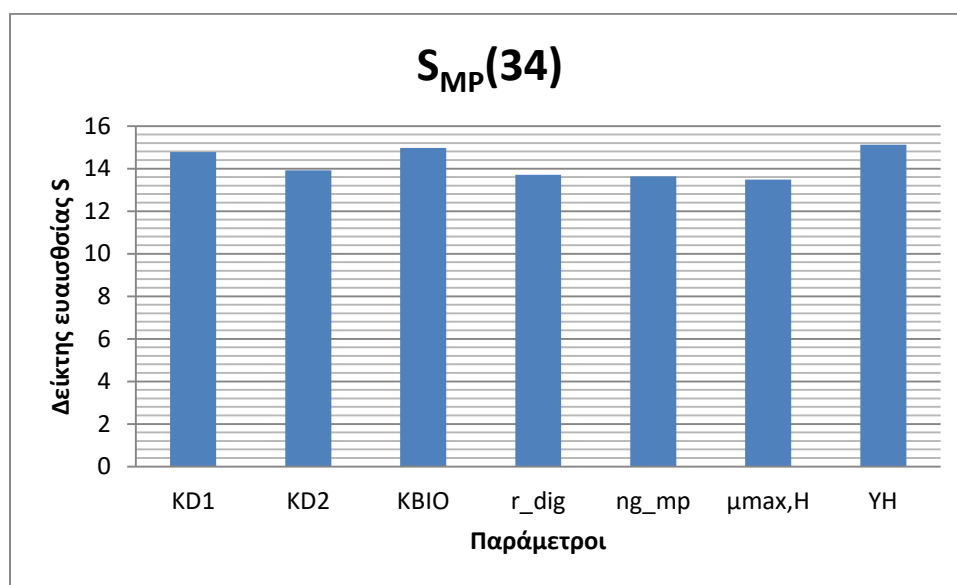
- $Kd_1$ : Κινητική παράμετρος προσρόφησης στην πρωτοβάθμια ιλύ.
- $Kd_2$ : Κινητική παράμετρος προσρόφησης στη δευτεροβάθμια ιλύ.
- $K_{bio}$ : Κινητική παράμετρος βιοαποικοδόμησης.
- $r_{dig}$ : Ποσοστό μικρορύπου που εξέρχεται από την αερόβια χώνευση.
- $n_{g\_mp}$ : Διορθωτικός συντελεστής για το  $K_{bio}$  σε ανοξικές συνθήκες.
- $Y_H$ : Συντελεστής μετατροπής ετεροτροφικής βιομάζας.
- $\mu_{max, H}$ : Μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης ετεροτροφικής βιομάζας.

Η επίδραση της μεταβολής των πιο πάνω παραμέτρων μελετήθηκε στα εξής:

- $S_{MP}(34)$ : Η συγκέντρωση του διαλυτού κλάσματος των μικροοργανικών ενώσεων στην έξοδο των λυμάτων από την ΔΤΚ προς την τριτοβάθμια επεξεργασία.
- $X_{MP}(45)/TSS(45)$ : Η περιεκτικότητα του χημικού στην ιλύ στην τελική έξοδο της ιλύος μετά την αφυδάτωση.
- $M_{S_{MP}}(3)/M_{S_{MP}}(44)$ : Η συμβολή των στραγγιδίων για το διαλυτό κλάσμα των μικρορύπων.
- $M_{X_{MP}}(3)/M_{X_{MP}}(44)$ : Η συμβολή των στραγγιδίων για το σωματιδιακό κλάσμα των μικρορύπων.

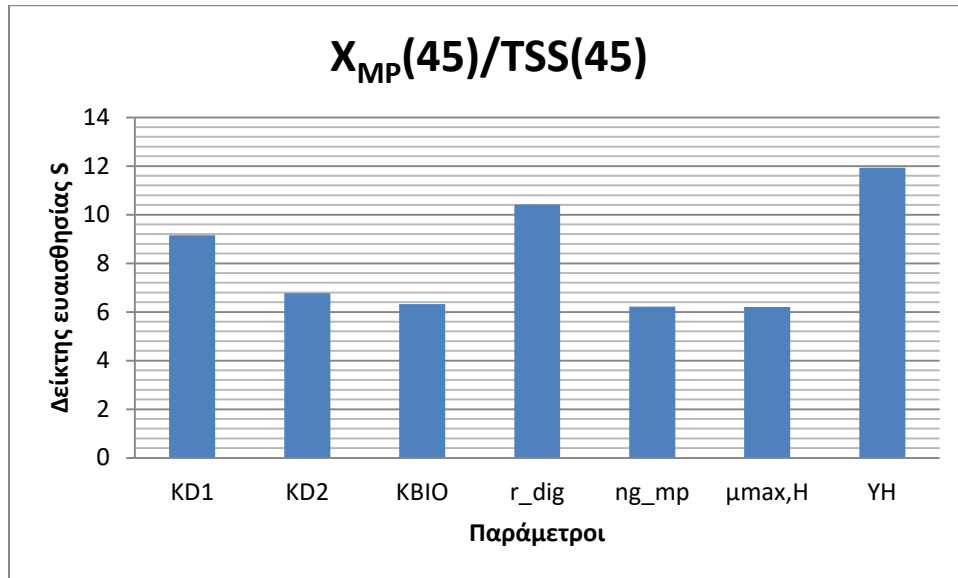
Ακολουθούν τα σχήματα της ανάλυσης ευαισθησίας για όλες τις παραμέτρους που προαναφέρθηκαν, για κάθε ένωση ξεχωριστά. Σημειώνεται πως τα σχήματα για το λόγο  $M_{X_{MP}}(3)/M_{X_{MP}}(44)$  παραλείπονται, επειδή για όλες τις ενώσεις προέκυψε μηδενική επίδραση από τις εξεταζόμενες παραμέτρους.

#### 4.4.1 Δικλοφαινάκη (DCF)

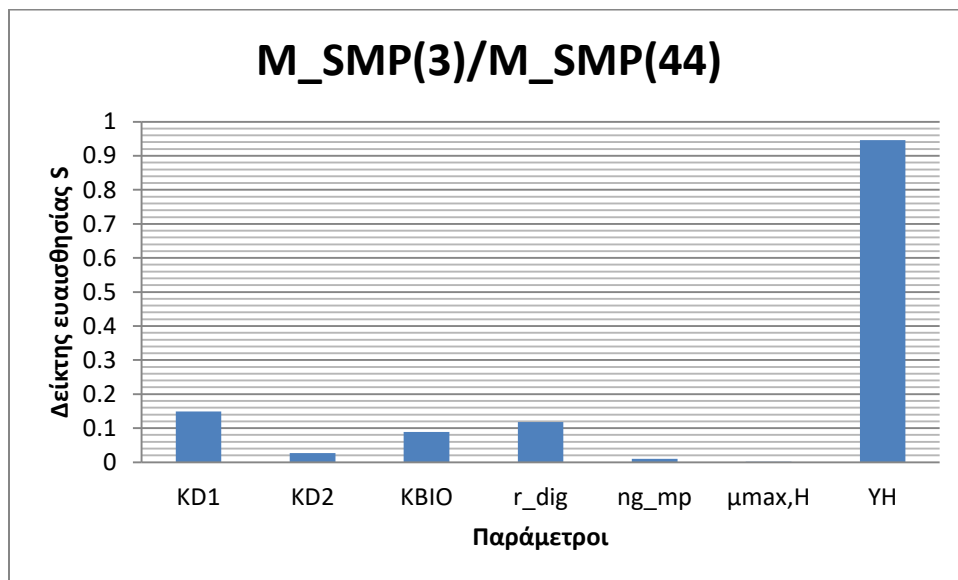


Σχήμα 4.10: Ανάλυση ευαισθησίας για το  $S_{MP}(34)$  της DCF





Σχήμα 4.11: Ανάλυση ευαισθησίας για το  $X_{MP}(45)/TSS(45)$  της DCF



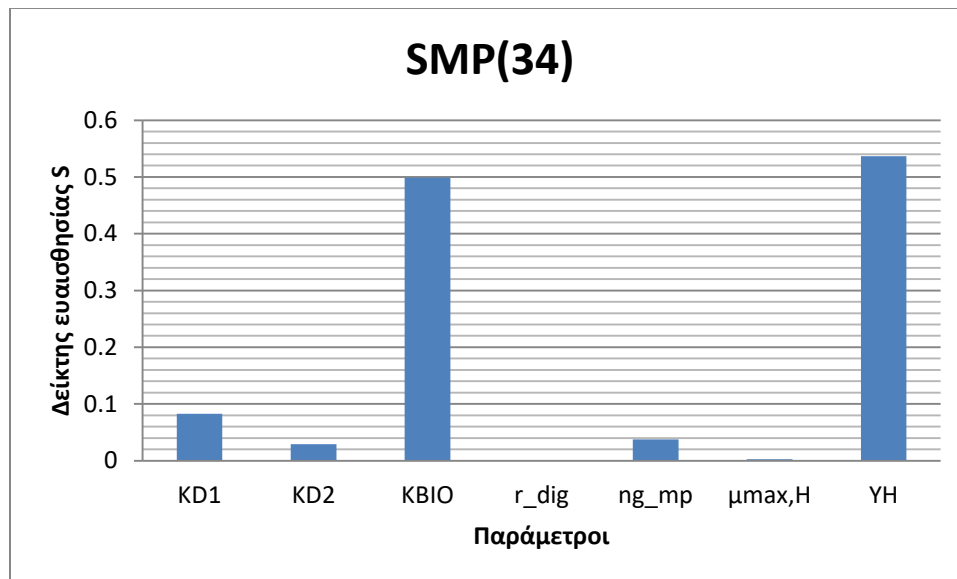
Σχήμα 4.12: Ανάλυση ευαισθησίας για το  $DM_{SMP}(3-44)$  της DCF

Από τα πιο πάνω Σχήματα (4.10-4.12) μπορούμε να κρίνουμε την επίδραση των παραμέτρων στα διάφορα στοιχεία για την δικλοφαινάκη. Συγκεκριμένα, φαίνεται πως στο διαλυτό κλάσμα της θέσης 34 ( $S_{MP}(34)$ ), όλες οι παράμετροι επιδρούν περίπου το ίδιο, με

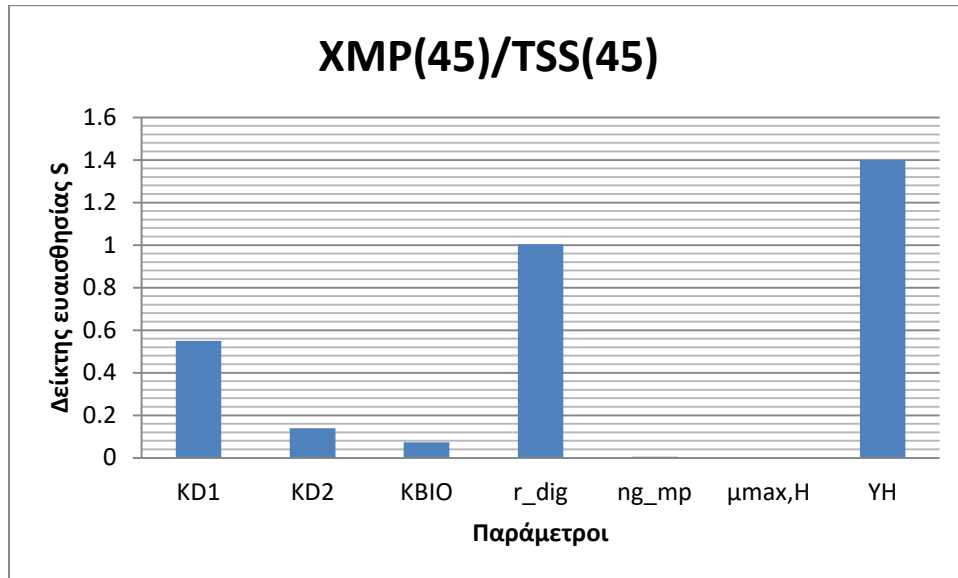
την  $Y_H$  να έχει την περισσότερη επιρροή. Επίσης, την περισσότερη επιρροή φαίνεται να έχει και στο  $X_{MP}(45)/TSS(45)$ , με αμέσως επόμενη το  $r_{dig}$ . Πιο αναλυτικά η επίδρασης στο συγκεκριμένο στοιχείο, ξεκινώντας από την παράμετρο με την περισσότερη επιρροή, είναι:  $Y_H > r_{dig} > Kd1 > Kd2 > Kbio > ng_{mp} > \mu_{max,H}$ . Όσον αφορά το  $M_{SMP}(3)/M_{SMP}(44)$ , πάλι η παράμετρος  $Y_H$  έχει την σημαντικότερη επιρροή, με τις υπόλοιπες να μην παίζουν ιδιαίτερο ρόλο και τη σειρά επίδρασης να διαμορφώνεται ως εξής:  $Y_H > Kd1 > r_{dig} > Kbio > Kd2 > ng_{mp} > \mu_{max,H}$ .

Το γεγονός πως η επίδραση της σταθεράς προσρόφησης στην  $\Delta TK$  είναι πάντα περισσότερη από εκείνη στη  $\Delta TK$  είναι αναμενόμενο, αφού η προσρόφηση που επιτελείται στη  $\Delta TK$  είναι μικρότερου βαθμού, και, ειδικότερα για τη συμβολή των στραγγιδίων για το σωματιδιακό κλάσμα, η συμβολή από τη ΠΠΙ είναι μεγαλύτερη από της ΠΔΙ (Σχήμα 4.7).

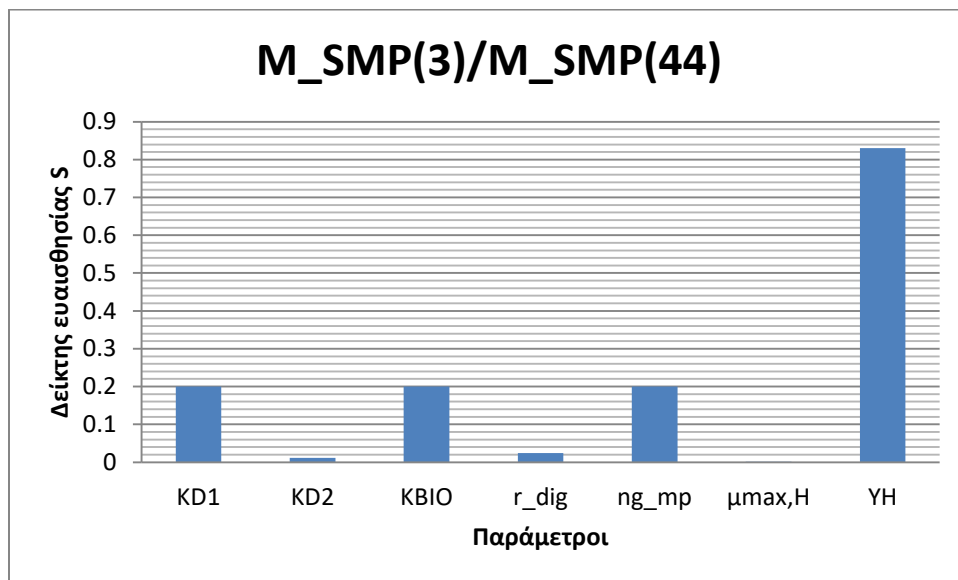
#### 4.4.2 Ναπροξένη (NPX)



Σχήμα 4.13: Ανάλυση ευαισθησίας για το  $S_{MP}(34)$  της NPX



Σχήμα 4.14: Ανάλυση ευαισθησίας για το  $X_{MP}(45)/TSS(45)$  της NPX

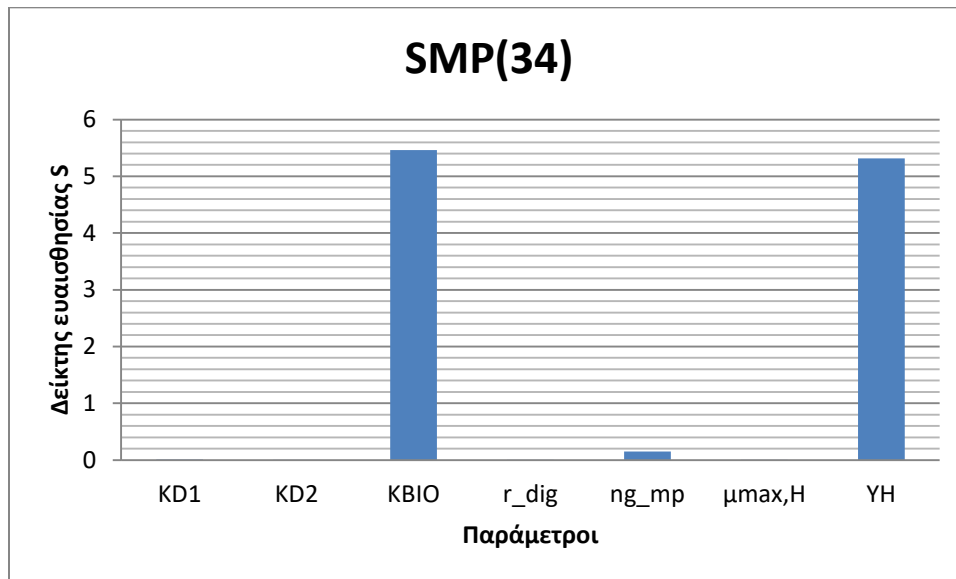


Σχήμα 4.15: Ανάλυση ευαισθησίας για το  $DM_{SMP}(3-44)$  της NPX

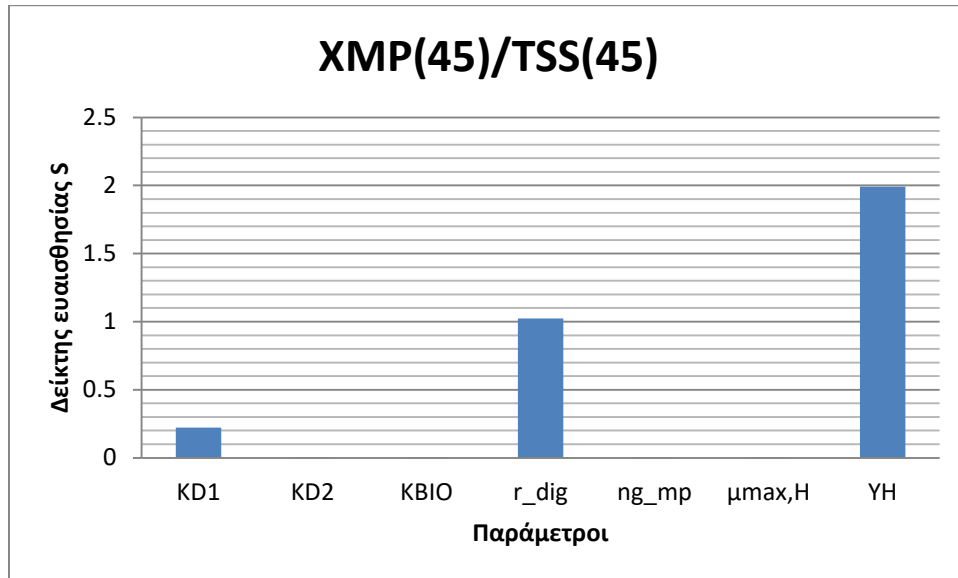
Η ανάλυση ευαισθησίας για την ναπροξένη παρουσιάζεται στα πιο πάνω Σχήματα (4.13-4.15). Όπως και στην δικλοφαινάκη, την μεγαλύτερη επίδραση στο διαλυτό κλάσμα της θέσης 34 ( $S_{MP}(34)$ ) την έχει η  $Y_H$ , ακολουθεί η  $K_{bio}$  και, έπειτα, η  $K_{d1}$ , με όλες τις άλλες

παραμέτρους να παίζουν πολύ λίγο ρόλο. Η μεγάλη επίδραση της  $K_{bio}$  είναι αναμενόμενη, καθώς η κύρια οδός απομάκρυνσης της NPX είναι η βιοαποικοδόμηση. Αναφορικά με την περιεκτικότητα του  $X_{MP}$  στην ιλύ,  $X_{MP}(45)/TSS(45)$ , η σειρά επίδρασης είναι ίδια με της DCF, δηλαδή  $Y_H > r_{dig} > Kd1 > Kd2 > K_{bio} > ng_{mp} > \mu_{max,H}$ . Για το  $M_{SMP}(3)/M_{SMP}(44)$ , προφανώς η σημαντικότερη παράμετρος είναι η  $Y_H$ , ακολουθούμενη από τις  $Kd1$ ,  $K_{bio}$  και  $ng_{mp}$  που επιδρούν παρόμοια, ενώ οι υπόλοιπες έχουν αμελητέα επιρροή.

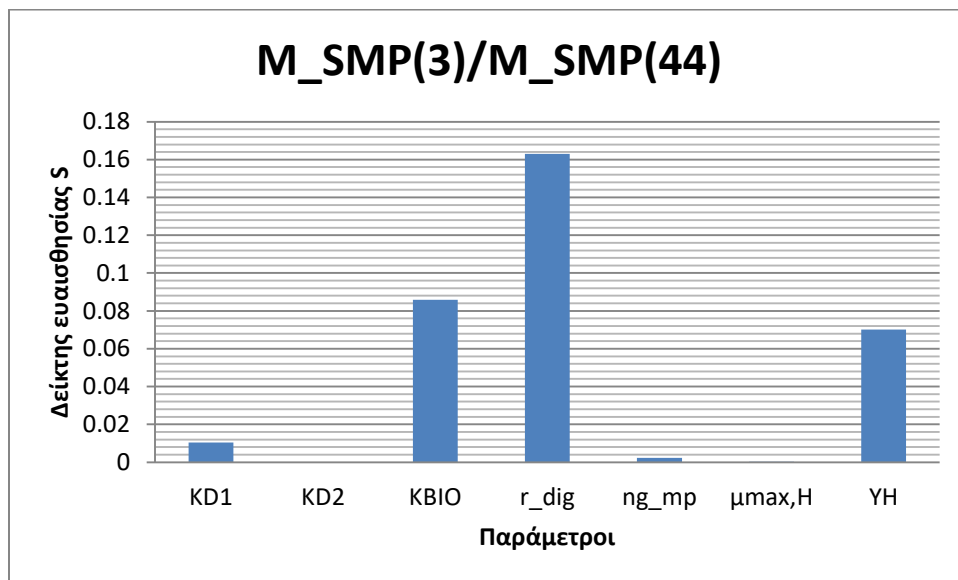
#### 4.4.3 Ιβουπροφαίνη (IBF)



Σχήμα 4.16: Ανάλυση ευαισθησίας για το  $S_{MP}(34)$  της IBF



Σχήμα 4.17: Ανάλυση ευαισθησίας για το  $X_{MP}(45)/TSS(45)$  της IBF

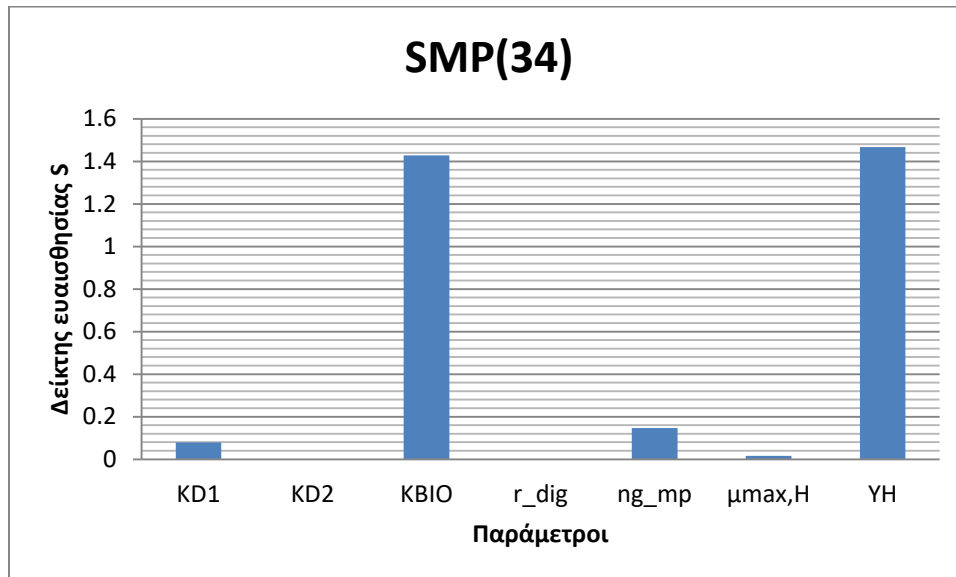


Σχήμα 4.18: Ανάλυση ευαισθησίας για το  $DM_{SMP}(3-44)$  της IBF

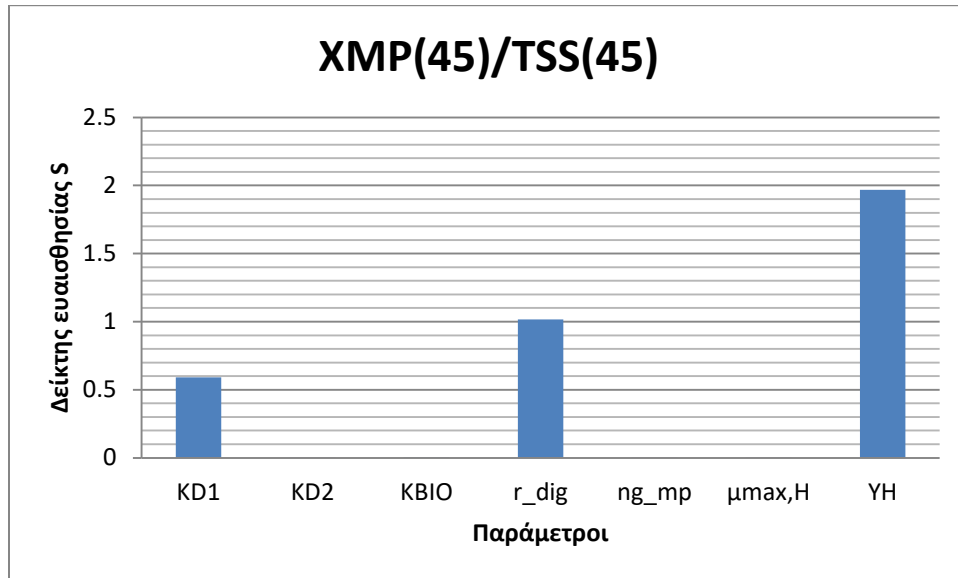
Η ανάλυση ευαισθησίας για την ιβουπροφαίνη παρουσιάζεται στα πιο πάνω Σχήματα (4.16-4.18). Η επίδραση των παραμέτρων στο διαλυτό κλάσμα της θέσης 34 ( $S_{MP}(34)$ ) είναι σχεδόν αμελητέα για όλες, εκτός από τις  $K_{bio}$  και  $Y_H$ , με το  $K_{bio}$  να έχει την μεγαλύτερη

επίδραση, γεγονός που εξηγείται αν λάβουμε υπόψη πόσο σημαντική είναι η βιοαποικοδόμηση για την απομάκρυνση της IBF (Σχήμα 4.6). Σε αντίθεση με το  $S_{MP}(34)$ , το  $K_{bio}$  έχει ελάχιστη επίδραση στο  $X_{MP}(45)/TSS(45)$ , με την παράμετρο  $Y_H$  να έχει την περισσότερη επιρροή, και τις  $r_{dig}$  και  $Kd1$  να ακολουθούν. Όσον αφορά το  $M_{SMP}(3)/M_{SMP}(44)$ , βλέπουμε πως τη κυριότερη επίδραση την έχει το  $r_{dig}$ , έπειτα το  $K_{bio}$  και το  $Y_H$ . Γενικά όμως, οι τιμές του δείκτη ευαισθησίας είναι μικρές, υποδεικνύοντας την μικρή επιρροή στο κλάσμα  $M_{SMP}(3)/M_{SMP}(44)$ .

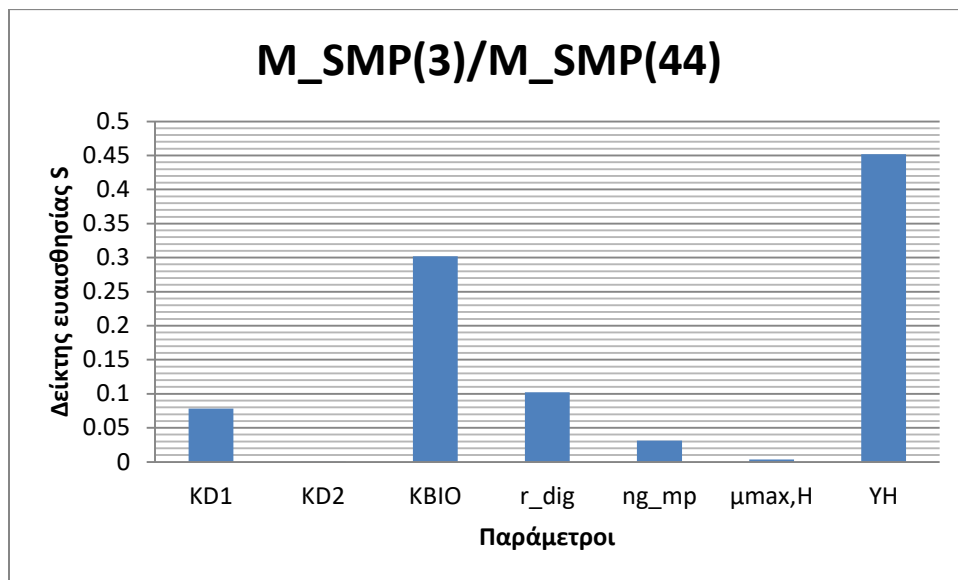
#### 4.4.4 Κετοπροφαίνη (KFN)



Σχήμα 4.19: Ανάλυση ευαισθησίας για το  $S_{MP}(34)$  της KFN



**Σχήμα 4.20:** Ανάλυση ευαισθησίας για το  $X_{MP}(45)/TSS(45)$  της KFN

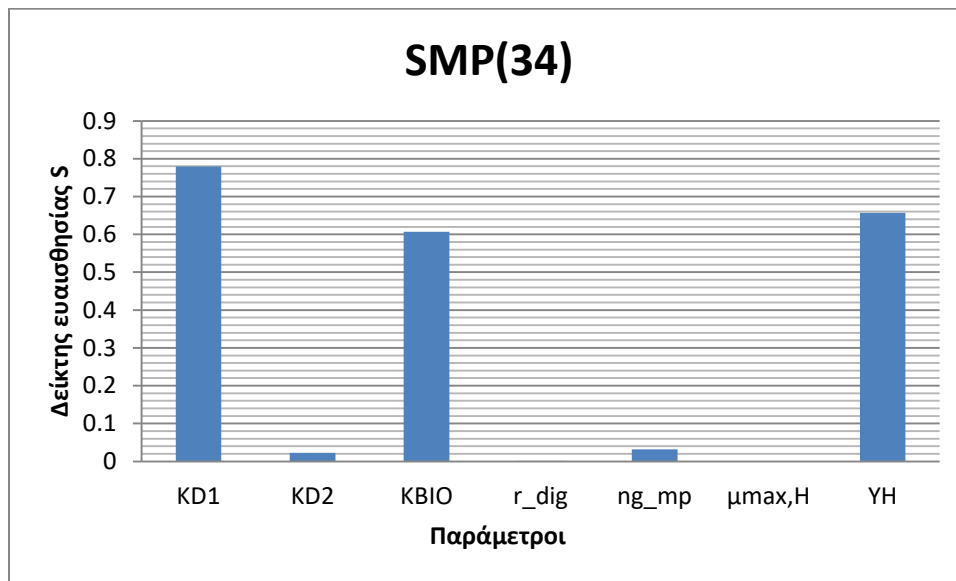


**Σχήμα 4.21:** Ανάλυση ευαισθησίας για το  $DM_{SMP}(3-44)$  της KFN

Τα σχήματα που προκύπτουν από την ανάλυση ευαισθησίας της κετοπροφαίνης (4.19-4.21), έχουν αρκετά κοινά με εκείνα της ιβουπροφαίνης. Και εδώ βλέπουμε μόνο το  $K_{bio}$  και το  $Y_H$

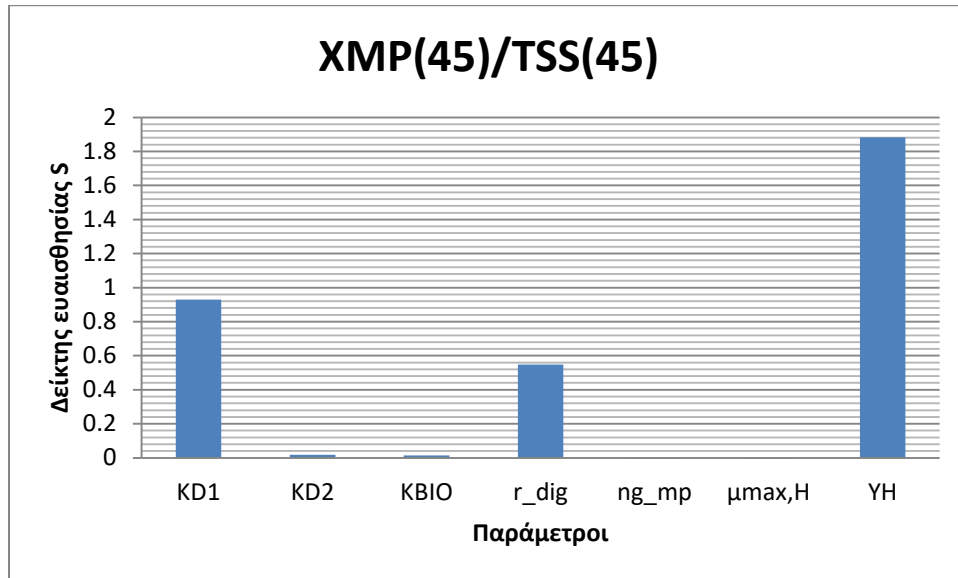
να επιδρούν ουσιαστικά στο διαλυτό κλάσμα της θέσης 34 ( $S_{MP}(34)$ ), αφού πάλι μιλάμε για μια μικροοργανική ένωση με κύριο μηχανισμό απομάκρυνσης τη βιοαποικοδόμηση. Επίσης, για το λόγο  $X_{MP}(45)/TSS(45)$ , η σειρά επίδρασης είναι  $Y_H > r_{dig} > Kd1$ , με τις υπόλοιπες παραμέτρους να παίζουν αμελητέο ρόλο, όπως συμβαίνει και με την IBF (Σχήμα 4.17). Τέλος, σχετικά με το  $M_{SMP}(3)/M_{SMP}(44)$ , σημαντικότερα επιδρά η παράμετρος  $Y_H$ , ενώ αναμενόταν πως η επίδραση της προσρόφησης στη ΔΠΚ να είναι μεγαλύτερη από εκείνη της ΔΤΚ, λόγω της σημαντικότερης συμβολής των στραγγιδίων (Σχήμα 4.7), πράγμα που επαληθεύεται, αφού η σειρά επίδρασης είναι  $Y_H > K_{bio} > r_{dig} > n_{g\_mp} > Kd1 > \mu_{max,H} > Kd2$ .

#### 4.4.5 Δισφαινόλη Α (BPA)

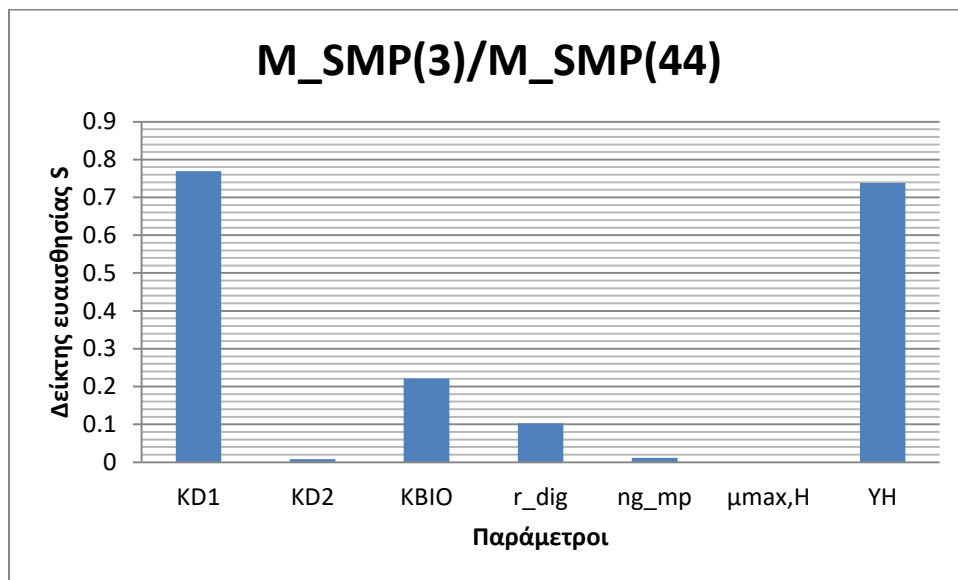


Σχήμα 4.22: Ανάλυση ευαισθησίας για το  $S_{MP}(34)$  της BPA





Σχήμα 4.23: Ανάλυση ευαισθησίας για το  $X_{MP}(45)/TSS(45)$  της BPA

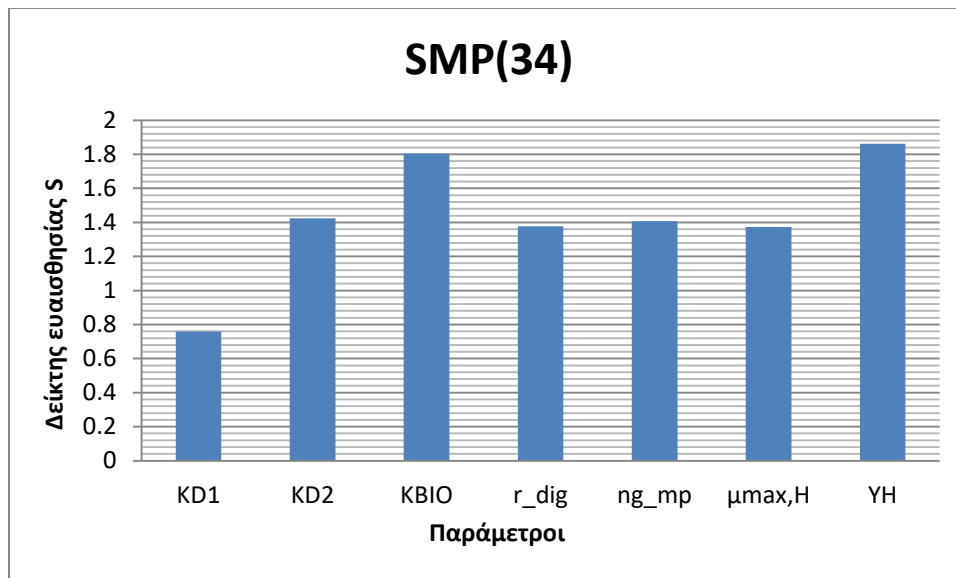


Σχήμα 4.24: Ανάλυση ευαισθησίας για το  $DM_{SMP}(3-44)$  της BPA

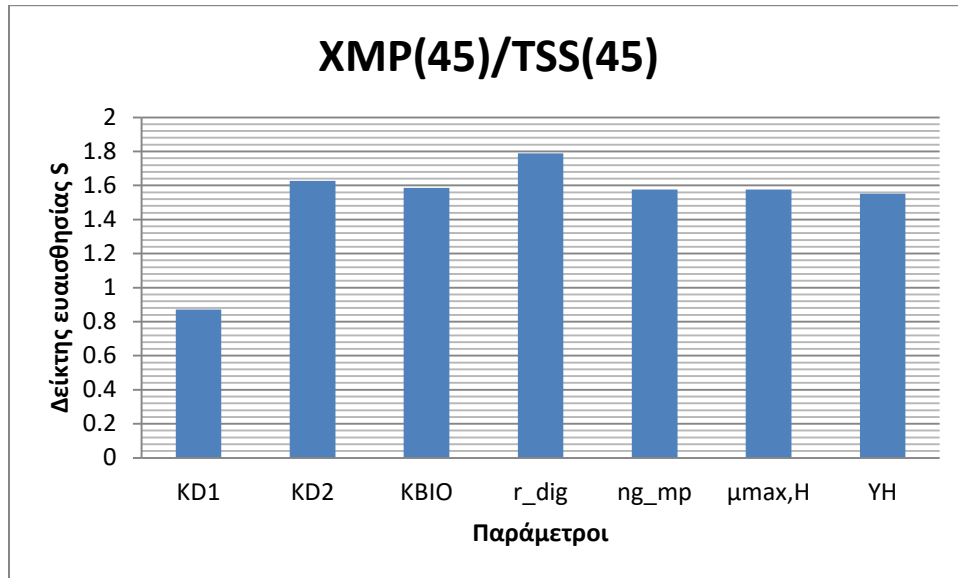
Από τα πιο πάνω διαγράμματα (4.22-4.24) μπορούμε να κρίνουμε την επίδραση που έχουν οι εξεταζόμενες παράμετροι στην δυσφαινόλη A. Βλέπουμε πως οι κινητικές παράμετροι  $K_{bio}$  και  $K_{d1}$  επιδρούν σημαντικά τόσο στο διαλυτό κλάσμα της θέσης 34 ( $S_{MP}(34)$ ), όπως

και η στοιχειομετρική παράμετρος  $Y_H$ , με το  $Kd1$  να έχει τη μεγαλύτερη επιρροή. Σχετικά με την περιεκτικότητα του  $X_{MP}$  στην ιλύ στη θέση 45 ( $X_{MP(45)}/TSS(45)$ ), η σειρά επίδρασης είναι  $Y_H > Kd1 > r_{dig}$ , με τις υπόλοιπες να έχουν αμελητέα επίδραση, ενώ στο κλάσμα  $M_{SMP(3)}/M_{SMP(44)}$ , οι  $Kd1$  και  $Y_H$  έχουν τη σημαντικότερη επιρροή, ακολουθούμενες από την  $Kbio$  και την  $r_{dig}$ .

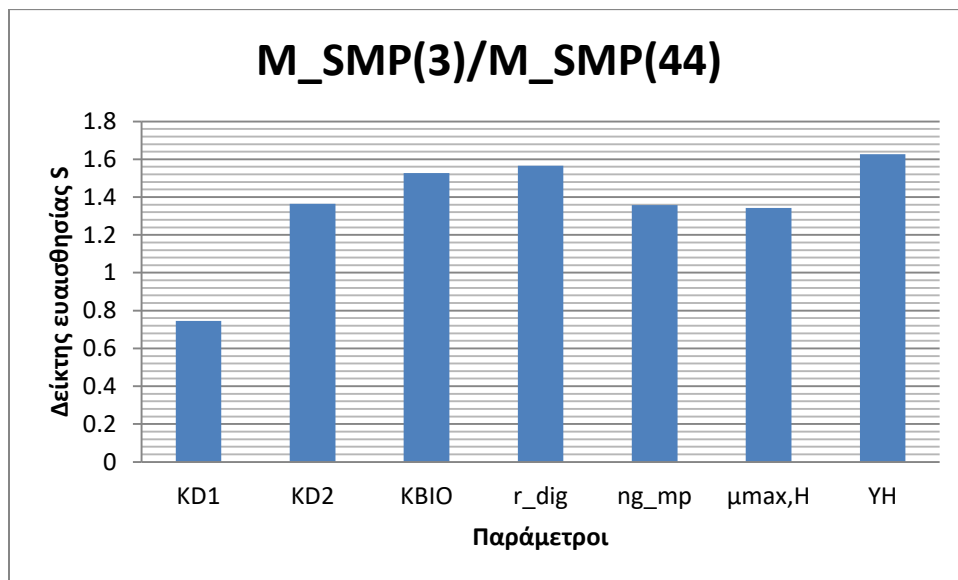
#### 4.4.6 Τρικλοζάνη (TCS)



Σχήμα 4.25: Ανάλυση ευαισθησίας για το  $S_{MP(34)}$  της TCS



Σχήμα 4.26: Ανάλυση ευαισθησίας για το  $X_{MP}(45)/TSS(45)$  της TCS

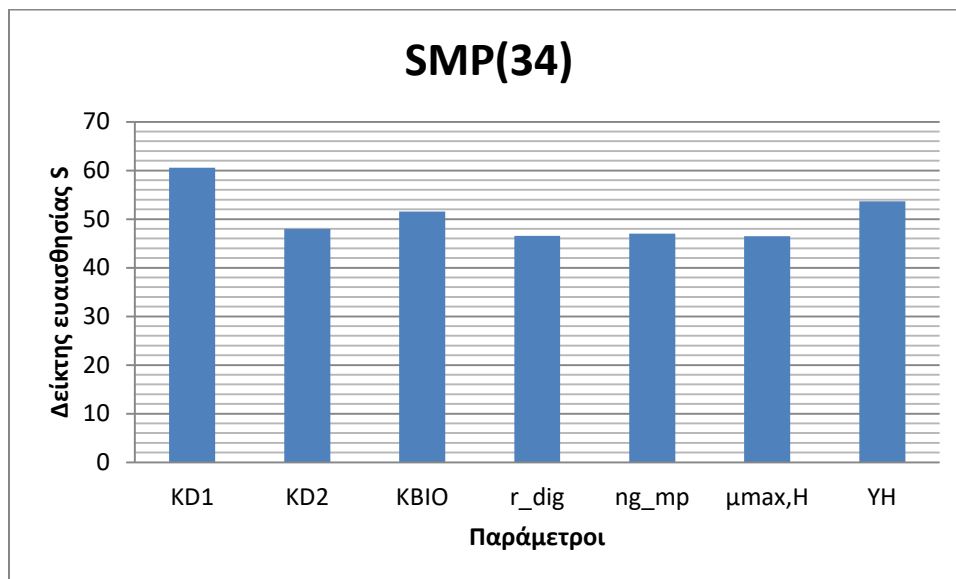


Σχήμα 4.27: Ανάλυση ευαισθησίας για το  $DM_{SMP}(3-44)$  της TCS

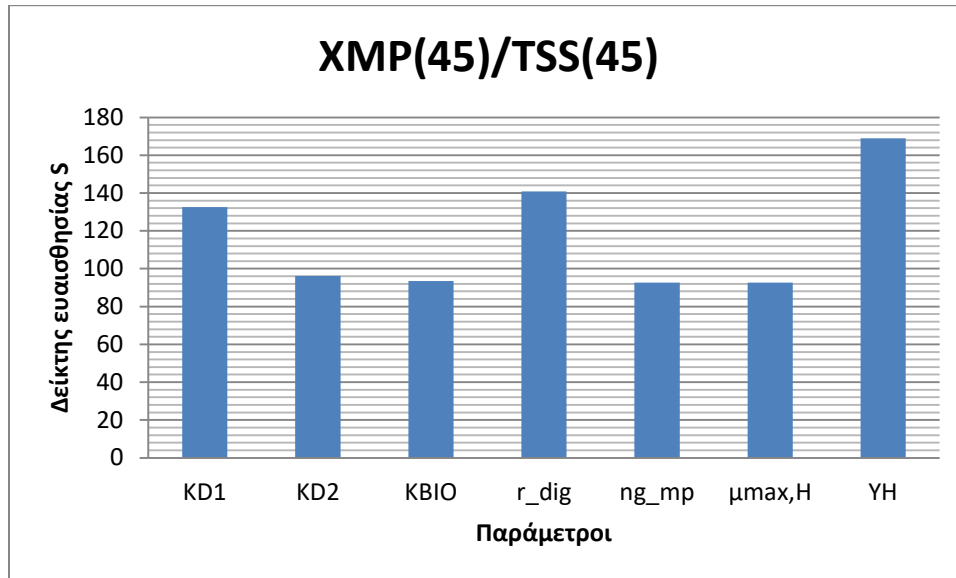
Η ανάλυση ευαισθησίας των παραμέτρων για την τρικλοζάνη παρουσιάζεται στα πιο πάνω Σχήματα (4.25-4.27). Στο διαλυτό κλάσμα της θέσης 34 ( $S_{MP}(34)$ ), την μεγαλύτερη επίδραση

την έχουν η  $Y_H$  και η  $K_{bio}$ , και την λιγότερη η  $Kd1$ , με τις υπόλοιπες παραμέτρους να επιδρούν περίπου το ίδιο, ενώ στο  $X_{MP}(45)/TSS(45)$ , τη μεγαλύτερη επίδραση την έχει η  $r_{dig}$  και την μικρότερη η  $Kd1$ , με τις υπόλοιπες να έχουν παρόμοια επιρροή. Είναι η πρώτη μικροοργανική ένωση που παρατηρείται να επιδρούν όλες οι παράμετροι στα στοιχεία που μελετούνται. Όσον αφορά το  $M_{SMP}(3)/M_{SMP}(44)$ , η σειρά επίδρασης διαμορφώνεται ως εξής:  $Y_H > r_{dig} > K_{bio} > Kd2 > ng_{mp} > \mu_{max,H} > Kd1$ .

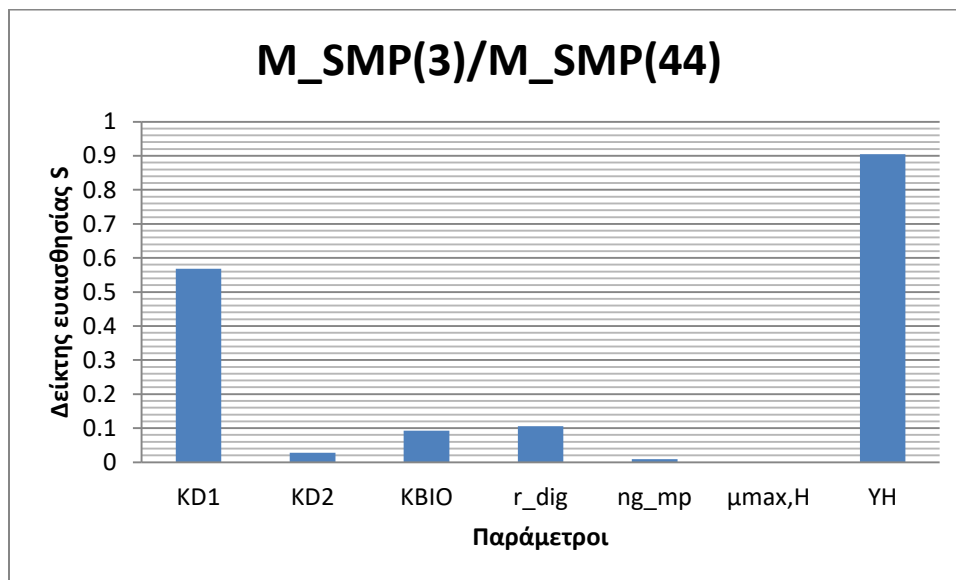
#### 4.4.7 Εννεύλοφαινόλη (NP)



Σχήμα 4.28: Ανάλυση ευαισθησίας για το  $S_{MP}(34)$  της NP



Σχήμα 4.29: Ανάλυση ευαισθησίας για το  $X_{MP}(45)/TSS(45)$  της NP



Σχήμα 4.30: Ανάλυση ευαισθησίας για το  $DM_{SMP}(3-44)$  της NP

Τέλος, παρουσιάζονται τα σχήματα που περιγράφουν την ανάλυση ευαισθησίας της εννεύλοφαινόλης (4.28-4.30). Η NP είναι μικροοργανική ένωση που απομακρύνεται περισσότερο με προσρόφηση στην πρωτοβάθμια ιλύ, παρά με βιοαποικοδόμηση (Σχήμα

4.6), γι' αυτό και βλέπουμε πως και στο  $S_{MP}(34)$  και στο  $X_{MP}(45)/TSS(45)$ , η επιρροή της παραμέτρου  $K_{bio}$  είναι μικρότερη από της  $Kd1$ . Πιο αναλυτικά, η σειρά επίδρασης της  $S_{MP}(34)$  είναι:  $Kd1 > Y_H > K_{bio} > Kd2 > ng\_mp > r\_dig > \mu_{max,H}$ , ενώ της  $X_{MP}(45)/TSS(45)$  είναι  $Y_H > r\_dig > Kd1 > Kd2 > K_{bio} > ng\_mp > \mu_{max,H}$ . Το γεγονός πως η  $Kd1$  επηρεάζει περισσότερο τα στοιχεία από την  $Kd2$ , ήταν αναμενόμενο, λόγω της κατά πολύ περισσότερης απομάκρυνσης της ένωσης μέσω προσρόφησης στη ΔΠΚ σε σύγκριση με την προσρόφηση στη ΔΤΚ (Σχήμα 4.6). Στο κλάσμα  $M_{SMP}(3)/M_{SMP}(44)$ , η σειρά που επιδρούν οι παράμετροι είναι  $Y_H > Kd1 > r\_dig > K_{bio}$ , με τις υπόλοιπες να έχουν αμελητέα επίδραση.

Από τις αναλύσεις ευαισθησίας που παρουσιάστηκαν πιο πάνω, καταλήγουμε σε κάποια γενικά συμπεράσματα. Καταρχάς, η στοιχειομετρική παράμετρος  $Y_H$  είναι η παράμετρος που είχε σημαντική επίδραση σε όλα τα εξεταζόμενα στοιχεία και για όλες τις ενώσεις. Επίσης, στο λόγο  $X_{MP}(45)/TSS(45)$ , οι παράμετροι που ασκούν επιρροή για όλες τις ενώσεις είναι η  $Y_H$ , το  $r\_dig$  και η  $Kd1$ , με το  $Y_H$  να ασκεί πάντα την περισσότερη και μοναδική εξαίρεση την τρικλοζάνη. Το γεγονός πως το  $Kd1$  επιδρά περισσότερο από την  $K_{bio}$  είναι λογικό, αφού τα σωματιδιακά συμμετέχουν κατά κύριο λόγο στην διεργασία της προσρόφησης. Παρατηρούμε, ακόμη, πως οι παράμετροι που επηρεάζουν τα στοιχεία που σχετίζονταν με το διαλυτό κλάσμα των ενώσεων, δηλαδή το  $S_{MP}(34)$  και το  $M_{SMP}(3)/M_{SMP}(44)$ , εξαρτώνται από το μηχανισμό απομάκρυνσης των ενώσεων. Για παράδειγμα, σε ενώσεις που επιτελείται σημαντική βιοαποικοδόμηση έχουμε σημαντική επιρροή του  $K_{bio}$ , όπως στην IBF, στην KFN και στη NPX, ενώ στην περίπτωση της NP, η επίδραση του  $Kd1$  είναι σημαντικότερη, αφού, κυρίως, προσροφάται στην πρωτοβάθμια ιλύ. Τελειώνοντας, οι κοινές παράμετροι που κρίνονται σημαντικές για το κλάσμα  $M_{SMP}(3)/M_{SMP}(44)$  είναι οι  $Y_H$ ,  $K_{bio}$  και  $r\_dig$ , με μοναδική εξαίρεση την NPX για την οποία η  $r\_dig$  έχει αμελητέα επίδραση, μιας και είναι η ένωση με το μεγαλύτερο βαθμό απομάκρυνσης στην αναερόβια χώνευση.

## 4.5 Αξιολόγηση Επίδρασης Λειτουργικών Παραμέτρων

Στην ενότητα αυτή, εξετάστηκε η επίδραση διαφόρων λειτουργικών παραμέτρων στη τύχη των εξεταζόμενων μικροοργανικών ενώσεων. Συγκεκριμένα, εξετάστηκαν οι πιο κάτω παράμετροι:

- $s_r$ : Το ποσοστό απομάκρυνσης των στερεών στις δεξαμενές καθίζησης.
- SRT (Solid Retention Time): Ο χρόνος παραμονής στερεών θς.
- DO set points: Το επίπεδο διαλυμένου οξυγόνου στα τέσσερα αεριζόμενα διαμερίσματα του βιολογικού αντιδραστήρα, το οποίο είναι κοινό για όλα.
- CR (Capture Rate): Το ποσοστό συγκράτησης των στερεών στις μονάδες πάχυνσης και αφυδάτωσης.

Η επίδραση της μεταβολής των πιο πάνω παραμέτρων μελετήθηκε στα εξής:

- $S_{MP}(34)$ : Η συγκέντρωση του διαλυτού κλάσματος των μικροοργανικών ενώσεων στην έξοδο των λυμάτων από την ΔTK προς την τριτοβάθμια επεξεργασία.
- $X_{MP}(44)/TSS(44)$ : Η περιεκτικότητα του χημικού στην ιλύ στην συμβολή των συνολικών στραγγιδίων πριν την είσοδο στη ΔΠΚ.
- $X_{MP}(45)/TSS(45)$ : Η περιεκτικότητα του χημικού στην ιλύ στην τελική έξοδο της ιλύος μετά την αφυδάτωση.

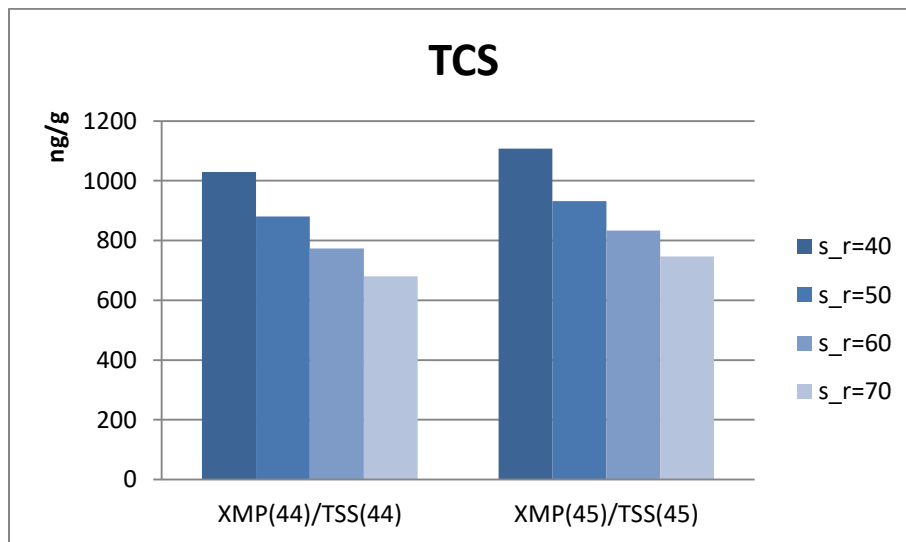
Πίνακας 4.37: Τιμές εξεταζόμενων λειτουργικών παραμέτρων

Παράμετρος	Τιμή αναφοράς	Μεταβολές της τιμής αναφοράς	Μονάδες μέτρησης
$s_r$	50	40 – 50 - 60 -70	%
SRT	10	5 – 10 – 15 – 20 – 25	days
DO set points	2	1 – 1.5 – 2 – 2.5 - 3	g COD / m <sup>3</sup>
CR	95	70 – 75 – 80 – 85 – 90 - 95	%

Σημειώνεται πως οι τιμές αναφοράς είναι οι τιμές που λειτουργεί το σύστημα και είναι ουσιαστικά οι τιμές που πραγματοποιήθηκαν οι υπολογισμοί στις προηγούμενες παραγράφους.

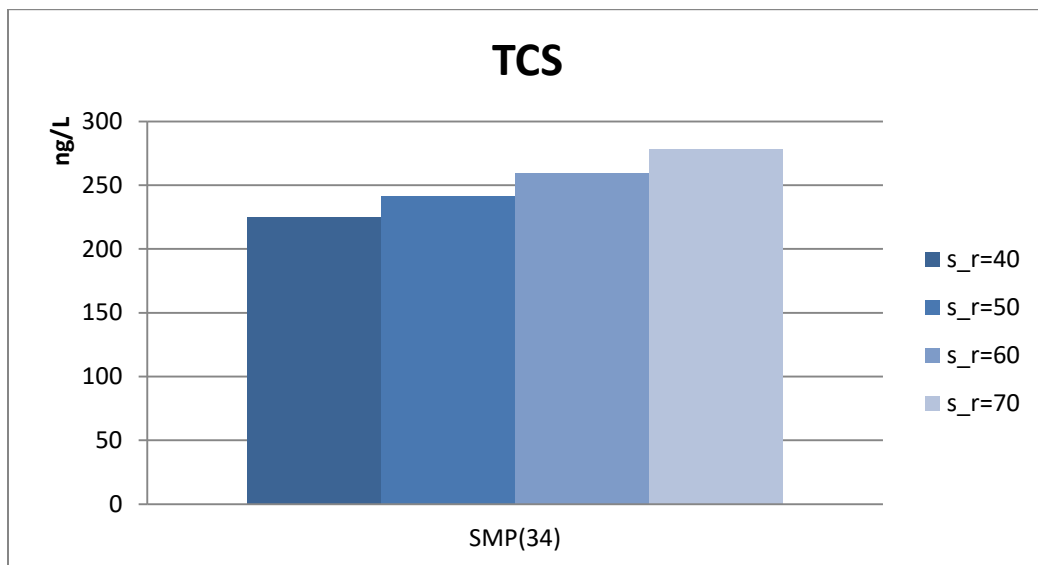
#### 4.5.1 Επίδραση του ποσοστού απομάκρυνσης των στερεών στην ΔΠΚ ( $s_r$ )

Στο συγκεκριμένο σενάριο μελετάται η επίδραση του ποσοστού απομάκρυνσης των στερεών στη δεξαμενή πρωτοβάθμιας καθίζησης. Με τιμή αναφοράς το 50%, εξετάστηκε το εύρος τιμών 40 – 50 - 60 - 70. Ακολουθούν τα σχήματα που δείχνουν την επίδραση της μεταβολής της αρχικής τιμής, ενδεικτικά για την τρικλοζάνη, ενώ για τις υπόλοιπες υπό εξέταση ουσίες η μορφή των σχημάτων που προέκυψαν ήταν παρόμοιες.



**Σχήμα 4.31:** Μεταβολή της συγκέντρωσης του  $X_{MP}/TSS$  στις θέσεις 44 και 45 για την TCS συναρτήσει της μεταβολής του  $s_r$





**Σχήμα 4.32:** Μεταβολή της συγκέντρωσης του  $S_{MP}$  στη θέση 34 για την TCS συναρτήσει της μεταβολής του  $s_r$

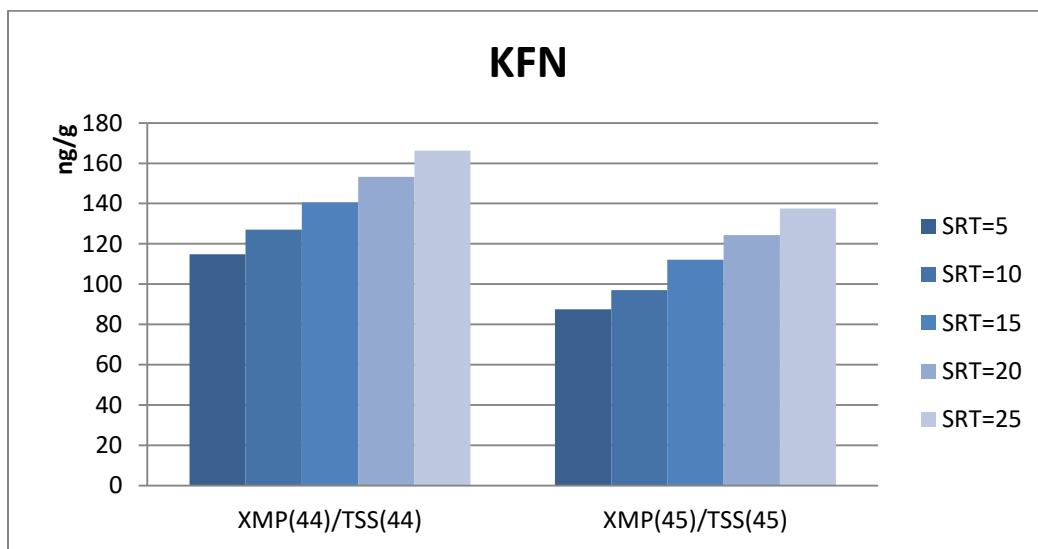
Από τα πιο πάνω σχήματα, προκύπτει η επίδραση του ποσοστού απομάκρυνσης των στερεών στις δεξαμενές καθίζησης. Όσο αυξάνεται το  $s_r$ , το  $X_{MP}(44)/TSS(44)$  μειώνεται. Η ίδια συμπεριφορά παρατηρείται και για το  $X_{MP}(45)/TSS(45)$ . Αυτό σημαίνει πως, ενώ αυξάνονται πολύ τα στερεά στην ιλύ, η αντίστοιχη αύξηση του  $X_{MP}$  είναι αναλογικά πολύ μικρότερη λόγω της πολύ χαμηλής συγκέντρωσης των ενώσεων στα λύματα, με αποτέλεσμα ο λόγος να μειώνεται. Είναι εμφανές, λοιπόν, πως η αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης στερεών στην ΔΠΚ συνεπάγεται βελτίωση της απόδοσής της, αφού μειώνεται η περιεκτικότητα της ιλύος σε μικροοργανικά σωματίδια. Η μείωση αυτή είναι κοντά στο 30% για τις περισσότερες ενώσεις.

Από την άλλη, βλέπουμε αύξηση της συγκέντρωσης του διαλυτού κλάσματος στην έξοδο των λυμάτων ( $S_{MP}(34)$ ). Σε κάποιες περιπτώσεις η αύξηση αυτή είναι μικρή (π.χ. 5% για την DCF), ενώ σε κάποιες άλλες πολύ μεγάλη (π.χ. 113% για την IBF). Η αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης των στερεών στην ΔΠΚ σημαίνει ότι λιγότερο οργανικό φορτίο οδηγείται στο βιοαντιδραστήρα, με συνέπεια τα MLSS να είναι πολύ λιγότερα στον ΒΑ. Επομένως, η βιοδιάσπαση μειώνεται, όπως και η λόγω συν-μεταβολισμού βιοδιάσπαση του  $S_{MP}$ . Αυτό

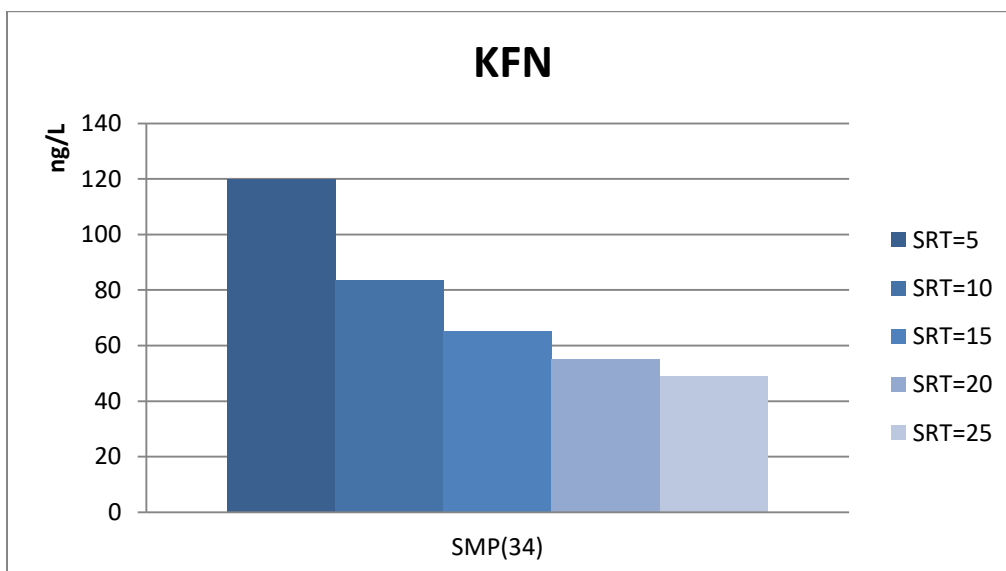
έχει ως συνέπεια, να απομακρύνονται λιγότερα  $S_{MP}$  και, άρα, να αυξάνεται το  $S_{MP}$  στην έξοδο.

#### 4.5.2 Επίδραση του χρόνου παραμονής στερεών (SRT)

Στο συγκεκριμένο σενάριο μελετάται η επίδραση χρόνου παραμονής στερεών. Με τιμή αναφοράς τις 10 μέρες, εξετάστηκε το εύρος τιμών 5 – 10 – 15 – 20 – 25. Ακολουθούν τα σχήματα που δείχνουν την επίδραση της μεταβολής της αρχικής τιμής. Επειδή η επίδραση ήταν ίδια για όλους τους μικρορύπους, παρουσιάζονται ενδεικτικά τα σχήματα για την κετοπροφαίνης.



**Σχήμα 4.33:** Μεταβολή της συγκέντρωσης του  $X_{MP}/TSS$  στις θέσεις 44 και 45 για την KFN συναρτήσεως της μεταβολής του SRT



**Σχήμα 4.34:** Μεταβολή της συγκέντρωσης του  $S_{MP}$  στη θέση 34 για την KFN συναρτήσει της μεταβολής του SRT

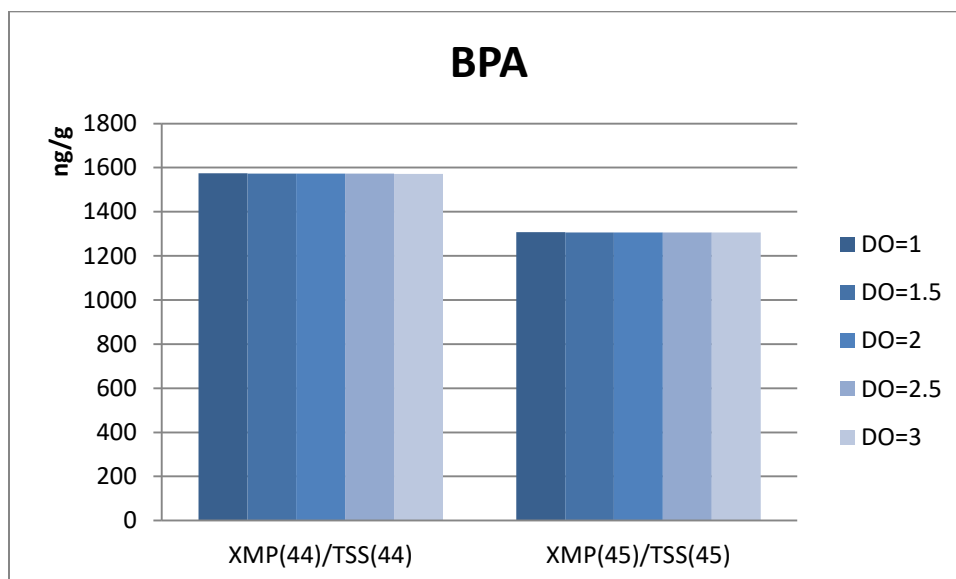
Όσο αυξάνεται ο χρόνος παραμονής των στερεών, βλέπουμε αύξηση στο  $X_{MP}/TSS$  και στη θέση 44 και στη θέση 45. Η αύξηση του χρόνου παραμονής των στερεών οδηγεί σε αύξηση της συγκέντρωσής τους λόγω του περισσότερου χρόνου που έχουν στη διάθεσή τους για ανάπτυξη. Από την άλλη, αν αυτός ο χρόνος αυξηθεί κατά πολύ, η συγκέντρωσή τους θα αρχίσει να μειώνεται, αφού οι μικροοργανισμοί αρχίζουν να καταναλώνουν την ενέργεια των κυττάρων τους για να συντηρηθούν. Δηλαδή το  $X_{MP}(44)/TSS(44)$  και το  $X_{MP}(45)/TSS(45)$ , συμπεριφέρονται όπως αναμενόταν.

Όσον αφορά το διαλυτό κλάσμα της θέσης 34, μειώνεται με την αύξηση του SRT. Αυτό είναι αποτέλεσμα της αύξησης της συγκέντρωσης των MLSS όταν αυξάνεται το SRT, η οποία οδηγεί σε αύξηση της βιοδιασπασιμότητας και άρα μείωση του διαλυτού κλάσματος. Επίσης, η αύξηση των MLSS εξηγεί και την αύξηση του σωματιδιακού κλάσματος, αφού υπάρχουν περισσότεροι μικροοργανισμοί διαθέσιμοι για προσρόφηση.

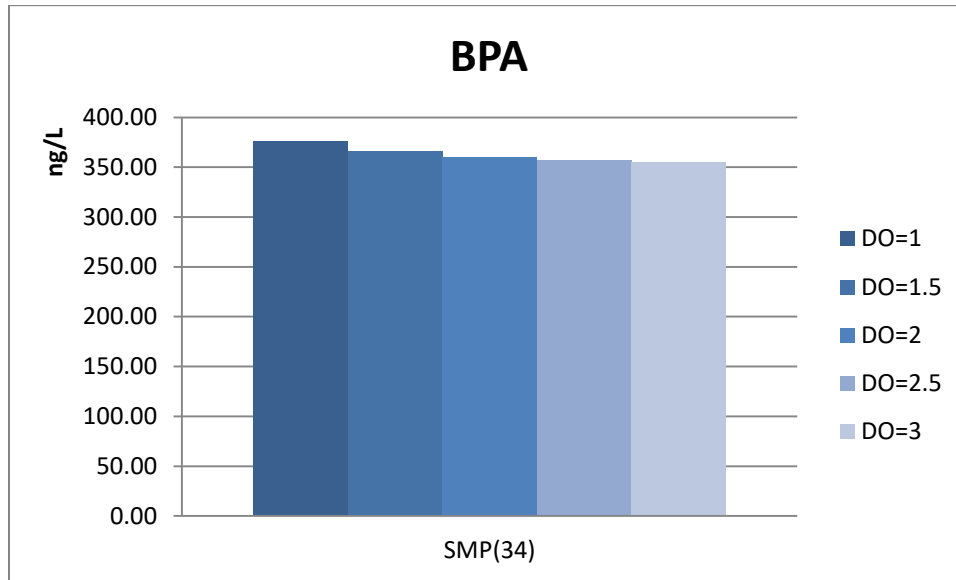
Η μείωση του  $S_{MP}(34)$  έχει μέγιστο το 89% που εμφανίζεται στην IBF και ελάχιστο το 12% που εμφανίζεται στην NP. Τα  $X_{MP}(44)/TSS(44)$  και  $X_{MP}(45)/TSS(45)$  εμφανίζουν την μέγιστη αύξησή τους στην KFN με ποσοστό αύξησης 45% και 57% αντίστοιχα.

#### 4.5.3 Επίδραση του επιπέδου διαλυμένου οξυγόνου (DO set points)

Στο συγκεκριμένο σενάριο μελετάται η επίδραση του επιπέδου του διαλυμένου οξυγόνου των τεσσάρων αεριζόμενων διαμερισμάτων του βιολογικού αντιδραστήρα. Με τιμή αναφοράς τα  $2 \text{ g COD} / \text{m}^3$ , εξετάστηκε το εύρος τιμών 1 – 1.5 – 2 – 2.5 – 3. Ακολουθούν τα σχήματα που δείχνουν την επίδραση της μεταβολής της αρχικής τιμής. Παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικά τα σχήματα της δισφαινόλης Α μόνο, καθώς τα σχήματα των υπολοίπων ενώσεων ακολουθούν αντίστοιχη κατανομή.



**Σχήμα 4.35:** Μεταβολή της συγκέντρωσης του  $X_{MP}/TSS$  στις θέσεις 44 και 45 για την BPA συναρτήσει της μεταβολής του DO set points



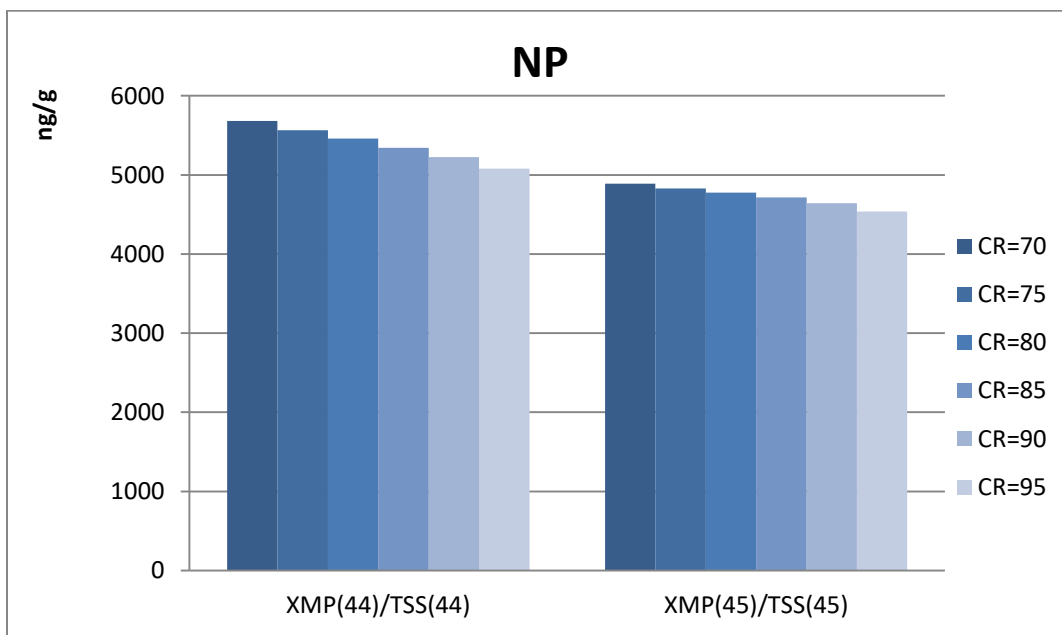
**Σχήμα 4.36:** Μεταβολή της συγκέντρωσης του  $S_{MP}$  στη θέση 34 για την BPA συναρτήσει της μεταβολής του DO set points

Η επίδραση της μεταβολής του επιπέδου του διαλυμένου οξυγόνου είναι αμελητέα στο  $X_{MP}/TSS$  τόσο στη θέση 44, όσο και στη θέση 45, για όλες τις ενώσεις. Πολύ μικρή είναι, επίσης, η επίδραση και στο διαλυτό κλάσμα της θέσης 34, αν και βλέπουμε πως όσο αυξάνεται το DO, το  $S_{MP}(34)$  μειώνεται, με τις περισσότερες ενώσεις να παρουσιάζουν μείωση της συγκέντρωσής τους κοντά στο 5%, ενώ μόνο η IBF μειώνεται περισσότερο, με ποσοστό 25%.

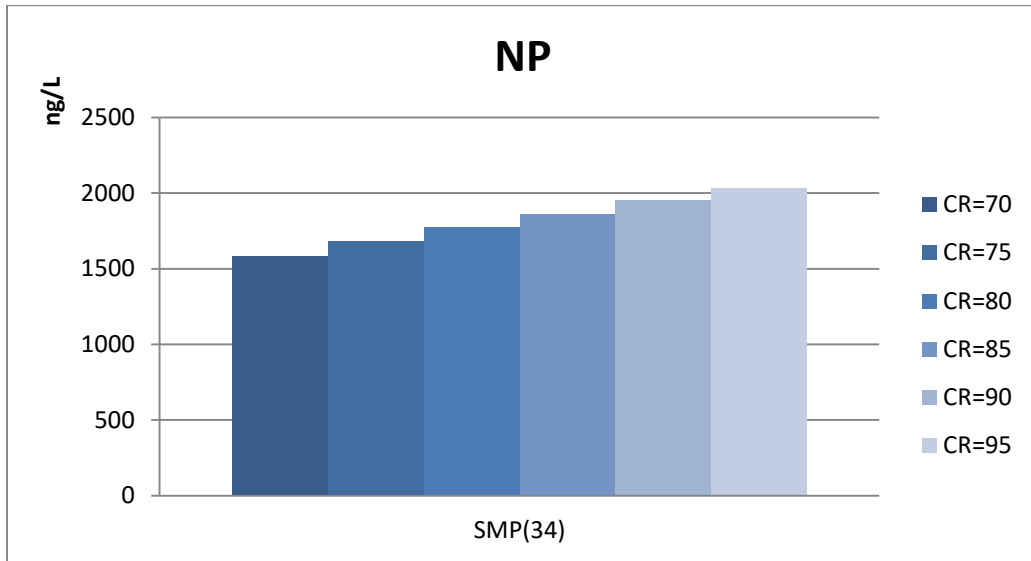
#### 4.5.4 Επίδραση του ποσοστού συγκράτησης των στερεών στις μονάδες πάχυνσης και αφυδάτωσης (CR)

Στο συγκεκριμένο σενάριο μελετάται η επίδραση του ποσοστού συγκράτησης των στερεών στις μονάδες πάχυνσης και αφυδάτωσης. Στην ουσία, το ποσοστό αυτό καθορίζει την ποσότητα της ιλύος που επανέρχεται στην ΕΕΛ υπό τη μορφή στραγγιδίων και την ποσότητα

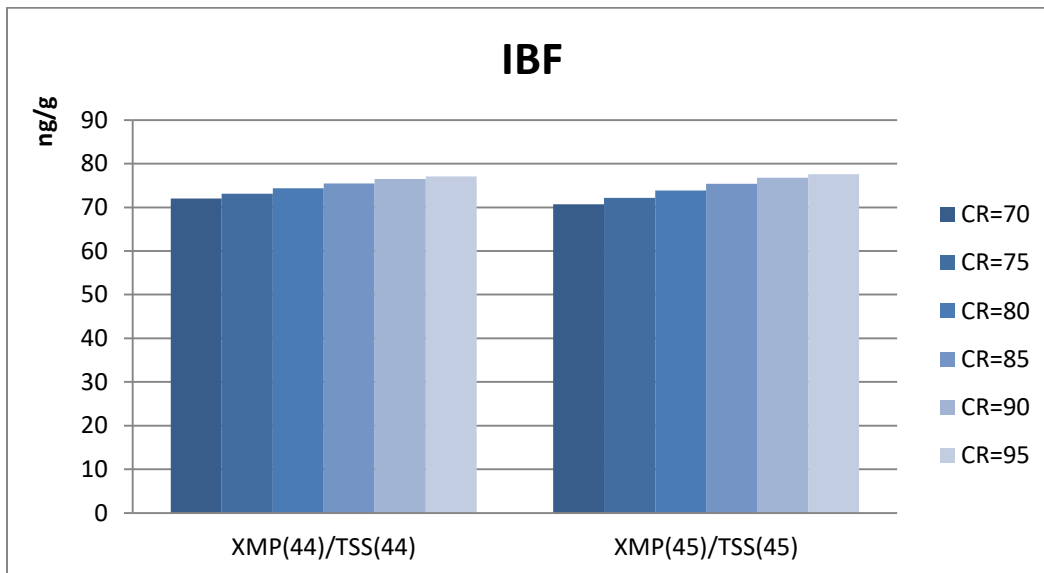
που οδηγείται προς την τελική διάθεση, αφού περάσει τα τελευταία στάδια επεξεργασίας. Με τιμή αναφοράς το 95%, εξετάστηκε το εύρος τιμών 70 – 75 – 80 – 85 – 90 – 95. Για όλες τις ενώσεις, πλην της ιβουπροφαίνης, τα σχήματα που προέκυψαν ακολουθούσαν την ίδια κατανομή. Για το λόγο αυτό, παρουσιάζονται τα σχήματα που δείχνουν την επίδραση της μεταβολής της αρχικής τιμής για την εννεύλοφαινόλη (ως ενδεικτικό για τις υπόλοιπες πέντε ενώσεις) και την ιβουπροφαίνη.



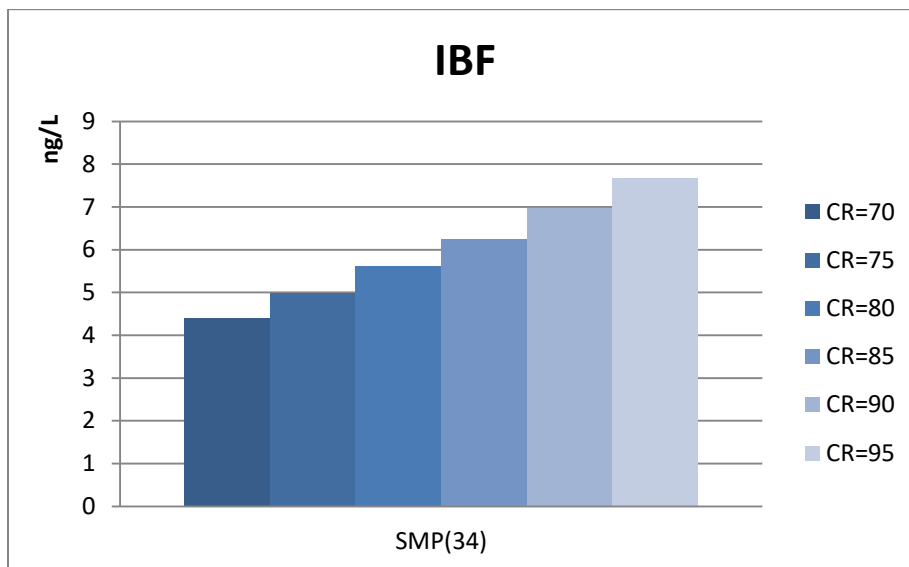
**Σχήμα 4.37:** Μεταβολή της συγκέντρωσης του  $X_{MP}/TSS$  στις θέσεις 44 και 45 για την NP συναρτήσει της μεταβολής του CR



Σχήμα 4.38: Μεταβολή της συγκέντρωσης του  $S_{MP}$  στη θέση 34 για την NP συναρτήσει της μεταβολής του CR



Σχήμα 4.39: Μεταβολή της συγκέντρωσης του  $X_{MP}/TSS$  στις θέσεις 44 και 45 για την IBF συναρτήσει της μεταβολής του CR



**Σχήμα 4.40:** Μεταβολή της συγκέντρωσης του  $S_{MP}$  στη θέση 34 για την IBF συναρτήσει της μεταβολής του CR

Οι μεταβολές του ποσοστού CR έχουν την ίδια επίδραση στα στοιχεία που μελετούνται για όλες τις ενώσεις, με μοναδική εξαίρεση την IBF. Γενικά, είναι επιθυμητό ο βαθμός συγκράτησης των στερεών να είναι μεγάλος σε μια ΕΕΛ για να βελτιώνεται η ποιότητα των επεξεργασμένων λυμάτων.

Στη προκειμένη περίπτωση, βλέπουμε πως με την αύξηση του CR, τα χαρακτηριστικά που αφορούν τις μικροοργανικές ενώσεις βελτιώνονται, αφού η περιεκτικότητα των στερεών, τόσο στη λάσπη, όσο και στα στραγγίδια μειώνεται. Εξετάζοντας το  $X_{MP}(44)/TSS(44)$ , βλέπουμε πως, παρ' όλο που η αύξηση του CR επιφέρει αύξηση της συγκράτησης των στερεών εντός του συστήματος και μείωση των στερεών που επιστρέφουν στα στραγγίδια, η μείωση του  $X_{MP}$  είναι λίγο μεγαλύτερη από τη μείωση του TSS, γι' αυτό και το συνολικό κλάσμα μειώνεται. Η μείωση αυτή έχει ένα εύρος τιμών από 4% για την KFN μέχρι 12% για την BPA. Από την άλλη, τα στερεά στην έξοδο της αφυδάτωσης αυξάνονται με την αύξηση του CR, γι' αυτό και το  $X_{MP}(45)/TSS(45)$  μειώνεται, με τις τιμές της μείωσης να κυμαίνονται από 5% για την DCF μέχρι 9% για την TCS.

Τα σχήματα της ιβουπροφαίνης, αν και ακολουθούν αντίθετη πορεία από τα σχήματα των υπολοίπων μικρορύπων, ουσιαστικά δεν έχουν ιδιαίτερη σημασία, αφού η συγκεκριμένη



ένωση απομακρύνεται σχεδόν εξ' ολοκλήρου στον βιολογικό αντιδραστήρα μέσω βιοαποικοδόμησης (Σχήμα 4.4), άρα οι συγκεντρώσεις της στα μετέπειτα στάδια της επεξεργασίας είναι αμελητέες.

Όσον αφορά το διαλυτό κλάσμα της θέσης 34, βλέπουμε πως όλες οι ενώσεις αντιδρούν το ίδιο στις μεταβολές του CR. Η σχέση του  $S_{MP}(34)$  με το CR είναι ανάλογη, δηλαδή αυξάνεται η συγκέντρωσή του με την αύξηση του ποσοστού. Η αύξηση αυτή κυμαίνεται από 9% για την DCF μέχρι 75% για την IBF.

## 4.6 Δυναμικό Μοντέλο

Η τελευταία εφαρμογή που έγινε στο προσομοιωμένο σύστημα ήταν η δυναμική φόρτιση, η οποία εφαρμόστηκε αφού είχαν εξασφαλιστεί σταθερές συνθήκες στο σύστημα. Σκοπός της ήταν η μελέτη της συμπεριφοράς του μοντέλου σε πιο ρεαλιστικά στοιχεία. Εξετάστηκαν δύο σενάρια:

1. Σενάριο μεταβλητής παροχής: Στο σενάριο αυτό η παροχή εισόδου του συστήματος μεταβαλλόταν κάθε ώρα, ενώ η συγκέντρωση του διαλυτού κλάσματος των μικροοργανικών ενώσεων στην είσοδο παρέμενε σταθερή.
2. Σενάριο δεκαπλάσιας εισροής του  $S_{MP}$  την 20<sup>η</sup> ώρα: Στο σενάριο αυτό η παροχή εισόδου του συστήματος ήταν σταθερή για κάθε ώρα, ενώ η συγκέντρωση του διαλυτού κλάσματος των μικροοργανικών ενώσεων στην είσοδο γινόταν δεκαπλάσια την 20<sup>η</sup> ώρα και έμενε σταθερή τις υπόλοιπες.

Το δυναμικό μοντέλο εφαρμόστηκε για τη διάρκεια επτά ημερών και τα υπόλοιπα συστατικά είχαν ως αρχικές συγκεντρώσεις τις τιμές που προέκυψαν από το steady – state μοντέλο, δηλαδή αφού είχε πιάσει σταθερές συνθήκες το σύστημα.

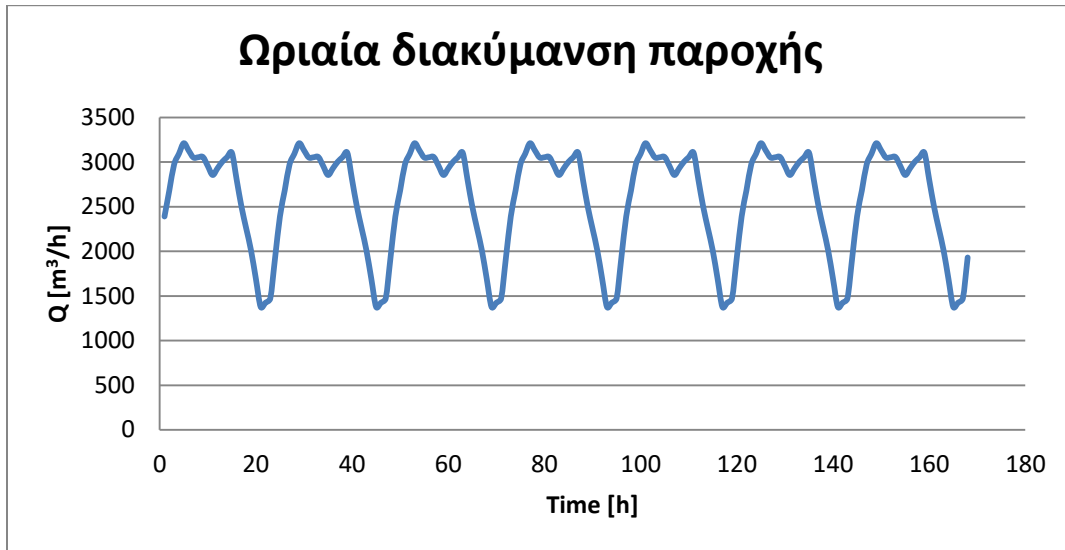
Η επίδραση των πιο πάνω δυναμικών φορτίσεων μελετήθηκε στα εξής:

- $S_{MP}(34)$ : Η συγκέντρωση του διαλυτού κλάσματος των μικροοργανικών ενώσεων στην έξοδο των λυμάτων από την ΔΤΚ προς την τριτοβάθμια επεξεργασία.
- $S_{MP}(45)$ : Η συγκέντρωση του διαλυτού κλάσματος των μικροοργανικών ενώσεων τελική έξοδο της ιλύος μετά την αφυδάτωση.
- $X_{MP}(37)/TSS(37)$ : Η περιεκτικότητα του χημικού στην ιλύ στην πρωτοβάθμια ιλύ.
- $X_{MP}(45)/TSS(45)$ : Η περιεκτικότητα του χημικού στην ιλύ στην τελική έξοδο της ιλύος μετά την αφυδάτωση.

Τα δύο σενάρια περιγράφονται στη συνέχεια.

#### 4.6.1 Σενάριο Μεταβλητής Παροχής

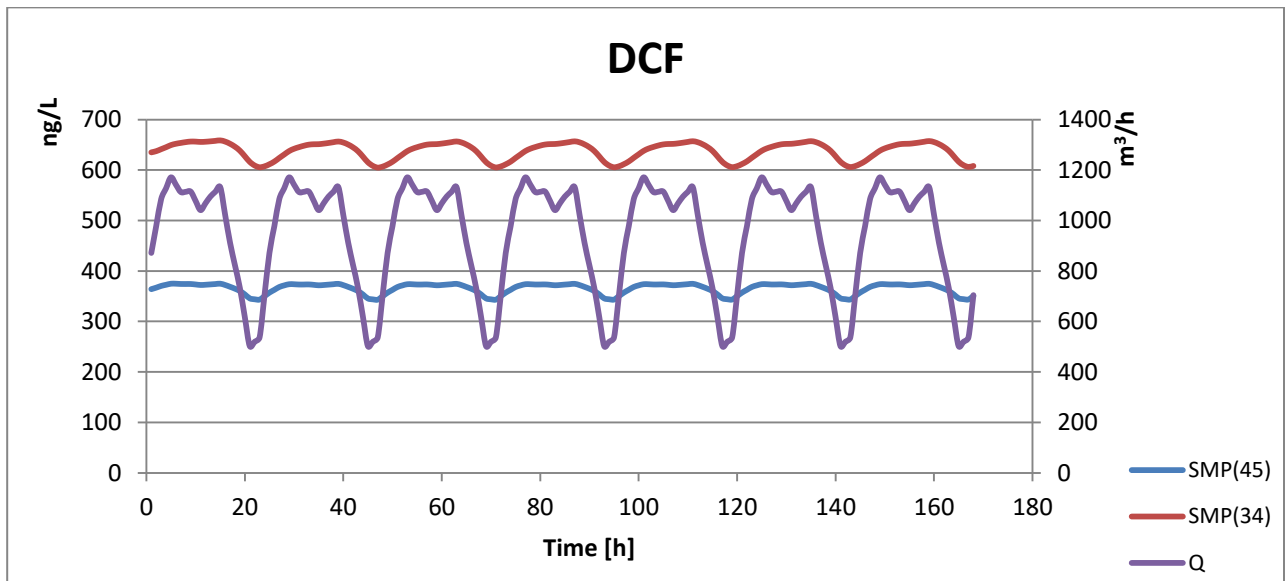
Για την εφαρμογή αυτού του σεναρίου χρησιμοποιήθηκαν πραγματικά δεδομένα από την ΕΕΛ της Ψυττάλειας. Συγκεκριμένα, οι υπολογισμοί των ωριαίων παροχών έγιναν βάση ενός εικοσιτετράωρου υδρογραφήματος της Ψυττάλειας, το οποίο παρείχε για κάθε ώρα ένα ποσοστό υπολογισμού της παροχής επί της μέσης ωριαίας παροχής. Η ωριαία διακύμανση της παροχής που προέκυψε από αυτό το υδρογράφημα παρουσιάζεται πιο κάτω (Σχήμα 4.41). Στόχος του παρόντος σεναρίου ήταν να μελετηθεί η συμπεριφορά του συστήματος σε πραγματικά δεδομένα και να εξεταστεί πως επηρεάζει η είσοδος του συστήματος τις συγκεντρώσεις στην έξοδο.



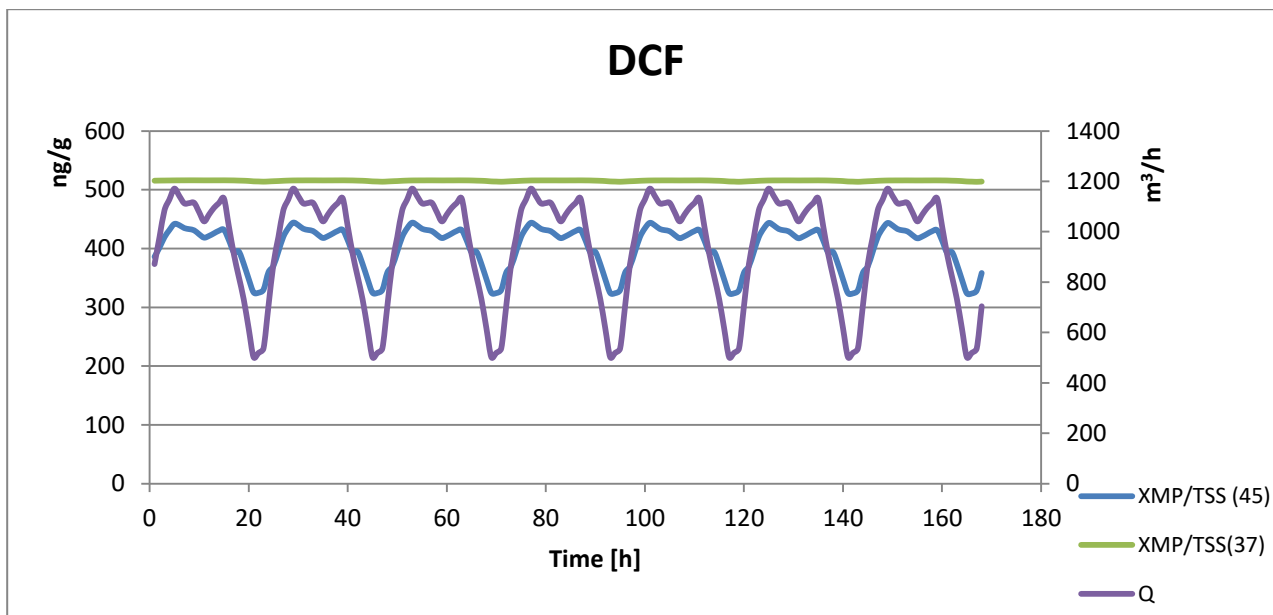
Σχήμα 4.41: Ωριαία διακύμανση παροχής

Ακολουθούν τα αποτελέσματα του σεναρίου για κάθε μικροοργανική ένωση ξεχωριστά.

#### 4.6.1.1 Δικλοφαινάκη (DCF)



Σχήμα 4.42: Ωριαία διακύμανση της συγκέντρωσης του  $S_{MP}$  της DCF στις θέσεις 34 και 45 για το σενάριο της μεταβλητής παροχής



**Σχήμα 4.43:** Ωριαία διακύμανση της συγκέντρωσης του  $X_{MP}/TSS$  της DCF στις θέσεις 37 και 45 για το σενάριο της μεταβλητής παροχής

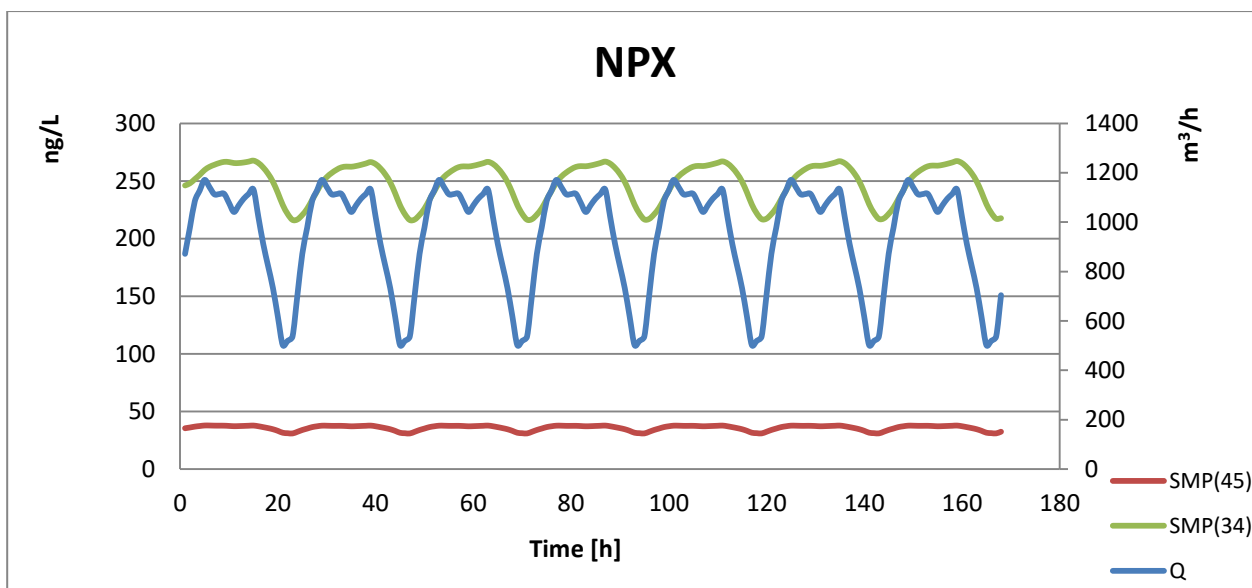
Η αύξηση της παροχής, και άρα της μάζας εισόδου της DCF, έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης του διαλυτού κλάσματος και στις δύο θέσεις που μελετούνται, καθώς και αύξηση της περιεκτικότητας της DCF στην ιλύ στη θέση 45. Από την άλλη, δεν υπάρχει ιδιαίτερη επίπτωση στην περιεκτικότητα της πρωτοβάθμιας ιλύος ( $X_{MP}(37)/TSS(37)$ ). Μάλλον αυξάνονται αντίστοιχα και τα TSS και το  $X_{MP}$  έτσι ώστε το κλάσμα να είναι σχεδόν σταθερό.

Η χρονική διακύμανση του  $S_{MP}(34)$  ακολουθεί την χρονική διακύμανση της παροχής με μία δώρη καθυστέρηση, ενώ η χρονική διακύμανση του  $S_{MP}(45)$  ακολουθεί την χρονική διακύμανση της παροχής με καθυστέρηση μίας ώρας. Το ίδιο συμβαίνει και με το  $X_{MP}(45)/TSS(45)$ .

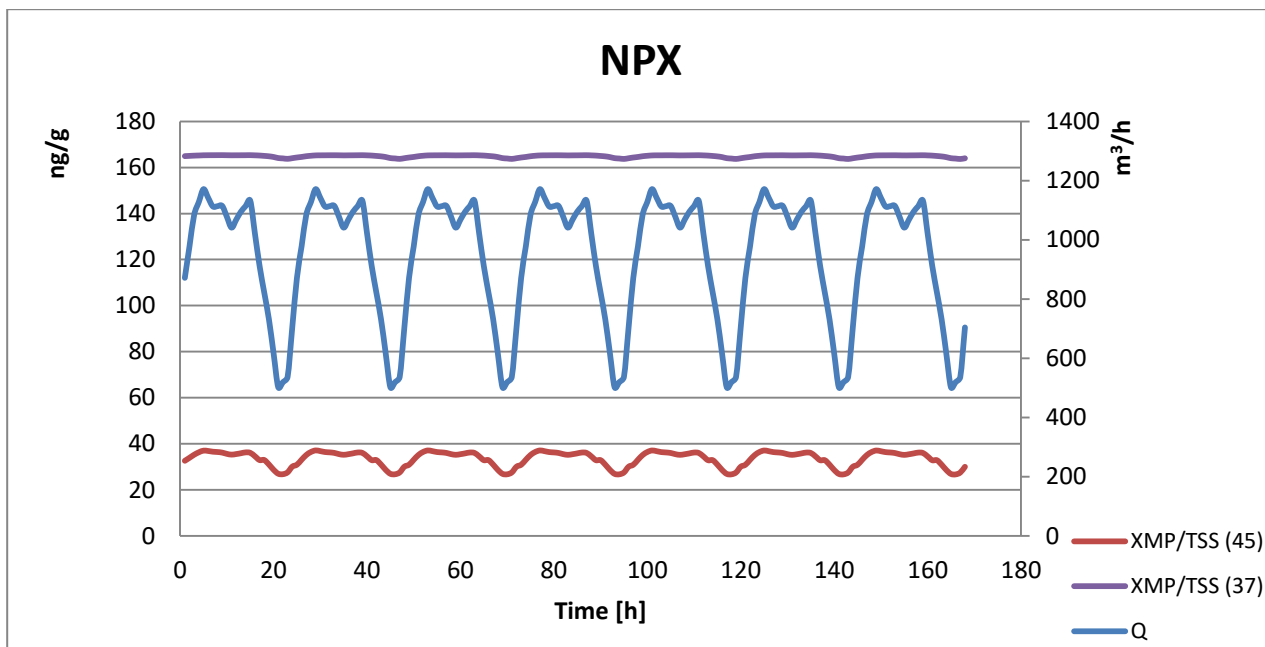
Για την καλύτερη αντίληψη της επίδρασης της χρονικής διακύμανσης της παροχής, υπολογίστηκαν για κάποια χρονικά διαστήματα οι ποσοστιαίες μεταβολές της παροχής και οι αντίστοιχες μεταβολές των συγκεντρώσεων των εξεταζόμενων στοιχείων.

Συγκεκριμένα, μεταξύ της 1<sup>ης</sup> και της 5<sup>ης</sup> ώρας, η παροχή αυξάνεται κατά 35%, το  $S_{MP}(34)$  και το  $S_{MP}(45)$  αυξάνονται περίπου 2% και 3% αντίστοιχα, και το  $X_{MP}(45)/TSS(45)$  15%. Επίσης, μεταξύ της 15<sup>ης</sup> και της 21<sup>ης</sup> ώρας, η παροχή μειώνεται κατά 55% και, σαν αποτέλεσμα, το  $S_{MP}(34)$  και το  $S_{MP}(45)$  μειώνεται περίπου κατά 7% και το  $X_{MP}(45)/TSS(45)$  κατά 25%. Τέλος, στο διάστημα της 21<sup>ης</sup> με 29<sup>ης</sup> ώρας έχουμε μια ραγδαία αύξηση της παροχής, με ποσοστό 133%, η οποία προκαλεί αύξηση στα  $S_{MP}(34)$ ,  $S_{MP}(45)$  και  $X_{MP}(45)/TSS(45)$  κατά 3.5%, 8% και 36% αντίστοιχα.

#### 4.6.1.2 Ναπροξένη (NPX)



**Σχήμα 4.44:** Ωριαία διακύμανση της συγκέντρωσης του  $S_{MP}$  της NPX στις θέσεις 34 και 45 για το σενάριο της μεταβλητής παροχής

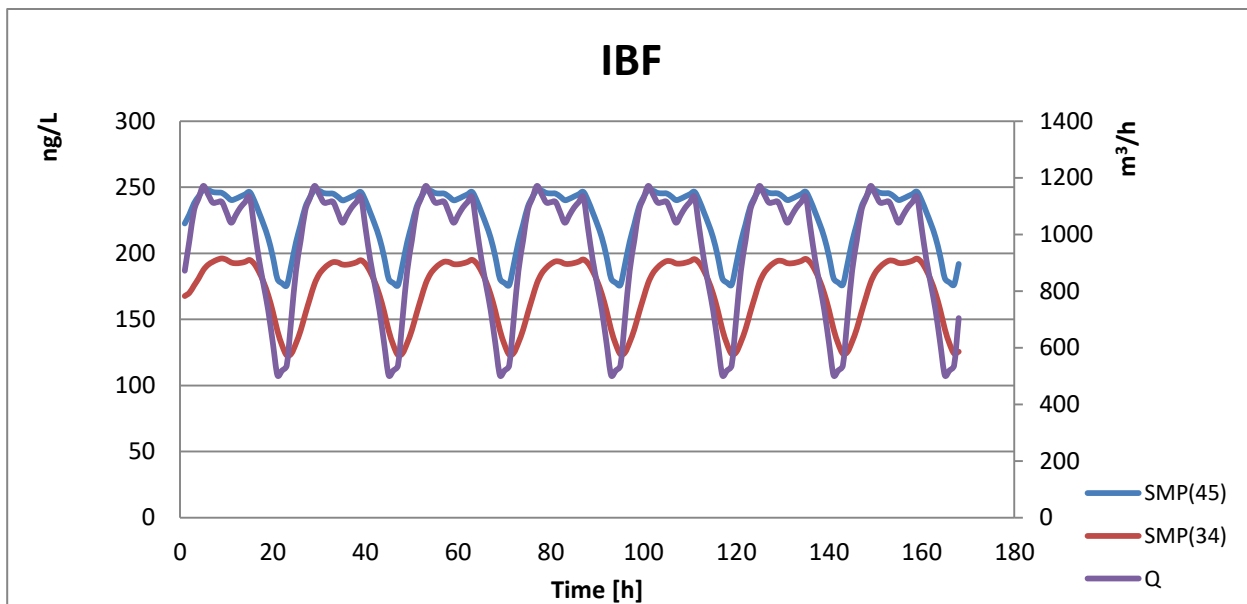


**Σχήμα 4.45:** Ωριαία διακύμανση της συγκέντρωσης του  $X_{MP}/TSS$  της NPX της θέσεις 37 και 45 για το σενάριο της μεταβλητής παροχής

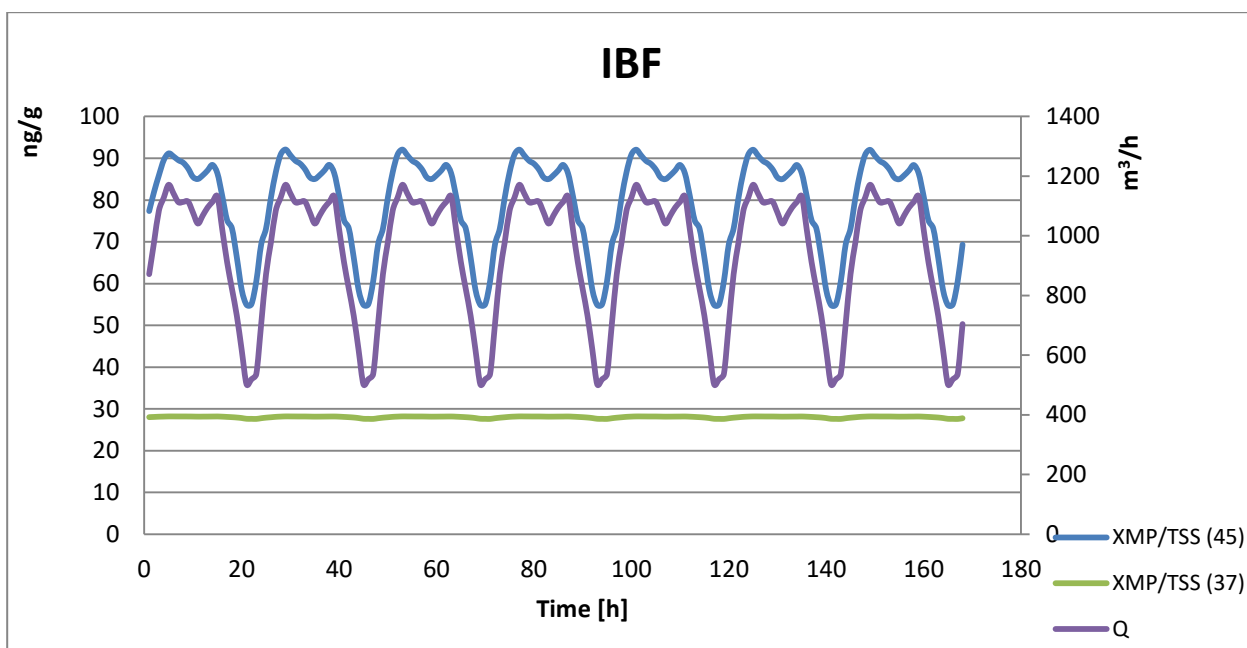
Τα πιο πάνω διαγράμματα δείχνουν την επίδραση της χρονικής διακύμανσης της παροχής εισόδου στην NPX. Όλα τα στοιχεία ακολουθούν την χρονική διακύμανση της παροχής, με το  $S_{MP}(34)$  να την ακολουθεί με τέσσερις ώρες καθυστέρηση, το  $S_{MP}(45)$  και το  $X_{MP}(45)/TSS(45)$  να την ακολουθούν χωρίς καμία καθυστέρηση και το  $X_{MP}(37)/TSS(37)$  να μεταβάλλεται ελάχιστα όπως και πριν.

Ως προς την ποσοτική μεταβολή της διακύμανσης, μελετούμε τις ποσοστιαίες αυξομειώσεις της παροχής και τις αντίστοιχες ποσοστιαίες αυξομειώσεις των στοιχείων που μελετούνται όπως και πριν. Η κατά 35% αύξηση της παροχής μεταξύ της 1<sup>ης</sup> και της 5<sup>ης</sup> ώρας, προκαλεί αύξηση 5.5% στο  $S_{MP}(34)$ , 6.5% στο  $S_{MP}(45)$  και 13.5% στο  $X_{MP}(45)/TSS(45)$ . Η κατά 55% μείωση της παροχής μεταξύ της 15<sup>ης</sup> και της 21<sup>ης</sup> ώρας επιφέρει μείωση στα  $S_{MP}(34)$ ,  $S_{MP}(45)$  και  $X_{MP}(45)/TSS(45)$  κατά 14%, 16.5% και 25% αντίστοιχα. Τέλος, η κατά 133% αύξηση της παροχής μεταξύ της 21<sup>ης</sup> και της 29<sup>ης</sup> ώρας, έχει ως συνέπεια την αύξηση στα  $S_{MP}(34)$ ,  $S_{MP}(45)$  και  $X_{MP}(45)/TSS(45)$  κατά 8%, 19% και 37% αντίστοιχα.

#### 4.6.1.3 Ιβουπροφαίνη (IBF)



**Σχήμα 4.46:** Ωριαία διακύμανση της συγκέντρωσης του  $S_{MP}$  της IBF της θέσεις 34 και 45 για το σενάριο της μεταβλητής παροχής



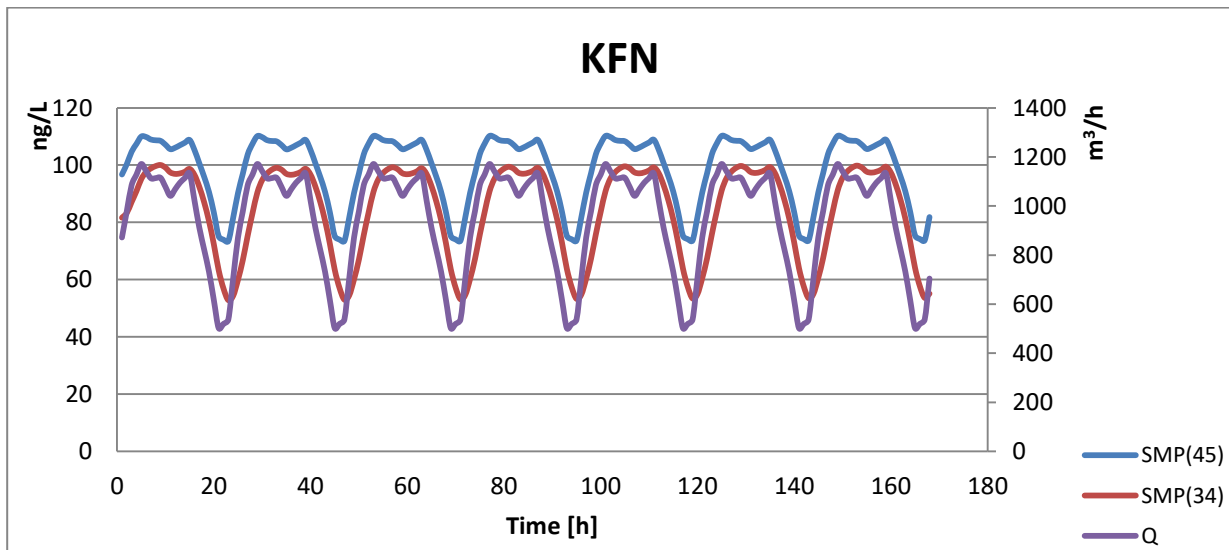
**Σχήμα 4.47:** Ωριαία διακύμανση της συγκέντρωσης του  $X_{MP}/TSS$  της IBF στις θέσεις 37 και 45 για το σενάριο της μεταβλητής παροχής

Και στην IBF, όπως και στις προηγούμενες μικροοργανικές ενώσεις, η αύξηση της παροχής εισόδου επιφέρει αύξηση στα  $S_{MP}(45)$ ,  $S_{MP}(34)$  και  $X_{MP}(45)/TSS(45)$ , χωρίς όμως να επηρεάζει ιδιαίτερα την περιεκτικότητα της πρωτοβάθμιας λύσης ( $X_{MP}(37)/TSS(37)$ ).

Η χρονική διακύμανση του  $S_{MP}(34)$  ακολουθεί την χρονική διακύμανση της παροχής με καθυστέρηση τριών ωρών. Η χρονική διακύμανση του  $X_{MP}(45)/TSS(45)$  ακολουθεί την χρονική διακύμανση της παροχής με καθυστέρηση μίας ώρας, ενώ του  $S_{MP}(45)$  την ακολουθεί χωρίς καθυστέρηση.

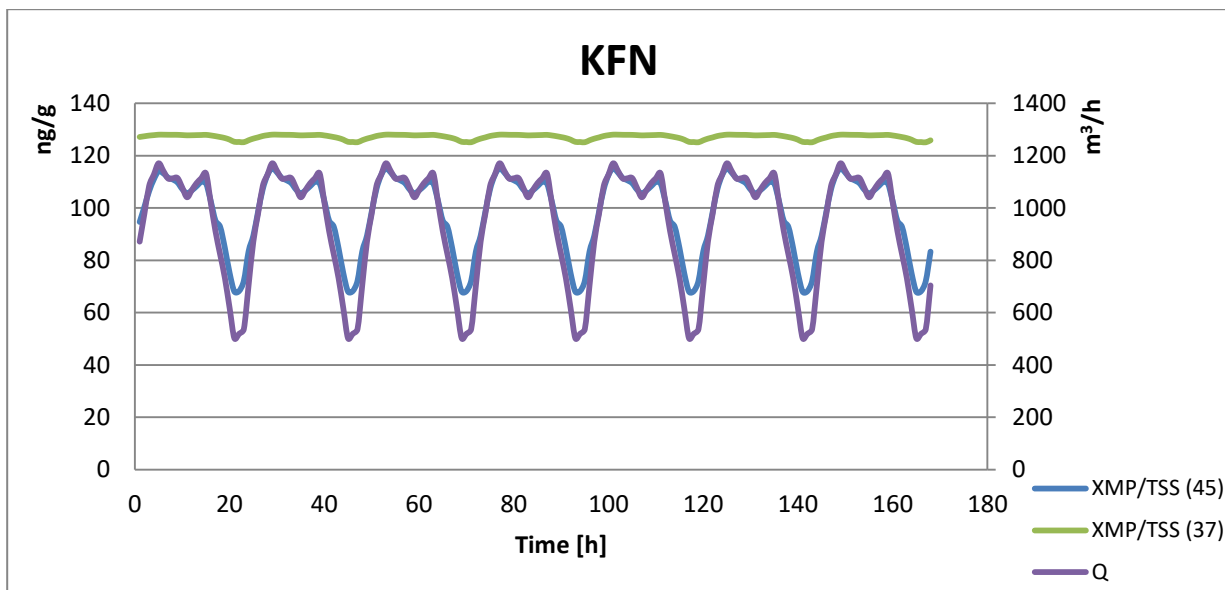
Ποσοτικοποιώντας την επίδραση της διακύμανσης της παροχής, βλέπουμε πως μεταξύ της 1<sup>ης</sup> και της 5<sup>ης</sup> ώρας όπου η παροχή αυξάνεται κατά 35%, το  $S_{MP}(34)$  και το  $S_{MP}(45)$  αυξάνονται περίπου κατά 12% και το  $X_{MP}(45)/TSS(45)$  18%. Όταν η παροχή μειώνεται κατά 55% μεταξύ της 15<sup>ης</sup> και της 21<sup>ης</sup> ώρας, το  $S_{MP}(34)$  και το  $S_{MP}(45)$  μειώνεται περίπου κατά 27% και το  $X_{MP}(45)/TSS(45)$  κατά 36%. Τέλος, όταν η παροχή αυξάνεται κατά 133% στο διάστημα της 21<sup>ης</sup> με 29<sup>ης</sup> ώρας, προκαλείται αύξηση στα  $S_{MP}(34)$ ,  $S_{MP}(45)$  και  $X_{MP}(45)/TSS(45)$  κατά 25%, 37% και 68% αντίστοιχα.

#### 4.6.1.4 Κετοπροφαίνη (KFN)



**Σχήμα 4.48:** Ωριαία διακύμανση της συγκέντρωσης του  $S_{MP}$  της KFN στις θέσεις 34 και 45 για το σενάριο της μεταβλητής παροχής





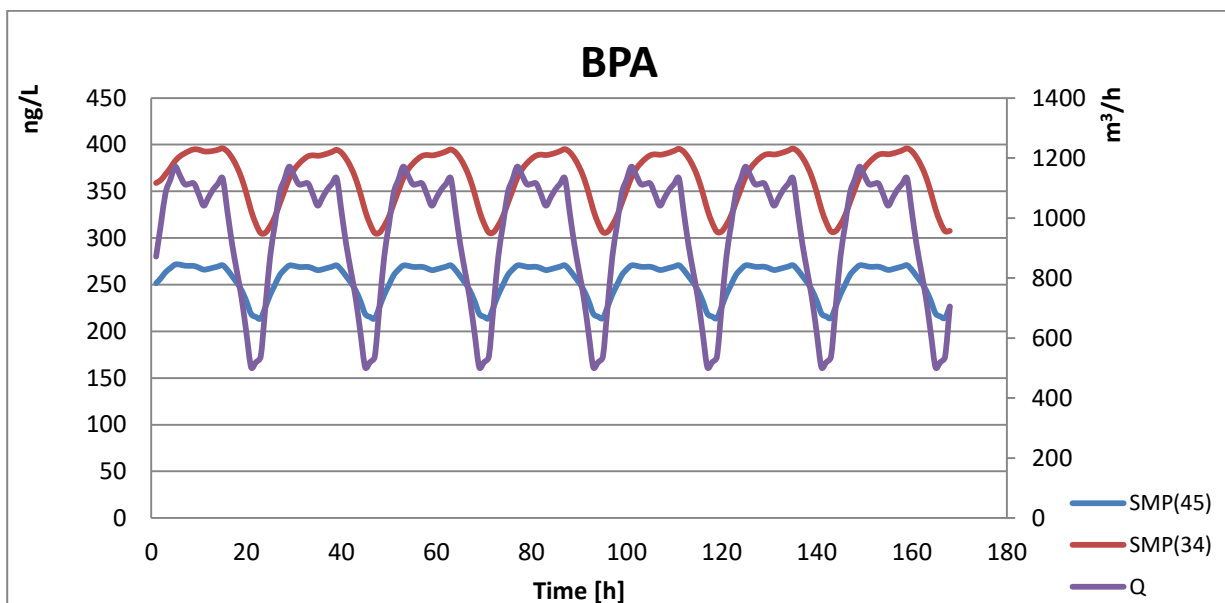
**Σχήμα 4.49:** Ωριαία διακύμανση της συγκέντρωσης του  $X_{MP}/TSS$  της KFN στις θέσεις 37 και 45 για το σενάριο της μεταβλητής παροχής

Όσον αφορά την KFN, τα  $S_{MP}$  στις θέσεις 34 και 45 και τα  $X_{MP}/TSS$  στις θέσεις 45 και 37, φαίνεται να επηρεάζονται από τις εναλλαγές της παροχής, αν και η μεταβολή στο  $X_{MP}(37)/TSS(37)$  είναι μικρή.

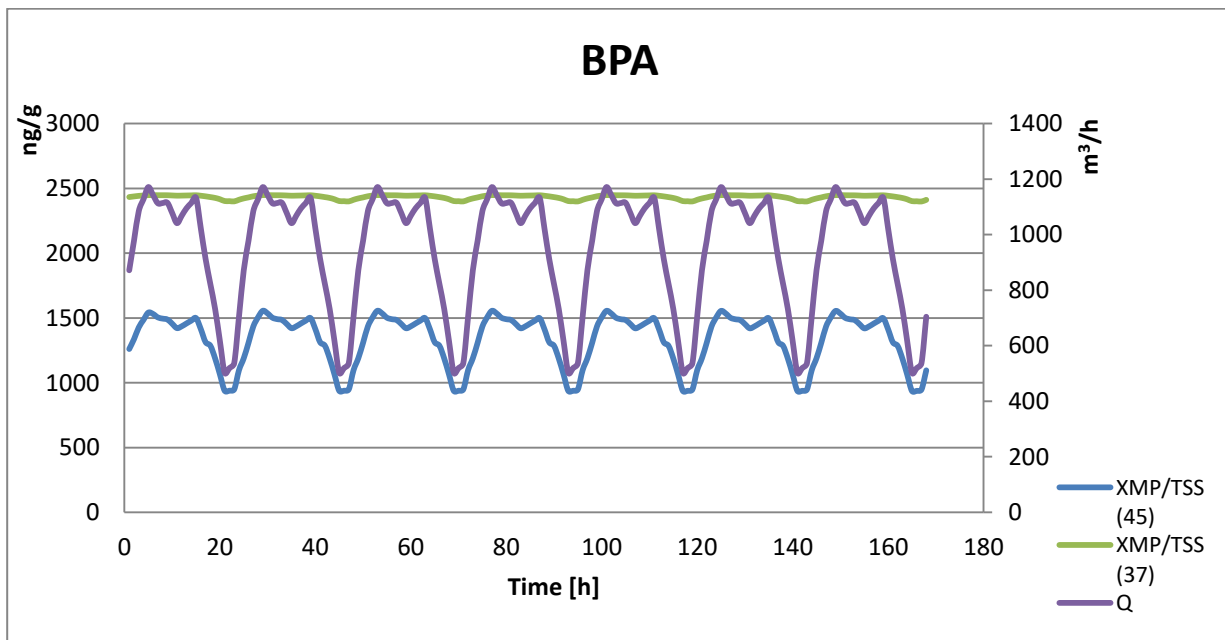
Το  $S_{MP}(34)$  ακολουθεί τη χρονική διακύμανση της παροχής με μια τρίωρη καθυστέρηση. Η αύξηση της μάζας στην είσοδο, προκαλεί αύξηση στη συγκέντρωση εξόδου ( $S_{MP}(45)$ ), η οποία ακολουθεί τη χρονική διακύμανση της παροχής με υστέρηση μιας ώρας, ενώ το  $X_{MP}(45)/TSS(45)$  και το  $X_{MP}(37)/TSS(37)$  την ακολουθούν χωρίς καθυστέρηση.

Ως προς την ποσοτική επίδραση της διακύμανσης της παροχής, βλέπουμε πως μεταξύ της 1<sup>ης</sup> και της 5<sup>ης</sup> ώρας όπου η παροχή αυξάνεται κατά 35%, το  $S_{MP}(34)$  και το  $S_{MP}(45)$  αυξάνονται περίπου 16.5% και 14% αντίστοιχα, το  $X_{MP}(45)/TSS(45)$  20.5%, ενώ το  $X_{MP}(37)/TSS(37)$  επηρεάζεται ελάχιστα (<1%). Επιπλέον, μεταξύ της 15<sup>ης</sup> και της 21<sup>ης</sup> ώρας όπου η παροχή μειώνεται κατά 55%, το  $S_{MP}(34)$  μειώνεται περίπου κατά 36%, το  $S_{MP}(45)$  κατά 31%, το  $X_{MP}(45)/TSS(45)$  κατά 38% και το  $X_{MP}(37)/TSS(37)$  κατά 2%. Τέλος, στο διάστημα της 21<sup>ης</sup> με 29<sup>ης</sup> ώρας όπου η παροχή αυξάνεται κατά 133%, τα  $S_{MP}(34)$ ,  $S_{MP}(45)$ ,  $X_{MP}(45)/TSS(45)$  και  $X_{MP}(37)/TSS(37)$  αυξάνονται κατά 43%, 47%, 69% και 2% αντίστοιχα.

#### 4.6.1.5 Δισφαινόλη Α (BPA)



Σχήμα 4.50: Ωριαία διακύμανση της συγκέντρωσης του  $S_{MP}$  της BPA στις θέσεις 34 και 45 για το σενάριο της μεταβλητής παροχής



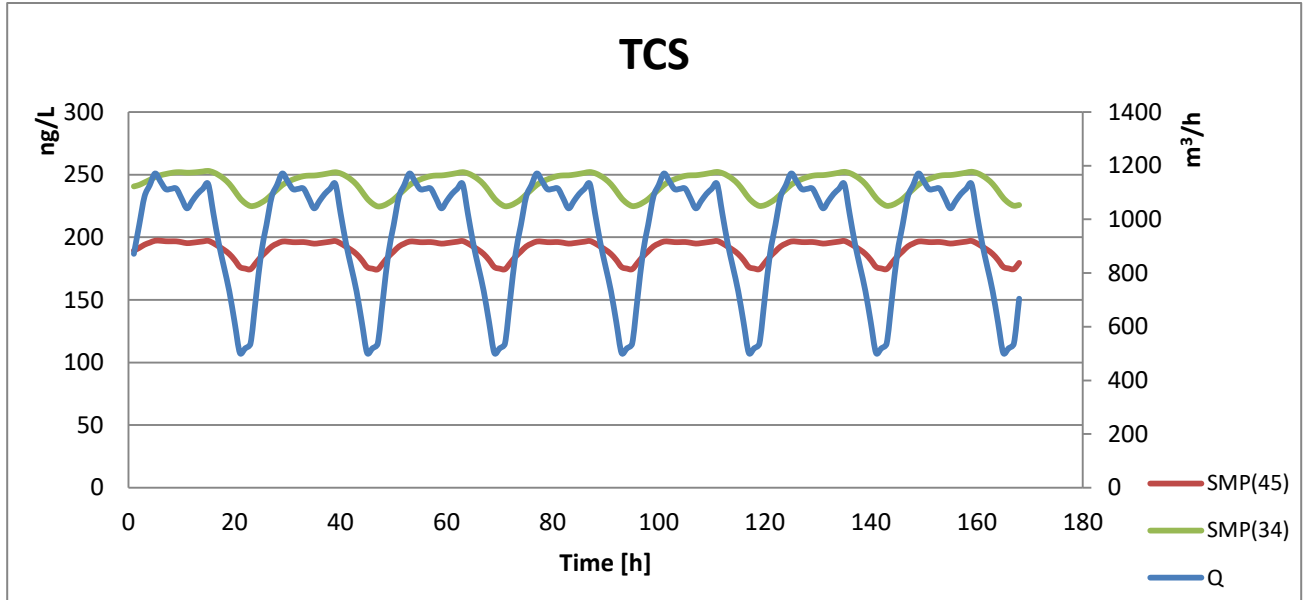
Σχήμα 4.51: Ωριαία διακύμανση της συγκέντρωσης του  $X_{MP}/TSS$  της BPA στις θέσεις 37 και 45 για το σενάριο της μεταβλητής παροχής

Όπως και στις προηγούμενες μικροοργανικές ενώσεις, έτσι και εδώ, η αύξηση της παροχής εισόδου επιφέρει αύξηση στα  $S_{MP}(45)$ ,  $S_{MP}(34)$  και  $X_{MP}(45)/TSS(45)$ , χωρίς όμως να επηρεάζει ιδιαίτερα την περιεκτικότητα της πρωτοβάθμιας λύσης ( $X_{MP}(37)/TSS(37)$ ).

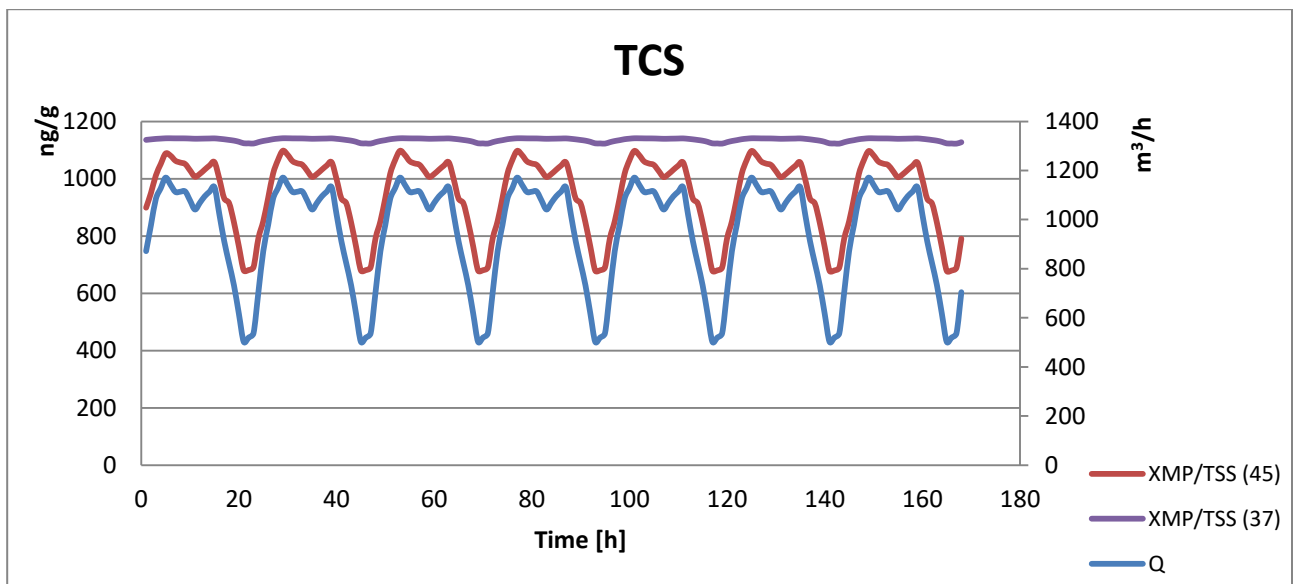
Η χρονική διακύμανση του  $S_{MP}(34)$  ακολουθεί την χρονική διακύμανση της παροχής με καθυστέρηση δύο ωρών. Η χρονική διακύμανση του  $X_{MP}(45)/TSS(45)$  ακολουθεί την χρονική διακύμανση της παροχής με καθυστέρηση μίας ώρας, όπως και του  $X_{MP}(37)/TSS(37)$ , ενώ του  $S_{MP}(45)$  την ακολουθεί χωρίς καθυστέρηση.

Μελετώντας την μεταβολή των συγκεντρώσεων, παρατηρείται πως η κατά 35% αύξηση της παροχής μεταξύ της 1<sup>ης</sup> και της 5<sup>ης</sup> ώρας, το  $S_{MP}(34)$  και το  $S_{MP}(45)$  αυξάνονται περίπου κατά 6.5% και 8% αντίστοιχα και το  $X_{MP}(45)/TSS(45)$  κατά 22%. Η επίδραση στο  $X_{MP}(37)/TSS(37)$  είναι πολύ μικρή (<1%). Η κατά 55% μείωση της παροχής μεταξύ της 15<sup>ης</sup> και της 21<sup>ης</sup> ώρας, προκαλεί μείωση στο  $S_{MP}(34)$ , το  $S_{MP}(45)$ , το  $X_{MP}(45)/TSS(45)$  και το  $X_{MP}(37)/TSS(37)$  κατά 17%, 19%, 37% και 2%. Τέλος, όταν η παροχή αυξάνεται κατά 133% στο διάστημα της 21<sup>ης</sup> με 29<sup>ης</sup> ώρας, τα  $S_{MP}(34)$ ,  $S_{MP}(45)$ ,  $X_{MP}(45)/TSS(45)$  και  $X_{MP}(37)/TSS(37)$  αυξάνονται κατά 10%, 24%, 66% και 2% αντίστοιχα.

#### 4.6.1.6 Τρικλοζάνη (TCS)



**Σχήμα 4.52:** Ωριαία διακύμανση της συγκέντρωσης του  $S_{MP}$  της TCS στις θέσεις 34 και 45 για το σενάριο της μεταβλητής παροχής



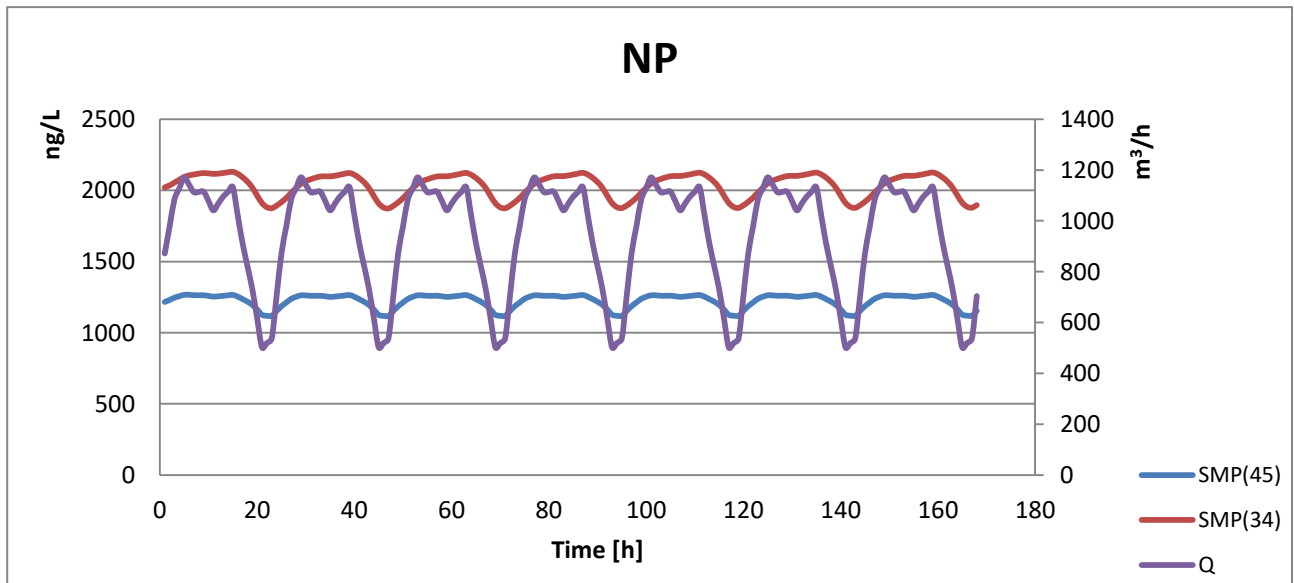
**Σχήμα 4.53:** Ωριαία διακύμανση της συγκέντρωσης του  $X_{MP}/TSS$  της TCS στις θέσεις 37 και 45 για το σενάριο της μεταβλητής παροχής

Η επίδραση της χρονικής διακύμανσης της παροχής στην TCS φαίνεται στα πιο πάνω διαγράμματα. Τόσο τα SMP, όσο και τα  $X_{MP}/TSS$  ακολουθούν την διακύμανση της παροχής.

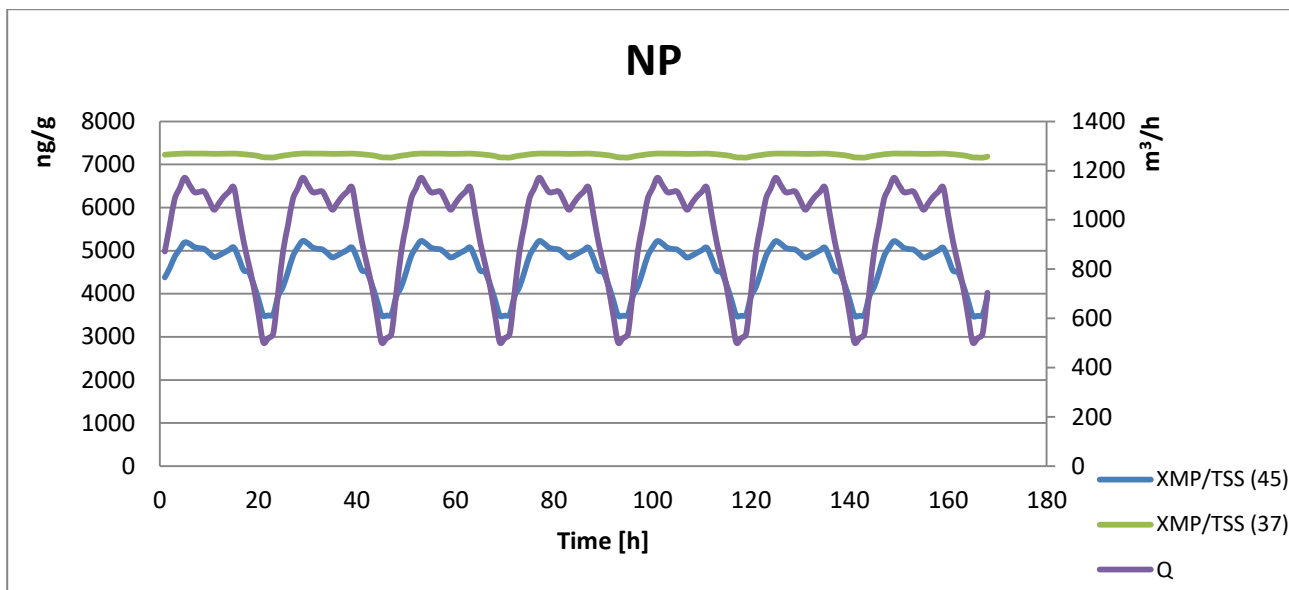
Συγκεκριμένα, το  $S_{MP}(34)$  την ακολουθεί με δύο ώρες καθυστέρηση, το  $S_{MP}(45)$  την ακολουθεί με καθυστέρηση μιας ώρας, το  $X_{MP}(45)/TSS(45)$  την ακολουθεί χωρίς καθυστέρηση και το  $X_{MP}(37)/TSS(37)$  μεταβάλλεται ελάχιστα, όπως και πριν.

Ποσοτικοποιώντας τη μεταβολή της διακύμανσης, μελετούμε τις ποσοστιαίες αυξομειώσεις της παροχής και τις αντίστοιχες ποσοστιαίες αυξομειώσεις των συγκεντρώσεων των στοιχείων. Όταν η παροχή αυξάνεται 35% μεταξύ της 1<sup>ης</sup> και της 5<sup>ης</sup> ώρας, προκαλείται αύξηση 3% στο  $S_{MP}(34)$ , 4% στο  $S_{MP}(45)$  και 21% στο  $X_{MP}(45)/TSS(45)$ . Επίσης, όταν μειώνεται η παροχή 55% μεταξύ της 15<sup>ης</sup> και της 21<sup>ης</sup> ώρας, μειώνεται το  $S_{MP}(34)$  9%, το  $S_{MP}(45)$  11% και το  $X_{MP}(45)/TSS(45)$  κατά 36%. Τέλος, όταν αυξάνεται 133% μεταξύ της 21<sup>ης</sup> και της 29<sup>ης</sup> ώρας, αυξάνεται το  $S_{MP}(34)$  4.5%, το  $S_{MP}(45)$  11.5% και το  $X_{MP}(45)/TSS(45)$  61.5%.

#### 4.6.1.7 Εννεύλοφαινόλη (NP)



**Σχήμα 4.54:** Οριαία διακύμανση της συγκέντρωσης του  $S_{MP}$  της NP στις θέσεις 34 και 45 για το σενάριο της μεταβλητής παροχής



**Σχήμα 4.55:** Ωριαία διακύμανση της συγκέντρωσης του  $X_{MP}/TSS$  της NP στις θέσεις 37 και 45 για το σενάριο της μεταβλητής παροχής

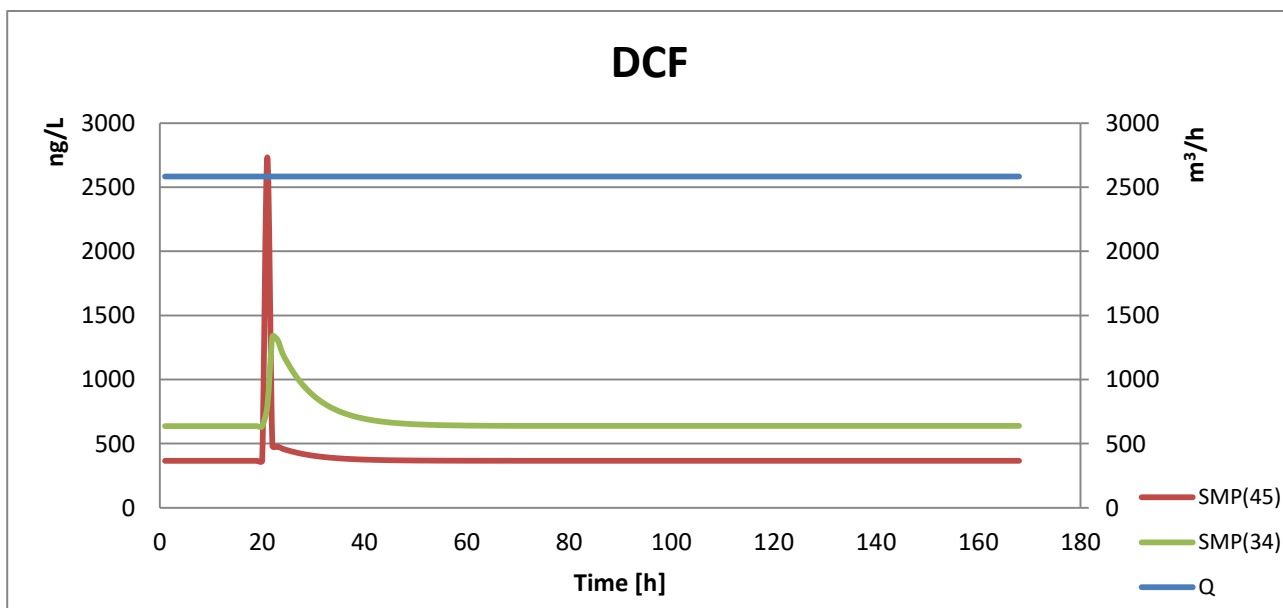
Τέλος, εξετάζεται η επίδραση της χρονικής διακύμανσης της παροχής στην NP. Βλέπουμε πάλι όλα τα στοιχεία να ακολουθούν την χρονική διακύμανση της παροχής, με το  $S_{MP}(34)$  να την ακολουθεί με δύο ώρες καθυστέρηση, το  $S_{MP}(45)$  με μία ώρα καθυστέρηση και το  $X_{MP}(45)/TSS(45)$  χωρίς καμία καθυστέρηση. Όσον αφορά το  $X_{MP}(37)/TSS(37)$ , δεν παρουσιάζει ιδιαίτερη μεταβολή.

Ως προς την ποσοτική μεταβολή της διακύμανσης, προκύπτει πως η κατά 35% αύξηση της παροχής μεταξύ της 1<sup>ης</sup> και της 5<sup>ης</sup> ώρας, προκαλεί αύξηση 3.5% στο  $S_{MP}(34)$ , 4% στο  $S_{MP}(45)$  και 18.5% στο  $X_{MP}(45)/TSS(45)$ . Επίσης, σημειώνεται μείωση της παροχής κατά 55% μεταξύ της 15<sup>ης</sup> και της 21<sup>ης</sup> ώρας, η οποία συνεπάγεται μείωση στα  $S_{MP}(34)$ ,  $S_{MP}(45)$  και  $X_{MP}(45)/TSS(45)$  κατά περίπου 10%, 11% και 31% αντίστοιχα. Τελειώνοντας σημειώνεται πως η κατά 133% αύξηση της παροχής μεταξύ της 21<sup>ης</sup> και της 29<sup>ης</sup> ώρας, επιφέρει την αύξηση στα  $S_{MP}(34)$ ,  $S_{MP}(45)$  και  $X_{MP}(45)/TSS(45)$  κατά 7%, 12% και 49% αντίστοιχα

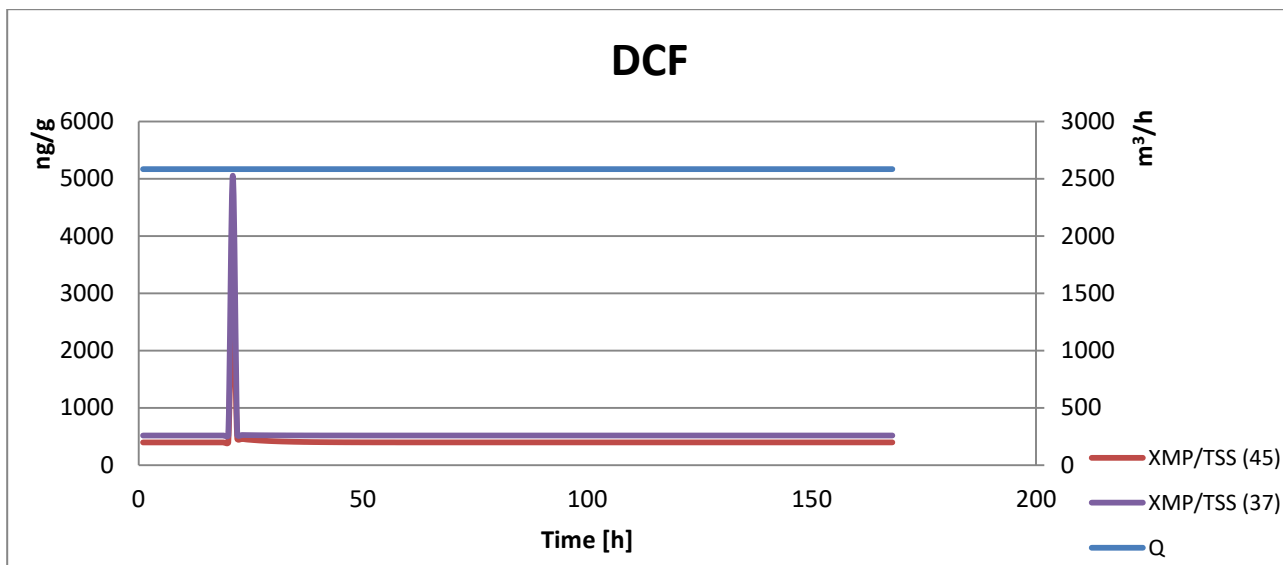
#### 4.6.2 Σενάριο Δεκαπλάσιας Εισροής του $S_{MP}$ την 20<sup>η</sup> Ώρα

Στο συγκεκριμένο σενάριο, η παροχή εισόδου του συστήματος θεωρήθηκε σταθερή και ίση με τη μέση ωριαία παροχή, δηλαδή  $2583.33 \text{ m}^3/\text{h}$ . Αυτό που άλλαζε ήταν πως κατά την 20<sup>η</sup> ώρα της εβδομάδας, η συγκέντρωση εισόδου του διαλυτού κλάσματος των μικροοργανικών ενώσεων γινόταν η δεκαπλάσια, ενώ τις υπόλοιπες ώρες ήταν σταθερή. Έτσι, μελετήθηκε η αντίδραση του συστήματος σε μια ξαφνική αύξηση του όγκου του διαλυτού κλάσματος στην είσοδο.

##### 4.6.2.1 Δικλοφαινάκη (DCF)



**Σχήμα 4.56:** Ωριαία διακύμανση της συγκέντρωσης του  $S_{MP}$  της DCF στις θέσεις 34 και 45 για το σενάριο της δεκαπλάσιας εισροής του  $S_{MP}$  την 20η ώρα



**Σχήμα 4.57:** Ωριαία διακύμανση της συγκέντρωσης του  $X_{MP}/TSS$  της DCF στις θέσεις 37 και 45 για το σενάριο της δεκαπλάσιας εισροής του  $S_{MP}$  την 20η ώρα

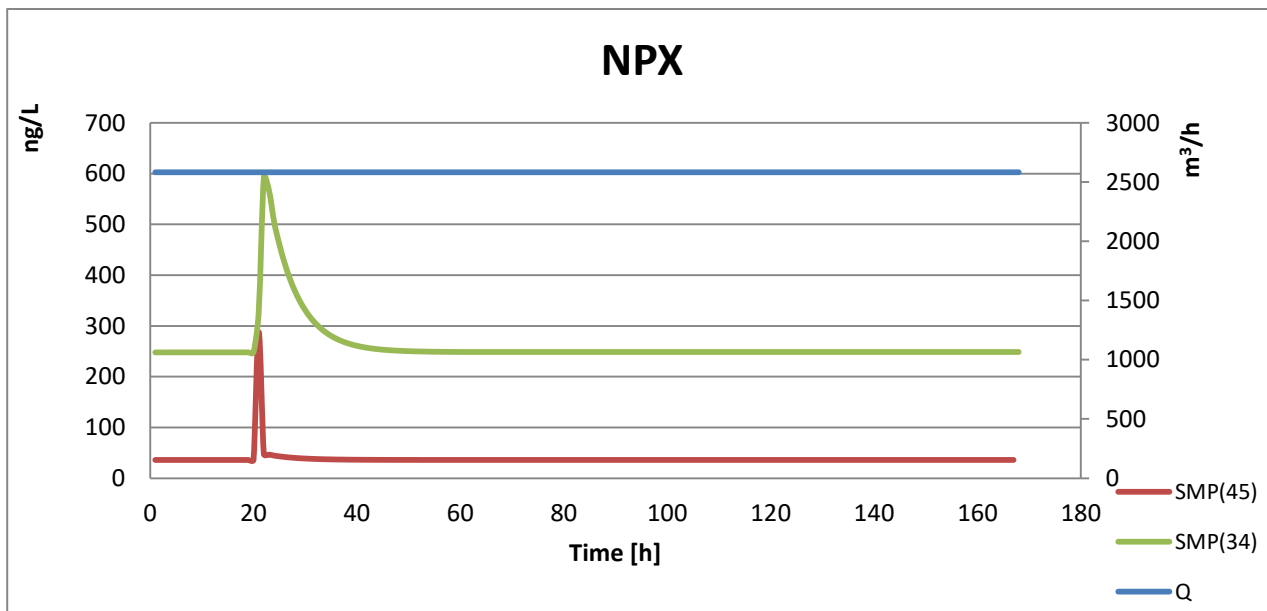
Η αύξηση της συγκέντρωσης του διαλυτού κλάσματος στην 20<sup>η</sup> ώρα, επηρεάζει όλα τα στοιχεία που μελετούνται στιγμιαία με μια μικρή υστέρηση, ενώ τις υπόλοιπες ώρες, η συγκέντρωσή τους είναι σταθερή, όπως και η παροχή.

Συγκεκριμένα, βλέπουμε το  $S_{MP}(34)$  να αντιδρά με δύο ώρες καθυστέρηση, και τα υπόλοιπα στοιχεία ( $S_{MP}(45)$ ,  $X_{MP}(37)/TSS(37)$  και  $X_{MP}(45)/TSS(45)$ ) να αντιδρούν με μία ώρα καθυστέρηση.

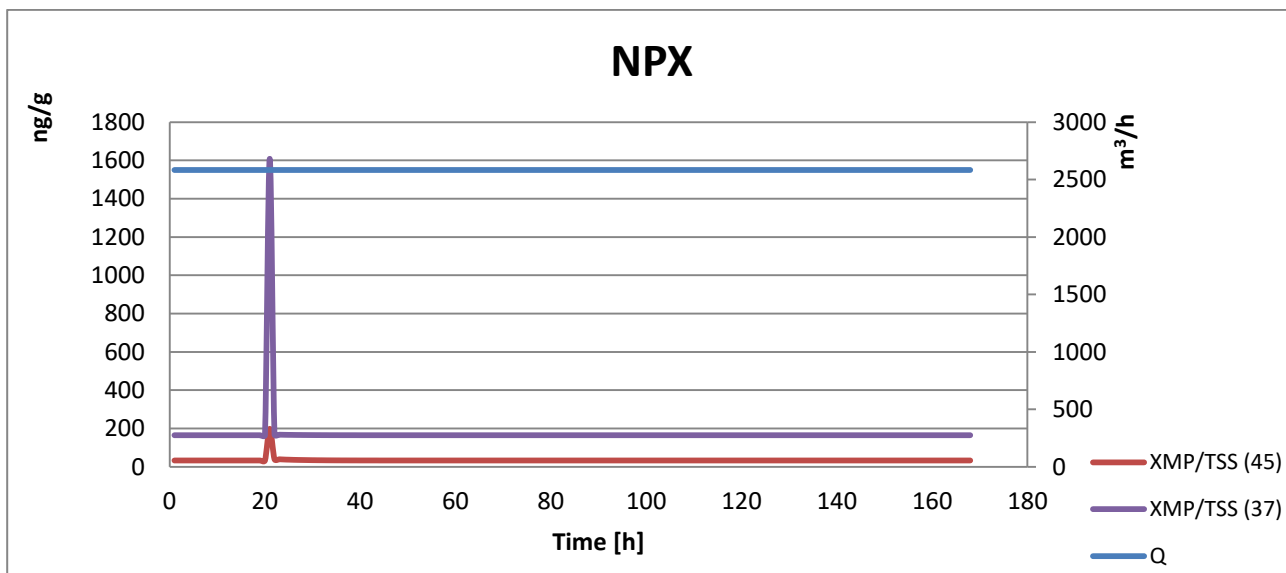
Ο δεκαπλασιασμός της συγκέντρωσης εισόδου έχει ως συνέπεια το  $S_{MP}(45)$  και το  $X_{MP}(45)/TSS(45)$  να αυξάνονται 7 φορές περίπου, το  $X_{MP}(37)/TSS(37)$  9 φορές, ενώ το  $S_{MP}(34)$  να διπλασιάζεται.



#### 4.6.2.2 Ναπροξένη (NPX)



**Σχήμα 4.58:** Ωριαία διακύμανση της συγκέντρωσης του  $S_{MP}$  της NPX στις θέσεις 34 και 45 για το σενάριο της δεκαπλάσιας εισροής του  $S_{MP}$  την 20η ώρα



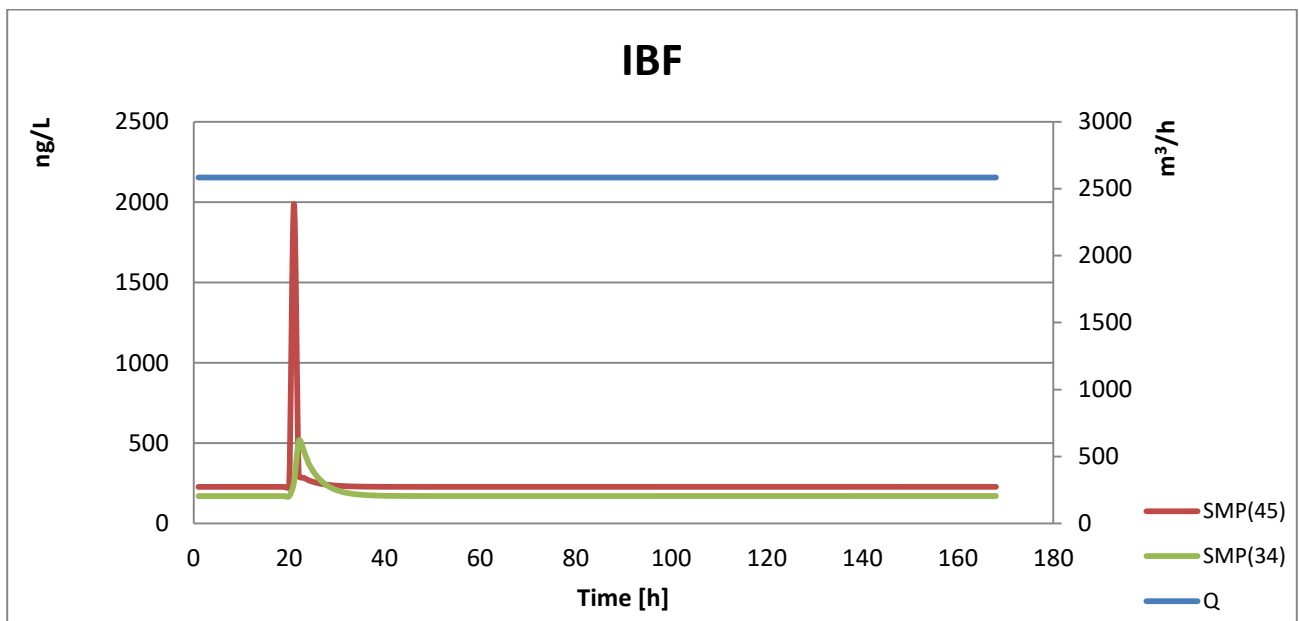
**Σχήμα 4.59:** Ωριαία διακύμανση της συγκέντρωσης του  $X_{MP}/TSS$  της NPX στις θέσεις 37 και 45 για το σενάριο της δεκαπλάσιας εισροής του  $S_{MP}$  την 20η ώρα

Από τα πιο πάνω, προκύπτει πως αυξάνοντας τη συγκέντρωση του διαλυτού κλάσματος στην 20<sup>η</sup> ώρα, προκαλείται διακύμανση στις συγκεντρώσεις των στοιχείων που εξετάζονται. Η διακύμανση είναι στιγμιαία, και, κατά τ' άλλα, οι συγκεντρώσεις των στοιχείων είναι σταθερές, όπως ακριβώς και η παροχή. Ακολουθούν δηλαδή την χρονική διακύμανσή της.

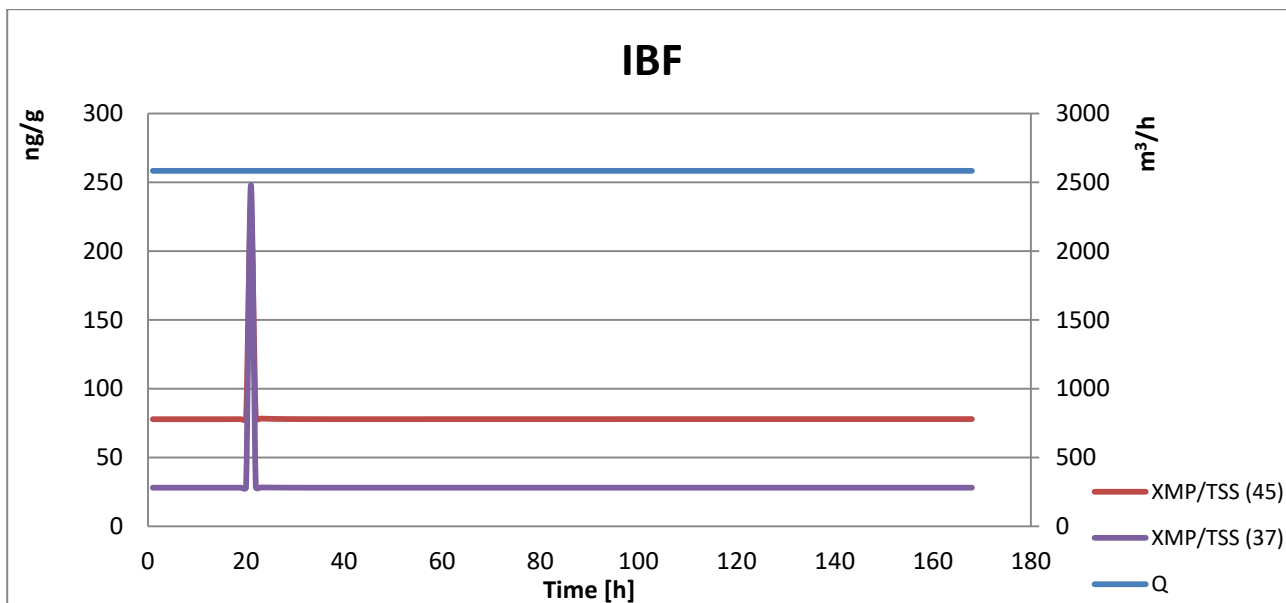
Στο  $S_{MP}(34)$  η στιγμιαία αυτή διακύμανση γίνεται δύο ώρες μετά την αύξηση της συγκέντρωσης εισόδου (δηλαδή την 22<sup>η</sup> ώρα), ενώ στα  $S_{MP}(45)$ ,  $X_{MP}(37)/TSS(37)$  και  $X_{MP}(45)/TSS(45)$  η διακύμανση γίνεται μία ώρα μετά (δηλαδή την 21<sup>η</sup> ώρα).

Ως προς τον ποσοτικό υπολογισμό της μεταβολής αυτής, βλέπουμε πως ο δεκαπλασιασμός της συγκέντρωσης εισόδου συνεπάγεται την αύξηση των  $S_{MP}(34)$ ,  $S_{MP}(45)$ ,  $X_{MP}(45)/TSS(45)$  και  $X_{MP}(37)/TSS(37)$  2, 6, 8 και 10 φορές, αντίστοιχα.

#### 4.6.2.3 Ιβουπροφαίνη (IBF)



**Σχήμα 4.60:** Οριαία διακύμανση της συγκέντρωσης του  $S_{MP}$  της IBF στις θέσεις 34 και 45 για το σενάριο της δεκαπλάσιας εισροής του  $S_{MP}$  την 20η ώρα



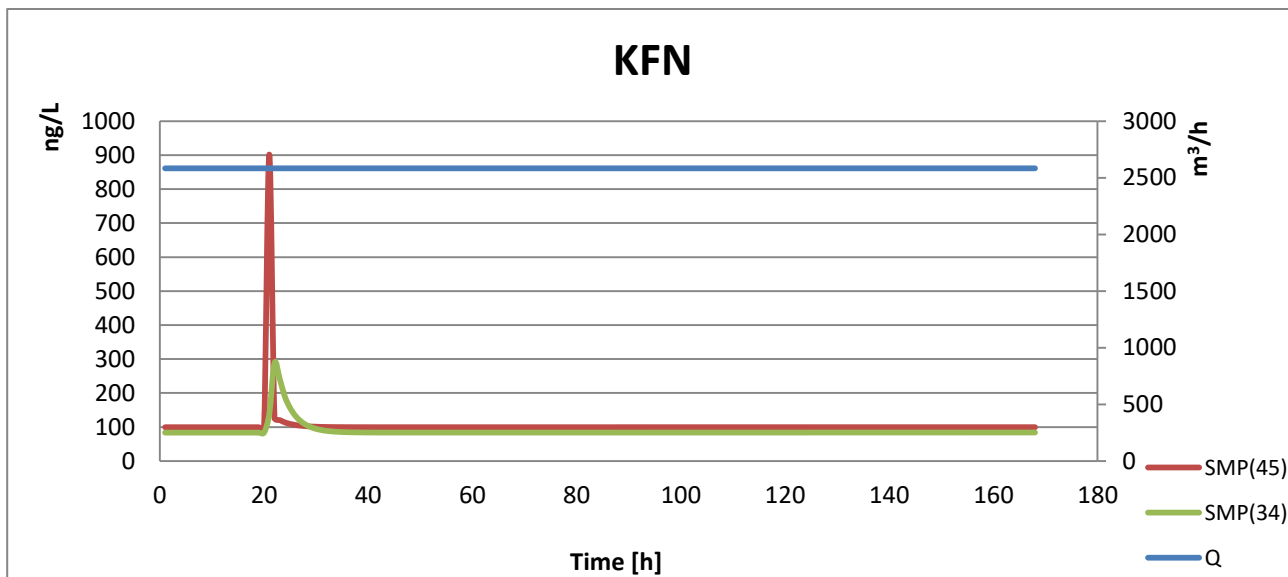
**Σχήμα 4.61:** Ωριαία διακύμανση της συγκέντρωσης του  $X_{MP}/TSS$  της IBF στις θέσεις 37 και 45 για το σενάριο της δεκαπλάσιας εισροής του  $S_{MP}$  την 20η ώρα

Αυξάνοντας τη συγκέντρωση του διαλυτού κλάσματος στην 20<sup>η</sup> ώρα, αυξάνονται όλα τα στοιχεία που μελετούνται στιγμιαία. Οι συγκεντρώσεις των  $S_{MP}$  και των  $X_{MP}/TSS$  είναι σταθερές για τις υπόλοιπες ώρες, όπως και η παροχή.

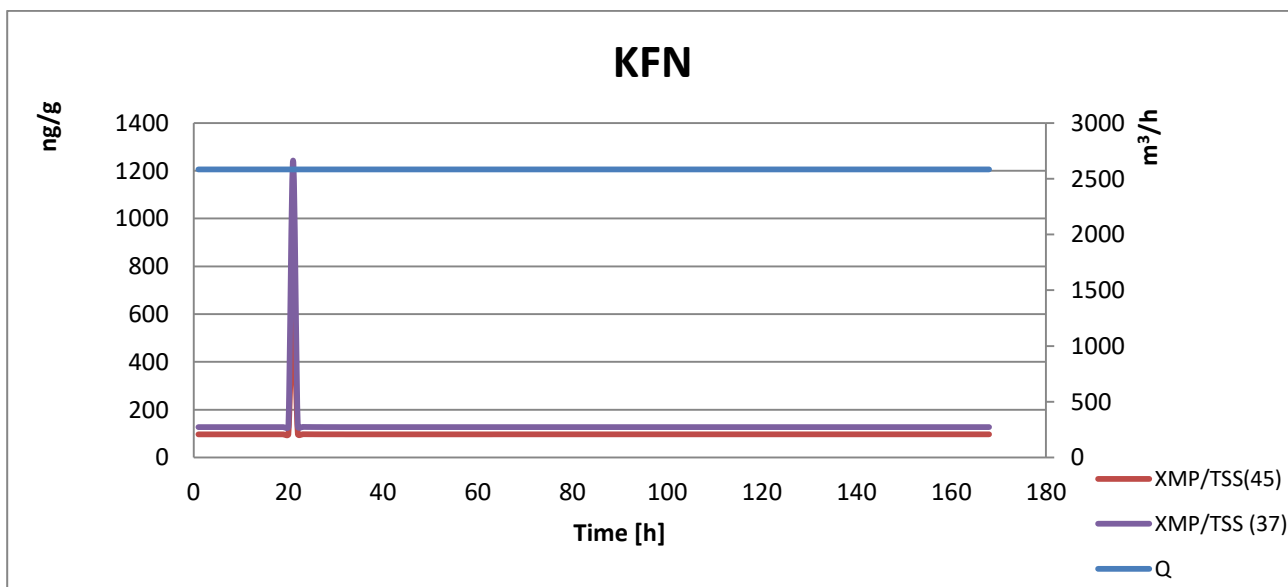
Το  $S_{MP}(34)$  αντιδρά με δύο ώρες καθυστέρηση σε σχέση με τη παροχή, και τα υπόλοιπα στοιχεία ( $S_{MP}(45)$ ,  $X_{MP}(37)/TSS(37)$  και  $X_{MP}(45)/TSS(45)$ ) αντιδρούν με μία ώρα καθυστέρηση.

Ο δεκαπλασιασμός της συγκέντρωσης εισόδου έχει ως συνέπεια τα  $S_{MP}(45)$  και  $S_{MP}(34)$  και να τριπλασιάζονται και τα  $X_{MP}(37)/TSS(37)$  και  $X_{MP}(45)/TSS(45)$  να αυξάνουν τις τιμές τους κατά 9 φορές περίπου.

#### 4.6.2.4 Κετοπροφαίνη (KFN)



**Σχήμα 4.62:** Ωριαία διακύμανση της συγκέντρωσης του  $S_{MP}$  της KFN στις θέσεις 34 και 45 για το σενάριο της δεκαπλάσιας εισροής του  $S_{MP}$  την 20η ώρα



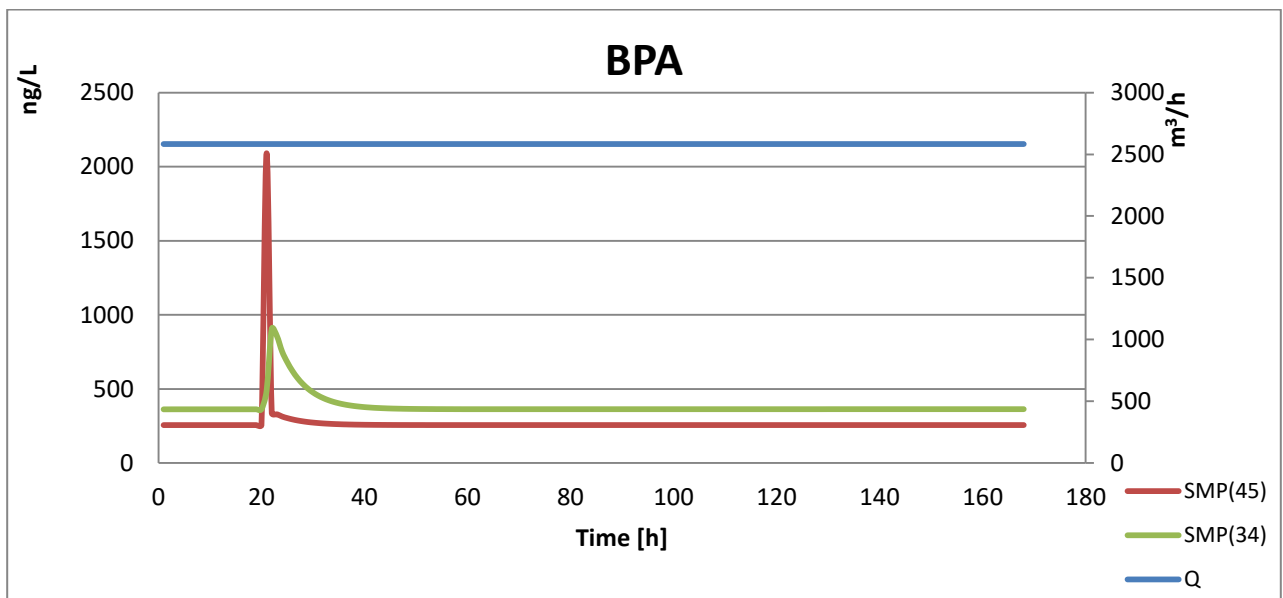
**Σχήμα 4.63:** Ωριαία διακύμανση της συγκέντρωσης του  $X_{MP}/TSS$  της KFN στις θέσεις 37 και 45 για το σενάριο της δεκαπλάσιας εισροής του  $S_{MP}$  την 20η ώρα

Στα πιο πάνω διαγράμματα βλέπουμε το πώς επηρεάζεται το σύστημα σε ένα ξαφνικό δεκαπλασιασμό της συγκέντρωσης εισόδου του διαλυτού κλάσματος της KFN κατά την 20<sup>η</sup> ώρα. Τα στοιχεία που εξετάζονται παρουσιάζουν στιγμιαία διακύμανση, ενώ τις υπόλοιπες ώρες, ακολουθούν την χρονική διακύμανση της παροχής, μένοντας σταθερά.

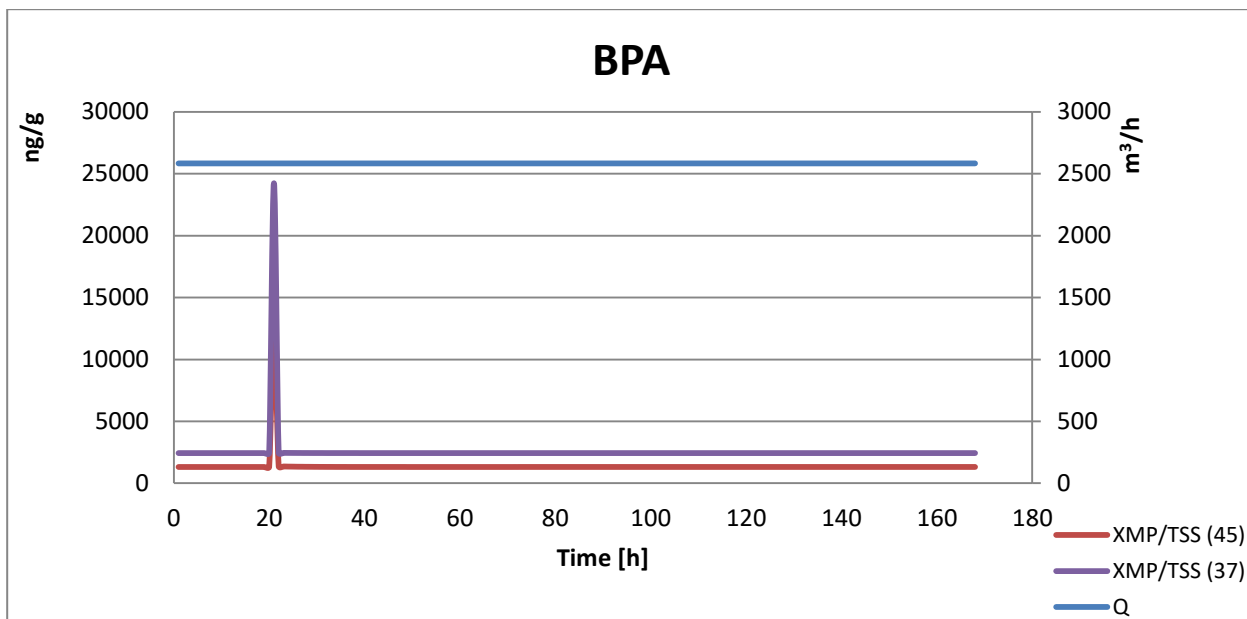
Όπως και στις προηγούμενες μικροοργανικές ενώσεις, στο  $S_{MP}(34)$  η στιγμιαία αυτή διακύμανση γίνεται δύο ώρες μετά την αύξηση της συγκέντρωσης εισόδου και στα  $S_{MP}(45)$ ,  $X_{MP}(37)/TSS(37)$  και  $X_{MP}(45)/TSS(45)$  η διακύμανση γίνεται μία ώρα μετά.

Ποσοτικοποιώντας την μεταβολή αυτή, προκύπτει πως ο δεκαπλασιασμός της συγκέντρωσης εισόδου συνεπάγεται την αύξηση των  $S_{MP}(34)$ ,  $S_{MP}(45)$ ,  $X_{MP}(45)/TSS(45)$  και  $X_{MP}(37)/TSS(37)$  3, 9, 6 και 10 φορές, αντίστοιχα.

#### 4.6.2.5 Δισφαινόλη Α (BPA)



**Σχήμα 4.64:** Ωριαία διακύμανση της συγκέντρωσης του  $S_{MP}$  της BPA στις θέσεις 34 και 45 για το σενάριο της δεκαπλάσιας εισροής του  $S_{MP}$  την 20η ώρα



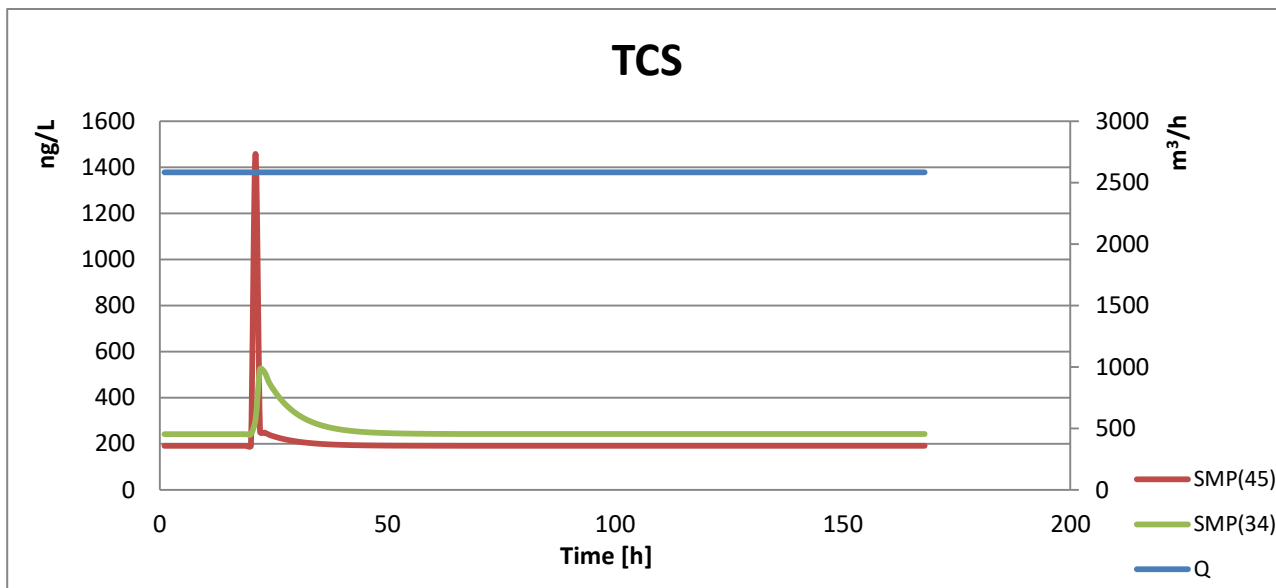
**Σχήμα 4.65:** Ωριαία διακύμανση της συγκέντρωσης του  $X_{MP}/TSS$  της BPA στις θέσεις 37 και 45 για το σενάριο της δεκαπλάσιας εισροής του  $S_{MP}$  την 20η ώρα

Η αύξηση της συγκέντρωσης του διαλυτού κλάσματος στην 20<sup>η</sup> ώρα, επηρεάζει όλα τα στοιχεία που μελετούνται στιγμιαία με μια μικρή υστέρηση, ενώ τις υπόλοιπες ώρες, η διακύμανσή τους είναι σταθερή, όπως και η διακύμανση της παροχής.

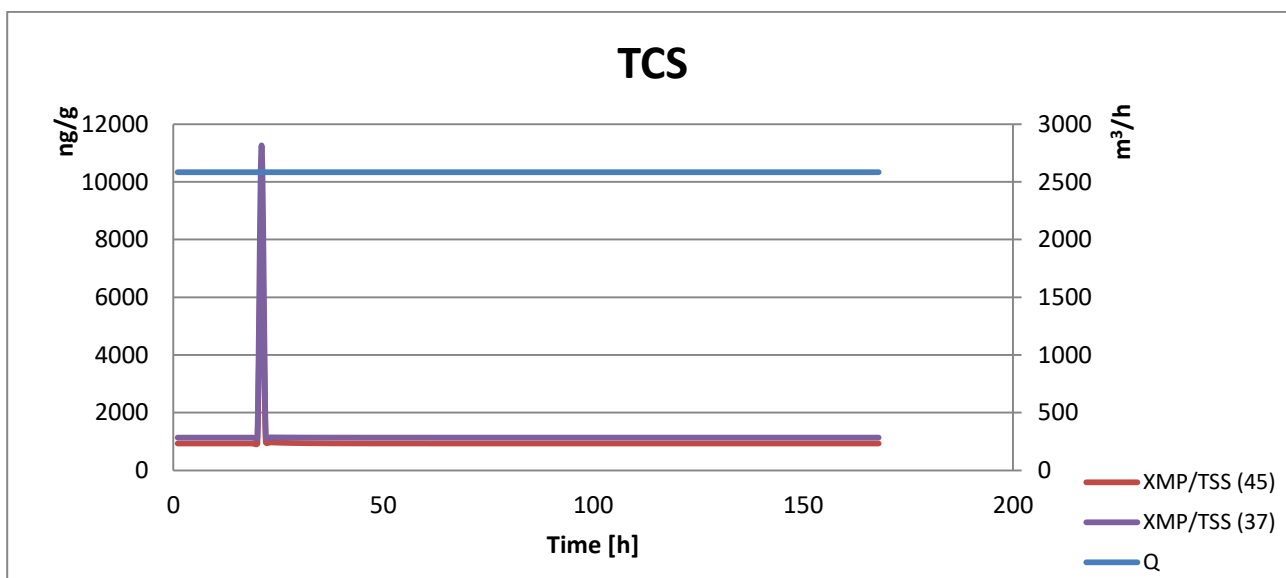
Όπως και πριν, το  $S_{MP}(34)$  αυξάνεται δύο ώρες μετά την αύξηση του  $S_{MP}(1)$  την 20<sup>η</sup> ώρα, και τα  $S_{MP}(45)$ ,  $X_{MP}(37)/TSS(37)$  και  $X_{MP}(45)/TSS(45)$  αυξάνονται μία ώρα μετά.

Ο δεκαπλάσιασμός της συγκέντρωσης εισόδου έχει ως συνέπεια το  $X_{MP}(37)/TSS(37)$  και το  $X_{MP}(45)/TSS(45)$  να αυξάνονται περίπου 10 φορές, το  $S_{MP}(45)$  9 φορές και το  $S_{MP}(34)$  2 φορές.

#### 4.6.2.6 Τρικλοζάνη (TCS)



**Σχήμα 4.66:** Ωριαία διακύμανση της συγκέντρωσης του  $S_{MP}$  της TCS στις θέσεις 34 και 45 για το σενάριο της δεκαπλάσιας εισροής του  $S_{MP}$  την 20η ώρα

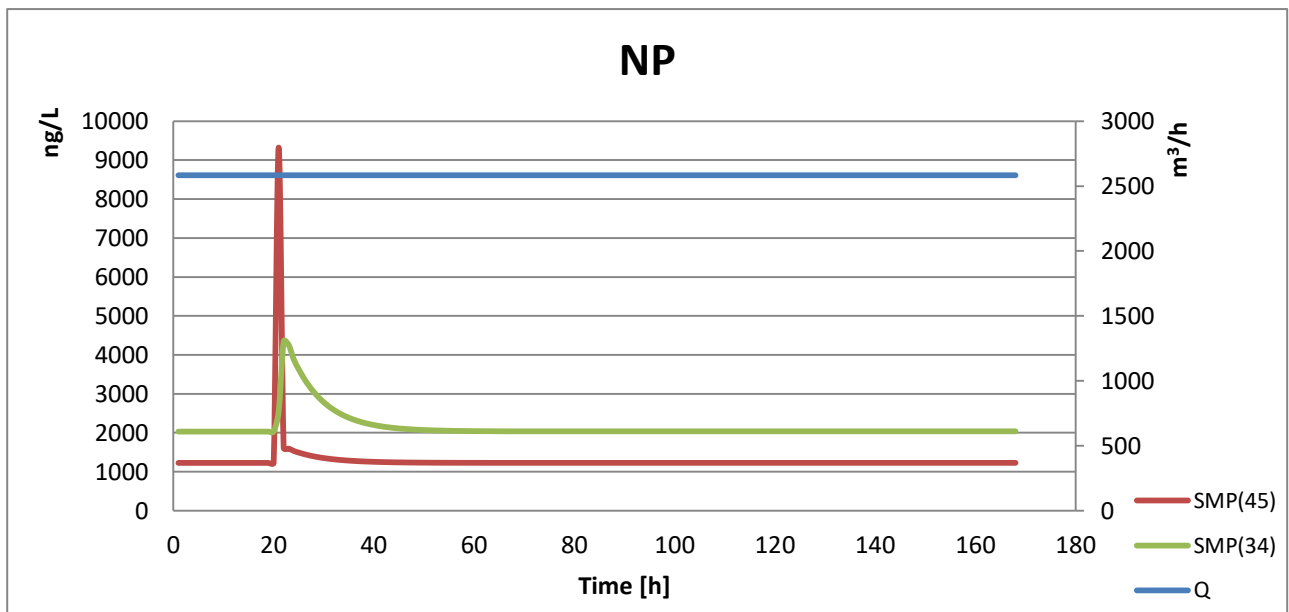


**Σχήμα 4.67:** Ωριαία διακύμανση της συγκέντρωσης του  $X_{MP}/TSS$  της DCF στις θέσεις 37 και 45 για το σενάριο της δεκαπλάσιας εισροής του  $S_{MP}$  την 20η ώρα

Στα πιο πάνω διαγράμματα, φαίνεται πως η αύξηση του SMP στην είσοδο την 20<sup>η</sup> ώρα, επηρεάζει την TCS με τον ίδιο τρόπο, όπως και τις προηγούμενες ενώσεις που μελετήθηκαν, δηλαδή οι συγκεντρώσεις αυξάνονται στιγμιαία με μια μικρή υστέρηση και το υπόλοιπο χρονικό διάστημα είναι σταθερές, ενώ, το  $S_{MP}(34)$  παρουσιάζει υστέρηση δύο ωρών και τα υπόλοιπα στοιχεία μίας ώρας.

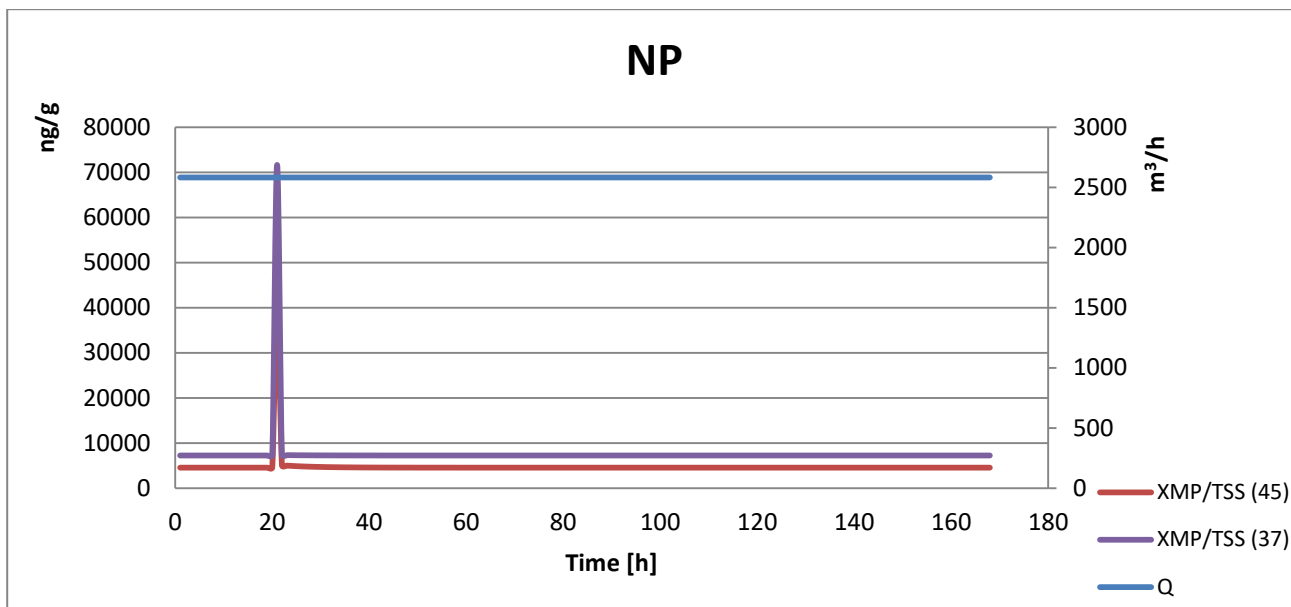
Ο δεκαπλασιασμός της συγκέντρωσης εισόδου έχει ως συνέπεια την αύξηση των τιμών των  $S_{MP}(34)$ ,  $S_{MP}(45)$ ,  $X_{MP}(45)/TSS(45)$  και  $X_{MP}(37)/TSS(37)$  2, 7.5, 9 και 10 φορές, αντίστοιχα.

#### 4.6.2.7 Εννεύλοφαινόλη (NP)



**Σχήμα 4.68:** Οριαία διακύμανση της συγκέντρωσης του  $S_{MP}$  της NP στις θέσεις 34 και 45 για το σενάριο της δεκαπλάσιας εισροής του  $S_{MP}$  την 20η ώρα





**Σχήμα 4.69:** Ωριαία διακύμανση της συγκέντρωσης του  $X_{MP}/TSS$  της NP στις θέσεις 37 και 45 για το σενάριο της δεκαπλάσιας εισροής του  $S_{MP}$  την 20η ώρα

Τέλος, και στην NP βλέπουμε την ίδια επίδραση της αύξησης του SMP εισόδου την 20<sup>η</sup> ώρα στις συγκεντρώσεις των στοιχείων που μελετούνται, με μια στιγμιαία αύξηση, και την μετ' έπειτα σταθερή τιμή τους.

Η στιγμιαία αυτή αύξηση γίνεται καθυστερημένα, με το  $S_{MP}(34)$  να αντιδρά με δύο ώρες καθυστέρηση, και τα  $S_{MP}(45)$ ,  $X_{MP}(37)/TSS(37)$  και  $X_{MP}(45)/TSS(45)$  να αντιδρούν με μία ώρα καθυστέρηση.

Ο δεκαπλασιασμός της συγκέντρωσης εισόδου γίνεται η αιτία να διπλασιαστεί το  $S_{MP}(34)$ , να δεκαπλασιαστεί το  $X_{MP}(37)/TSS(37)$  και να αυξηθούν τα  $S_{MP}(45)$  και  $X_{MP}(45)/TSS(45)$  κατά 7.5 και 9 φορές αντίστοιχα.

## 5 Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία αναπτύχθηκε ένα μαθηματικό υπομοντέλο για την μελέτη της τύχης των μικροοργανικών ενώσεων σε μια ΕΕΛ. Το μοντέλο αποτέλεσε ουσιαστικά επέκταση υφιστάμενου μοντέλου του Εργαστηρίου Υγειονομικής Τεχνολογίας το οποίο προσομοιώνει την λειτουργία μίας ΕΕΛ.

Για τη ρύθμιση του υπομοντέλου και τον προσδιορισμό των παραμέτρων του εφαρμόστηκε βαθμιδωτή ρύθμιση, βασιζόμενη σε αναλυτικές μετρήσεις σε μία ΕΕΛ. Μετά τη ρύθμισή του, πραγματοποιήθηκαν κάποιες ειδικότερες διερευνήσεις με τα αποτελέσματα της ρύθμισης αυτής. Επίσης, έγινε ανάλυση ευαισθησίας, ώστε να καθοριστούν οι παράμετροι με την σημαντικότερη επίδραση στο μοντέλο, αξιολόγηση της επίδρασης κάποιων λειτουργικών παραμέτρων στη τύχη των μικροοργανικών ενώσεων, καθώς και εφαρμογή δυναμικού μοντέλου για να αξιολογηθεί η λειτουργία του σε ρεαλιστικά δεδομένα.

Τα σημαντικότερα συμπεράσματα που προέκυψαν παρουσιάζονται πιο κάτω:

- Το υπομοντέλο που αναπτύχθηκε για να προσομοιώσει την τύχη των μικροοργανικών ενώσεων περιγράφει τους δύο βασικότερους μηχανισμούς απομάκρυνσης που επιτελούνται σε μια ΕΕΛ, την προσρόφηση και τη βιοαποικοδόμηση. Μελετήθηκαν επτά διαφορετικές ενώσεις (DCF, NPX, IBF, KFN, TCS, NP) και για κάθε μία προέκυψαν οι κινητικές παράμετροι που περιγράφουν τους μηχανισμούς απομάκρυνσης, δηλαδή η  $K_{bio}$  για τη βιοαποικοδόμηση και οι  $K_{d1}$ ,  $K_{d2}$  για την προσρόφηση στη πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια ιλύ, αντίστοιχα. Οι τιμές των παραμέτρων αυτών βρίσκονται σε καλή συμφωνία με τιμές από τη διεθνή βιβλιογραφία.
- Ο βαθμός απομάκρυνσης των DCF, NPX και NP είναι σχετικά χαμηλός, γεγονός που επαληθεύεται και από τις μετρήσεις, ενώ αντίθετα ο βαθμός απομάκρυνσης των IBF και TCS είναι σχεδόν πλήρης. Τα ποσοστά απομάκρυνσης που προέκυψαν στην παρούσα μελέτη συμπίπτουν με τις αντίστοιχες τιμές των μετρήσεων, με εξαίρεση την TCS που εμφανίζει απόκλιση.

- Σε συμφωνία με την διεθνή βιβλιογραφία επαληθεύτηκε ότι ο κύριος μηχανισμός απομάκρυνσης για κάθε μικρορύπο ποικίλει, με τις NPX, IBF, DCF, TCS και KFN να απομακρύνονται κυρίως λόγω βιοαποικοδόμησης, την NP να προσροφάται στην πρωτοβάθμια ιλύ και την BPA να απομακρύνεται εξίσου λόγω βιοαποικοδόμησης και προσρόφησης στην πρωτοβάθμια ιλύ. Λαμβάνοντας υπόψη τα χαρακτηριστικά κάθε ένωσης, επιβεβαιώνονται οι κύριες διεργασίες απομάκρυνσης, καθώς η NP είναι υδρόφοβη ένωση και απομακρύνεται κυρίως μέσω προσρόφησης, οι TCS, BPA και DCF είναι μετρίως υδρόφοβες ενώσεις και η προσρόφηση παίζει αρκετά σημαντικό ρόλο, ενώ οι NPX και KFN έχουν μικρούς συντελεστές  $\log K_{ow}$  και γι' αυτό η προσρόφηση δεν είναι πολύ σημαντική. Ακόμη, ο καθοριστικός ρόλος της βιοαποικοδόμησης των KFN, IBF και NPX είναι αναμενόμενος, αφού θεωρούνται ευκόλως βιοδιασπάσιμες ενώσεις. Επισημαίνεται πως, παρ' όλο που οι DCF, NPX και NP απομακρύνονται μερικώς σε μία ΕΕΛ, το γεγονός πως πρόκειται για ενώσεις φωτοαποικοδομήσιμες τις κάνει να μην είναι πολύ επιβλαβείς για το περιβάλλον, αφού θα φωτοδιασπαστούν κατά την διαδρομή τους σε επιφανειακά υδάτινα σώματα.
- Η κατανομή των επιστροφών των στραγγιδίων ως προς το διαλυτό κλάσμα των ενώσεων από τις μονάδες ΠΠΙ, ΠΔΙ και αφυδάτωσης έδειξε πως η αφυδάτωση αποτελεί πολύ μικρή πηγή στραγγιδίων στο σύστημα για όλες τις μικροοργανικές ενώσεις, με εξαίρεση τις IBF και TCS, όπου έχουμε τον μικρότερο βαθμό απομάκρυνσης στην αναερόβια χώνευση. Επίσης, η συμβολή των δύο παχύνσεων είναι σχεδόν ίδια για τις DCF, TCS, NP, ενώ για τις IBF, KFN, NPX, BPA κύρια πηγή αποτελεί η ΠΠΙ. Από την άλλη, οι μάζες του σωματιδιακού κλάσματος των μικροοργανικών ενώσεων στη συμβολή των συνολικών στραγγιδίων στο σύστημα, είναι αρκετά μικρές, οπότε η κατανομή των στραγγιδίων των ενώσεων, είναι, ουσιαστικά, επουσιώδης.
- Ο κύριος μηχανισμός βιοδιάσπασης είναι ο αερόβιος ο οποίος συνεισφέρει στο 80-90% της συνολικής απομάκρυνσης στους βιολογικούς αντιδραστήρες.
- Με βάση τα αποτελέσματα της ανάλυσης ευαισθησίας διαπιστώθηκε ότι οι παράμετροι  $Y_H$ , το  $r_{dig}$  και η  $Kd1$  επηρεάζουν αξιολογικά τα αποτελέσματα του μοντέλου ως προς την περιεκτικότητα  $X_{MP}$  στην ιλύ στην τελική έξοδο, με την  $Y_H$  να έχει την μεγαλύτερη επιρροή

σε όλες τις ενώσεις εκτός της TCS. Επιπλέον, για τα στοιχεία που σχετίζονταν με το διαλυτό κλάσμα των ενώσεων, δηλαδή το  $S_{MP}(34)$  και το  $M_{SMP}(3)/M_{SMP}(44)$ , οι παράμετροι που αποδείχτηκαν σημαντικότεροι εξαρτώνται από το μηχανισμό απομάκρυνσης των ενώσεων, καθώς σε ενώσεις που επιτελείται σημαντική βιοαποικοδόμηση έχουμε σημαντική επιρροή του  $K_{bio}$  (π.χ. IBF, KFN, NPX), ενώ όταν κυριαρχεί η προσρόφηση στην πρωτοβάθμια ιλύ η επίδραση του  $K_{d1}$  είναι σημαντικότερη (π.χ. NP). Όσον αφορά το  $M_{SMP}(3)/M_{SMP}(44)$ , οι κοινές παράμετροι που κρίνονται σημαντικές είναι οι  $Y_H$ ,  $K_{bio}$  και  $r_{dig}$ , εκτός της NPX για την οποία η  $r_{dig}$  έχει αμελητέα επίδραση, μιας και είναι η ένωση με το μεγαλύτερο βαθμό απομάκρυνσης στην αναερόβια χώνευση.

- Η αξιολόγηση της επίδρασης του ποσοστού απομάκρυνσης των στερεών στις δεξαμενές καθίζησης ( $s_r$ ) έδειξε πως, όσο αυξάνεται το  $s_r$ , η περιεκτικότητα των μικροοργανικών ενώσεων στην ιλύ μειώνεται, ενώ αντίθετα αυξάνεται η συγκέντρωσή τους στα επεξεργασμένα λύματα, γεγονός που συνδέεται με την σημαντική αύξηση του φορτίου στερεών στην ιλύ και την αντίστοιχη μείωση της βιομάζας στους βιολογικούς αντιδραστήρες αντίστοιχα.
- Ο χρόνος παραμονής των στερεών επηρεάζει σημαντικά την τύχη των μικροοργανικών ενώσεων, καθώς η αύξησή του οδηγεί σε μείωση της συγκέντρωσής τους στην τελική εκροή (λόγω αύξησης της βιομάζας στους βιολογικούς αντιδραστήρες).
- Το διαλυμένο οξυγόνο δεν είχε ιδιαίτερη επίδραση στις μικροοργανικές ενώσεις.
- Αξιολογώντας την επίδραση του ποσοστού συγκράτησης των στερεών στις μονάδες πάχυνσης και αφυδάτωσης (CR) προκύπτει ότι, με την αύξηση του CR, τα χαρακτηριστικά που αφορούν στις μικροοργανικές ενώσεις βελτιώνονται, εφόσον η περιεκτικότητα των στερεών, τόσο στη λάσπη, όσο και στα στραγγίδια μειώνεται, ενώ το διαλυτό κλάσμα της θέσης 34, αυξάνεται.
- Βάσει των αποτελεσμάτων των δυναμικών φορτίσεων διαπιστώνεται ότι η χρονική μεταβολή των συγκεντρώσεων των ενώσεων στόχου ακολουθεί τη χρονική μεταβολή της εισερχόμενης παροχής των λυμάτων. Ωστόσο, η μεταβολή της συγκέντρωσης των μικροοργανικών ενώσεων υπολείπεται σημαντικά της μεταβολής της τιμών της παροχής

των λυμάτων. Ενδεικτικά, σημειώνεται ότι η εισροή δεκαπλάσιου φορτίου ενώσεων στόχου έχει ως συνέπεια τον διπλασιασμό της συγκέντρωσης των ενώσεων στην τελική εκροή.

## Βιβλιογραφία

Abegglen, Christian, et al. "The fate of selected micropollutants in a single-house MBR." *Water research* 43.7 (2009): 2036-2046.

Adolfsson-Erici, Margaretha, et al. "Triclosan, a commonly used bactericide found in human milk and in the aquatic environment in Sweden." *Chemosphere* 46.9-10 (2002): 1485-1489.

Ahmed, Muthanna J. "Adsorption of non-steroidal anti-inflammatory drugs from aqueous solution using activated carbons." *Journal of environmental management* 190 (2017): 274-282.

Ahmed, R. G. "Maternal bisphenol A alters fetal endocrine system: Thyroid adipokine dysfunction." *Food and chemical toxicology* 95 (2016): 168-174.

Ahn, Ki Chang, et al. "In vitro biologic activities of the antimicrobials triclocarban, its analogs, and triclosan in bioassay screens: receptor-based bioassay screens." *Environmental health perspectives* 116.9 (2008): 1203-1210.

Allard, Patrick. "Bisphenol A." *Biomarkers in Toxicology*. Academic Press, 2014. 459-474.

Almeida, B., et al. "Modelling the biodegradation of non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) by activated sludge and a pure culture." *Bioresource technology* 133 (2013): 31-37.

Alvarino, T., et al. "Removal of PPCPs from the sludge supernatant in a one stage nitritation/anammox process." *Water research* 68 (2015): 701-709.

Alvarino, T., et al. "Understanding the removal mechanisms of PPCPs and the influence of main technological parameters in anaerobic UASB and aerobic CAS reactors." *Journal of hazardous materials* 278 (2014): 506-513.

Alvarino, T., et al. "Understanding the sorption and biotransformation of organic micropollutants in innovative biological wastewater treatment technologies." *Science of the Total Environment* 615 (2018): 297-306.

Alygizakis, Nikiforos A., et al. "Occurrence and spatial distribution of 158 pharmaceuticals, drugs of abuse and related metabolites in offshore seawater." *Science of the Total Environment* 541 (2016): 1097-1105.

Annamalai, Jayshree, and Vasudevan Namasivayam. "Endocrine disrupting chemicals in the atmosphere: their effects on humans and wildlife." *Environment international* 76 (2015): 78-97.

Araujo, Lilia, et al. "Persistence of gemfibrozil, naproxen and mefenamic acid in natural waters." *Environmental Chemistry Letters* 9.1 (2011): 13-18.

Archer, Edward, et al. "The fate of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), endocrine disrupting contaminants (EDCs), metabolites and illicit drugs in a WWTW and environmental waters." *Chemosphere* 174 (2017): 437-446.

Aymerich, I., et al. "Attenuation of pharmaceuticals and their transformation products in a wastewater treatment plant and its receiving river ecosystem." *Water research* 100 (2016): 126-136.

Balakrishna, Keshava, et al. "A review of the occurrence of pharmaceuticals and personal care products in Indian water bodies." *Ecotoxicology and environmental safety* 137 (2017): 113-120.

Barnes, Kimberlee K., et al. "A national reconnaissance of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States—I) Groundwater." *Science of the total environment* 402.2-3 (2008): 192-200.

Barret, Maialen, et al. "Micropollutant and sludge characterization for modeling sorption equilibria." *Environmental science & technology* 44.3 (2010): 1100-1106.

Behera, Shishir Kumar, et al. "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* 409.20 (2011): 4351-4360.

Berryman, David, et al. "Nonylphenolic compounds in drinking and surface waters downstream of treated textile and pulp and paper effluents: a survey and preliminary assessment of their potential effects on public health and aquatic life." *Chemosphere* 56.3 (2004): 247-255.

Bester, K., N. Theobald, and H. Fr Schröder. "Nonylphenols, nonylphenol-ethoxylates, linear alkylbenzenesulfonates (LAS) and bis (4-chlorophenyl)-sulfone in the German Bight of the North Sea." *Chemosphere* 45.6-7 (2001): 817-826.

Bhala, N., et al. "Vascular and upper gastrointestinal effects of non-steroidal anti-inflammatory drugs: meta-analyses of individual participant data from randomised trials." (2013): 769-779.

Boix, C., et al. "Behaviour of emerging contaminants in sewage sludge after anaerobic digestion." *Chemosphere* 163 (2016): 296-304.

Boreen, Anne L., William A. Arnold, and Kristopher McNeill. "Photodegradation of pharmaceuticals in the aquatic environment: a review." *Aquatic Sciences* 65.4 (2003): 320-341.

Bottoni, P., S. Caroli, and A. Barra Caracciolo. "Pharmaceuticals as priority water contaminants." *Toxicological & Environmental Chemistry* 92.3 (2010): 549-565.

Calafat, Antonia M., et al. "Urinary concentrations of triclosan in the US population: 2003–2004." *Environmental health perspectives* 116.3 (2007): 303-307.

Campos, Julyenne Meneghetti, Sonia CN Queiroz, and Denis M. Roston. "Removal of the endocrine disruptors ethinyl estradiol, bisphenol A, and levonorgestrel by subsurface constructed wetlands." *Science of The Total Environment* 693 (2019): 133514.

Caracciolo, Anna Barra, Edward Topp, and Paola Grenni. "Pharmaceuticals in the environment: biodegradation and effects on natural microbial communities. A review." *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis* 106 (2015): 25-36.



Carballa, Marta, et al. "Determination of the solid–water distribution coefficient ( $K_d$ ) for pharmaceuticals, estrogens and musk fragrances in digested sludge." *Water research* 42.1-2 (2008): 287-295.

Carballa, Marta, et al. "Fate of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) during anaerobic digestion of sewage sludge." *Water Research* 41.10 (2007): 2139-2150.

Carballa, Marta, Francisco Omil, and Juan M. Lema. "Removal of cosmetic ingredients and pharmaceuticals in sewage primary treatment." *Water Research* 39.19 (2005): 4790-4796.

Carmona, Eric, Vicente Andreu, and Yolanda Picó. "Occurrence of acidic pharmaceuticals and personal care products in Turia River Basin: from waste to drinking water." *Science of the total environment* 484 (2014): 53-63.

Cases, Ildefonso, and Víctor de Lorenzo. "Genetically modified organisms for the environment: stories of success and failure and what we have learned from them." *International microbiology* 8.3 (2005): 213-222.

Clara, Manfred, et al. "The solids retention time—a suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater treatment plants to remove micropollutants." *Water research* 39.1 (2005): 97-106.

Cleuvers, Michael. "Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxen, and acetylsalicylic acid." *Ecotoxicology and environmental safety* 59.3 (2004): 309-315.

Collado, N., et al. "Removal of ibuprofen and its transformation products: experimental and simulation studies." *Science of the Total Environment* 433 (2012): 296-301.

Cuklev, Filip, et al. "Does ketoprofen or diclofenac pose the lowest risk to fish?." *Journal of hazardous materials* 229 (2012): 100-106.

David, Anuradha, and Katti Pancharatna. "Developmental anomalies induced by a non-selective COX inhibitor (ibuprofen) in zebrafish (*Danio rerio*)." *Environmental toxicology and pharmacology* 27.3 (2009): 390-395.

Dionisi, Davide, et al. "Removal of organic xenobiotics in activated sludges under aerobic conditions and anaerobic digestion of the adsorbed species." *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology* 81.9 (2006): 1496-1505.

Ebele, Anekwe Jennifer, Mohamed Abou-Elwafa Abdallah, and Stuart Harrad. "Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment." *Emerging Contaminants* 3.1 (2017): 1-16.

ECHA. "MSC unanimously agrees that Bisphenol A is an endocrine disruptor - All news." [echa.europa.eu](http://echa.europa.eu). (2017)

EFET - Hellenic Food Authority

El Fantroussi, Saïd, and Spiros N. Agathos. "Is bioaugmentation a feasible strategy for pollutant removal and site remediation?." *Current opinion in microbiology* 8.3 (2005): 268-275.

EPA, US. "Nonylphenol (NP) and Nonylphenol Ethoxylates (NPEs) Action Plan." RIN (2010).

Erler, Cheryl, and Julie Novak. "Bisphenol a exposure: human risk and health policy." *Journal of pediatric nursing* 25.5 (2010): 400-407.

Evgenidou, Eleni N., Ioannis K. Konstantinou, and Dimitra A. Lambropoulou. "Occurrence and removal of transformation products of PPCPs and illicit drugs in wastewaters: a review." *Science of the Total Environment* 505 (2015): 905-926.

Fernandez-Fontaina, E., et al. "Modelling cometabolic biotransformation of organic micropollutants in nitrifying reactors." *Water research* 65 (2014): 371-383.

Fernandez-Fontaina, Eduardo, et al. "Biodegradation kinetic constants and sorption coefficients of micropollutants in membrane bioreactors." *Biodegradation* 24.2 (2013): 165-177.

Field, Jennifer A., C. Annette Johnson, and Joan B. Rose. "What is "emerging"?" (2006): 7105-7105.

Gabriel, Frédéric LP, et al. "Isomer-specific degradation and endocrine disrupting activity of nonylphenols." *Environmental science & technology* 42.17 (2008): 6399-6408.

Giesy, John P., et al. "Effects of 4-nonylphenol on fecundity and biomarkers of estrogenicity in fathead minnows (*Pimephales promelas*)." *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal* 19.5 (2000): 1368-1377.

Glassmeyer, Susan T., et al. "Transport of chemical and microbial compounds from known wastewater discharges: potential for use as indicators of human fecal contamination." *Environmental Science & Technology* 39.14 (2005): 5157-5169.

Gogoi, Anindita, et al. "Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review." *Groundwater for Sustainable Development* 6 (2018): 169-180.

Gómez, M. José, et al. "Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast." *Chemosphere* 66.6 (2007): 993-1002.

Gonzalez-Gil, Lorena, et al. "Is anaerobic digestion effective for the removal of organic micropollutants and biological activities from sewage sludge?." *Water research* 102 (2016): 211-220.

Gonzalez-Gil, Lorena, et al. "Why are organic micropollutants not fully biotransformed? A mechanistic modelling approach to anaerobic systems." *Water research* 142 (2018): 115-128.

Gracia-Lor, Emma, et al. "Occurrence and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment plants at the Spanish Mediterranean area of Valencia." *Chemosphere* 87.5 (2012): 453-462.

Grandclément, Camille, et al. "From the conventional biological wastewater treatment to hybrid processes, the evaluation of organic micropollutant removal: a review." *Water research* 111 (2017): 297-317.

Green, Christopher. *Assessing the roles of anti-androgenic and oestrogenic mixtures on endocrine disruption in fish*. Diss (2014)

Green, Rhys E., et al. "Diclofenac poisoning as a cause of vulture population declines across the Indian subcontinent." *Journal of Applied ecology* 41.5 (2004): 793-800.

Grenni, Paola, et al. "Degradation of gemfibrozil and naproxen in a river water ecosystem." *Microchemical Journal* 107 (2013): 158-164.

Gröning, Janosch, et al. "Transformation of diclofenac by the indigenous microflora of river sediments and identification of a major intermediate." *Chemosphere* 69.4 (2007): 509-516.

Gros, Meritxell, et al. "Removal of pharmaceuticals during wastewater treatment and environmental risk assessment using hazard indexes." *Environment international* 36.1 (2010): 15-26.

Guenther, Klaus, et al. "Endocrine disrupting nonylphenols are ubiquitous in food." *Environmental science & technology* 36.8 (2002): 1676-1680.

Halden, Rolf U. "On the need and speed of regulating triclosan and triclocarban in the United States." (2014): 3603-3611.

Han, Sunyoung, et al. "Endocrine disruption and consequences of chronic exposure to ibuprofen in Japanese medaka (*Oryzias latipes*) and freshwater cladocerans *Daphnia magna* and *Moina macrocopa*." *Aquatic toxicology* 98.3 (2010): 256-264.

Heberer, Thomas. "Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water." *Journal of hydrology* 266.3-4 (2002): 175-189.

Henze, Mogens, et al. "Activated sludge models ASM1, ASM2, ASM2d and ASM3." (2000).

Hussain, Irtaza, et al. "Toxicological effects of diclofenac in four avian species." *Avian pathology* 37.3 (2008): 315-321.

Hyland, Katherine C., et al. "Sorption of ionized and neutral emerging trace organic compounds onto activated sludge from different wastewater treatment configurations." *Water research* 46.6 (2012): 1958-1968.

Illinois Sustainable Technology Center

Inyang, Mandu, et al. "Biotransformation of trace organic compounds by activated sludge from a biological nutrient removal treatment system." *Bioresource technology* 216 (2016): 778-784.

Isidori, Marina, et al. "Ecotoxicity of naproxen and its phototransformation products." *Science of the Total Environment* 348.1-3 (2005): 93-101.

Jones, O. A. H., N. Voulvoulis, and J. N. Lester. "Aquatic environmental assessment of the top 25 English prescription pharmaceuticals." *Water research* 36.20 (2002): 5013-5022.

Joss, Adriano, et al. "Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: proposing a classification scheme." *Water research* 40.8 (2006): 1686-1696.

Joutey, Nezha Tahri, et al. "Biodegradation: involved microorganisms and genetically engineered microorganisms." *Biodegradation-life of science* (2013): 289-320.

Kalaji, Hazem M., et al. "Pharmaceutical compounds: an emerging pollutant (a review on plant-pharmaceuticals interaction)." *CHIANG MAI JOURNAL OF SCIENCE* 44.2 (2017): 287-297.

Kantor, Thomas G. "Ketoprofen: a review of its pharmacologic and clinical properties." *Pharmacotherapy: The Journal of Human Pharmacology and Drug Therapy* 6.3 (1986): 93-102.

Keiter, Su, et al. "Long-term effects of a binary mixture of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and bisphenol A (BPA) in zebrafish (*Danio rerio*)." *Aquatic toxicology* 118 (2012): 116-129.

Kermia, Amine Elmouatezz Bellah, Djamila Fouial-Djebbar, and Mohamed Trari. "Occurrence, fate and removal efficiencies of pharmaceuticals in wastewater treatment plants (WWTPs) discharging in the coastal environment of Algiers." *Comptes Rendus Chimie* 19.8 (2016): 963-970.

Kim, Mi Eun, et al. "Exposure to bisphenol A appears to impair hippocampal neurogenesis and spatial learning and memory." *Food and chemical toxicology* 49.12 (2011): 3383-3389.

Kolpin, Dana W., et al. "Urban contribution of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants to streams during differing flow conditions." *Science of the Total Environment* 328.1-3 (2004): 119-130.

Kosma, Christina I., Dimitra A. Lambropoulou, and Triantafyllos A. Albanis. "Investigation of PPCPs in wastewater treatment plants in Greece: occurrence, removal and environmental risk assessment." *Science of the Total Environment* 466 (2014): 421-438.

Kosma, Christina I., Dimitra A. Lambropoulou, and Triantafyllos A. Albanis. "Occurrence and removal of PPCPs in municipal and hospital wastewaters in Greece." *Journal of hazardous materials* 179.1-3 (2010): 804-817.

Koumaki, Elena, Daniel Mamais, and Constantinos Noutsopoulos. "Assessment of the environmental fate of endocrine disrupting chemicals in rivers." *Science of the Total Environment* 628 (2018): 947-958.

Koumaki, Elena, Daniel Mamais, and Constantinos Noutsopoulos. "Environmental fate of non-steroidal anti-inflammatory drugs in river water/sediment systems." *Journal of hazardous materials* 323 (2017): 233-241.

Kümmerer, Klaus. "The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use—present knowledge and future challenges." *Journal of environmental management* 90.8 (2009): 2354-2366.

Kwak, Kyunghye, et al. "Chronic toxicity and endocrine disruption of naproxen in freshwater waterfleas and fish, and steroidogenic alteration using H295R cell assay." *Chemosphere* 204 (2018): 156-162.

Laganà, Aldo, et al. "Analytical methodologies for determining the occurrence of endocrine disrupting chemicals in sewage treatment plants and natural waters." *Analytica chimica acta* 501.1 (2004): 79-88.

Lahti, Marja, and Aimo Oikari. "Microbial transformation of pharmaceuticals naproxen, bisoprolol, and diclofenac in aerobic and anaerobic environments." *Archives of environmental contamination and toxicology* 61.2 (2011): 202-210.

Lakshminarasimman, Narasimman, et al. "Biotransformation and sorption of trace organic compounds in biological nutrient removal treatment systems." *Science of the Total Environment* 640 (2018): 62-72.

Lee, Jinyoung, et al. "Chronic exposure to diclofenac on two freshwater cladocerans and Japanese medaka." *Ecotoxicology and environmental safety* 74.5 (2011): 1216-1225.

Lee, Kuan-Chun, et al. "Advanced steady-state model for the fate of hydrophobic and volatile compounds in activated sludge." *Water environment research* 70.6 (1998): 1118-1131.

Le-Minh, N., et al. "Fate of antibiotics during municipal water recycling treatment processes." *Water research* 44.15 (2010): 4295-4323.

Letzel, Marion, Gerhard Metzner, and Thomas Letzel. "Exposure assessment of the pharmaceutical diclofenac based on long-term measurements of the aquatic input." *Environment International* 35.2 (2009): 363-368.

Li, Donghao, et al. "Seasonal flux of nonylphenol in Han River, Korea." *Chemosphere* 56.1 (2004): 1-6.

Li, Xiang, et al. "Behavioural effect of low-dose BPA on male zebrafish: Tuning of male mating competition and female mating preference during courtship process." *Chemosphere* 169 (2017): 40-52.

Lian, Jing, J. X. Liu, and Y. S. Wei. "Fate of nonylphenol polyethoxylates and their metabolites in four Beijing wastewater treatment plants." *Science of the total environment* 407.14 (2009): 4261-4268.

Lonappan, Linson, et al. "Diclofenac and its transformation products: environmental occurrence and toxicity-a review." *Environment international* 96 (2016): 127-138.

Loos, Robert, et al. "EU-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents." *Water research* 47.17 (2013): 6475-6487.

Loos, Robert, et al. "Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water." *Water research* 44.14 (2010): 4115-4126.

López-Serna, Rebeca, et al. "Fully automated determination of 74 pharmaceuticals in environmental and waste waters by online solid phase extraction–liquid chromatography–electrospray–tandem mass spectrometry." *Talanta* 83.2 (2010): 410-424.

López-Serna, Rebeca, et al. "Occurrence of 95 pharmaceuticals and transformation products in urban groundwaters underlying the metropolis of Barcelona, Spain." *Environmental Pollution* 174 (2013): 305-315.

López-Serna, Rebeca, Mira Petrović, and Damià Barceló. "Direct analysis of pharmaceuticals, their metabolites and transformation products in environmental waters using on-line



TurboFlow™ chromatography–liquid chromatography–tandem mass spectrometry." *Journal of Chromatography A* 1252 (2012): 115-129.

Majewsky, Marius, et al. "Active heterotrophic biomass and sludge retention time (SRT) as determining factors for biodegradation kinetics of pharmaceuticals in activated sludge." *Bioresource technology* 102.16 (2011): 7415-7421.

Mannina, Giorgio, Alida Cosenza, and Gaspare Viviani. "Micropollutants throughout an integrated urban drainage model: Sensitivity and uncertainty analysis." *Journal of hydrology* 554 (2017): 397-405.

Margot, Jonas, et al. "A review of the fate of micropollutants in wastewater treatment plants." *Wiley Interdisciplinary Reviews: Water* 2.5 (2015): 457-487.

Martinez-Alcala, Isabel, José Manuel Guillén-Navarro, and Carmen Fernandez-Lopez. "Pharmaceutical biological degradation, sorption and mass balance determination in a conventional activated-sludge wastewater treatment plant from Murcia, Spain." *Chemical Engineering Journal* 316 (2017): 332-340.

Mathias, Francielle Tatiana, et al. "Effects of low concentrations of ibuprofen on freshwater fish *Rhamdia quelen*." *Environmental toxicology and pharmacology* 59 (2018): 105-113.

Melcer, Henryk, et al. "The removal of alkylphenol ethoxylate surfactants in activated sludge systems." *Proceedings of the Water Environment Federation* 2006.11 (2006): 1695-1708.

Mennillo, Elvira, et al. "Ecotoxicological properties of ketoprofen and the S (+)-enantiomer (dexketoprofen): Bioassays in freshwater model species and biomarkers in fish PLHC-1 cell line." *Environmental toxicology and chemistry* 37.1 (2018): 201-212.

Mentor, Anna, et al. "Developmental exposure to a human relevant mixture of endocrine disruptors alters metabolism and adipogenesis in zebrafish (*Danio rerio*)." *Chemosphere* (2019): 124584.

Miyagawa, Shinichi, Tomomi Sato, and Taisen Iguchi. "Bisphenol A." Handbook of Hormones. Academic Press (2016). 577-578.

Montforts, M. "Fish embryo toxicity of carbamazepine, diclofenac and metoprolol." Ecotoxicology and environmental safety 73.8 (2010): 1862-1866.

Narumiya, Masanori, et al. "Phase distribution and removal of pharmaceuticals and personal care products during anaerobic sludge digestion." Journal of hazardous materials 260 (2013): 305-312.

Nikolaou, Anastasia, Sureyya Meric, and Despo Fatta. "Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments." Analytical and bioanalytical chemistry 387.4 (2007): 1225-1234.

Noutsopoulos, C., et al. "Analytical and mathematical assessment of emerging pollutants fate in a river system." Journal of Hazardous Materials 364 (2019): 48-58.

Papageorgiou, Myrsini, Christina Kosma, and Dimitra Lambropoulou. "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 543 (2016): 547-569.

Parolini, Marco, Andrea Binelli, and Alfredo Provini. "Chronic effects induced by ibuprofen on the freshwater bivalve *Dreissena polymorpha*." Ecotoxicology and environmental safety 74.6 (2011): 1586-1594.

Paterakis, N., et al. "The effectiveness of anaerobic digestion in removing estrogens and nonylphenol ethoxylates." Journal of hazardous materials 199 (2012): 88-95.

Patrolecco, Luisa, et al. "Simultaneous determination of human pharmaceuticals in water samples by solid phase extraction and HPLC with UV-fluorescence detection." Microchemical Journal 107 (2013): 165-171.

Peng, Xianzhi, et al. "Occurrence and ecological potential of pharmaceuticals and personal care products in groundwater and reservoirs in the vicinity of municipal landfills in China." *Science of the Total Environment* 490 (2014): 889-898.

Petrie, Bruce, Ruth Barden, and Barbara Kasprzyk-Hordern. "A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring." *Water research* 72 (2015): 3-27.

Petrović, Mira, et al. "Determination of 81 pharmaceutical drugs by high performance liquid chromatography coupled to mass spectrometry with hybrid triple quadrupole–linear ion trap in different types of water in Serbia." *Science of the total environment* 468 (2014): 415-428.

Petrovic, Mira, et al. "Endocrine disruptors in sewage treatment plants, receiving river waters, and sediments: integration of chemical analysis and biological effects on feral carp." *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal* 21.10 (2002): 2146-2156.

Pivnenko, Kostyantyn, et al. "Bisphenol A and its structural analogues in household waste paper." *Waste management* 44 (2015): 39-47.

Planas, C., et al. "Degradation of polyethoxylated nonylphenols in a sewage treatment plant. Quantitative analysis by isotopic dilution-HRGC/MS." *Water Research* 36.4 (2002): 982-988.

Plósz, Benedek Gy, Katherine H. Langford, and Kevin V. Thomas. "An activated sludge modeling framework for xenobiotic trace chemicals (ASM-X): Assessment of diclofenac and carbamazepine." *Biotechnology and Bioengineering* 109.11 (2012): 2757-2769.

Pomiès, M., et al. "Modelling of micropollutant removal in biological wastewater treatments: a review." *Science of the Total Environment* 443 (2013): 733-748.

Pothitou, Paraskevi, and Dimitra Voutsas. "Endocrine disrupting compounds in municipal and industrial wastewater treatment plants in Northern Greece." *Chemosphere* 73.11 (2008): 1716-1723.

Prášková, Eva, et al. "The effects of subchronic exposure to ketoprofen on early developmental stages of common carp." *Acta Veterinaria Brno* 82.3 (2013): 343-347.

Radjenović, Jelena, Mira Petrović, and Damia Barceló. "Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment." *Water research* 43.3 (2009): 831-841.

Radke, Michael, and Michael P. Maier. "Lessons learned from water/sediment-testing of pharmaceuticals." *Water research* 55 (2014): 63-73.

Rainsford, K. D. *Ibuprofen: pharmacology, therapeutics and side effects*. Springer Science & Business Media, 2013.

Rangasamy, Basuvannan, et al. "Developmental toxicity and biological responses of zebrafish (*Danio rerio*) exposed to anti-inflammatory drug ketoprofen." *Chemosphere* 213 (2018): 423-433.

Rousseau, Ronald W., ed. *Handbook of separation process technology*. John Wiley & Sons, 1987.

Salgado, R., et al. "Photodegradation kinetics and transformation products of ketoprofen, diclofenac and atenolol in pure water and treated wastewater." *Journal of hazardous materials* 244 (2013): 516-527.

Samaras, Vasilios G., et al. "Fate of selected emerging micropollutants during mesophilic, thermophilic and temperature co-phased anaerobic digestion of sewage sludge." *Bioresource technology* 162 (2014): 365-372.

Samaras, Vasilios G., et al. "Fate of selected pharmaceuticals and synthetic endocrine disrupting compounds during wastewater treatment and sludge anaerobic digestion." *Journal of hazardous materials* 244 (2013): 259-267.

Samaras, Vasilios G., et al. "Fate of selected pharmaceuticals and synthetic endocrine disrupting compounds during wastewater treatment and sludge anaerobic digestion." *Journal of hazardous materials* 244 (2013): 259-267.

Sehonova, Pavla, et al. "Toxicity of naproxen sodium and its mixture with tramadol hydrochloride on fish early life stages." *Chemosphere* 188 (2017): 414-423.

Sekiya, Ichiro, et al. "Ketoprofen absorption by muscle and tendon after topical or oral administration in patients undergoing anterior cruciate ligament reconstruction." *Aaps Pharmscitech* 11.1 (2010): 154-158.

Singer, Heinz, et al. "Triclosan: occurrence and fate of a widely used biocide in the aquatic environment: field measurements in wastewater treatment plants, surface waters, and lake sediments." *Environmental science & technology* 36.23 (2002): 4998-5004.

Soares, A., et al. "Nonylphenol in the environment: a critical review on occurrence, fate, toxicity and treatment in wastewaters." *Environment international* 34.7 (2008): 1033-1049.

Somorjai, Gabor A., and Yimin Li. *Introduction to surface chemistry and catalysis*. John Wiley & Sons, 2010.

Sonnenschein, Carlos, and Ana M. Soto. "An updated review of environmental estrogen and androgen mimics and antagonists." *The Journal of steroid biochemistry and molecular biology* 65.1-6 (1998): 143-150.

Soto, Ana M., et al. "p-Nonyl-phenol: an estrogenic xenobiotic released from" modified" polystyrene." *Environmental health perspectives* 92 (1991): 167-173.

Stasinakis, Athanasios S. "Review on the fate of emerging contaminants during sludge anaerobic digestion." *Bioresource technology* 121 (2012): 432-440.

Stasinakis, Athanasios S., et al. "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* 463 (2013): 1067-1075.

Stasinakis, Athanasios S., et al. "Inhibitory effect of triclosan and nonylphenol on respiration rates and ammonia removal in activated sludge systems." *Ecotoxicology and Environmental Safety* 70.2 (2008): 199-206.

Stasinakis, Athanasios S., et al. "Occurrence and fate of endocrine disrupters in Greek sewage treatment plants." *Water research* 42.6-7 (2008): 1796-1804.

Stasinakis, Athanasios S., et al. "Occurrence of endocrine disrupters and selected pharmaceuticals in Aisonas River (Greece) and environmental risk assessment using hazard indexes." *Environmental Science and Pollution Research* 19.5 (2012): 1574-1583.

Stasinakis, Athanasios S., et al. "Removal of selected endocrine disrupters in activated sludge systems: effect of sludge retention time on their sorption and biodegradation." *Bioresource technology* 101.7 (2010): 2090-2095.

Stevens-Garmon, John, et al. "Sorption of emerging trace organic compounds onto wastewater sludge solids." *Water Research* 45.11 (2011): 3417-3426.

Su, Lijuan, et al. "Factors impacting biotransformation kinetics of trace organic compounds in lab-scale activated sludge systems performing nitrification and denitrification." *Journal of hazardous materials* 282 (2015): 116-124.

Suárez, Sonia, et al. "Mass balance of pharmaceutical and personal care products in a pilot-scale single-sludge system: influence of T, SRT and recirculation ratio." *Chemosphere* 89.2 (2012): 164-171.

Suarez, Sonia, Juan M. Lema, and Francisco Omil. "Removal of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) under nitrifying and denitrifying conditions." *water research* 44.10 (2010): 3214-3224.

Subedi, Bikram, et al. "Emission of artificial sweeteners, select pharmaceuticals, and personal care products through sewage sludge from wastewater treatment plants in Korea." *Environment international* 68 (2014): 33-40.

Subedi, Bikram, et al. "Mass loading and removal of pharmaceuticals and personal care products, including psychoactive and illicit drugs and artificial sweeteners, in five sewage treatment plants in India." *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3.4 (2015): 2882-2891.

Sui, Qian, et al. "Occurrence, sources and fate of pharmaceuticals and personal care products in the groundwater: a review." *Emerging Contaminants* 1.1 (2015): 14-24.

Symsaris, Evangelos C., et al. "Effects of triclosan, diclofenac, and nonylphenol on mesophilic and thermophilic methanogenic activity and on the methanogenic communities." *Journal of hazardous materials* 291 (2015): 45-51.

Tanaka, H., et al. "Comparison between estrogenicities estimated from DNA recombinant yeast assay and from chemical analyses of endocrine disruptors during sewage treatment." *Water Science and Technology* 43.2 (2001): 125-132.

Tatarazako, Norihisa, et al. "Effects of triclosan on various aquatic organisms." *Environmental sciences: an international journal of environmental physiology and toxicology* 11.2 (2004): 133-140.

Ternes, Thomas A., et al. "A rapid method to measure the solid–water distribution coefficient (K<sub>d</sub>) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge." *Water research* 38.19 (2004): 4075-4084.

Thiele, Björn, Klaus Günther, and Milan Johann Schwuger. "Alkylphenol ethoxylates: trace analysis and environmental behavior." *Chemical reviews* 97.8 (1997): 3247-3272.

Thompson, A., et al. "The fate and removal of triclosan during wastewater treatment." *Water environment research* 77.1 (2005): 63-67.

## TOXNET

Tran, Ngoc Han, et al. "Insight into metabolic and cometabolic activities of autotrophic and heterotrophic microorganisms in the biodegradation of emerging trace organic contaminants." *Bioresource technology* 146 (2013): 721-731.

Uglea, Constantin V., and Ioan I. Negulescu. *Synthesis and characterization of oligomers*. CRC Press (1991)

Urase, Taro, and Tomoya Kikuta. "Separate estimation of adsorption and degradation of pharmaceutical substances and estrogens in the activated sludge process." *Water research* 39.7 (2005): 1289-1300.

Vandenberg, Laura N., et al. "Urinary, circulating, and tissue biomonitoring studies indicate widespread exposure to bisphenol A." *Environmental health perspectives* 118.8 (2010): 1055-1070.

Venkatesan, Arjun K., et al. "Occurrence of triclosan, triclocarban, and its lesser chlorinated congeners in Minnesota freshwater sediments collected near wastewater treatment plants." *Journal of hazardous materials* 229 (2012): 29-35.

Vieno, Niina, and Mika Sillanpää. "Fate of diclofenac in municipal wastewater treatment plant—a review." *Environment international* 69 (2014): 28-39.

Vogel, Sarah A. "Is it Safe?: BPA and the Struggle to Define the Safety of Chemicals." Univ of California Press (2012)

Wanda, Elijah, et al. "Occurrence of emerging micropollutants in water systems in Gauteng, Mpumalanga, and North West Provinces, South Africa." *International journal of environmental research and public health* 14.1 (2017): 79.

Wang, Cai-Feng, and Ying Tian. "Reproductive endocrine-disrupting effects of triclosan: Population exposure, present evidence and potential mechanisms." *Environmental pollution* 206 (2015): 195-201.



Wang, Xuechun, et al. "Bisphenol A affects axonal growth, musculature and motor behavior in developing zebrafish." *Aquatic toxicology* 142 (2013): 104-113.

Wankat P.C. "Separation Process Engineering". Pearson Education, Inc., Prentice Hall (2012).

Weigel, Stefan, et al. "Determination of selected pharmaceuticals and caffeine in sewage and seawater from Tromsø/Norway with emphasis on ibuprofen and its metabolites." *Chemosphere* 56.6 (2004): 583-592.

WHO (World Health Organization). "Integrated Risk Assessment: Nonylphenol Case Study." WHO/IPCS/IRA/12/04, World Health Organization (2002)

Wiedemeier, T. H., et al. "Significance of anaerobic processes for the intrinsic bioremediation of fuel hydrocarbons." *Proceedings of the 1995 Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water: Prevention, Detection, and Remediation* (1995): 49-61.

World Health Organization. World Health Organization model list of essential medicines: 21st list 2019. No. WHO/MVP/EMP/IAU/2019.06. World Health Organization, 2019.

Xia, Liang, Liang Zheng, and Jun Liang Zhou. "Effects of ibuprofen, diclofenac and paracetamol on hatch and motor behavior in developing zebrafish (*Danio rerio*)." *Chemosphere* 182 (2017): 416-425.

Xue, Wenchao, et al. "Elimination and fate of selected micro-organic pollutants in a full-scale anaerobic/anoxic/aerobic process combined with membrane bioreactor for municipal wastewater reclamation." *Water Research* 44.20 (2010): 5999-6010.

Yang, Yi, et al. "Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review." *Science of the Total Environment* 596 (2017): 303-320.

Yi, Taewoo, and Willie F. Harper. "The link between nitrification and biotransformation of 17 $\alpha$ -ethinylestradiol." *Environmental Science & Technology* 41.12 (2007): 4311-4316.

Ying, Guang-Guo, et al. "Occurrence and implications of estrogens and xenoestrogens in sewage effluents and receiving waters from South East Queensland." *Science of the Total Environment* 407.18 (2009): 5147-5155.

Yu, Yong, Laosheng Wu, and Andrew C. Chang. "Seasonal variation of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants." *Science of the Total Environment* 442 (2013): 310-316.

Zelman D. "What are NSAIDs for Arthritis?". WebMD Medical Reference (2018)

Zepp, Richard G., and David M. Cline. "Rates of direct photolysis in aquatic environment." *Environmental Science & Technology* 11.4 (1977): 359-366.

Ανδρεαδάκης Α. «Επεξεργασία και διαχείριση λυμάτων και ιλύος.» Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (2015)

Γαληνός Οδηγός Φαρμάκων

Μουργέλα Ραφαήλα - Νικόλα. «Προσρόφηση Ni (II) σε βιοεξανθρακώματα (biochars) διαφορετικών ειδών βιομάζας.» Διπλωματική Εργασία Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης (2018)

Μπούκας Α. «Μαθηματική Προσομοίωση Ανάπτυξης Νηματοειδών Μικροοργανισμών σε Σύστημα Ενεργού Ιλύος.» Διπλωματική Εργασία ΔΠΜΣ Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων, ΕΜΠ (2008)

Στασινάκης Α. «Απόβλητα - Επεξεργασία και αξιοποίηση». Εργαστηριακή Άσκηση, Τμήμα Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Αιγίου (2015)