



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

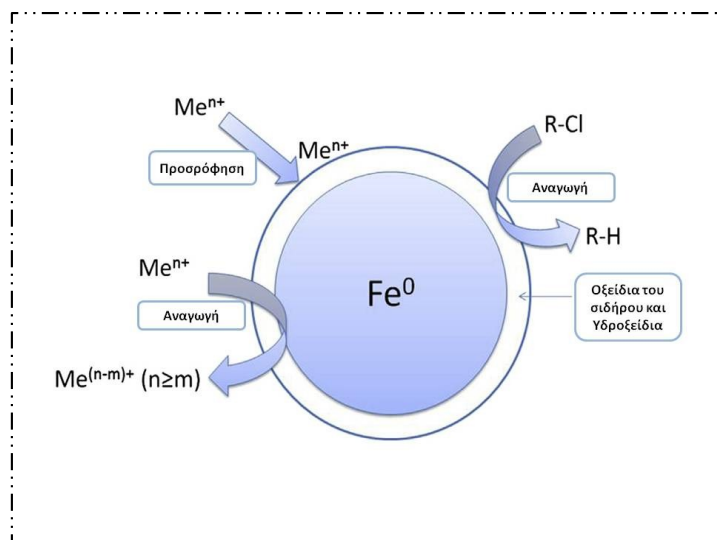
ΤΜΗΜΑ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

“ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΜΙΚΡΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΜΕΣΩ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΟΥ ΝΑΝΟΣΙΔΗΡΟΥ:
ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΜΕΣΩ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ”

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΜΠΑΡΚΑ ΕΥΡΙΔΙΚΗ ΜΑΡΙΑ



ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: **ΝΟΥΤΣΟΠΟΥΛΟΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ,**

ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΕΜΠ

Αθήνα, Ιούλιος 2020



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΤΜΗΜΑ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

**“ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΜΕΣΩ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΟΥ ΝΑΝΟΣΙΔΗΡΟΥ:
ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΜΕΣΩ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΩΝ ΠΕΡΙΡΑΜΑΤΩΝ”**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΜΠΑΡΚΑ ΕΥΡΙΔΙΚΗ ΜΑΡΙΑ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: ΝΟΥΤΣΟΠΟΥΛΟΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ,

ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΕΜΠ

Αθήνα, Ιούλιος 2020

Αν ξέραμε τι είναι αυτό που κάνουμε δε θα λεγόταν έρευνα, έτσι δεν είναι;

Albert Einstein

Copyright © Barka Evridiki-Maria, 2020.

All rights reserved.

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του Τομέα Υδατικών Πόρων και Περιβάλλοντος της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου κατά την ακαδημαϊκή χρονιά 2019-2020. Υπήρξε μία δύσκολη χρονιά λόγω χρονικών καθυστερήσεων που επέφερε η πανδημία του COVID-19, γεγονός το οποίο είχε επίπτωση και στο πλήθος των πειραμάτων που πρόλαβα να υλοποιήσω.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Νουτσόπουλο Κωνσταντίνο για την άριστη συνεργασία μας και την πολύτιμη καθοδήγησή του. Μου έδωσε τη δυνατότητα να ασχοληθώ με ένα ιδιαίτερο και εξαιρετικά ενδιαφέρον θέμα αλλά και να αποκομίσω εργαστηριακή εμπειρία, ερευνώντας κάτι που πραγματικά με ενδιαφέρει και έχει και ως απώτερο στόχο την προστασία του περιβάλλοντος και της δημόσιας υγείας. Στη συνέχεια οφείλω να ευχαριστήσω ολόψυχα την υποψήφια διδάκτορα Πανάγου Ηλιάνα, η οποία ήταν πάντα δίπλα μου τόσο στην πειραματική διαδικασία όσο και στις θεωρητικές μου απορίες κατά την έρευνα και συγγραφή της διπλωματικής μου. Ακόμη, θέλω να ευχαριστήσω όλους τους εμπλεκόμενους στο εργαστήριο για την όμορφη συνεργασία και το ωραίο κλίμα που επικρατεί χάρη στην καλή τους διάθεση και φυσικά τους καθηγητές του Τομέα που με έκαναν με την ποιότητα της διδασκαλίας τους όλα αυτά τα χρόνια στο Πολυτεχνείο να αγαπήσω το συγκεκριμένο αντικείμενο.

Τέλος, αφιερώνω τη συγγραφή αυτή στους γονείς μου Γιώργο και Δήμητρα που είναι πάντα δίπλα μου και με στηρίζουν σε κάθε μου βήμα. Ευχαριστώ φυσικά όλα τα μέλη της οικογένειάς μου και τις φίλες/φίλους μου που με αγαπάνε, με ανέχονται και με στηρίζουν πάντα.

Περίληψη

Οι αναδυόμενοι οργανικοί μικρορύποι αποτελούν ένα σχετικώς πρόσφατο αντικείμενο έρευνας. Είναι ρύποι, οι οποίοι ανιχνεύονται στο περιβάλλον σε μικρές συγκεντρώσεις της τάξης των ng/L έως μg/L, ωστόσο υπάρχει έντονη ανησυχία λόγω της μεγάλης συχνότητας εμφάνισής τους και της ύπαρξης ενδείξεων ότι μπορούν να προκαλέσουν σοβαρές επιπτώσεις τόσο στα οικοσυστήματα όσο και στην ανθρώπινη υγεία, λόγω της ανθεκτικότητάς τους, της τάσης τους να βιοσυσσωρεύονται καθώς και των τοξικολογικών χαρακτηριστικών τους. Οι πηγές εμφάνισής τους είναι τόσο σημειακές όσο και διάχυτες. Μία από τις κυριότερες σημειακές πηγές εισαγωγής τους στο περιβάλλον, αποτελεί η εκροή εγκαταστάσεων επεξεργασίας αστικών λυμάτων. Καθώς, τα συμβατικά αυτά συστήματα δεν έχουν σχεδιαστεί με στόχο την επεξεργασία και την απομάκρυνση αυτών των ρύπων, το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας έχει στραφεί τα τελευταία χρόνια στην αναζήτηση βιώσιμων τρόπων απομάκρυνσής αυτών των ουσιών από τα λύματα. Στους αναδυόμενους ρύπους ανήκει ένα μεγάλο πλήθος ενώσεων, μεταξύ των οποίων είναι και οι ενδοκρινικοί διαταράκτες, καθώς και διάφορες φαρμακευτικές ενώσεις.

Διάφορες μελέτες έχουν διεξαχθεί τα τελευταία χρόνια με στόχο την ανεύρεση αποτελεσματικών μεθόδων επεξεργασίας των μικροοργανικών ρύπων. Σε αυτές συγκαταλέγεται και η χρήση του στοιχειακού σιδήρου σε νανοκλίμακα (nano Zero Valent Iron – nZVI). Ο στοιχειακός σίδηρος έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς για την απομάκρυνση διάφορων ανόργανων και οργανικών ρύπων τόσο σε υπόγεια ύδατα όσο και σε εδάφη. Τα πλεονεκτήματα του στοιχειακού νανοσιδήρου και η υπεροχή του έναντι του στοιχειακού σιδήρου και του στοιχειακού σιδήρου μικροκλίμακας έγκειται στο εξαιρετικά μικρό μέγεθος των σωματιδίων που συντελεί στη μεγάλη ειδική επιφάνεια και στην υψηλή αντιδραστικότητα. Ακόμα, η μεγάλη αναγωγική ικανότητα, οι καλές προσροφητικές ιδιότητες και η καταλυτική του δράση του nZVI, υποδεικνύουν ότι μπορεί να δράσει με ποικίλους τρόπους για να απομακρύνει ένα μεγάλο εύρος ενώσεων. Τέλος, η δυνατότητα 'πράσινης' παραγωγής στοιχειακού νανοσιδήρου μέσω της χρήσης φυτικών εκχυλισμάτων, αποτελεί άλλο ένα κύριο λόγο, για τον οποίο η μέθοδος αυτή έχει προκαλέσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας ως μία πιθανώς βιώσιμη τεχνολογία για την επεξεργασία ρυπογόνων ουσιών.

Αν και από τα παραπάνω διαφαίνεται ότι η χρήση του στοιχειακού νανοσιδήρου μπορεί να αποτελέσει ένα πολλά υποσχόμενο μέσο για την επεξεργασία διάφορων ενώσεων που ανήκουν στους αναδυόμενους μικρορύπους, η μέθοδος αυτή βρίσκεται ακόμη σε πολύ πρώιμο στάδιο. Ο κυριότερος λόγος είναι ότι η μέθοδος αυτή παρουσιάζει ορισμένες δυσκολίες ως προς την εφαρμογή της, οι οποίες συνδέονται κυρίως με την τάση συσσωμάτωσης των νανοσωματιδίων, τη χαμηλή κινητικότητα, τη γρήγορη παθητικοποίηση και το δύσκολο διαχωρισμό από το μέσο που επεξεργάζεται. Τα μειονεκτήματα αυτά μπορούν να μετριαστούν μέσω διαφόρων τροποποιήσεων του nZVI. Ανάλογα της τροποποίησής του μπορεί να δρα διαφορετικός μηχανισμός ή συνδυασμός αυτών στον

εκάστοτε ρύπο (αναγωγή, οξείδωση, προσρόφηση, κατάλυση). Ακόμη, ένα ζήτημα που χρήζει παραπάνω διερεύνησης για την εφαρμογή αυτής της μεθόδου σε μεγαλύτερη κλίμακα, είναι η δημιουργία πιθανών τοξικών παραπροϊόντων ως αποτέλεσμα της επεξεργασίας των ενώσεων-στόχων.

Μέχρι στιγμής, οι περισσότερες έρευνες στη διαθέσιμη βιβλιογραφία αφορούν σε πειράματα εργαστηριακής κλίμακας και εστιάζουν στην χρήση του nZVI, είτε μόνο του είτε σε συνδυασμό με άλλες μεθόδους (κυρίως προχωρημένων μεθόδων οξείδωσης) για την απομάκρυνση μικροοργανικών ρύπων. Οι βασικοί παράγοντες που φαίνεται να επηρεάζουν την απομάκρυνση τόσο των ενδοκρινικών διαταρακτών όσο και των φαρμακευτικών ενώσεων όπως προκύπτει από πολλές πειραματικές έρευνες είναι το pH, ο χρόνος επαφής, η αρχική συγκέντρωση της ένωσης και η δόση του nZVI. Διαπιστώνεται επίσης ότι το όξινο περιβάλλον ευνοεί σημαντικά την απομάκρυνση των ενδοκρινικών διαταρακτών, ενώ οι φαρμακευτικές ενώσεις απομακρύνονται ικανοποιητικά σε μεγαλύτερο εύρος pH.

Στην παρούσα διπλωματική χρησιμοποιήθηκε στοιχειακός νανοσίδηρος, ο οποίος έχει παραχθεί με την μέθοδο που αναπτύχθηκε στο Εργαστήριο Μεταλλειολόγων του ΕΜΠ (Toli, Varouxaki, Mystrioti, Xenidis, & Papassiopri, 2018). Συγκεκριμένα, ο στοιχειακός νανοσίδηρος ενσωματώνεται σε μήτρα κατιονικής ρητίνης, που χρησιμεύει ως υποστηρικτικό μέσο κι ανάγεται μέσω της χρήσης πολυφαινόλων από εκχύλισμα πράσινου τσαγιού. Κατά το πειραματικό στάδιο της παρούσας μελέτης πραγματοποιήθηκαν δοκιμές παρτίδας σε υπερκάρθρο νερό που αναμιγνύεται με 3 ενδοκρινικούς διαταράκτες (εννεύλοφαινόλη, δισφαινόλη Α, τρικλοζάνη) και τέσσερα μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα (ιμπουπροφαίνη, δικλοφενάκη, ναπροξένη και κετοπροφαίνη). Μελετήθηκε η επίδραση του χρόνου επαφής, η δόση της ρητίνης με το στοιχειακό νανοσίδηρο (R-nFe), και η επίδραση της προεπεξεργασίας της ρητίνης με χλωριούχο νάτριο (NaCl) στην απομάκρυνση των ενώσεων-στόχων. Για την ανάλυση των δειγμάτων, η οποία έγινε στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του Τομέα Υδατικών Πόρων και Περιβάλλοντος (της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών του ΕΜΠ), χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος και φασματομέτρο μάζας, ενώ ακολουθήθηκε η πειραματική μεθοδολογία που αναπτύχθηκε από τους (Samaras, Thomaidis, Stasinakis, & Lekkas, 2011).

Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι αύξηση της δόσης της ρητίνης συνεπάγεται αύξηση της απόδοσης απομάκρυνσης. Επίσης, η προ-επεξεργασία της ρητίνης με διάλυμα NaCl βελτιώνει σημαντικά την απόδοση απομάκρυνσης. Αύξηση του χρόνου επαφής επίσης συνεπάγεται αύξηση της απομάκρυνσης στη ρητίνη R-nFe, αλλά όχι για τη ρητίνη R-Na καθώς για τις ενώσεις δισφαινόλη Α, ιμπουπροφαίνη και κετοπροφαίνη παρατηρείται εκρόφηση. Η παρουσία του nZVI (στη συγκεκριμένη δόση που μελετήθηκε) αποτρέπει την εκρόφηση, ενώ για τα μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα έχει θετική επίδραση στην απομάκρυνσή τους σε μεγάλο χρόνο επαφής. Σε γενικές γραμμές όλες οι ενώσεις έχουν σημαντική απομάκρυνση από τη ρητίνη R-Na γεγονός που υποδεικνύει ότι η χημική και ίσως και η φυσική προσρόφηση παίζουν σημαντικό ρόλο. Η προσρόφηση ανταλλαγής δεν

θεωρείται πιθανή καθώς οι περισσότερες ενώσεις επικρατούν στην μη ιονισμένη τους μορφή (στο pH 4) αλλά κι αυτές που ιονίζονται κατά ένα σημαντικό ποσοστό έχουν τη μορφή ανιόντος που δεν έλκεται από τις όξινες σουλφονικές ομάδες της ρητίνης R-Na. Ωστόσο, στη ρητίνη R-nFe θα μπορούσε να υπάρξει έλξη από τις οξειδωμένες μορφές του nZVI (Fe^{2+} , Fe^{3+}). Κρίνεται σκόπιμο να γίνει περαιτέρω έρευνα σχετικά με τη βέλτιστη δόση του nZVI ώστε σε μικρό χρόνο επαφής να είναι σημαντικός τόσο ο μηχανισμός προσρόφησης στη ρητίνη όσο και οι μηχανισμοί δράσης του nZVI, που μπορεί να είναι αναγωγή, οξείδωση, κατάλυση ή προσρόφηση στα οξείδια και υδροξείδιά του.

Abstract

Emerging organic contaminants are a relatively recent research object. Although they enter the environment at low concentrations (few ng/L or $\mu\text{g/L}$), the high frequency of their occurrence and the indications that they can cause harmful effects both to ecosystems and human health due to their durability, bio-accumulation tendency and toxicity are an issue of major concern. The sources of their appearance are both point and diffuse. One of the most remarkable point sources to enter the environment is the effluent from wastewater treatment plants. As conventional wastewater treatment plants are not designed to operate with the purpose of treatment and removal of emerging contaminants, scientific community has been recently focused on the research of sustainable removal methods of these contaminants from the effluent. A great number of substances belongs to emerging contaminants, among which are endocrine disruptor compounds (EDCs) and pharmaceuticals.

In the last years, much research has been conducted in order to find efficient treatment methods for organic micropollutants. Nano zero valent iron (nZVI) is one of them. nZVI has been used successfully for the removal of many organic and inorganic contaminants both for groundwater and soils. The advantages of nZVI and its superiority over ZVI and μZVI lies on the extremely small size of nanoparticles that contributes to large specific surface area and high reactivity. Furthermore, high reducing capacity, good adsorption properties and catalytic action of nZVI indicate that it is able to react with different mechanisms so as to remove a wide variety of compounds. Finally, 'green' production of nZVI using plant extracts is an important reason why this method has attracted scientific community's interest as a potentially sustainable technology for the treatment of contaminants.

Although nZVI seems to be a promising way for the treatment of many compounds which are classified as emerging contaminants, this method is at an early stage. The main reason is that this method presents specific drawbacks when it comes to its application which are the tendency of nanoparticles to agglomerate, their low mobility, their rapid passivation and their difficult separation from the degraded system. These drawbacks could be mitigated through modification of nZVI. Depending on its modification, a different mechanism or combination of them may act on each pollutant (reduction, oxidation, adsorption, catalysis). Moreover, an issue that should be done under further investigation is the generation of by products as a result from the treatment of target-compounds.

Research in the available literature concern laboratory experiments and focus on nZVI use, either combined with other methods (mainly advanced oxidation methods) or not for the organic micropollutants removal. The main factors seem to be affect the removal both for EDCs and pharmaceuticals as it is concluded from various experimental research are pH, contact time, initial concentration of the contaminant and nZVI dose. It has been also found out that acidic conditions favor the removal efficiency especially for EDCs, whereas pharmaceuticals can be removed efficiently in a greater pH range.

nZVI used in this diploma thesis, has been produced with the method developed in the Laboratory of Mining and Metallurgical Engineering (NTUA) (Toli, Varouxaki, Mystrioti, Xenidis, & Papassiopi, 2018). Specifically, nZVI is incorporated in a cationic resin's matrix which is used as a supportive agent and is reduced through polyphenols from green tea extract. At the experimental stage of this research batch tests have been carried out using ultrapure water mixed with three EDCs (Nonylphenol, Bisphenol A and Triclosan) and four NSAIDs (Ibuprofen, Diclofenac, Naproxen and Ketoprofen). The effect of contact time, resin dose with nZVI incorporated (R-nFe) and pre-treatment of resin with sodium chloride (NaCl) solution for the removal of target compounds has been investigated. Sample analysis has been conducted in Sanitary Laboratory of Department of Water Resources and Environmental Engineering (School of Civil Engineering, NTUA) using gas chromatograph-mass spectrometer and the experimental methodology that has been developed from (Samaras, Thomaidis, Stasinakis, & Lekkas, 2011) was followed.

Results show that increase of resin dose implies increase in removal efficiency. Also, pre-treatment of resin with NaCl solution improves significantly the removal efficiency of the contaminants. Increase of contact time causes removal increase for resin R-nFe, but this does not happen for resin R-Na because of desorption of Bisphenol A, Ibuprofen and Ketoprofen. nZVI existence (in the specific dose used) prevents desorption, whereas it has positive effect for NSAIDs removal at high contact time. Generally, all the compounds show important removal owing to resin R-Na showing that chemical and maybe physical adsorption have an important role. Exchange adsorption is not considered a possible mechanism since most of the compounds are non ionized (at pH 4) and those that have an important ionization rate are in the anionic form and they cannot be attracted from acidic sulfonic groups of the resin R-Na. However, attraction could be possible from oxidized forms of nZVI (Fe^{2+} , Fe^{3+}) in the resin R-nFe. It is considered essential further research to be done to optimize nZVI dose so as both adsorption on the resin and nZVI mechanisms, such as reduction, oxidation, catalysis or adsorption on its oxides and hydroxides, be important in low contact time.

Περιεχόμενα

Πρόλογος.....	9
Περίληψη.....	10
Abstract.....	13
Ευρετήριο Πινάκων	17
Ευρετήριο Εικόνων	19
Ευρετήριο Σχημάτων	21
1. Εισαγωγή.....	24
Συντομογραφίες.....	26
2. Βιβλιογραφική ανασκόπηση.....	27
2.1 Αναδυόμενοι μικρορύποι (Emerging Contaminants, ECs).....	27
2.1.1 Ενδοκρινικοί διαταράκτες (EDCs)	29
2.1.2 Φαρμακευτικές ουσίες.....	38
2.2 Νομοθετικό πλαίσιο.....	51
2.3 Νανοτεχνολογία με εξειδίκευση στο στοιχειακό νανοσίδηρο.....	54
2.3.1 Σύνθεση του nZVI.....	55
2.3.2 Ιδιότητες και χαρακτηριστικά νανοσωματιδίων σιδήρου	57
2.3.3 Ο μηχανισμός δράσης.....	61
2.4 Η τύχη των αναδυόμενων μικρορύπων κατά την επεξεργασία τους με νανοσωματίδια σιδήρου μηδενικού σθένους (nZVI)	67
3. Υλικά, Μεθοδολογία και Πειραματικά πρωτόκολλα.....	84
3.1 Υλικά	84
3.2 Πειραματικό πρωτόκολλο σύνθεσης του nZVI	85
3.3 Πειραματικό πρωτόκολλο των δοκιμών παρτίδας (batch tests).....	89
3.3.1 1 ^η Δοκιμή παρτίδας (batch test).....	89
3.3.2 Πείραμα background	90
3.3.3 1 ^η σειρά ελέγχου (Πείραμα Ελέγχου 1, Control 1)	92
3.3.4 2 ^η σειρά ελέγχου (Πείραμα Ελέγχου 2, Control 2)	93
3.3.5 2 ^η Δοκιμή παρτίδας (batch test).....	94
3.4 Πειραματικό πρωτόκολλο της προκατεργασίας των δειγμάτων	96
3.5 Πειραματικό πρωτόκολλο της παραγωγοποίησης των δειγμάτων	98
3.6 Πειραματικό πρωτόκολλο αέριας χρωματογραφίας – φασματομετρίας μάζας.....	100

3.7	Μέτρηση pH	107
3.8	Μέτρηση διαλυμένου οξυγόνου (Dissolved Oxygen, DO).....	108
3.9	Μέτρηση θερμοκρασίας	109
4.	Αποτελέσματα	110
4.1	Συζήτηση	110
4.2	Αποτελέσματα για κάθε ένωση στόχο	111
4.2.1	Δισφαινόλη Α (BPA).....	112
4.2.2	Τρικλοζάνη (TCS).....	117
4.2.3	Ιμπουπροφαίνη (IBU).....	122
4.2.4	Ναπροξένη (NPX).....	128
4.2.5	Δικλοφενάκη (DCF).....	133
4.2.6	Κετοπροφαίνη (KTP)	138
4.3	Συγκριτική αξιολόγηση για τις ενώσεις -στόχους	144
5.	Συμπεράσματα	157
5.1	Συμπεράσματα βιβλιογραφικής διερεύνησης και εργαστηριακών πειραμάτων...157	
5.2	Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα	162
6.	Βιβλιογραφία.....	163

Ευρετήριο Πινάκων

Πίνακας 2.1: Συγκεντρώσεις εννεύλοφαινόλης σε ανεπεξέργαστα λύματα και επεξεργασμένα λύματα από Ε.Ε.Λ. για διάφορα στάδια επεξεργασίας σε διάφορες χώρες.	32
Πίνακας 2.2: Συγκεντρώσεις μονο και δι -αιθοξυλιωμένων εννεύλοφαινολών σε ανεπεξέργαστα λύματα και επεξεργασμένα λύματα από Ε.Ε.Λ. στο στάδιο της τελικής εκροής σε διάφορες χώρες.	34
Πίνακας 2.3: Συγκεντρώσεις δισφαινόλης Α σε ανεπεξέργαστα λύματα και επεξεργασμένα λύματα από Ε.Ε.Λ. για το στάδιο της τελικής εκροής σε διάφορες χώρες.	36
Πίνακας 2.4: Συγκεντρώσεις τρικλοζάνης σε ανεπεξέργαστα λύματα και επεξεργασμένα λύματα από Ε.Ε.Λ. στο στάδιο της τελικής εκροής σε διάφορες χώρες.	38
Πίνακας 2.5: Συγκεντρώσεις ιμπουπροφαίνης σε ανεπεξέργαστα λύματα και επεξεργασμένα λύματα από Ε.Ε.Λ. για το στάδιο της τελικής εκροής σε διάφορες χώρες.	42
Πίνακας 2.6: Συγκεντρώσεις ναπροξένης σε ανεπεξέργαστα λύματα και επεξεργασμένα λύματα από Ε.Ε.Λ. για το στάδιο της τελικής εκροής σε διάφορες χώρες.	44
Πίνακας 2.7: Συγκεντρώσεις δικλοφενάκης σε ανεπεξέργαστα λύματα και επεξεργασμένα λύματα από Ε.Ε.Λ. για το στάδιο της τελικής εκροής σε διάφορες χώρες.	46
Πίνακας 2.8: Συγκεντρώσεις κετοπροφαίνης σε ανεπεξέργαστα λύματα και επεξεργασμένα λύματα από Ε.Ε.Λ. για το στάδιο της τελικής εκροής σε διάφορες χώρες.	48
Πίνακας 2.9: Συνοπτική παρουσίαση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των ουσιών: BPA, TCS, NP, NP1EO, NP2EO, IBU, NPX, DCF, KTP. Η διαλυτότητα στο νερό εκφράζει τη δυνατότητα διάλυσης της ένωσης, η σταθερά του Henry τη δυνατότητα εξάτμισης, ο συντελεστής κατανομής του οργανικού άνθρακα (K_{oc}) τη δυνατότητα ρόφησης της ένωσης, ενώ ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης/νερού (K_{ow}) τη δυνατότητα βιοσυσσώρευσης.	49
Πίνακας 2.10: Φυσικοχημικές ιδιότητες των EDCs που επηρεάζουν την τύχη τους και τη συμπεριφορά τους στο περιβάλλον.	50
Πίνακας 2.11: Συνοπτική παρουσίαση των πλεονεκτημάτων και των μειονεκτημάτων της σύνθεσης του nZVI από φυτικά εκχυλίσματα («πράσινη» μέθοδος σύνθεσης).	57
Πίνακας 2.12: Συνοπτική παρουσίαση των πλεονεκτημάτων και των μειονεκτημάτων του nZVI.	59
Πίνακας 2.13: Σύντομη παρουσίαση από την βιβλιογραφική έρευνα για τις μεθόδους επεξεργασίας, το μέσο διεξαγωγής των πειραμάτων, τα στοιχεία και δεδομένα της εκάστοτε μεθόδου και την τελική απομάκρυνση που επιτεύχθηκε, με χρήση των νανοσωματιδίων σιδήρου μηδενικού σθένους είτε μόνο του είτε μέσω διαφόρων τροποποιήσεων για τους ενδοκρινικούς διαταράκτες και τα μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα, καθώς κι άλλων φαρμακευτικών ενώσεων που αφορούν κυρίως αντιβιοτικές, αναλγητικές, αντιπυρετικές ουσίες κ.α.	76
Πίνακας 3.1: Βασικές ιδιότητες της ρητίνης Amberlyst 15 WET τύπου H^+ όπως δίνονται από τον κατασκευαστή (Sigma Aldrich).	85
Πίνακας 3.2: Παρουσίαση των δειγμάτων που προκύπτουν κατά τη διαδικασία της 1ης δοκιμής παρτίδας (batch test).	90

Πίνακας 3.3: Παρουσίαση της παρασκευής των δειγμάτων που προκύπτουν κατά το πείραμα background για διαφορετικούς χρόνους ανάδευσης και τριπλό αριθμό επαναλήψεων. Το πείραμα αυτό περιλαμβάνει ανάδευση υπερκάρθου νερού με τη ρητίνη R-nFe (χωρίς δηλαδή τις ουσίες).	91
Πίνακας 3.4: Παρουσίαση της παρασκευής των δειγμάτων που προκύπτουν κατά το πρώτο πείραμα ελέγχου για διαφορετικούς χρόνους ανάδευσης και τριπλό αριθμό επαναλήψεων. Το πείραμα αυτό περιλαμβάνει ανάδευση των εξεταζόμενων ενώσεων με υπερκάρθου νερό.....	92
Πίνακας 3.5: Παρουσίαση της παρασκευής των δειγμάτων που προκύπτουν κατά το 2 ^ο πείραμα ελέγχου για διαφορετικούς χρόνους ανάδευσης και τριπλό αριθμό επαναλήψεων. Το πείραμα αυτό περιλαμβάνει ανάδευση των εξεταζόμενων ενώσεων με υπερκάρθου νερό και ρητίνη.....	93
Πίνακας 3.6: Παρουσίαση της παρασκευής των δειγμάτων που προκύπτουν κατά την 2 ^η δοκιμή παρτίδας για διαφορετικούς χρόνους ανάδευσης και τριπλό αριθμό επαναλήψεων.	95
Πίνακας 3.7: Τα διαγνωστικά ιόντα κάθε ουσίας για τη χρωματογραφική ανάλυση.	105
Πίνακας 4.1: Παρουσίαση αποτελεσμάτων πειράματος background για τη Δισφαινόλη Α.	112
Πίνακας 4.2: Παρουσίαση αποτελεσμάτων πειράματος ελέγχου 1 για τη Δισφαινόλη Α. ...	112
Πίνακας 4.3: Παρουσίαση αποτελεσμάτων πειράματος ελέγχου 2 για τη Δισφαινόλη Α. ...	113
Πίνακας 4.4: Παρουσίαση αποτελεσμάτων για τη Δισφαινόλη Α για την 1η δοκιμή παρτίδας.	113
Πίνακας 4.5: Παρουσίαση αποτελεσμάτων για τη Δισφαινόλη Α για τη 2η δοκιμή παρτίδας.	113
Πίνακας 4.6: Παρουσίαση αποτελεσμάτων του πειράματος background για την Τρικλοζάνη.	117
Πίνακας 4.7: Παρουσίαση αποτελεσμάτων του πειράματος ελέγχου 1 για την Τρικλοζάνη.	118
Πίνακας 4.8: Παρουσίαση αποτελεσμάτων του πειράματος ελέγχου 2 για την Τρικλοζάνη.	118
Πίνακας 4.9: Παρουσίαση αποτελεσμάτων της 1 ^{ης} δοκιμής παρτίδας για την Τρικλοζάνη.	118
Πίνακας 4.10: Παρουσίαση αποτελεσμάτων της 2 ^{ης} δοκιμής παρτίδας για την Τρικλοζάνη.	119
Πίνακας 4.11: Παρουσίαση αποτελεσμάτων του πειράματος background για την Ιμπουπροφαίνη.....	122
Πίνακας 4.12: Παρουσίαση αποτελεσμάτων του 1 ^{ου} πειράματος ελέγχου για την Ιμπουπροφαίνη.....	123
Πίνακας 4.13: Παρουσίαση αποτελεσμάτων του 2 ^{ου} πειράματος ελέγχου για την Ιμπουπροφαίνη.....	123
Πίνακας 4.14: Παρουσίαση αποτελεσμάτων 1 ^{ης} δοκιμής παρτίδας για την Ιμπουπροφαίνη.	124

Πίνακας 4.15: Παρουσίαση αποτελεσμάτων 2 ^{ης} δοκιμής παρτίδας για την Ιμπουπροφαίνη.	124
Πίνακας 4.16: Παρουσίαση αποτελεσμάτων πειράματος background για τη Ναπροξένη.	128
Πίνακας 4.17: Παρουσίαση αποτελεσμάτων 1 ^{ου} πειράματος ελέγχου για τη Ναπροξένη.	129
Πίνακας 4.18: Παρουσίαση αποτελεσμάτων 2 ^{ου} πειράματος ελέγχου για τη Ναπροξένη.	129
Πίνακας 4.19: Παρουσίαση αποτελεσμάτων 1 ^{ης} δοκιμής παρτίδας για τη Ναπροξένη.	129
Πίνακας 4.20: Παρουσίαση αποτελεσμάτων 2 ^{ης} δοκιμής παρτίδας για τη Ναπροξένη.	130
Πίνακας 4.21: Παρουσίαση αποτελεσμάτων 1 ^{ου} πειράματος ελέγχου για τη Δικλοφενάκη.	133
Πίνακας 4.22: Παρουσίαση αποτελεσμάτων 2 ^{ου} πειράματος ελέγχου για τη Δικλοφενάκη.	134
Πίνακας 4.23: Παρουσίαση αποτελεσμάτων 1 ^{ης} δοκιμής παρτίδας για τη Δικλοφενάκη.	134
Πίνακας 4.24: Παρουσίαση αποτελεσμάτων 2 ^{ης} δοκιμής παρτίδας για τη Δικλοφενάκη.	134
Πίνακας 4.25: Παρουσίαση αποτελεσμάτων πειράματος background για την Κετοπροφαίνη.	138
Πίνακας 4.26: Παρουσίαση αποτελεσμάτων 1 ^{ου} πειράματος ελέγχου για την Κετοπροφαίνη.	139
Πίνακας 4.27: Παρουσίαση αποτελεσμάτων 2 ^{ου} πειράματος ελέγχου για την Κετοπροφαίνη.	139
Πίνακας 4.28: Παρουσίαση αποτελεσμάτων 1 ^{ης} δοκιμής παρτίδας για την Κετοπροφαίνη.	139
Πίνακας 4.29: Παρουσίαση αποτελεσμάτων 2 ^{ης} δοκιμής παρτίδας για την Κετοπροφαίνη.	140

Ευρετήριο Εικόνων

Εικόνα 2.1: Η πορεία των αναδύμενων μικρορύπων στο περιβάλλον.	28
Εικόνα 2.2: Μία από τις διακλαδισμένες μορφές της εννεύλοφαινόλης.	30
Εικόνα 2.3: Χημική δομή μονο-αιθοξυλιομένης εννεύλοφαινόλης.	31
Εικόνα 2.4: Χημική δομή δι-αιθοξυλιομένης εννεύλοφαινόλης.	31
Εικόνα 2.5: Χημική δομή δισφαινόλης Α.	35
Εικόνα 2.6: Χημική δομή τρικλοζάνης.	37
Εικόνα 2.7: Πορεία των φαρμακευτικών ουσιών στο περιβάλλον.	39
Εικόνα 2.8: Χημική δομή ιμπουπροφαίνης.	41
Εικόνα 2.9: Χημική δομή ναπροξένης.	43
Εικόνα 2.10: Χημική δομή δικλοφενάκης.	45
Εικόνα 2.11: Χημική δομή κετοπροφαίνης.	47
Εικόνα 2.12: Είδη ρύπων που έχουν επεξεργαστεί με την τεχνολογία του στοιχειακού νανοσιδήρου (nZVI).	55
Εικόνα 2.13: Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης του nZVI.	58

Εικόνα 2.14: Σχηματική παρουσίαση των τροποποιήσεων του nZVI. (Α) Πρόσμιξη με άλλο μέταλλο, (Β) Επικάλυψη της επιφάνειας με μία σταθεροποιητική ουσία, (Γ) Γαλακτωματοποίηση, (Δ) Ενσωμάτωση στη μήτρα κατάλληλου υλικού, (Ε) Εναπόθεση στο υπόστρωμα ενός υλικού που λειτουργεί ως φορέας.....	61
Εικόνα 2.15: Σχηματική παρουσίαση της δομής του nZVI και κάποιων μηχανισμών που αναπτύσσονται κατά την επεξεργασία ρύπων.	62
Εικόνα 3.1: (α) Η κατιονική ρητίνη (R-Na) πριν την προσθήκη διαλύματος FeCl_3 και εκχυλίσματος πράσινου τσαγιού, (β) η κατιονική ρητίνη (R-nFe) μετά την προσθήκη διαλύματος FeCl_3 και εκχυλίσματος πράσινου τσαγιού, δηλαδή η ρητίνη με τον ενσωματωμένο νανοσίδηρο (που είναι στοιχειακός στο μεγαλύτερο ποσοστό του).....	86
Εικόνα 3.2: Σχηματική παρουσίαση της δομής μιας χάντρας κατιονικής ιοντοανταλλακτικής ρητίνης. Η έλξη των κατιόντων από τις αρνητικά φορτισμένες λειτουργικές ομάδες ακολουθούν συγκεκριμένη σειρά η οποία για μερικά κοινά κατιόντα είναι αυξητικά η εξής: $\text{Hg}^{2+} < \text{Li}^+ < \text{H}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ \approx \text{NH}_4^+ < \text{Cd}^{2+} < \text{Cs}^+ < \text{Ag}^+ < \text{Mn}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Pb}^{2+} < \text{Al}^{3+} < \text{Fe}^{3+}$	87
Εικόνα 3.3: Συνοπτική παρουσίαση της σύνθεσης της ρητίνης με τον ενσωματωμένο στοιχειακό νανοσίδηρο.....	88
Εικόνα 3.4: Στάδια εκχύλισης στερεής φάσης (SPE).....	96
Εικόνα 3.5: Φωτογραφική απεικόνιση της συσκευής κενού (Agilent Technologies), των πλαστικών συρίγγων και των φυσιγγων C18 που χρησιμοποιούνται κατά την εκχύλιση στερεής φάσης.....	97
Εικόνα 3.6: Φωτογραφική απεικόνιση της εξάτμισης στα 6 ml των δειγμάτων αμέσως μετά την εκχύλιση στερεής φάσης με τη χρήση αέριου αζώτου.	99
Εικόνα 3.7: Σχηματική παρουσίαση αέριου χρωματογράφου-φασματομέτρου μάζας.	100
Εικόνα 3.8: Ενδεικτικό χρωματογράφημα των υπό εξέταση ουσιών με τεχνική επιλεκτικής παρακολούθησης. Οι χρόνοι στους οποίους εμφανίζονται οι κορυφές υποδεικνύουν την ουσία που αντιστοιχεί στην κάθε καμπύλη.	106
Εικόνα 3.9: Φωτογραφική απεικόνιση του αέριου χρωματογράφου-φασματομέτρου μάζας (gas chromatography-mass spectrometer).	106
Εικόνα 3.10: Φωτογραφική απεικόνιση του φορητού πεχάμετρου που χρησιμοποιείται κατά τη διαδικασία των πειραμάτων.....	107
Εικόνα 3.11: Φωτογραφική απεικόνιση του φορητού οξυγονόμετρου που χρησιμοποιείται κατά τη διαδικασία των πειραμάτων.....	108
Εικόνα 3.12: Φωτογραφική απεικόνιση του φορητού ψηφιακού θερμόμετρου που χρησιμοποιήθηκε κατά την πειραματική διαδικασία.	109

Ευρετήριο Σχημάτων

Σχήμα 4.1: Επίδραση της δόσης της ρητίνης R-nFe (χωρίς NaCl) στην απομάκρυνση της Δισφαινόλης Α.....	114
Σχήμα 4.2: Επίδραση της επεξεργασίας της ρητίνης R-nFe με διάλυμα NaCl στην απομάκρυνση της Δισφαινόλης Α.	115
Σχήμα 4.3: Επίδραση του nZVI στην απομάκρυνση της Δισφαινόλης Α για μικρό χρόνο επαφής (έως 240 λεπτά).....	116
Σχήμα 4.4: Επίδραση του nZVI στην απομάκρυνση της Δισφαινόλης Α για μεγάλο χρόνο επαφής (από 240 έως 2880 λεπτά).....	117
Σχήμα 4.5: Επίδραση της δόσης της ρητίνης R-nFe (χωρίς NaCl) στην απομάκρυνση της Τρικλοζάνης.....	119
Σχήμα 4.6: Επίδραση της επεξεργασίας της ρητίνης R-nFe με διάλυμα NaCl στην απομάκρυνση της Τρικλοζάνης.....	120
Σχήμα 4.7: Επίδραση του nZVI στην απομάκρυνση της Τρικλοζάνης για μικρό χρόνο επαφής (έως 240 λεπτά).....	121
Σχήμα 4.8: Επίδραση του nZVI στην απομάκρυνση της Τρικλοζάνης για μεγάλο χρόνο επαφής (από 240 έως 2880 λεπτά).....	122
Σχήμα 4.9: Επίδραση της δόσης της ρητίνης R-nFe (χωρίς NaCl) στην απομάκρυνση της Ιμπουπροφαίνης.....	125
Σχήμα 4.10: Επίδραση της επεξεργασίας της ρητίνης R-nFe με διάλυμα NaCl στην απομάκρυνση της Ιμπουπροφαίνης.....	126
Σχήμα 4.11: Επίδραση του nZVI στην απομάκρυνση της Ιμπουπροφαίνης για μικρό χρόνο επαφής (έως 240 λεπτά).....	127
Σχήμα 4.12: Επίδραση του nZVI στην απομάκρυνση της Ιμπουπροφαίνης για μεγάλο χρόνο επαφής (από 240 έως 2880 λεπτά).....	128
Σχήμα 4.13: Επίδραση της δόσης της ρητίνης R-nFe (χωρίς NaCl) στην απομάκρυνση της Ναπροξένης.....	130
Σχήμα 4.14: Επίδραση της επεξεργασίας της ρητίνης R-nFe με διάλυμα NaCl στην απομάκρυνση της Ναπροξένης.....	131
Σχήμα 4.15: Επίδραση του nZVI στην απομάκρυνση της Ναπροξένης για μικρό χρόνο επαφής (έως 240 λεπτά).....	132
Σχήμα 4.16: Επίδραση του nZVI στην απομάκρυνση της Ναπροξένης για μεγάλο χρόνο επαφής (από 240 έως 2880 λεπτά).....	133
Σχήμα 4.17: Επίδραση της δόσης της ρητίνης R-nFe (χωρίς NaCl) στην απομάκρυνση της Δικλοφενάκης.....	135
Σχήμα 4.18: Επίδραση της επεξεργασίας της ρητίνης R-nFe με διάλυμα NaCl στην απομάκρυνση της Δικλοφενάκης.....	136
Σχήμα 4.19: Επίδραση του nZVI στην απομάκρυνση της Δικλοφενάκης για μικρό χρόνο επαφής (έως 240 λεπτά).....	137

Σχήμα 4.20: Επίδραση του nZVI στην απομάκρυνση της Δικλοφενάκης για μεγάλο χρόνο επαφής (από 240 έως 2880 λεπτά).....	138
Σχήμα 4.21: Επίδραση της δόσης της ρητίνης R-nFe (χωρίς NaCl) στην απομάκρυνση της Κετοπροφαίνης.....	140
Σχήμα 4.22: Επίδραση της επεξεργασίας της ρητίνης R-nFe με διάλυμα NaCl στην απομάκρυνση της Κετοπροφαίνης.....	141
Σχήμα 4.23: Επίδραση του nZVI στην απομάκρυνση της Κετοπροφαίνης για μικρό χρόνο επαφής (έως 240 λεπτά).....	142
Σχήμα 4.24: Επίδραση του nZVI στην απομάκρυνση της Κετοπροφαίνης για μεγάλο χρόνο επαφής (από 240 έως 2880 λεπτά).....	143
Σχήμα 4.25: Διάγραμμα του λόγου C/C_0 συναρτήσει του χρόνου επαφής για όλους τους οργανικούς μικρορύπους που εξετάζονται σε μικρό χρόνο επαφής (έως 240 λεπτά) για τη ρητίνη R-Na επεξεργασμένη με NaCl σε δόση 15 g/L (απουσία nZVI).....	144
Σχήμα 4.26: Διάγραμμα του λόγου C/C_0 συναρτήσει του χρόνου επαφής για τους ενδοκρινικούς διαταράκτες που εξετάζονται σε μικρό χρόνο επαφής (έως 240 λεπτά) για τη ρητίνη R-Na επεξεργασμένη με NaCl σε δόση 15 g/L (απουσία nZVI).....	145
Σχήμα 4.27: Διάγραμμα του λόγου C/C_0 συναρτήσει του χρόνου επαφής για τα μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα που εξετάζονται σε μικρό χρόνο επαφής (έως 240 λεπτά) για τη ρητίνη R-Na επεξεργασμένη με NaCl σε δόση 15 g/L (απουσία nZVI).....	146
Σχήμα 4.28: Διάγραμμα του λόγου C/C_0 συναρτήσει του χρόνου επαφής για όλους τους οργανικούς μικρορύπους που εξετάζονται σε μεγάλο χρόνο επαφής (από 240 έως 2880 λεπτά) για τη ρητίνη R-Na επεξεργασμένη με NaCl σε δόση 15 g/L (απουσία nZVI).....	147
Σχήμα 4.29: Διάγραμμα του λόγου C/C_0 συναρτήσει του χρόνου επαφής για τους ενδοκρινικούς διαταράκτες που εξετάζονται σε μεγάλο χρόνο επαφής (από 240 έως 2880 λεπτά) για τη ρητίνη R-Na επεξεργασμένη με NaCl σε δόση 15 g/L (απουσία nZVI).....	148
Σχήμα 4.30: Διάγραμμα του λόγου C/C_0 συναρτήσει του χρόνου επαφής για τα μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα που εξετάζονται σε μεγάλο χρόνο επαφής (από 240 έως 2880 λεπτά) για τη ρητίνη R-Na επεξεργασμένη με NaCl σε δόση 15 g/L (απουσία nZVI).....	149
Σχήμα 4.31: Διάγραμμα του λόγου C/C_0 συναρτήσει του χρόνου επαφής για όλους τους οργανικούς μικρορύπους που εξετάζονται σε μικρό χρόνο επαφής (έως 240 λεπτά) για τη ρητίνη R-nFe επεξεργασμένη με NaCl σε δόση 15 g/L (παρουσία nZVI).....	150
Σχήμα 4.32: Διάγραμμα του λόγου C/C_0 συναρτήσει του χρόνου επαφής για τους ενδοκρινικούς διαταράκτες που εξετάζονται σε μικρό χρόνο επαφής (έως 240 λεπτά) για τη ρητίνη R-nFe επεξεργασμένη με NaCl σε δόση 15 g/L (παρουσία nZVI).....	151
Σχήμα 4.33: Διάγραμμα του λόγου C/C_0 συναρτήσει του χρόνου επαφής για τα μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα που εξετάζονται σε μικρό χρόνο επαφής (έως 240 λεπτά) για τη ρητίνη R-nFe επεξεργασμένη με NaCl σε δόση 15 g/L (παρουσία nZVI).....	152
Σχήμα 4.34: Διάγραμμα του λόγου C/C_0 συναρτήσει του χρόνου επαφής για όλους τους οργανικούς μικρορύπους που εξετάζονται σε μεγάλο χρόνο επαφής (από 240 λεπτά έως	

2880 λεπτά) για τη ρητίνη R-nFe επεξεργασμένη με NaCl σε δόση 15 g/L (παρουσία nZVI).	153
Σχήμα 4.35: Διάγραμμα του λόγου C/C_0 συναρτήσει του χρόνου επαφής για τους ενδοκρινικούς διαταράκτες που εξετάζονται σε μεγάλο χρόνο επαφής (από 240 λεπτά έως 2880 λεπτά) για τη ρητίνη R-nFe επεξεργασμένη με NaCl σε δόση 15 g/L (παρουσία nZVI).	154
Σχήμα 4.36: Διάγραμμα του λόγου C/C_0 συναρτήσει του χρόνου επαφής για τα μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα που εξετάζονται σε μεγάλο χρόνο επαφής (από 240 λεπτά έως 2880 λεπτά) για τη ρητίνη R-nFe επεξεργασμένη με NaCl σε δόση 15 g/L (παρουσία nZVI).	155
Σχήμα 4.37: Συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου συναρτήσει του χρόνου επαφής για όλα τα πειράματα που διεξήχθησαν.	156

1. Εισαγωγή

Το νερό είναι ένα από τα σημαντικότερα στοιχεία για την ύπαρξη της ζωής. Από το σύνολο της υδατικής μάζας, το 97.2% βρίσκεται στους ωκεανούς και τις θάλασσες, το 2.1% υπό τη μορφή πάγων και μόλις το 0.65% μπορεί να αξιοποιηθεί για πόση (Jain, Singh, Kim, Lichtfouse, & Sharma, 2018). Στην Ευρώπη οι ανανεώσιμοι πόροι ύδατος κατά κεφαλήν μειώθηκαν κατά 24% μεταξύ 1960 και 2010, επηρεάζοντας διάφορα είδη ζωής και οικοσυστήματα (Pesqueira, Pereira, & Silva, 2020). Κατά την Ευρωπαϊκή αξιολόγηση των υδάτων του 2018 (European Environment Agency, 2018) ο κύριος υπεύθυνος για τη κακή χημική ποιότητα των υδάτων είναι η ατμοσφαιρική εναπόθεση και η απόρριψη αποβλήτων από μονάδες επεξεργασίας αστικών λυμάτων. Οι σταθμοί επεξεργασίας λυμάτων αποτελούν κύρια πηγή ρύπανσης δεδομένου ότι διάφορα χημικά προϊόντα από τη βιομηχανία και την οικιακή χρήση θα καταλήξουν αναπόφευκτα στο σύστημα αποχέτευσης κι από εκεί στους σταθμούς επεξεργασίας λυμάτων, όπου αν δεν απομακρυνθούν με κάποια μέθοδο θα καταλήξουν στους υδάτινους πόρους (Pesqueira, Pereira, & Silva, 2020), όπως είναι οι λίμνες, τα ποτάμια, τα υπόγεια νερά και οι θάλασσες.

Τα τελευταία χρόνια μία ειδική κατηγορία ρύπων απασχολούν τους ερευνητές, οι οποίοι ονομάζονται αναδυόμενοι οργανικοί μικρορύποι. Οι αναδυόμενοι οργανικοί μικρορύποι, αν και συναντώνται στο περιβάλλον σε μικρές συγκεντρώσεις, η συχνότητα με την οποία εμφανίζονται είναι υψηλή και έχει αποδειχθεί ότι η χρόνια έκθεση ακόμα και σε αυτές τις μικρές συγκεντρώσεις προκαλεί δυσμενείς επιπτώσεις τόσο για την ανθρώπινη υγεία, όσο και για τους υδρόβιους οργανισμούς (Rivera-Utrilla, Sánchez-Polo, Ferro-García, Prados-Joya, & Ocampo-Pérez, 2013). Ορισμένοι από αυτούς μπορεί να είναι δυνητικά τοξικοί ή καρκινογόνοι και πολύ ανθεκτικοί, έχοντας την τάση να βιο-συσσωρεύονται και να βιο-μεγεθύνονται (Gago-Ferrero, Díaz-Cruz, & Barceló, 2012; Munz, Fu, Stamm, & Hollender, 2018).

Στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων οι συγκεντρώσεις των αναδυόμενων μικρορύπων κυμαίνονται τόσο για τα μη επεξεργασμένα λύματα όσο και για τα επεξεργασμένα λύματα από μερικά $\mu\text{g/L}$ έως και ng/L , αποδεικνύοντας ότι οι συμβατικές μέθοδοι επεξεργασίας λυμάτων αδυνατούν να αποδομήσουν τους περισσότερους από αυτού του είδους τους ρύπους. Ικανοποιητική αποσύνθεση των ρύπων αυτών φαίνεται να μπορούν να δώσουν οι προχωρημένες μέθοδοι οξειδωσης στις οποίες μεταξύ άλλων περιλαμβάνονται η οζόνωση (Gomes, Costa, Quinta-Ferreira, & Martins, 2017), η οξείδωση από ετερογενές ή ομογενές αντιδραστήριο Fenton (Jain, Singh, Kim, Lichtfouse, & Sharma, 2018), η χρήση υπερθειικών και υπεροξυμονοθειικών ενώσεων (Wang & Wang, 2018), η υπεριώδης ακτινοβολία (UV) (Yu, et al., 2019), η φωτοκατάλυση (He, Sutton, Rijnaarts, & Langenhoff, 2016) κ.α. Τις τελευταίες δεκαετίες τα νανοϋλικά τράβηξαν μεγάλη προσοχή εξαιτίας της υψηλής προσροφητικής τους ικανότητας, της οξειδοαναγωγικής τους ικανότητας και της αντι-βακτηριακής δράσης (Liang, et al., 2012), αποτελώντας μια ενδιαφέρουσα εναλλακτική για την απομάκρυνση των αναδυόμενων μικρορύπων λόγω των

προαναφερθέντων ιδιοτήτων τους αλλά και του οικονομικά προσιτού τους κόστους. Αν και υπάρχουν πολλά αναπάντητα ερωτήματα ακόμη για την ευρεία χρήση των νανοϋλικών στην επεξεργασία των αναδυόμενων ρύπων, η ανάπτυξη “πράσινων μεθόδων” σύνθεσης ορισμένων νανοϋλικών έχει εντατικοποιήσει τις επιστημονικές έρευνες ως προς αυτή την κατεύθυνση. Ένα από αυτά τα νανοϋλικά αποτελεί ο στοιχειακός νανοσίδηρος.

Στόχος της παρούσας διπλωματικής μελέτης είναι να γίνει μία ανασκόπηση της βιβλιογραφικής έρευνας σχετικά με τις ικανότητες του στοιχειακού νανοσιδήρου στην απομάκρυνση των αναδυόμενων οργανικών μικρορύπων και μέσω πειραματικής διαδικασίας να αξιολογηθεί η δυνατότητα των νανοσωματιδίων σιδήρου μηδενικού σθένους στην απομάκρυνση συγκεκριμένων αναδυόμενων οργανικών μικρορύπων και ειδικότερα τριών ενδοκρινικών διαταρακτών (της εννεϋλοφαινόλης, της δισφαινόλης Α και της τρικλοζάνης) και τεσσάρων μη στεροειδών αντιφλεγμονωδών φαρμάκων (της ιμπουπροφαίνης, της δικλοφενάκης, της ναπροξένης και της κετοπροφένης) από τεχνητά υδατικά διαλύματα. Για τις πειραματικές διαδικασίες χρησιμοποιήθηκε στοιχειακός νανοσίδηρος που έχει παραχθεί μέσω της χρήσης πολυφαινόλων πράσινου τσαγιού δεσμευμένος σε κατιονική ρητίνη ως υποστηρικτικό πορώδες μέσο, με τη μεθοδολογία που έχει αναπτυχθεί στο Εργαστήριο Μεταλλειολόγων Μηχανικών του ΕΜΠ (Toli, Varoukaki, Mystrioti, Xenidis, & Papassiopi, 2018).

Η δομή της διπλωματικής μελέτης απαρτίζεται από έξι κεφάλαια όπου είναι τα εξής:

- το πρώτο κεφάλαιο αποτελείται από την εισαγωγή
- το δεύτερο κεφάλαιο είναι μία βιβλιογραφική ανασκόπηση η οποία περιλαμβάνει την παρουσίαση συγκεκριμένων ενδοκρινικών διαταρακτών και μη στεροειδών αντιφλεγμονωδών φαρμάκων καθώς και την τύχη τους μέσω της χρήσης του στοιχειακού νανοσιδήρου από διάφορους ερευνητές. Επίσης, στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται ακόμη οι ιδιότητες και οι τροποποιήσεις των νανοσωματιδίων σιδήρου μηδενικού σθένους και γίνεται εκτενής βιβλιογραφική ανασκόπηση της χρήσης του nZVI για την απομάκρυνση αναδυόμενων μικρορύπων.
- το τρίτο κεφάλαιο αποτελεί μια παρουσίαση των υλικών και των εργαστηριακών μεθόδων που χρησιμοποιούνται κατά το πειραματικό στάδιο,
- το τέταρτο κεφάλαιο συμπεριλαμβάνει τα αποτελέσματα που εξάγονται από την πειραματική διαδικασία,
- στο πέμπτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα κύρια συμπεράσματα από την βιβλιογραφική ανασκόπηση και τα πειραματικά αποτελέσματα, καθώς επίσης και προτάσεις για μελλοντική έρευνα και
- στο έκτο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι βιβλιογραφικές πηγές

Στο σημείο αυτό διευκρινίζεται ότι στο θεωρητικό μέρος παρουσιάζονται και οι αιθοξυλιωμένες εννεϋλοφαινόλες (μονο-αιθοξυλιωμένη και δι-αιθοξυλιωμένη) αλλά δε συμπεριλήφθηκαν στην πειραματική διαδικασία.

Συντομογραφίες

ECs: Emerging Contaminants, Αναδυόμενοι μικρορύποι

EDCs: Endocrine Disrupting Compounds, Ενδοκρινικοί Διαταράκτες

Phps: Pharmaceuticals, Φαρμακευτικές ενώσεις

PPCPs: Pharmaceuticals and Personal Care Products, Φαρμακευτικές Ενώσεις και Προϊόντα Προσωπικής Φροντίδας

NP: Nonylphenol, Εννεύλοφαινόλη

NP1EO: Nonylphenol mono-ethoxylate, Μονο-αιθοξυλιωμένη εννεύλοφαινόλη

NP2EO: Nonylphenol di-ethoxylate, Δι-αιθοξυλιωμένη εννεύλοφαινόλη

BPA: Bisphenol A, Δισφαινόλη Α

TCS: Triclosan, Τρικλοζάνη

IBU: Ibuprofen, Ιμπουπροφαίνη

DCF: Diclofenac, Δικλοφενάκη

NPX: Naproxen, Ναπροξένη

KTP ή και KFN: Ketorprofen, Κετοπροφαίνη

M.O.: Μέσος Όρος

K_{ow} : Συντελεστής κατανομής οκτανόλης/νερού

K_{oc} : Συντελεστής κατανομής οργανικού άνθρακα

nZVI: nano Zero Valent Iron, Νανοσωματίδια Σιδήρου Μηδενικού Σθένους

ROS: Reactive Oxygen Species, Δραστικές Μορφές Οξυγόνου

K_a : σταθερά ιοντισμού ασθενούς οξέος και $pK_a = -\log(K_a)$

DO: Dissolved Oxygen, Διαλυμένο Οξυγόνο

T: Temperature, Θερμοκρασία

SPE: Solid Phase Extraction, Εκχύλιση Στερεής Φάσης

GC-MS: Gas Chromatography-Mass Spectrometry, Αέρια Χρωματογραφία-Φασματομετρία Μάζας

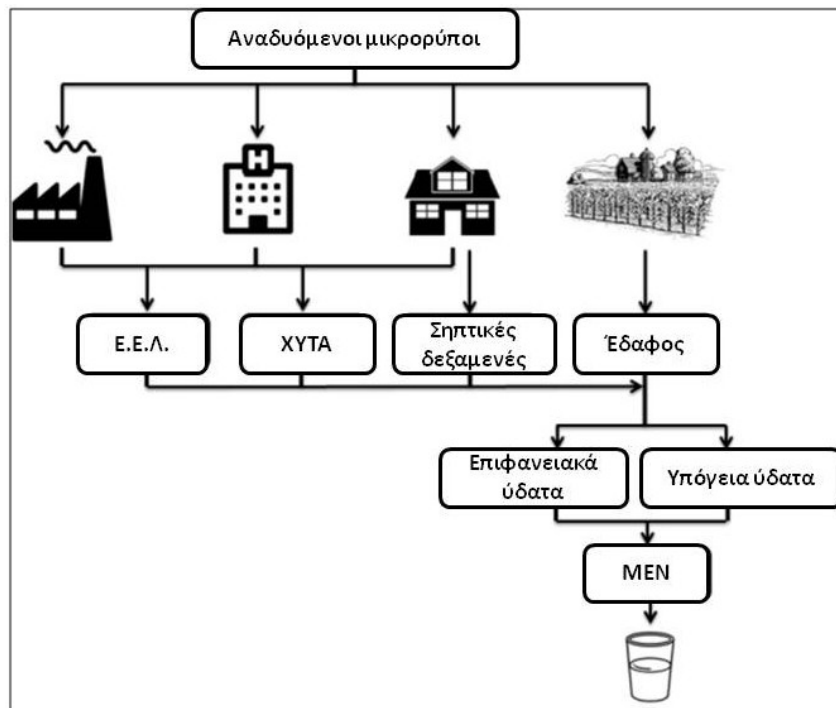
2. Βιβλιογραφική ανασκόπηση

2.1 Αναδυόμενοι μικρορύποι (Emerging Contaminants, ECs)

Τα τελευταία χρόνια στον τομέα επεξεργασίας του νερού και των λυμάτων έχει δοθεί ιδιαίτερη σημασία πέρα από την απομάκρυνση ιών, παθογόνων μικροοργανισμών, θρεπτικών ουσιών (άζωτο, φώσφορος) κι οργανικού φορτίου στη διαχείριση και απομάκρυνση μιας καινούριας κατηγορίας ουσιών που ονομάζονται αναδυόμενοι μικρορύποι. Οι αναδυόμενοι μικρορύποι, γνωστοί και ως αναδυόμενοι οργανικοί μικρορύποι, ορίζονται οποιεσδήποτε συνθετικές ή φυσικές ουσίες οι οποίες δεν προέρχονται συχνά άμεσα από το περιβάλλον αλλά δύνανται να εισέλθουν σε αυτό και να προκαλέσουν γνωστές ή δυνητικά αρνητικές επιπτώσεις στα οικοσυστήματα και (ή) στην ανθρώπινη υγεία (Geissen, et al., 2015). Οι ρύποι αυτοί ανιχνεύονται συχνά στους υδάτινους αποδέκτες και το ερευνητικό ενδιαφέρον εστιάζει κυρίως στα χημικά και τοξικολογικά τους χαρακτηριστικά.

Αυτοί οι αναδυόμενοι μικρορύποι αφορούν ουσίες που περιέχονται σε μία πληθώρα προϊόντων που καταναλώνονται καθημερινά σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες όπως για παράδειγμα παρασιτοκτόνα, παραπροϊόντα απολύμανσης, φαρμακευτικές ουσίες και προϊόντα προσωπικής φροντίδας, ενδοκρινικούς διαταράκτες, βιομηχανικές χημικές ουσίες (πρόσθετα τροφίμων, γλυκαντικές ουσίες, επιβραδυντικά φλόγας) κ.α.

Οι πηγές ρύπανσης των αναδυόμενων μικρορύπων μπορεί να είναι είτε σημειακές, είτε διάχυτες. Στις σημειακές πηγές συγκαταλέγονται τα επεξεργασμένα λύματα από εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών λυμάτων στα οποία περιέχονται φαρμακευτικές ουσίες που έχουν καταναλωθεί από τον άνθρωπο (και απεκκρίνονται από αυτόν είτε ως μητρικές ενώσεις είτε ως μεταβολίτες) καθώς και προϊόντα καθαρισμού και προσωπικής φροντίδας που έχουν καταλήξει στην αποχέτευση, αλλά και τα βιομηχανικά και νοσοκομειακά απόβλητα. Ακόμη, οι διαρροές αποβλήτων από σηπτικές δεξαμενές και η επιφανειακή απορροή αλλά και οι διαρροές σε έναν χώρο εναπόθεσης απορριμμάτων ή χώρο υγειονομικής ταφής απορριμμάτων (ΧΥΤΑ) συνιστούν πηγές σημειακής ρύπανσης. Όσον αφορά τις διάχυτες πηγές, τόσο η γεωργία (με τη χρήση ζιζανιοκτόνων) όσο και η κτηνοτροφία (με τη χρήση κτηνιατρικών φαρμάκων) συνεισφέρουν στην εμφάνιση των ECs, συνήθως στα υπόγεια νερά. Η εικόνα 2.1 περιγράφει σχηματικά την πορεία των αναδυόμενων μικρορύπων στο περιβάλλον και συγκεκριμένα πως καταλήγουν τόσο στα επιφανειακά όσο και στα υπόγεια ύδατα κι από εκεί στις μονάδες επεξεργασίας νερού (MEN) το οποίο προορίζεται για πόση. Επιπρόσθετα, οι συγκεντρώσεις στις οποίες συναντώνται στο περιβάλλον κυμαίνονται από $\mu\text{g/L}$ έως και μερικά ng/L και κάποιες φορές ακόμα μικρότερες (Pal, He, Jekel, Reinhard, & Gin, 2014; Wilkinson, Hooda, Barker, Barton, & Swinden, 2017), αλλά η ανακάλυψη, η ανίχνευση και η παρακολούθηση τόσο μικρών συγκεντρώσεων αυτών των σταθερών ενώσεων έγινε εφικτή την τελευταία δεκαετία χάρη στην ανάπτυξη νέων μεθόδων ανίχνευσης και αναλυτικότερων τεχνολογιών (Xu, Luo, Pal, Gin, & Reinhard, 2011; Gasperi, et al., 2013; Geissen, et al., 2015).



Εικόνα 2.1: Η πορεία των αναδυόμενων μικρορύπων στο περιβάλλον.

Προέλευση: (Quesada, et al., 2019) μετά από προσαρμογή.

Είναι σημαντικό να διευκρινιστεί ότι ο όρος αναδυόμενος δεν αναφέρεται αποκλειστικά στο ρύπο καθαυτό αλλά στην “αναδυόμενη” ανησυχία ή “αναδυόμενο” κίνδυνο που αυτός προκαλεί εξαιτίας της τοξικολογικής του επίδρασης στο οικοσύστημα ή στον άνθρωπο.

Αξίζει ωστόσο να σημειωθεί ότι όσον αφορά τους αναδυόμενους ρύπους, ο τοξικολογικός χαρακτηρισμός τους είναι συχνά δύσκολος να πραγματοποιηθεί. Αυτό γιατί ο τοξικολογικός χαρακτηρισμός μιας ουσίας προσεγγίζεται τυπικά μέσω της σταθερότητας, της λιποφιλικότητας και της τοξικότητας (βραχεία ή χρόνια), αλλά αποδεικνύεται ανεπαρκής όσον αφορά τους αναδυόμενους μικρορύπους. Οι ρύποι αυτοί εμφανίζουν μία ψευδο-σταθερότητα, καθώς ένας αναδυόμενος μικρορύπος μπορεί να υπάρχει μονίμως στο περιβάλλον όχι λόγω της ανθεκτικότητάς του αλλά εξαιτίας της συνεχόμενης διάθεσής του από μία πηγή ρύπανσης (όπως μία εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων). Η λιποφιλικότητα χρησιμοποιείται συνήθως για να προσδιοριστεί πόσο εύκολα ένας ρύπος μπορεί να διαπεράσει τις μεμβράνες των κυττάρων ή να εισαχθεί στους ιστούς, κάτι το οποίο μπορεί να είναι αναποτελεσματικό για τον χαρακτηρισμό ορισμένων αναδυόμενων μικρορύπων, όπως οι φαρμακευτικές ουσίες, οι οποίοι είναι σχεδιασμένοι να μεταφέρονται ενεργά εντός των κυττάρων και των ιστών (Rosenfeld & Feng, 2011). Συνεπώς, η έλλειψη γνώσης για την τύχη και την τοξική επίδραση των αναδυόμενων μικρορυπαντών καθώς δύνανται να μετατραπούν και σε ενώσεις πιο ασταθείς και τοξικές από τη μητρική, καθιστούν εμφανή την ανάγκη για περαιτέρω μελέτη και έρευνα.

Η παρούσα διπλωματική εργασία θα επικεντρωθεί στη μελέτη εννέα οργανικών ενώσεων, που αποτελούν αναδυόμενους ρύπους και συγκαταλέγονται στους ενδοκρινικούς

διαταράκτες και στις φαρμακευτικές ουσίες και πιο συγκεκριμένα στα μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα.

2.1.1 Ενδοκρινικοί διαταράκτες (EDCs)

Ως ενδοκρινικός διαταράκτης (Endocrine Disruptor Compound, EDC) έχει οριστεί από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (World Health Organization, WHO) μία εξωγενής ουσία ή μείγμα ουσιών που μεταβάλλει τις λειτουργίες του ενδοκρινικού συστήματος και κατά συνέπεια προκαλεί δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία ενός οργανισμού ή στους απογόνους του (Κουμάκη, 2018).

Οι ενδοκρινικοί διαταράκτες (EDCs) είναι αναδυόμενοι περιβαλλοντικοί ρύποι όπου σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις μπορούν να προκαλέσουν διαταραχές του ενδοκρινικού συστήματος και να επηρεάσουν τον ορμονικό έλεγχο της ανάπτυξης των υδρόβιων οργανισμών και της άγριας ζωής (Lintelmann, Katayama, Kurihara, Shore, & Wenzel, 2009).

Οι ενδοκρινικοί διαταράκτες αποτελούνται από μια μεγάλη λίστα ουσιών μεταξύ των οποίων περιλαμβάνονται φυτοφάρμακα (όπως το DDT, TBT, ατραζίνη), μόνιμα οργανοχλωρίδια και οργανοαλογονούχες ενώσεις (όπως πολυχλωριωμένα διφαινύλια, διοξίνες, φουράνια), αλκυλοφαινόλες (όπως εννεύλοφαινόλες και οκτυλφαινόλες), βαρέα μέταλλα (όπως κάδμιο, μόλυβδος, υδράργυρος), φυτοιστρογόνα (όπως ισοφλαβονοειδή, λιγνάνες, β-σιτοστερόλη) και συνθετικές και φυσικές ορμόνες (όπως 17α-αιθυνλιοιστραδιόλη και 17β-οιστραδιόλη).

Η παρουσία των ενδοκρινικών διαταρακτών επιδρά στους ζωικούς οργανισμούς με τους εξής τρόπους:

- Μείωση στη θραύση των αυγών από πτηνά, ψάρια και χελώνες.
- Θηλυκοποίηση αρσενικών ψαριών.
- Προβλήματα στο αναπαραγωγικό σύστημα των ψαριών, των ερπετών, των πουλιών και των θηλαστικών.
- Αλλαγές στο ανοσολογικό σύστημα των θαλάσσιων θηλαστικών.

Σε κάποιες περιπτώσεις οι προαναφερθείσες επιδράσεις μπορεί να οδηγήσουν σε μείωση πληθυσμών. Όσον αφορά την ανθρώπινη υγεία έχουν διαπιστωθεί οι εξής επιδράσεις εξαιτίας των EDCs:

- Μείωση της ποσότητας του σπέρματος.
- Αύξηση των περιστατικών καρκίνου του μαστού, των όρχεων και του προστάτη.
- Ενδομητρίωση

(Esplugas, Bila, Krause, & Dezotti, 2007)

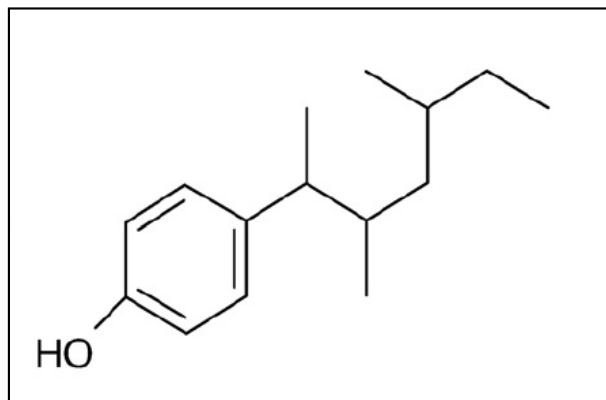
Στην παρούσα διπλωματική μελέτη η έρευνα επικεντρώθηκε στις εξής ουσίες που ανήκουν στην κατηγορία των ενδοκρινικών διαταρακτών:

➤ **Εννεϋλοφαινόλη (Nonylphenol, NP), Μονο και δι - αιθοξυλιωμένες εννεϋλοφαινόλες ((Nonylphenol mono-ethoxylate & Nonylphenol di-ethoxylate, NP1EO & NP2EO)**

Οι εννεϋλοφαινόλες είναι οργανικές ενώσεις που συντίθενται από ένα φαινολικό δακτύλιο και εννέα άτομα άνθρακα κι ανήκουν στην γενικότερη κατηγορία των αλκυλοφαινολών. Η εννεϋλοφαινόλη (NP) είναι μια ξενοβιοτική ουσία που χρησιμοποιείται στην παραγωγή αντιοξειδωτικών, πρόσθετων λιπαντικών ελαίων και στην παραγωγή επιφανειοδραστικών αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών που είναι και η κύρια χρήση της (65%) (USEPA, 1990).

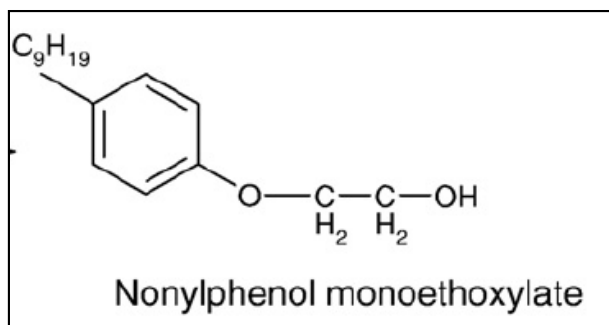
Η NP είναι ένα ανοιχτό κίτρινο παχύρευστο υγρό με μοριακό τύπο $C_{15}H_{24}O$, πυκνότητα 952 kg/m^3 (Fiege, et al., 2000) και μοριακή μάζα $220,35 \text{ g/mol}$ (PubChem), ενώ έχει μικρή διαλυτότητα στο νερό και μέτρια προς μεγάλη στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες, είναι λιπόφιλη και ημι-πτητική. Είναι επίσης υδρόφοβη με τάση προσρόφησης στην οργανική ιλύ.

Οι πολυαιθοξυλιωμένες εννεϋλοφαινόλες (NPnEOs) αποτελούνται από την εννεϋλοφαινόλη και το αιθοξυλιωμένο τμήμα. Μία από τις διακλαδισμένες μορφές της εννεϋλοφαινόλης απεικονίζεται στην εικόνα 2.2, ενώ η χημική δομή της μονο-αιθοξυλιομένης και δι-αιθοξυλιομένης εννεϋλοφαινόλης παρουσιάζονται στις εικόνες 2.3 και 2.4 αντίστοιχα. Η διαλυτότητά τους εξαρτάται από τον αριθμό των πολικών ομάδων που σχηματίζονται στο υδρόφιλο κομμάτι τους και άρα οι NPnEOs με μικρές αλυσίδες, όπως είναι η NP1EO και η NP2EO είναι λιπόφιλες (Ahel & Giger, 1993a).



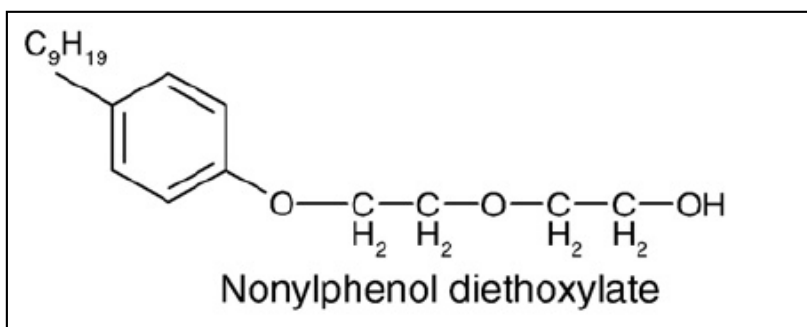
Εικόνα 2.2: Μία από τις διακλαδισμένες μορφές της εννεϋλοφαινόλης.

Πηγή: (Soares, Guieysse, Jefferson, Cartmell, & Lester, 2008)



Εικόνα 2.3: Χημική δομή μονο-αιθοξυλιωμένης εννεύλοφαινόλης.

Πηγή: (Soares, Guieysse, Jefferson, Cartmell, & Lester, 2008)



Εικόνα 2.4: Χημική δομή δι-αιθοξυλιωμένης εννεύλοφαινόλης.

Πηγή: (Soares, Guieysse, Jefferson, Cartmell, & Lester, 2008)

Οι αιθοξυλιωμένες εννεύλοφαινόλες είναι χαμηλού κόστους επιφανειοδραστικές ουσίες και χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιομηχανία, στο εμπόριο και σε οικιακές χρήσεις όπως είναι τα απορρυπαντικά, οι γαλακτωματοποιητές, τα διαβρεκτικά, οι αντιστατικοί παράγοντες (που χρησιμοποιούνται σε σαμπουάν και καθαριστικά), τα διαχωριστικά εναιωρημάτων ή υγρών, οι διαλυτοποιητές (Langford & Lester, 2002; Lorenc & Scheffer, 2003; Fiege, et al., 2000).

Η NP εμφανίζει ανθεκτικότητα στο υδάτινο περιβάλλον, βιοσυσσώρευση και εξαιρετική τοξικότητα στους υδρόβιους οργανισμούς (άλγη, ασπόνδυλα και ψάρια), ενώ είναι αποδεδειγμένες οι οιστρογονικές της ιδιότητες. Φυσικά πρέπει να επισημανθεί πως οι ρυθμιστικοί μηχανισμοί των κυττάρων και των οργάνων είναι πολύπλοκοι και διαφέρουν ανάλογα με το στάδιο της ζωής του οργανισμού, αυξάνοντας σε πολύπλοκότητα με την εξέλιξη, καθιστώντας έτσι την τοξικότητα της εννεύλοφαινόλης ένα πολύπλευρο ζήτημα που εξαρτάται από πολλούς παράγοντες (Soares, Guieysse, Jefferson, Cartmell, & Lester, 2008). Οι NP1EO και NP2EO αν και είναι λιγότερο τοξικές κι ανθεκτικές από την NP, εμφανίζουν κι αυτές μεγάλη τοξικότητα για τους υδρόβιους οργανισμούς και μάλιστα

διασπώνται σε NP. Οι NP και NPnEOs βρέθηκαν σε δείγματα γλυκού νερού, θαλασσινού νερού, σε υπόγεια νερά, σε ιζήματα, στο έδαφος και στους υδρόβιους οργανισμούς. Η NP ανιχνεύτηκε επίσης στο μητρικό γάλα, στο αίμα και στα ούρα και σχετίζεται με αναπαραγωγικές και αναπτυξιακές επιδράσεις στα τρωκτικά (USEPA, 2018). Η έκθεση του ανθρώπου στην NP είναι δύσκολο να εκτιμηθεί αλλά αναμένεται να εμφανιστεί έπειτα από έκθεση με νερό και φαγητό που περιέχουν την ουσία αυτή όπως στα λαχανικά, στο γάλα και το κρέας ή κατά την έκθεση στο χώρο εργασίας (Cherry, Labreche, Collins, & Tulandi, 2001; De Rosa, et al., 2003; Swan, et al., 2003). Η συμπεριφορά της NP στον ανθρώπινο οργανισμό μετά από ενδοφλέβια και στοματική εφαρμογή μελετήθηκε σε εθελοντές χρησιμοποιώντας το ισότοπο $^{13}C_6$ NP. Μετά την έκθεση στην NP ο χρόνος ημιζωής στο αίμα ήταν 2-3 ώρες. Περίπου το 10% της NP που χρησιμοποιήθηκε βρέθηκε στα κόπρανα και στα ούρα υποδεικνύοντας την απορρόφησή της από το γαστρεντερικό σύστημα (Muller & Schlatter, 2009). Στους πίνακες 2.1 και 2.2 παρουσιάζονται ενδεικτικά οι συγκεντρώσεις της NP και των NP1EO, NP2EO αντίστοιχα σε ανεπεξέργαστα λύματα και σε λύματα επεξεργασμένα από Ε.Ε.Λ. στα διάφορα στάδια της επεξεργασίας σε διάφορες χώρες.

Πίνακας 2.1: Συγκεντρώσεις εννεύλοφαινόλης σε ανεπεξέργαστα λύματα και επεξεργασμένα λύματα από Ε.Ε.Λ. για διάφορα στάδια επεξεργασίας σε διάφορες χώρες.

Χώρα	NP (ng/L)				Αναφορά
	Ανεπεξέργαστα λύματα	Επεξεργασμένα λύματα			
		Πρωτοβάθμια λύματα	Δευτεροβάθμια λύματα	Τελική εκροή	
Ελβετία	-	43500 (M.O)	15000 (M.O)	-	(Ahel, Giger, & Koch, 1994)
Ιαπωνία	-	-	300 (M.O)	200 (M.O)	(Fujita, et al., 2000)
Γερμανία	-	-	-	250-2300 (M.O)	(Spengler, Korner, & Metzger, 2001)
Ισπανία	<1500 (M.O)	1000-2300 (M.O)	-	5500-6600 (M.O)	(Farre, et al., 2002)
Αγγλία	<20-100 (M.O)	-	-	32000-63000 (M.O)	(Sheahan, et al., 2002)
Κίνα	-	-	-	1500 (M.O)	(Shao, Hu, & Yang, 2003)
Νορβηγία	-	-	-	50-1310 (M.O)	(Johnson, et al., 2005)

Ιαπωνία	100-900 (Μ.Ο)	-	-	500-1100 (Μ.Ο)	(Nakada, Tanishima, Shinohara, Kiri, & Takada, 2006)
Κίνα	134.3 (Μ.Ο) 135.4 (Διάμεσος)	-	-	25.7 (Μ.Ο) 24.2 (Διάμεσος)	(Huang, et al., 2014)
Ελλάδα	1574 ± 1063 (Μ.Ο ± τυπική απόκλιση)	-	-	786 ± 794 (Μ.Ο ± τυπική απόκλιση)	(Pothitou & Voutsas, 2008)
Ελλάδα	2450 ± 880 (Μ.Ο ± τυπική απόκλιση)	-	-	470 ± 120 (Μ.Ο ± τυπική απόκλιση)	(Samaras, Stasinakis, Mamais, Thomaidis, & Lekkas, 2013)
Ελλάδα	-	-	-	3514 ± 757 (Μ.Ο ± τυπική απόκλιση)	(Stasinakis, Mermigka, Samaras, Farmaki, & Thomaidis, 2012)

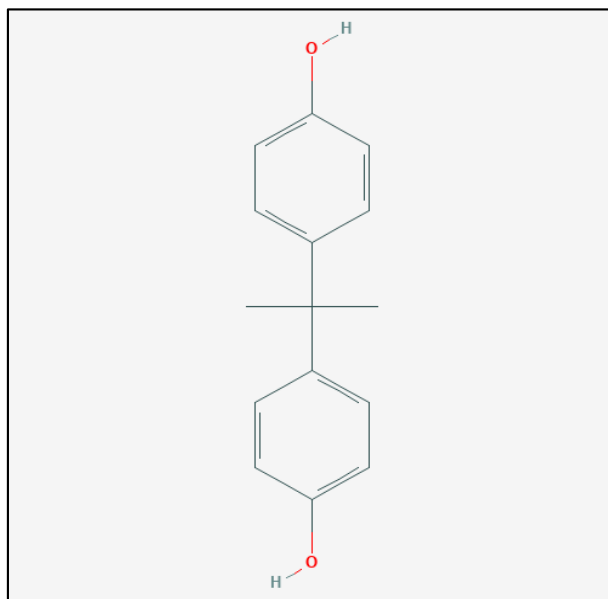
Πίνακας 2.2 : Συγκεντρώσεις μονο και δι -αιθοξυλιωμένων εννεύλοφαινολών σε ανεπεξέργαστα λύματα και επεξεργασμένα λύματα από Ε.Ε.Λ. στο στάδιο της τελικής εκροής σε διάφορες χώρες.

Χώρα	Συγκέντρωση NP1EO (ng/L)		Συγκέντρωση NP2EO (ng/L)		Αναφορά
	Ανεπεξέργαστα λύματα	Επεξεργασμένα λύματα	Ανεπεξέργαστα λύματα	Επεξεργασμένα λύματα	
		Τελική εκροή		Τελική εκροή	
Κίνα	1034.0 (Μ.Ο) 953.7 (Διάμεσος)	239.2 (Μ.Ο) 174.2 (Διάμεσος)	1225.0 (Μ.Ο) 1060.0 (Διάμεσος)	238.4 (Μ.Ο) 207.4 (Διάμεσος)	(Huang, et al., 2014)
Ελλάδα	2224 ± 1772 (Μ.Ο ± τυπική απόκλιση)	154 ± 242 (Μ.Ο ± τυπική απόκλιση)	1479 ± 1093 (Μ.Ο ± τυπική απόκλιση)	87 ± 78 (Μ.Ο ± τυπική απόκλιση)	(Pothitou & Voutsas, 2008)
Ελλάδα	2120 ± 620 (Μ.Ο ± τυπική απόκλιση)	140 ± 70 (Μ.Ο ± τυπική απόκλιση)	1310 ± 750 (Μ.Ο ± τυπική απόκλιση)	80 ± 40 (Μ.Ο ± τυπική απόκλιση)	(Samaras, Stasinakis, Mamais, Thomaidis, & Lekkas, 2013)
Ελλάδα	-	194 ± 136 (Μ.Ο ± τυπική απόκλιση)	-	-	(Stasinakis, Mermigka, Samaras, Farmaki, & Thomaidis, 2012)

➤ Δισφαινόλη Α (Bisphenol A, BPA)

Η δισφαινόλη, κατά IUPAC 4,4'-(πρόπανο-2,2-δυλ)δισφαινόλη, είναι μία οργανική συνθετική ένωση, η οποία ανήκει στην ομάδα των υδροξυλιωμένων διφαινουλαλκανίων (δισφαινόλες) και αποτελείται από δύο φαινολικούς δακτύλιους που συνδέονται μεταξύ τους μέσω δύο ενωμένων μεθυλίων. Η χημική δομή της απεικονίζεται στην εικόνα 2.5. Είναι ένα από τα χημικά με τις μεγαλύτερες ποσότητες παραγωγής παγκοσμίως στη βιομηχανία, με ευρεία χρήση στην παραγωγή πολυανθρακικών πλαστικών και εποξειδικών ρητινών και σε μικρότερο ποσοστό στη σύνθεση πολυμερών υλικών αλλά και ορισμένων προϊόντων χαρτιού. Τα πολυανθρακικά χρησιμοποιούνται σε διάφορα προϊόντα και συσκευασίες που έρχονται σε επαφή με τρόφιμα και ποτά, σε παιχνίδια, πιπίλες, ενώ οι εποξικές ρητίνες χρησιμοποιούνται ως προστατευτικές επενδύσεις σε δοχεία τροφίμων και ποτών και ως επιχρίσματα σε δεξαμενές αποθήκευσης πόσιμου νερού, σε χρώματα, ιατρικές συσκευές, στεγανωτικά οδοντοστοιχιών, επιχρίσματα επιφανειών, μελάνια εκτύπωσης και επιβραδυντικά φλόγας (EFSA, 2015).

Η BPA εμφανίζεται ως λευκό στερεό με μοριακό τύπο $C_{15}H_{16}O_2$, πυκνότητα $1,20 \text{ g/cm}^3$ στους 25°C (ChemSpider) και μοριακή μάζα $228,29 \text{ g/mol}$ (Kasprzyk-Hordern, Dinsdale, & Guwy, 2008), ενώ έχει μικρή διαλυτότητα στο νερό και μεγάλη στους οργανικούς διαλύτες. Είναι υδρόφοβη ένωση κι έχει τάση δέσμευσης στα ιζήματα και στη σωματιδιακή φάση. Είναι επίσης μη πτητική και λιπόφιλη.



Εικόνα 2.5: Χημική δομή δισφαινόλης Α.

Πηγή: National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. Bisphenol A, CID=6623, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Bisphenol-A>.

Η BPA έχει χαμηλή οιστρογονική δραστηριότητα που μπορεί να προκαλέσει θηλυκοποίηση σε αρκετά είδη ζώων και επίσης συνδέεται με τον καρκίνο του μαστού στον άνθρωπο (Kitamura, et al., 2005), ορμονικές διαταραχές (Wetherill, Petre, Monk, Puga, & Knudsen, 2002) και αναπαραγωγικές κι αναπτυξιακές ανωμαλίες (Rookroosa, Jindal, Morknoug, & Tantrakarnara, 2015). Η τοξική επίδραση της BPA οδήγησε στη θέσπιση ορίων σχετικά με την έκθεση και την πρόσληψή της από τους οργανισμούς. Έτσι, η Αρχή Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (U.S. Environmental Protection Agency, U.S. EPA) καθιέρωσε ως μέγιστη ημερήσια της BPA τα 50 μg/kg σωματικού βάρους από το 1993 (USEPA, 2010), το οποίο αργότερα το 2015 θεσπίστηκε στα 4 μg/kg σωματικού βάρους από την Ευρωπαϊκή Αρχή για την Ασφάλεια των Τροφίμων (European Food Safety Authority, EFSA) (EFSA, 2015). Καθώς τα πλαστικά που περιέχουν την BPA μπορεί να μεταφέρουν την ουσία αυτή στα τρόφιμα ή ποτά που βρίσκονται σε άμεση επαφή με αυτά, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή απαγόρευσε μέσω της Οδηγίας 2011/8/ΕΚ τη χρήση της BPA στην παραγωγή πολυανθρακικών μπουκαλιών για βρέφη κι εξέδωσε ένα όριο των 40 μg/L σε παιχνίδια για παιδιά ενός έως τριών ετών και για οποιοδήποτε άλλο παιχνίδι μπορεί να έρθει σε επαφή με το στόμα (Οδηγία 2017/898/ΕΕ). Ο πίνακας 2.3 που ακολουθεί περιέχει συγκεντρώσεις της BPA σε ανεπεξέργαστα λύματα και λύματα επεξεργασμένα από Ε.Ε.Λ. για το στάδιο της τελικής εκροής σε διάφορες χώρες.

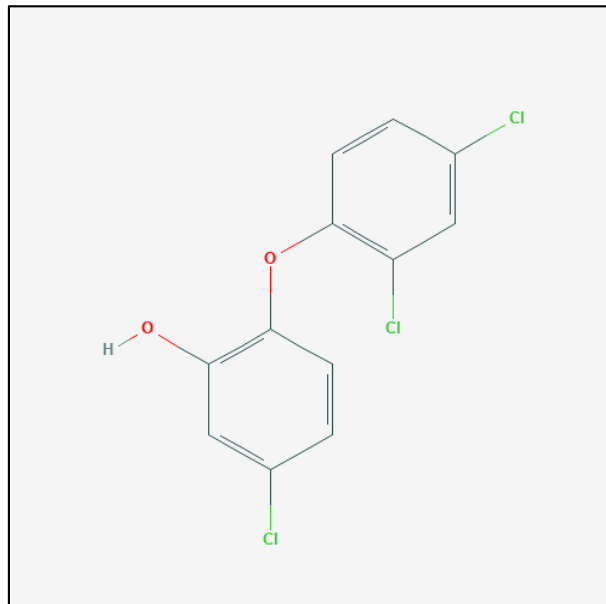
Πίνακας 2.3: Συγκεντρώσεις δισφαινόλης Α σε ανεπεξέργαστα λύματα και επεξεργασμένα λύματα από Ε.Ε.Λ. για το στάδιο της τελικής εκροής σε διάφορες χώρες.

Χώρα	Συγκέντρωση BPA (ng/L)		Αναφορά
	Ανεπεξέργαστα λύματα	Επεξεργασμένα λύματα	
		Τελική εκροή	
Κίνα	-	80.5 (Μ.Ο)	(Sun, Lv, Hu, Yang, & Yu, 2014)
Κίνα	924.3 (Μ.Ο) 780.7 (Διάμεσος)	181.5 (Μ.Ο) 78.2 (Διάμεσος)	(Huang, et al., 2014)
Αγγλία	2050 ± 3400 (Μ.Ο τυπική ± απόκλιση) 1070 (Διάμεσος)	810 (Μ.Ο)	(Gardner, et al., 2013) (Gardner, et al., 2012)
Αγγλία	540 (Μ.Ο)	35 (Μ.Ο)	(Kasprzyk-Hordern, Dinsdale, & Guwy, 2008)
Αγγλία	416 (Μ.Ο)	86 (Μ.Ο)	(Kasprzyk-Hordern, Dinsdale, & Guwy, 2009)
Ελλάδα	676 ± 151 (Μ.Ο τυπική ± απόκλιση)	33 ± 11 (Μ.Ο τυπική ± απόκλιση)	(Pothitou & Voutsas, 2008)
Ελλάδα	-	292 ± 279 (Μ.Ο τυπική ± απόκλιση)	(Stasinakis, Mermigka, Samaras, Farmaki, & Thomaidis, 2012)
Ελλάδα	920 ± 660 (Μ.Ο τυπική ± απόκλιση)	40 ± 30 (Μ.Ο τυπική ± απόκλιση)	(Samaras, Stasinakis, Mamais, Thomaidis, & Lekkas, 2013)

➤ Τρικλοζάνη (Triclosan, TCS)

Η τρικλοζάνη, κατά την IUPAC 5-χλωρο-2-(2,4-δichλωροφαινοξυ)φαινόλη, ανήκει στην ευρύτερη κατηγορία των πολυχλωριωμένων φαινοξυφαινολών και είναι μια χλωριωμένη αρωματική ένωση που αποτελείται από δύο χλωριωμένους αρωματικούς δακτυλίους και τις χαρακτηριστικές ομάδες των φαινολών και των αιθέρων. Η χημική δομή της παρουσιάζεται στην εικόνα 2.6. Η υψηλή αντιβακτηριδιακή δράση και η καλή συμβατότητα της TCS με το δέρμα έχει οδηγήσει στην ευρεία εφαρμογή της για την παραγωγή προϊόντων προσωπικής φροντίδας, ιατρικά, οικιακά, κτηνιατρικά και καθημερινά προϊόντα κατανάλωσης όπως σαπούνια, απορρυπαντικά, απολυμαντικά, οδοντόκρεμες, υφάσματα, στοματικά διαλύματα, πρόσθετα για πλαστικά υλικά, σαμπουάν και αποσμητικά (Iyer, et al., 2018; Xue, et al., 2015).

Η TCS έχει μοριακό τύπο $C_{12}H_7Cl_3O_2$ και μορφή λευκής κρυσταλλικής σκόνης με ελαφριά οσμή. Έχει σχετική πυκνότητα $1,55 \text{ g/cm}^3$ στους $22 \text{ }^\circ\text{C}$ (ECHA, 2015) και μοριακή μάζα $289,54 \text{ g/mol}$ (Kasprzyk-Hordern, Dinsdale, & Guwy, 2008), ενώ έχει μικρή διαλυτότητα στο νερό και μεγάλη στους οργανικούς διαλύτες όπως η αιθανόλη, η μεθανόλη, ο διαιθυλαιθέρας αλλά και στα ισχυρά βασικά διαλύματα (Chemical Book). Είναι υδρόφοβη ένωση με υψηλή τιμή του $\log K_{ow}$ που υποδεικνύει ότι έχει επίσης τάση δέσμευσης στα ιζήματα και στη σωματιδιακή φάση. Είναι μη πτητική, λιπόφιλη και δύσκολα υδρολύσιμη.



Εικόνα 2.6: Χημική δομή τρικλοζάνης.

Πηγή: National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. Triclosan, CID=5564, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Triclosan>.

Ενώ η τρικλοζάνη δεν έχει εμφανίσει ως καθαυτή ουσία μεγάλη ανησυχία για την ανθρώπινη υγεία, έχει αποδειχτεί ότι είναι πολύ τοξική για ορισμένα υδρόβια είδη και έχει πολλά παραπροϊόντα τα οποία μπορούν να αυξήσουν τους κινδύνους στην υγεία των ανθρώπων και της άγριας πανίδας (Rosenfeld & Feng, 2011). Πιο ειδικά, στους υδρόβιους οργανισμούς όπως τα ψάρια, τα καρκινοειδή του γένους *daphnia* και τα φύκη η TCS εμφανίζει σχετικά υψηλή τοξικότητα και μπορεί να ταξινομηθεί ως μία πολύ τοξική οργανική ουσία σύμφωνα με το Παγκόσμιο Εναρμονισμένο Σύστημα Ταξινόμησης και Επισήμανσης των χημικών ουσιών (Etzel, et al., 2017). Όταν οι άνθρωποι και τα ζώα πίνουν νερό ρυπασμένο με TCS για μεγάλο χρονικό διάστημα, μπορεί να προκληθούν σοβαρά προβλήματα υγείας (Dhillon G. , et al., 2015; Huang, Abass, & Yu, 2016). Για παράδειγμα η TCS μπορεί να προκαλέσει κινδύνους στην ανθρώπινη υγεία που συμπεριλαμβάνουν ανθεκτικότητα στα αντιβιοτικά, ενδοκρινική διαταραχή, αυξημένα ποσοστά αλλεργιών, ερεθισμών του δέρματος και σχηματισμού καρκινογόνων παραπροϊόντων (Silva, et al., 2015; Poole, et al., 2016). Στο νερό της βρύσης η TCS σχηματίζει χλωριωμένα υποπροϊόντα όπως το χλωροφόρμιο (πιθανή καρκινογόνος ένωση για τον ανθρώπινο οργανισμό) και στο περιβάλλον μπορεί να αποικοδομείται φωτοχημικά ή από μικροοργανισμούς σε

συγκεκριμένες διοξίνες (ιδιαίτερα 2,8-διχλωροδιβενζο-p-διοξίνη και 2,4-διχλωροφαινόλη) και σε μία δυνητικά βιοσυσσωρευτική ένωση που ονομάζεται μεθυλ τρικλοζάνη (Smital, 2008). Ο πίνακας 2.4 που ακολουθεί περιέχει συγκεντρώσεις της TCS σε ανεπεξέργαστα λύματα και λύματα επεξεργασμένα από Ε.Ε.Λ. για το στάδιο της τελικής εκροής σε διάφορες χώρες.

Πίνακας 2.4: Συγκεντρώσεις τρικλοζάνης σε ανεπεξέργαστα λύματα και επεξεργασμένα λύματα από Ε.Ε.Λ. στο στάδιο της τελικής εκροής σε διάφορες χώρες.

Χώρα	Συγκέντρωση TCS (ng/l)		Αναφορά
	Ανεπεξέργαστα λύματα	Επεξεργασμένα λύματα	
		Τελική εκροή	
Νέα Ζηλανδία	103 (M.O) 96 (Διάμεσος)	23 (M.O) 29 (Διάμεσος)	(Kumar, Sarmah, & Padhye, 2019)
Κίνα	-	60.0 (M.O)	(Sun, Lv, Hu, Yang, & Yu, 2014)
Αγγλία	2500 ± 600 (M.O ± τυπική απόκλιση) 2500 (Διάμεσος)	780 (M.O)	(Gardner, et al., 2013) (Gardner, et al., 2012)
Αγγλία	70 (M.O)	33 (M.O)	(Kasprzyk-Hordern, Dinsdale, & Guwy, 2008)
Αγγλία	87 (M.O)	25 (M.O)	(Kasprzyk-Hordern, Dinsdale, & Guwy, 2009)
Ελλάδα	-	101±18 (M.O ± τυπική απόκλιση)	(Stasinakis, Mermigka, Samaras, Farmaki, & Thomaidis, 2012)
Ελλάδα	1560 ± 430 (M.O ± τυπική απόκλιση)	110 ± 30 (M.O ± τυπική απόκλιση)	(Samaras, Stasinakis, Mamais, Thomaidis, & Lekkas, 2013)
Ελλάδα	445 ± 181 (M.O ± τυπική απόκλιση)	76 ± 121 (M.O ± τυπική απόκλιση)	(Pothitou & Voutsas, 2008)

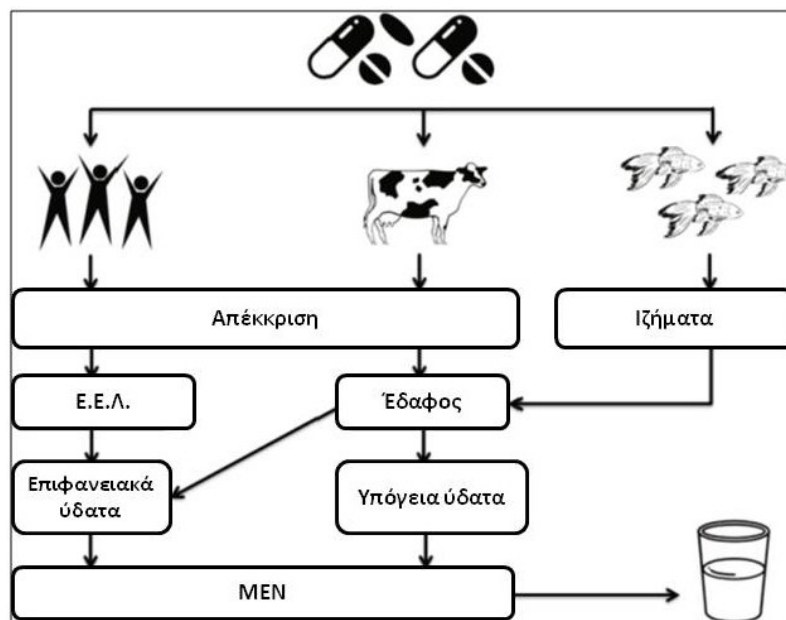
2.1.2 Φαρμακευτικές ουσίες

Οι φαρμακευτικές ουσίες και τα προϊόντα προσωπικής φροντίδας (Pharmaceuticals and Personal Care Products, PPCPs) είναι μια ομάδα ενώσεων που περιλαμβάνουν φαρμακευτικές ουσίες, συστατικά καλλυντικών, συμπληρώματα διατροφής και άλλα προϊόντα προσωπικής φροντίδας, όπως επίσης και τους αντίστοιχους μεταβολίτες τους και τα παραπροϊόντα (Daughton & Ternes, 1999).

Κάποια από τα PPCPs που έχουν αναφερθεί στο υδάτινο περιβάλλον είναι: αναλγητικά και αντιφλεγμονώδη φάρμακα, αντιβιοτικά/ βακτηριοστατικά (αντιβακτηριακά φάρμακα), αντιεπιληπτικά φάρμακα, β-αναστολείς, ρυθμιστές των λιπιδίων του αίματος, κυτταροστατικά φάρμακα, αντισυλληπτικά χορηγούμενα από το στόμα, αντισηπτικά, αρώματα, αντηλιακά και άλλα (Daughton & Ternes, 1999; Heberer, 2002; Khan & Ongerth, 2002).

Λόγω των αυξανόμενων φορτίων των PPCPs στο υδάτινο περιβάλλον, δεν προκαλούν μόνο οικολογικούς κινδύνους και γενετοξικότητα στους υδρόβιους οργανισμούς, αλλά επίσης προκαλούν ανθεκτικά γονίδια στα αντιβιοτικά μικρόβια των φαρμάκων (Al-Bahry, et al., 2009; Dantas, Sommer, Oluwasegun, & Church, 2008; Yang, et al., 2011).

Επιπλέον, μια σημαντική ποσότητα φαρμακευτικών ουσιών εισάγεται στο περιβάλλον υπό τη μορφή αδιάσπαστων μητρικών ενώσεων εξαιτίας του μερικού μεταβολισμού τους κατά τη βιολογική επεξεργασία. Συνεπώς μπορεί να δράσουν οι ιδιότητες της φαρμακευτικής ουσίας η οποία είναι βιολογικά ενεργή σε έναν οργανισμό στο περιβάλλον προκαλώντας του δυσμενείς επιπτώσεις (Ma, et al., 2016; Yan, et al., 2013; Fent, Weston, & Caminada, 2006). Η εικόνα 2.7 περιγράφει σχηματικά την πορεία των φαρμακευτικών ουσιών στο περιβάλλον και πως εν τέλει καταλήγουν στις μονάδες επεξεργασίας νερού (MEN) που προορίζεται για πόση.



Εικόνα 2.7: Πορεία των φαρμακευτικών ουσιών στο περιβάλλον.

Προέλευση: (Quesada, et al., 2019) μετά από προσαρμογή.

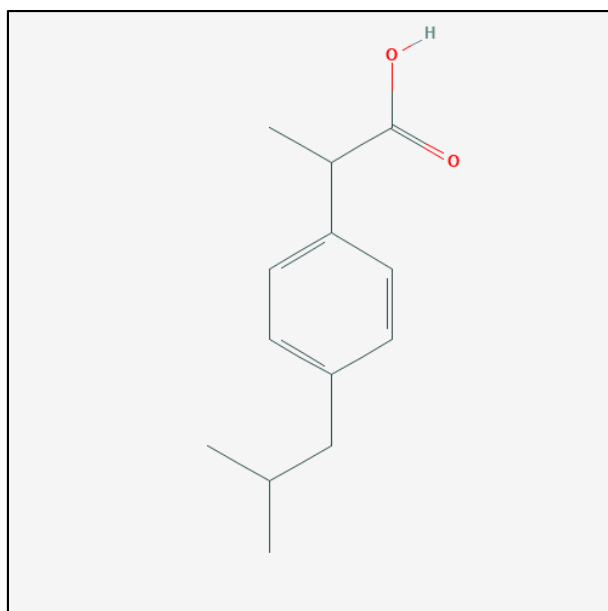
Από την ευρεία κατηγορία των PPCPs επιλέχθηκαν να μελετηθούν οι φαρμακευτικές ουσίες (PhCs) και πιο συγκεκριμένα τα μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα (Non Steroidal Anti-inflammatory Drugs, NSAIDs). Τα NSAIDs είναι μία ομάδα φαρμάκων που αποτελείται από συνταγογραφούμενα και μη συνταγογραφούμενα φάρμακα τα οποία περιλαμβάνουν

ενώσεις με αναλγητικές, αντιπυρετικές και αντιφλεγμονώδεις ιδιότητες. Η ασπιρίνη, η κετοπροφαίνη, η ιμπουπροφαίνη, η ναπροξένη, η παρακεταμόλη, η δικλοφενάκη και το μεφαιναμικό οξύ είναι τα πιο συχνά ανιχνευόμενα NSAIDs στα επιφανειακά και στα υπόγεια νερά, καθώς οι συμβατικές μέθοδοι επεξεργασίας λυμάτων είναι ανεπαρκείς για την απομάκρυνσή τους (Feng, van Hullebusch, Rodrigo, Esposito, & Oturan, 2013). Η αύξηση στην ετήσια ποσότητα κατανάλωσης των NSAIDs σε συνδυασμό με την ανθεκτικότητά τους στις βιολογικές διεργασίες οδηγούν στην ολοένα και συχνότερα ανίχνευσή τους στο φυσικό περιβάλλον. Από τις αντιπροσωπευτικές ουσίες των NSAIDs επιλέχθηκαν να μελετηθούν οι εξής:

➤ **Ιμπουπροφαίνη (Ibuprofen, IBU)**

Η ιμπουπροφαίνη, κατά την IUPAC (RS)-2-(4-(2-μέθυλο πρόπυλο)φαίνυλο) προπανικό οξύ, ανήκει στην κατηγορία των μη στεροειδών αντιφλεγμονωδών φαρμάκων και πιο ειδικά στην ομάδα των παραγώγων των προπανικών οξέων ή προπιονικών οξέων. Η χημική δομή της παρουσιάζεται στην εικόνα 2.8. Έχει αντιφλεγμονώδεις, αναλγητικές και αντιπυρετικές ιδιότητες και χρησιμοποιείται ευρέως στην παγκόσμια αγορά καθώς αποτελεί μη συνταγογραφούμενο φάρμακο το οποίο ανακουφίζει από διάφορες φλεγμονώδεις αρθροπάθειες, κυρίως μόνιμες αρθρίτιδες αλλά και διάφορα είδη πόνων (μυοσκελετικοί πόνοι, ημικρανίες, δυσμηνόρροια, πονοκέφαλοι, πονόδοντοι κ.α.). Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Φαρμάκων (World Health Organization, WHO) συμπεριλαμβάνει την ιμπουπροφαίνη στη λίστα των απαραίτητων/βασικών φαρμάκων (21^η λίστα WHO, 2019) (WHO, 2019). Είναι από τα πιο ασθενή αναλγητικά με τις λιγότερες παρενέργειες.

Η IBU έχει μοριακό τύπο $C_{13}H_{18}O_2$ και μορφή υπόλευκης έως λευκής κρυσταλλικής σκόνης με ελαφριά οσμή. Έχει πυκνότητα $1,03 \text{ g/cm}^3$ (Chemical book) και μοριακή μάζα $206,28 \text{ g/mol}$ (Kasprzyk-Hordern, Dinsdale, & Guwy, 2008), ενώ πρακτικά είναι αδιάλυτη στο νερό. Έχει μεγάλη διαλυτότητα στην ακετόνη, τη μεθανόλη, στο μεθυλένιο και στα χλωρίδια. Διαλύεται επίσης εύκολα σε αραιά διαλύματα αλκαλικών υδροξειδίων και ανθρακικών αλάτων (Chemical book). Είναι μέτρια υδρόφοβη και δεν εμφανίζει σημαντική τάση δέσμευσης στα ιζήματα και τη σωματιδιακή φάση σε ουδέτερο PH. Είναι μέτρια λιπόφιλη και μερικώς πτητική.



Εικόνα 2.8: Χημική δομή ιμπουπροφαίνης.

Πηγή: National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. Ibuprofen, CID=3672, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ibuprofen>.

Στη βιβλιογραφία περιγράφεται ότι η IBU προκαλεί μέτρια τοξικότητα στα άλλα και υψηλότερη τοξικότητα στα ασπόνδυλα και στα ψάρια (Cleuvers, 2004; Yu, Wu, & Chang, 2013; Martín, Camacho-Munoz, Santos, Aparicio, & Alonso, 2012; Liu, et al., 2015). Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι η τοξικότητα εξαρτάται από τις συνθήκες του περιβάλλοντος σε συνδυασμό με τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της ουσίας, από τη συγκέντρωση και από τους μηχανισμούς μεταβολισμού της από τους οργανισμούς (Schwaiger, Ferling, Mallow, Wintermayr, & Negele, 2004; Gomez, et al., 2011; Nallani, Paulos, Constantine, Venables, & Huggett, 2011). Έχει βρεθεί όμως ότι η βιοσυσσώρευση της IBU στους υδρόβιους οργανισμούς είναι μικρή (PubChem). Υπερδοσολογημένες δόσεις στον άνθρωπο σχετίζονται με συμπτώματα που περιλαμβάνουν στομαχόπονο, ναυτία, εμετό, υπνηλία, ζάλη, πονοκέφαλο, αλλά και σοβαρότερα συμπτώματα αν και πιο σπάνια που σχετίζονται με γαστρεντερικές δυσλειτουργίες, αιματολογικά και καρδιολογικά προβλήματα, ηπατικές δυσλειτουργίες, νεφρική ανεπάρκεια. Ο πίνακας 2.5 που ακολουθεί περιέχει συγκεντρώσεις της IBU σε ανεπεξέργαστα λύματα και λύματα επεξεργασμένα από Ε.Ε.Λ. για το στάδιο της τελικής εκροής σε διάφορες χώρες.

Πίνακας 2.5: Συγκεντρώσεις ιβουπροφαίνης σε ανεπεξέργαστα λύματα και επεξεργασμένα λύματα από Ε.Ε.Λ. για το στάδιο της τελικής εκροής σε διάφορες χώρες.

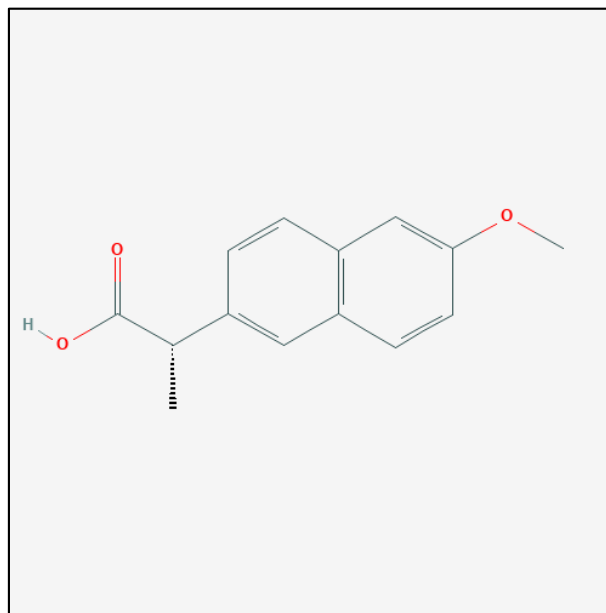
Χώρα	Συγκέντρωση IBU (ng/L)		Αναφορά
	Ανεπεξέργαστα λύματα	Επεξεργασμένα λύματα Τελική εκροή	
Νέα Ζηλανδία	7552 (Μ.Ο) 7947 (Διάμεσος)	< LOQ (Μ.Ο) < LOQ (Διάμεσος)	(Kumar, Sarmah, & Padhye, 2019)
Κίνα	-	48.6 (Μ.Ο)	(Sun, Lv, Hu, Yang, & Yu, 2014)
Αγγλία	-	4201 (Μ.Ο) 3086 (Διάμεσος)	(Ashton, Hilton, & Thomas, 2004)
Αγγλία	-	2972 (Διάμεσος)	(Roberts & Thomas, 2006)
Αγγλία	14000 ± 4000 (Μ.Ο ± τυπική απόκλιση) 15000 (Διάμεσος)	3640 (Μ.Ο)	(Gardner, et al., 2013) (Gardner, et al., 2012)
Αγγλία	3742 (Μ.Ο)	227 (Μ.Ο)	(Kasprzyk-Hordern, Dinsdale, & Guwy, 2008)
Αγγλία	1681 (Μ.Ο)	263 (Μ.Ο)	(Kasprzyk-Hordern, Dinsdale, & Guwy, 2009)
Ελλάδα	-	313±167 (Μ.Ο ± τυπική απόκλιση)	(Stasinakis, Mermigka, Samaras, Farmaki, & Thomaidis, 2012)
Ελλάδα	850 ± 510 (Μ.Ο ± τυπική απόκλιση)	<LOD	(Samaras, Stasinakis, Mamais, Thomaidis, & Lekkas, 2013)

➤ **Ναπροξένη (Naproxen, NPX)**

Η ναπροξένη, κατά την IUPAC 2-(6-μέθοξυ ναφθαν-2-υλο) προπανικό οξύ ανήκει στην κατηγορία των μη στεροειδών αντιφλεγμονωδών φαρμάκων και πιο ειδικά στην οικογένεια των παραγώγων των προπιονικών οξέων. Η χημική δομή της απεικονίζεται στην εικόνα 2.9. Έχει αναλγητική, αντιφλεγμονώδη κι αντιπυρετική δράση και χρησιμοποιείται ως επί το πλείστον για τη θεραπεία της ρευματοειδούς αρθρίτιδας αλλά και σε οσφυαλγίες, ημικρανίες, λοιμώδη νοσήματα, χειρουργικές επεμβάσεις και κακώσεις, γυναικολογικά νοσήματα. Χρησιμοποιείται επίσης και ως κτηνιατρικό φάρμακο με πάνω από 9 τόνους συνταγών ετησίως (Sirés & Brillas, 2012). Αφού η ναπροξένη χορηγηθεί μέσω της

κατάποσης στον οργανισμό το 95% της ναπροξένης και των μεταβολιτών της μπορεί να ανακτηθεί στα ούρα με ποσοστά 66-92% ως συνδυασμός μεταβολιτών και λιγότερο από 1% ως ναπροξένη ή δεσμεθυλναπροξένη (Falany, Ström, & Swedmark, 2005; Food and Drug Administration (FDA), 2017a; Food and Drug Administration (FDA), 2017b).

Η NPX έχει μοριακό τύπο $C_{14}H_{14}O_3$, μορφή υπόλευκης έως λευκής κρυσταλλικής σκόνης και είναι άοσμη. Έχει πυκνότητα 154.5 g/cm^3 (Chemspider) και μοριακή μάζα $230,26 \text{ g/mol}$ (Kasprzyk-Hordern, Dinsdale, & Guwy, 2008). Είναι πρακτικά αδιάλυτη στο νερό, ενώ έχει μικρή διαλυτότητα στον αιώρα και υψηλή σε οργανικούς διαλύτες όπως η μεθανόλη και το χλωροφόρμιο (Lide, 2007-2008). Είναι μέτρια υδρόφοβη και επομένως δεν εμφανίζει σημαντική τάση δέσμευσης στα ιζήματα και τη σωματιδιακή φάση. Είναι μέτρια λιπόφιλη ένωση και έχει υψηλή πηκτικότητα.



Εικόνα 2.9: Χημική δομή ναπροξένης.

Πηγή: National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. Naproxen, CID=156391, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Naproxen>.

Η καραβίδα *Orconectes virilis* έχει χρησιμοποιηθεί για την εκτίμηση των επιπτώσεων της ναπροξένης στα θαλάσσια είδη και συγκεντρώσεις 0.027 μg/L , 2.30 μg/L και 14.0 μg/L έδειξαν αρνητική επίδραση στη συμπεριφορά και την κινητικότητα των θαλάσσιων ειδών (Neal & Moore, 2017). Σε ορισμένους μικροοργανισμούς, όπως τα μικροφύκη *Cymbella sp.* και *Scenedesmus quadricauda* έχει αποδειχτεί ότι η ναπροξένη στα 50 και 100 μg/L προκαλεί αλλοιώσεις στην ποσότητα της χλωροφύλλης, των καρετονοειδών και της δραστηριότητας των ενζύμων (Ding, et al., 2017). Οι τοξικές επιδράσεις της ναπροξένης έχει διαπιστωθεί και σε άλλα είδη ψαριών, καρκινοειδών και της χλωρίδας. Όσον αφορά τον άνθρωπο, η υπερδοσολόγηση οδηγεί σε σχετικά ήπια συμπτώματα που σχετίζονται κυρίως με γαστρεντερικές και νευρολογικές επιπλοκές, ενώ σε γενικές γραμμές φαίνεται να είναι πιο ανεκτή στον ανθρώπινο οργανισμό από μερικά άλλα NSAIDs. Στον πίνακα 2.6 ενδεικτικά

αναφέρονται συγκεντρώσεις της NPX σε ανεπεξέργαστα λύματα και λύματα επεξεργασμένα από Ε.Ε.Λ. για το στάδιο της τελικής εκροής σε διάφορες χώρες.

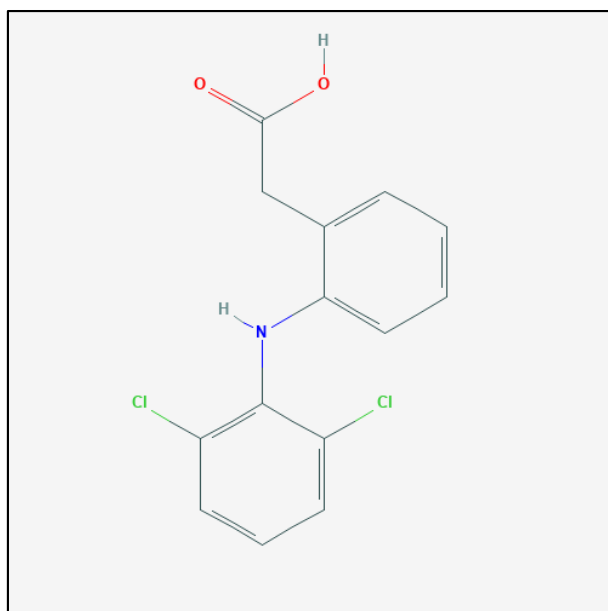
Πίνακας 2.6: Συγκεντρώσεις ναπροξένης σε ανεπεξέργαστα λύματα και επεξεργασμένα λύματα από Ε.Ε.Λ. για το στάδιο της τελικής εκροής σε διάφορες χώρες.

Χώρα	Συγκέντρωση NPX (ng/l)		Αναφορά
	Ανεπεξέργαστα λύματα	Επεξεργασμένα λύματα	
		Τελική εκροή	
Νέα Ζηλανδία	4563 (Μ.Ο) 4930 (Διάμεσος)	< LOQ (Μ.Ο) < LOQ (Διάμεσος)	(Kumar, Sarmah, & Padhye, 2019)
Αγγλία	838 (Μ.Ο)	370 (Μ.Ο)	(Kasprzyk-Hordern, Dinsdale, & Guwy, 2009)
Αγγλία	1082 (Μ.Ο)	400 (Μ.Ο)	(Kasprzyk-Hordern, Dinsdale, & Guwy, 2008)
Ελλάδα	-	331±186 (Μ.Ο ± τυπική απόκλιση)	(Stasinakis, Mermigka, Samaras, Farmaki, & Thomaidis, 2012)
Ελλάδα	980 ± 330 (Μ.Ο ± τυπική απόκλιση)	50 ± 30 (Μ.Ο ± τυπική απόκλιση)	(Samaras, Stasinakis, Mamais, Thomaidis, & Lekkas, 2013)

➤ Δικλοφενάκη (Diclofenac, DCF)

Η Δικλοφενάκη, κατά την IUPAC 2-(2-(2,6-διχλωρο φαινυλο αμινο) φαινυλ) ακετικό οξύ, ανήκει στην ομάδα των μη στεροειδών αντιφλεγμονωδών φαρμάκων και είναι παράγωγο του βενζυλικού οξέος. Η χημική δομή της παρουσιάζεται στην εικόνα 2.10. Συγκαταλέγεται στις ουσίες προτεραιότητας. Έχει κυριώς αναλγητική δράση και χρησιμοποιείται για τη θεραπεία χρόνιων μορφών αρθρίτιδας αλλά και γενικότερα του έντονου πόνου, φλεγμονωδών διαταραχών συμπεριλαμβανομένων και οφθαλμολογικών φλεγμονών και της δυσμηνόρροιας. Περίπου το 65% της προσλαμβάνουσας δόσης απεκκρίνεται στα ούρα και περίπου το 35% στη χολή ως συνδυασμός της μητρικής ένωσης και μεταβολιτών. Διατίθεται στην αγορά παγκοσμίως με διαφορετικές εμπορικές ονομασίες.

Η DCF έχει μοριακό τύπο $C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$, μορφή λευκής κρυσταλλικής σκόνης και είναι άοσμη. Έχει πυκνότητα $1.4 \pm 0.1 \text{ g/cm}^3$ (ChemSpider) και μοριακή μάζα 296,15 g/mol (Kasprzyk-Hordern, Dinsdale, & Guwy, 2008). Έχει μικρή διαλυτότητα στο νερό και είναι μέτρια υδρόφοβη με απόρροια να μην εμφανίζει σημαντική τάση δέσμευσης στα ιζήματα και τη σωματιδιακή φάση. Είναι σημαντικά λιπόφιλη, ενώ έχει υψηλή πτητικότητα. Η προσρόφηση στην ιλύ είναι χαμηλή σε ουδέτερο PH.



Εικόνα 2.10: Χημική δομή δικλοφενάκης.

Πηγή: National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. Diclofenac, CID=3033, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Diclofenac>.

Όσον αφορά τις τοξικολογικές επιδράσεις της DCF στην πανίδα έχει βρεθεί ότι η έκθεση στην ουσία αυτή (200, 2000 και 20000 ng/L) επηρεάζει τη δραστηριότητα του ήπατος, μειώνει την υπεροξειδωση των λιπιδίων και την ποσότητα της εκκρινόμενης ντοπαμίνης στα ψάρια *Rhamdia quelen* (Guiloski, et al., 2017). Αρνητικές επιπτώσεις έχουν παρατηρηθεί επίσης σε καρκινοειδή, άλλα είδη ψαριών και σε αμφίβιους οργανισμούς. Η DCF μπορεί να βιοσυσσωρεύεται και να μεταβολίζεται από τα ζώα, όπως για παράδειγμα συμβαίνει στα μύδια *Mytilus trossulus* (Świacka, Szaniawska, & Caban, 2019). Ακόμη η χορήγηση της DCF σε ζώα, τα οποία αποτελούσαν τη λεία γυπών, αναφέρεται ότι οδήγησε στην απότομη μείωση του πληθυσμού των γυπών στην Ινδία, η οποία μείωση έφτασε το 95% έως το 2003 (Oaks, et al., 2004) και το 99,9% έως το 2008, ενώ η κυβέρνηση της Ινδίας απαγόρευσε το 2005 τη χρήση της DCF στην κτηνιατρική. Στον άνθρωπο, η δικλοφενάκη σχετίζεται σημαντικά με τα καρδιοαγγειακά επεισόδια, αλλά και με γαστρικές, ηπατικές, νεφρικές και ψυχικές διαταραχές. Στον πίνακα 2.7 αναφέρονται συγκεντρώσεις της DCF σε ανεπεξέργαστα λύματα και λύματα επεξεργασμένα από Ε.Ε.Λ. για το στάδιο της τελικής εκροής σε διάφορες χώρες.

Πίνακας 2.7: Συγκεντρώσεις δικλοφενάκης σε ανεπεξέργαστα λύματα και επεξεργασμένα λύματα από Ε.Ε.Λ. για το στάδιο της τελικής εκροής σε διάφορες χώρες.

Χώρα	Συγκέντρωση DCF (ng/l)		Αναφορά
	Ανεπεξέργαστα λύματα	Επεξεργασμένα λύματα	
		Τελική εκροή	
Νέα Ζηλανδία	183 (Μ.Ο) 172 (Διάμεσος)	303 (Μ.Ο) 250 (Διάμεσος)	(Kumar, Sarmah, & Padhye, 2019)
Αγγλία	1500 ± 1900 (Μ.Ο ± τυπική απόκλιση) 700 (Διάμεσος)	850 (Μ.Ο)	(Gardner, et al., 2013) (Gardner, et al., 2012)
Αγγλία	-	599 (Μ.Ο) 424 (Διάμεσος)	(Ashton, Hilton, & Thomas, 2004)
Αγγλία	-	289 (Διάμεσος)	(Roberts & Thomas, 2006)
Αγγλία	70 (Μ.Ο)	123 (Μ.Ο)	(Kasprzyk-Hordern, Dinsdale, & Guwy, 2008)
Αγγλία	69 (Μ.Ο)	98 (Μ.Ο)	(Kasprzyk-Hordern, Dinsdale, & Guwy, 2009)
Ελλάδα	1600 ± 500 (Μ.Ο ± τυπική απόκλιση)	410 ± 260 (Μ.Ο ± τυπική απόκλιση)	(Samaras, Stasinakis, Mamais, Thomaidis, & Lekkas, 2013)
Ελλάδα	-	3328 ± 3026 (Μ.Ο ± τυπική απόκλιση)	(Stasinakis, Mermigka, Samaras, Farmaki, & Thomaidis, 2012)

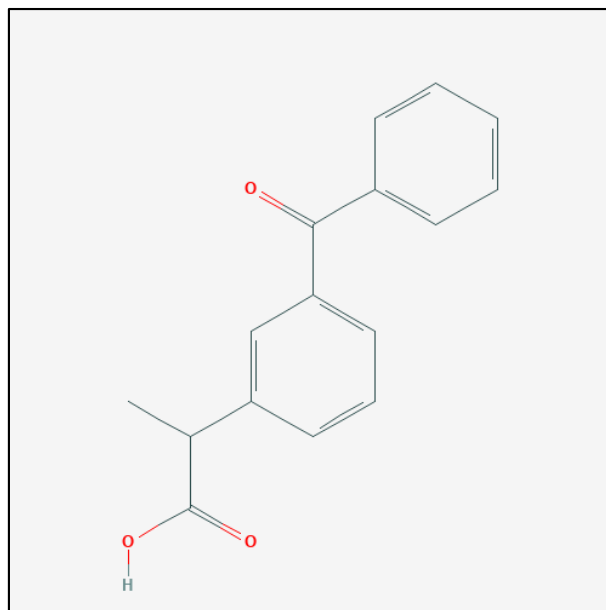
➤ **Κετοπροφαίνη (Ketoprofen, KTP)**

Η Κετοπροφαίνη, κατά IUPAC 2 (3-βενζολο-φαινυλο) προπιονικό οξύ, ανήκει στην ομάδα των μη στεροειδών αντιφλεγμονωδών φαρμάκων και πιο ειδικά στην οικογένεια των παραγώγων των προπιονικών οξέων. Η χημική δομή της παρουσιάζεται στην εικόνα 2.11. Έχει αναλγητική, αντιπυρετική δράση κι αντιφλεγμονώδη δράση και για αυτό χρησιμοποιείται για τη θεραπεία χρόνιων αρθρίτιδων (όπως οι ρευματοαρθρίτιδες και οι οστεοαρθρίτιδες), αρθροπαθειών, μυοσκελετικών παθήσεων και της δυσμηνόρροιας καθώς επίσης και στην κτηνιατρική. Σε χρονικό διάστημα 24 ωρών το 80% της χορηγούμενης κετοπροφένης εκκρίνεται στα ούρα κυρίως ως μεταβολίτης (γλυκουρονίδιο) (DRUGBANK).

Η KTP έχει μοριακό τύπο $C_{16}H_{14}O_3$, μορφή λευκής κρυσταλλικής σκόνης και είναι άοσμη. Έχει πυκνότητα $1.2 \pm 0.1 \text{ g/cm}^3$ (ChemSpider) και μοριακή μάζα 254,28 g/mol (Kasprzyk-Hordern, Dinsdale, & Guwy, 2008). Έχει μικρή διαλυτότητα στο νερό αλλά είναι ευδιάλυτη σε αμιγώς οργανικούς διαλύτες όπως η μεθανόλη, η αιθανόλη, η ακετόνη (Filippa, Melo, &

Gasull, 2016). Είναι μέτρια υδρόφοβη με απόρροια να μην εμφανίζει σημαντική τάση δέσμευσης στα ιζήματα και τη σωματιδιακή φάση. Η προσρόφηση στην ιλύ είναι χαμηλή σε ουδέτερο PH.

Η κετοπροφαίνη είναι αποδεδειγμένα τοξική για διάφορα είδη πτηνών, ψαριών και αρουραίων. Πιο ειδικά σε έρευνα που διεξήχθη για το ψάρι ζέβρα, που φέρει την επιστημονική ορολογία *Danio rerio*, διαπιστώθηκε η τοξικότητά της τόσο για τα έμβρυα όσο και για τα ενήλικα ψάρια, προκαλώντας δυσπλασία στην ανάπτυξη του εμβρύου και βιολογικές μεταβολές στα ενήλικα ψάρια και πιο συγκεκριμένα επιδράσεις στον ηπατικό ιστό που επιβεβαιώθηκαν και από περαιτέρω ιστοπαθολογικές μελέτες (Rangasamy, Hemalatha, Shobana, Nataraj, & Ramesh, 2018). Άλλη έρευνα απέδειξε ότι η ενίσχυση της όξινης βλάβης στον γαστρικό βλενογόνο του αρουραίου από τη χρήση κετοπροφαίνης είναι ένα ευαίσθητο θέμα, καθώς και με τη χορήγηση εφάπαξ δόσης παρατηρείται γαστρεντερολογική τοξικότητα όπως και για άλλα NSAIDs, ακόμα και για θεραπευτικές δόσεις, οι οποίες στον άνθρωπο απειλούν την ακεραιότητα του βλενογόνου μόνο κατόπιν χρόνιας χρήσης (Holzer, Jocić, Cabré, & Mauléon, 2001). Τέλος η χορήγηση κετοπροφαίνης σε ζώα των οποίων τα κουφάρια καταναλώθηκαν από γύπες, οδήγησε στην νεφρική ανεπάρκεια των γυπών και εν τέλει στο θάνατό τους, όπως συνέβη και στην περίπτωση χορήγησης δικλοφενάκης που προαναφέρθηκε, με αποτέλεσμα να προτείνεται η αποφυγή της κετοπροφαίνης στην κτηνιατρική σε ζώα που μπορεί το κουφάρι τους να αποτελέσει λεία γυπών (Naidoo, et al., 2009). Στον πίνακα 2.8 ενδεικτικά παρουσιάζονται συγκεντρώσεις κετοπροφαίνης σε ανεπεξέργαστα λύματα και λύματα επεξεργασμένα από Ε.Ε.Λ. για το στάδιο της τελικής εκροής σε διάφορες χώρες.



Εικόνα 2.11: Χημική δομή κετοπροφαίνης.

Πηγή: National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. Ketoprofen, CID=3825, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ketoprofen>.

Πίνακας 2.8: Συγκεντρώσεις κετοπροφαίνης σε ανεπεξέργαστα λύματα και επεξεργασμένα λύματα από Ε.Ε.Λ. για το στάδιο της τελικής εκροής σε διάφορες χώρες.

Χώρα	Συγκέντρωση KTP (ng/L)		Αναφορά
	Ανεπεξέργαστα λύματα	Επεξεργασμένα λύματα	
		Τελική εκροή	
Κίνα	-	95.0 (M.O)	(Sun, Lv, Hu, Yang, & Yu, 2014)
Αγγλία	102 (M.O)	23 (M.O)	(Kasprzyk-Hordern, Dinsdale, & Guwy, 2008)
Αγγλία	28 (M.O)	16 (M.O)	(Kasprzyk-Hordern, Dinsdale, & Guwy, 2009)
Ελλάδα	1170 ± 1280 (M.O ± τυπική απόκλιση)	50 ± 40 (M.O ± τυπική απόκλιση)	(Samaras, Stasinakis, Mamais, Thomaidis, & Lekkas, 2013)
Ελλάδα	-	743 ± 554 (M.O ± τυπική απόκλιση)	(Stasinakis, Mermigka, Samaras, Farmaki, & Thomaidis, 2012)

Στη συνέχεια ο Πίνακας που ακολουθεί (Πίνακας 2.9) συνοψίζει κάποιες βασικές φυσικοχημικές ιδιότητες των ενώσεων που μελετώνται, ενώ ο Πίνακας 2.10 αμέσως μετά θέτει όρια στις τιμές για κάποιες από αυτές τις ιδιότητες που παίζουν σημαντικό ρόλο για τη συμπεριφορά και την τύχη των ενδοκρινικών διαταρακτών στο περιβάλλον. Μπορεί να ειπωθεί ωστόσο ότι όσο μικρότερη είναι η σταθερά Henry τόσο μεγαλύτερη η δυνατότητα εξάτμισης, όσο μεγαλύτερος ο συντελεστής κατανομής του οργανικού άνθρακα (K_{oc}), τόσο μεγαλύτερη η ικανότητα ρόφησης κι όσο μεγαλύτερος ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης/νερού (K_{ow}), τόσο μεγαλύτερη η δυνατότητα βιοσυσσώρευσης.

Πίνακας 2.9: Συνοπτική παρουσίαση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των ουσιών: BPA, TCS, NP, NP1EO, NP2EO, IBU, NPX, DCF, KTP. Η διαλυτότητα στο νερό εκφράζει τη δυνατότητα διάλυσης της ένωσης, η σταθερά του Henry τη δυνατότητα εξάτμισης, ο συντελεστής κατανομής του οργανικού άνθρακα (K_{oc}) τη δυνατότητα ρόφησης της ένωσης, ενώ ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης/νερού (K_{ow}) τη δυνατότητα βιοσυσσώρευσης.

Ουσία	Μοριακός τύπος	Μοριακό βάρος (g/mol)	Διαλυτότητα (mg/L)	pKa	Σταθερά Henry ($\text{atm} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$)	$\log K_{oc}$	$\log K_{ow}$
Δισφαινόλη Α (BPA)	$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$	228.29 ⁽¹⁾	120 ⁽²⁾ (25 °C)	9.6 ⁽³⁾	4.0×10^{-11} (3)	2.85 ⁽⁴⁾	2.2-3.84 ⁽¹⁾
Τρικλοζάνη (TCS)	$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Cl}_3\text{O}_2$	289.54 ⁽¹⁾	10 ⁽⁵⁾ (25 °C)	8.14 ⁽⁵⁾	2.1×10^{-8} (3)	4.26 ⁽⁶⁾	4.76 ⁽³⁾
Εννεύλοφαινόλη (NP)	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$	220.35 ⁽⁷⁾	4.9 ⁽⁸⁾ (25 °C)	10.28 ⁽⁹⁾	3.40×10^{-5} (3)	3.1 ⁽¹⁰⁾	4.48 ⁽¹¹⁾
NP1EO	$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_2$	264.41 ⁽¹²⁾	3.02 ⁽¹³⁾ (20.5 °C)		1.6×10^{-7} (12)		4.17 ⁽¹¹⁾
NP2EO	$\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{O}_3$	308.47 ⁽¹²⁾	3.38 ⁽¹²⁾ (20.5 °C)		2.6×10^{-9} (12)		4.21 ⁽¹¹⁾
Ιμπουπροφένη (IBU)	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$	206.28 ⁽¹⁾	21 ⁽³⁾ (25 °C)	4.9 ⁽¹⁾	1.5×10^{-7} (7)	2.15 ⁽¹⁴⁾	3.5-4.0 ⁽¹⁾
Ναπροξένη (NPX)	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3$	230.26 ⁽¹⁾	15.9 ⁽³⁾ (25 °C)	4.2 ⁽¹⁾	3.39×10^{-10} (3)	2.70 ⁽¹²⁾	3.2-3.3 ⁽¹⁾
Δικλοφενάκη (DCF)	$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{NO}_2$	296.15 ⁽¹⁾	2.37 ⁽³⁾ (25 °C)	4.2 ⁽¹⁾	4.73×10^{-12} (3)	3.76 ⁽¹²⁾	4.2-4.5 ⁽¹⁾
Κετοπροφένη (KTP)	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$	254.28 ⁽¹⁾	51 ⁽¹⁵⁾ (22 °C)	4.5 ⁽¹⁾	2.12×10^{-11} (16)	2.4-2.5 ⁽¹⁷⁾	3.6-3.1 ⁽¹⁾

¹ (Kasprzyk-Hordern, Dinsdale, & Guwy, 2008)

² Πηγή: [Human Metabolome Database \(HMDB\)](#)

³ Πηγή: [HSDB](#)

⁴ (Zielinska, Wojnowska-Baryla, & Cydzik-Kwiatkowska, 2019)

⁵ (Luo, et al., 2019)

⁶ (Dhillon G. S., et al., 2015)

⁷ Πηγή: PubChem

⁸ (Brix, Hvidt, & Carlsen, 2001)

⁹ (Müller & Schlatter, 1998)

¹⁰ (Wilkinson, Fawell, Whitehouse, & Sutton, 1997)

¹¹ (Ahel & Giger, 1993a)

¹² Πηγή: ECHA

¹³ (Ahel & Giger, 1993b)

¹⁴ US EPA

¹⁵ Πηγή: DrugBank

¹⁶ Πηγή: TOXNET

¹⁷ Τιμές που διεξήχθησαν από πειραματικά αποτελέσματα από (Xu, Chen, Wu, & Chang, 2009)

Πίνακας 2.10: Φυσικοχημικές ιδιότητες των EDCs που επηρεάζουν την τύχη τους και τη συμπεριφορά τους στο περιβάλλον.

Προέλευση: (Birkett & Lester, 2002), μετά από επεξεργασία.

Ιδιότητα	Δυνατότητα	Χαμηλή	Μέτρια	Υψηλή
Διαλυτότητα στο νερό (mg/L)	Διάλυση	<1	-	1000
Σταθερά του Henry (atm*m ³ *mole ⁻¹)	Εξάτμιση	>10 ⁻²	10 ⁻² - 10 ⁻⁷	<10 ⁻⁷
Συντελεστής κατανομής οργανικού άνθρακα (log K _{oc})	Ρόφηση	<3	-	>3
Συντελεστής κατανομής οκτανόλης/νερού (log K _{ow})	Βιοσυσσώρευση	<2.5	>2.5-<4.0	>4

2.2 Νομοθετικό πλαίσιο

Από τη δεκαετία του 90' η Ευρωπαϊκή Ένωση σχεδιάζει και εφαρμόζει περιβαλλοντική πολιτική η οποία εκφράζεται μέσα από μία σειρά διαφόρων Οδηγιών και Συμβάσεων που αποσκοπούν στην προστασία και διαφύλαξη του περιβάλλοντος και των φυσικών του πόρων καθώς επίσης και την εξασφάλιση της υγείας και της ευημερίας των κατοίκων της ΕΕ. Η περιβαλλοντική πολιτική της ΕΕ βασίζεται στα άρθρα 11 και 191-193 της Συνθήκης για τη λειτουργία της ΕΕ, ενώ η βιώσιμη ανάπτυξη αποτελεί πρωταρχικό στόχο, αφού η ΕΕ έχει δεσμευτεί για ένα «υψηλό επίπεδο προστασίας και βελτίωσης της ποιότητας του περιβάλλοντος» (άρθρο 3 της Συνθήκης για την Ευρωπαϊκή Ένωση) (EUR-Lex website). Οι εν λόγω Οδηγίες και τα νομοθετήματα αποβλέπουν επίσης στην παρακολούθηση ολόενα και περισσότερων ενώσεων που δυνητικά μπορούν να προκαλέσουν προβλήματα στα οικοσυστήματα και στον άνθρωπο. Στο παρόν κεφάλαιο γίνεται μία συνοπτική ανασκόπηση των ευρωπαϊκών οδηγιών για τα ύδατα και της ενσωμάτωσής τους στην εθνική νομοθεσία.

Μία από τις σημαντικότερες οδηγίες για την αναβάθμιση και προστασία του υδάτινου περιβάλλοντος της ΕΕ είναι η Οδηγία **91/271/ΕΟΚ** για την επεξεργασία των αστικών λυμάτων. Η οδηγία αυτή θεσπίζει τους κανόνες για τη συλλογή, την επεξεργασία και την απόρριψη αστικών αλλά και βιομηχανικών λυμάτων. Ο ισοδύναμος πληθυσμός μίας πόλης ή ενός οικισμού καθώς και το είδος του αποδέκτη των επεξεργασμένων λυμάτων που μπορεί να είναι κανονικός, ευαίσθητος ή και λιγότερο ευαίσθητος, καθορίζουν το στάδιο της επεξεργασίας το οποίο πρέπει να εφαρμοσθεί στα λύματα. Επιπρόσθετα, η οδηγία συμπεριλαμβάνει τις απαιτήσεις για τις οριακές τιμές εκπομπών των επεξεργασμένων λυμάτων.

Το 1998 εκδίδεται η Οδηγία **98/15/ΕΚ** η οποία τροποποιεί την Οδηγία **91/271/ΕΟΚ** όσον αφορά ορισμένες απαιτήσεις οι οποίες καθορίζονται στο παράρτημα Ι αυτής. Πιο συγκεκριμένα η Οδηγία καθορίζει τις απαιτήσεις για απορρίψεις από σταθμούς επεξεργασίας αστικών λυμάτων σε ευαίσθητες περιοχές όπου παρουσιάζεται ευτροφισμός.

Εν συνεχεία, Οδηγία Πλαίσιο για τα Νερά **2000/60/ΕΚ** θεσπίζει το πλαίσιο της κοινοτικής δράσης στον τομέα πολιτικής των υδάτων. Σκοπός της είναι η θέσπιση πλαισίου για την προστασία των εσωτερικών επιφανειακών, των μεταβατικών, των παράκτιων και των υπόγειων υδάτων. Πιο ειδικά, μια βασική της επιδίωξη είναι να συμβάλει στην επίτευξη των στόχων των διεθνών συμφωνιών, οι οποίες περιλαμβάνουν την πρόληψη και την εξάλειψη της θαλάσσιας ρύπανσης μέσω κοινοτικής δράσης για παύση ή εξάλειψη των απορρίψεων, των εκπομπών και των διαρροών επικίνδυνων ουσιών προτεραιότητας, έχοντας ως ανώτατο σκοπό οι συγκεντρώσεις στο θαλάσσιο περιβάλλον να είναι για τις φυσικές ουσίες που υπάρχουν σε αυτό κοντά στις τιμές του φυσικού βασικού επιπέδου και για τις τεχνητές συνθετικές ουσίες να είναι σχεδόν μηδενικές. Παράλληλα, περιλαμβάνει ενδεικτικό κατάλογο κυριότερων ρύπων, κατάλογο οριακών τιμών εκπομπών και προτύπων ποιότητας περιβάλλοντος και προτείνει μεθοδολογία για την επιλογή ουσιών προτεραιότητας. Η απόφαση υπ' αριθμόν **2455/2001/ΕΚ** θέσπισε τον πρώτο κατάλογο ουσιών προτεραιότητας στον τομέα πολιτικής των υδάτων και τροποποίησε την Οδηγία 2000/60/ΕΚ. Ο κατάλογος αυτός αποτελείται από 33 ουσίες ή ομάδες ουσιών και

χαρακτηρίζει ορισμένες από αυτές ως επικίνδυνες ουσίες προτεραιότητας. Σε εθνικό επίπεδο το **Π.Δ. 51/2007** καθορίζει τα μέτρα και τις διαδικασίες για την ολοκληρωμένη προστασία και διαχείριση των υδάτων σε συμμόρφωση με τις διατάξεις της οδηγίας 2000/60/ΕΚ και περιλαμβάνει τον κατάλογο ουσιών προτεραιότητας σύμφωνα με την απόφαση υπ' αριθμόν 2455/2001/ΕΚ.

Η απόφαση υπ' αριθμόν **50388/2704/Ε 103** τροποποιεί και συμπληρώνει την Πράξη Υπουργικού Συμβουλίου 2/1.2.2001 «Καθορισμός των κατευθυντήριων και οριακών τιμών ποιότητας των νερών από απορρίψεις ορισμένων επικίνδυνων ουσιών που υπάγονται στον κατάλογο ΙΙ της οδηγίας 76/464/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 4^{ης} Μαΐου 1976 (Α' 15)».

Η Οδηγία **2008/105/ΕΚ** καθορίζει τα πρότυπα ποιότητας περιβάλλοντος (ΠΠΠ) για ουσίες προτεραιότητας και ορισμένους άλλους ρύπους δίνοντας για κάθε ουσία την ετήσια μέση τιμή και τη μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση, τροποποιεί και συμπληρώνει τον ήδη υπάρχοντα κατάλογο με τις ουσίες προτεραιότητας και τον χαρακτηρισμό ορισμένων ως επικίνδυνες, έχοντας ως στόχο την επίτευξη καλής χημικής κατάστασης των επιφανειακών υδάτων. Σε εθνικό επίπεδο, η απόφαση υπ' αριθμόν **Η.Π. 51354/2641/Ε103 (2010)** καθορίζει τα ΠΠΠ για τις συγκεντρώσεις ορισμένων ρύπων και ουσιών προτεραιότητας στα επιφανειακά ύδατα, σε συμμόρφωση προς τις διατάξεις της οδηγίας 2008/105/ΕΚ. Η Οδηγία **2013/39/ΕΕ** τροποποιεί τις οδηγίες 2000/60/ΕΚ και 2008/105/ΕΚ όσον αφορά τις ουσίες προτεραιότητας στον τομέα της πολιτικής των υδάτων. Ειδικότερα, γίνεται αναθεώρηση των ΠΠΠ για ουσίες προτεραιότητας και ορισμένες άλλες ρυπογόνες ουσίες και επανεξετάζεται ο κατάλογος των ουσιών προτεραιότητας και των χαρακτηριζόμενων σε αυτόν ως επικίνδυνων ουσιών. Σε εθνικό επίπεδο η απόφαση υπ' αριθμόν **οικ. 170766 (2016)** τροποποιεί την υπ' αριθμόν 51354/2641/Ε103/2010 κοινή υπουργική απόφαση (Β' 1909), σε συμμόρφωση με τις διατάξεις της οδηγίας **2013/39/ΕΕ**. Εάν και δεν έχει εκδοθεί πιο πρόσφατη Οδηγία από την υπ. αριθμόν 2013/39/ΕΕ, επισημαίνεται ότι η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει προβεί στην υπ. αριθμόν **COM(2018) 734 final/7.11.2018** ανακοίνωση κατά την οποία τίθεται η στρατηγική προσέγγισή της προς ένα ολοκληρωμένο πλαίσιο για τους ενδοκρινικούς διαταράκτες, καθώς και στην υπ. αριθμόν **COM(2019) 128 final/11.03.2019** ανακοίνωση κατά την οποία τίθεται η στρατηγική προσέγγισή της σχετικά με τα φάρμακα στο περιβάλλον.

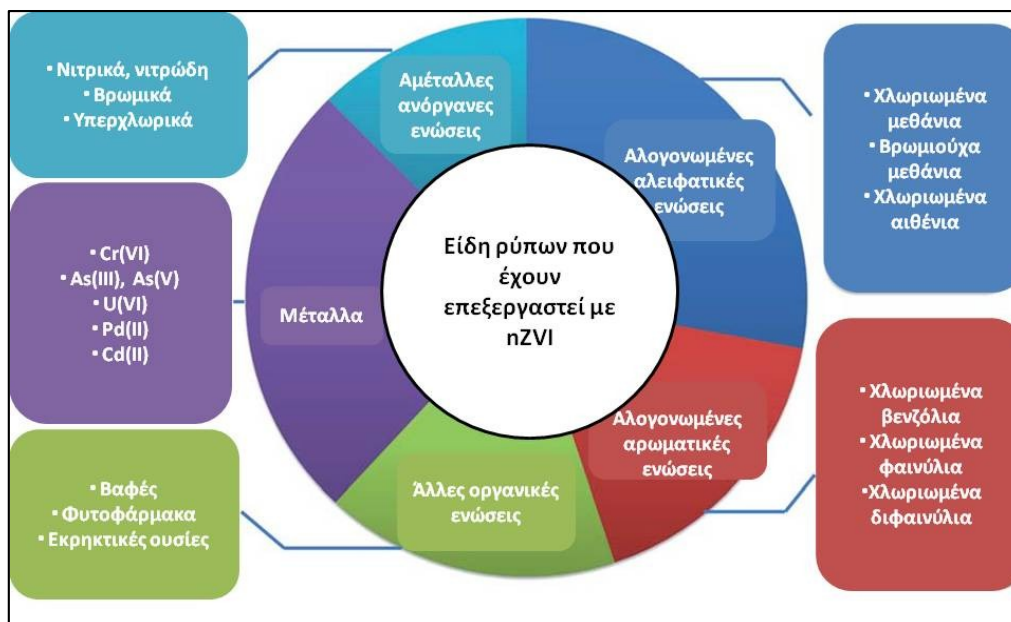
Μέχρι στιγμής, δεν υπάρχει νομοθετικό πλαίσιο σε κοινοτικό ή σε εθνικό επίπεδο που να θεσπίζει επιτρεπτά όρια συγκέντρωσης για αναδυόμενους ρύπους παρά μόνο λίγων εξαιρέσεων. Πιο συγκεκριμένα, από τις ουσίες με τις οποίες θα ασχοληθεί η παρούσα διπλωματική, μόνο για τις συγκεντρώσεις της εννεύλοφαινόλης σε υδάτινους αποδέκτες έχουν θεσπιστεί επιτρεπτά όρια. Σύμφωνα με τα ΠΠΠ της απόφασης υπ' αριθμόν οικ. 170766 (2016) η εννεύλοφαινόλη (4-εννεύλοφαινόλη) η οποία ανήκει στην ομάδα 24, με αριθμό CAS 84852-15-3 για τα επιφανειακά ύδατα ενδοχώρας αλλά και για τα λοιπά επιφανειακά ύδατα προτείνεται να έχει ετήσια μέση τιμή **0.3 µg/L**, ενώ η μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση τόσο για τα επιφανειακά ενδοχώρας όσο και για τα λοιπά

επιφανειακά ύδατα ορίζεται στα **2 µg/L**. Από την άλλη, η ΕΡΑ δίνοντας κατευθυντήριες οδηγίες για την ποιότητα των νερών, προτείνει για τις συγκεντρώσεις της εννεύλοφαινόλης στα επιφανειακά ύδατα να μην ξεπερνάει τα **6.6 µg/L** και στο θαλασσινό νερό να είναι κάτω από **1.7 µg/L** (Brooke & Thursby, 2005).

2.3 Νανοτεχνολογία με εξειδίκευση στο στοιχειακό νανοσίδηρο

Η προφητική δήλωση του Richard Feynman το 1959 ότι “υπάρχει άφθονος χώρος στο κάτω μέρος” υπογράμμισε την έλευση της νανοτεχνολογίας, ενός τομέα που από τότε επηρέασε τις αρχές της επιστήμης και της μηχανικής στις οποίες ασυνήθιστες ιδιότητες των υλικών άρχισαν να αξιοποιούνται σε εφαρμογές που επηρεάζουν πολλούς τομείς της σύγχρονης κοινωνίας, όπως είναι η παραγωγή ενέργειας, η σύνθεση χημικών, η ηλεκτρονική, ο φωτισμός, η βιοτεχνολογία και η προσωπική φροντίδα (Yan, Lien, Koel, & Zhang, 2013). Καθώς οι φυσικοί υδατικοί πόροι δέχονται ολοένα και εντονότερες πιέσεις, λόγω της αυξημένης ζήτησης σε καθαρό νερό ως αποτέλεσμα της πληθυσμιακής αύξησης και από την άλλη μεριά λόγω της αυξημένης ρύπανσης, η οποία λιγοστεύει συνεχώς τα φυσικά αποθέματα νερού, η ιδέα της χρήσης της νανοτεχνολογίας για περιβαλλοντικούς σκοπούς και πιο συγκεκριμένα για την επεξεργασία νερού ήρθε στο προσκήνιο και αναπτύχθηκε τις τελευταίες δεκαετίες, με στόχο την αποκατάσταση ρυπασμένων υδατικών πόρων.

Μία από τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται για την αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών και υδατικών σωμάτων, είναι η χρήση νανοσωματιδίων σιδήρου μηδενικού σθένους. Η μέθοδος αυτή άρχισε να γίνεται γνωστή ιδίως για την επεξεργασία ρυπασμένου νερού, όταν οι (Wang & Zhang, 1997) έδειξαν πως μικρή ποσότητα νανοσωματιδίων σιδήρου είναι ικανή να απομακρύνει ραγδαία μία ομάδα ανθεκτικών ρύπων των υπόγειων υδάτων, στην οποία περιλαμβάνονται το τριχλωροαιθυλένιο (trichloroethylene, TCE) και τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (polychlorinated biphenyls, PCBs). Έκτοτε, έχει γίνει αρκετή έρευνα ως προς την επεξεργασία οργανικών αλλά και ανόργανων ρύπων με την τεχνολογία των νανοσωματιδίων σιδήρου μηδενικού σθένους (nano Zero Valent Iron, nZVI). Στους οργανικούς ρύπους συμπεριλαμβάνονται χλωριωμένοι οργανικοί διαλύτες, οργανοχλωριωμένα φυτοφάρμακα, οργανικές χρωστικές ουσίες (βαφές), επιβραδυντικά φλόγας και αντιβιοτικά, ενώ όσον αφορά τους ανόργανους ρύπους χαρακτηριστικά μπορούν να αναφερθούν τα νιτρικά, το εξασθενές χρώμιο, το αρσενικό, άλλα βαρέα μέταλλα και τα ραδιονουκλίδια (Yan, Lien, Koel, & Zhang, 2013). Η εικόνα 2.12 περιγράφει χαρακτηριστικούς ρύπους που έχουν επεξεργαστεί με την τεχνολογία του nZVI.



Εικόνα 2.12: Είδη ρύπων που έχουν επεξεργαστεί με την τεχνολογία του στοιχειακού νανοσιδήρου (nZVI).

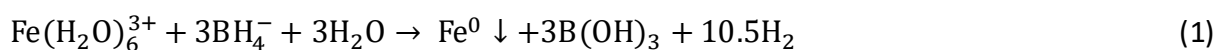
Προέλευση: (Yan, Lien, Koel, & Zhang, 2013) μετά από προσαρμογή.

2.3.1 Σύνθεση του nZVI

Η σύνθεση του nZVI μπορεί να γίνει είτε με μεθόδους από τα πάνω προς τα κάτω (top down), δηλαδή μεθόδους κατά τις οποίες ένα υλικό θρυμματίζεται σε σωματίδια μικρότερης κλίμακας, είτε με μεθόδους από τα κάτω προς την κορυφή (bottom up), δηλαδή όταν τα νανοσωματίδια παράγονται από μικρότερης κλίμακας στοιχεία όπως μόρια. Στην πρώτη κατηγορία μεθόδων περιλαμβάνονται φυσικές ενώ στη δεύτερη χημικές διεργασίες.

Στις **φυσικές μεθόδους** περιλαμβάνεται η μηχανική άλεση, η λειοτρίβηση, καθώς και η λιθογραφία, ενώ οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες τα τελευταία χρόνια είναι η πυρηνοποίηση από ομογενή διαλύματα ή αέρια, ο διαχωρισμός φάσεων και η ανόπτηση σε αυξημένες θερμοκρασίες (Shan, Yan, Tyagi, Surampalli, & Zhang, 2009). Επιπλέον συγκαταλέγεται η συμπύκνωση ατμών ατόμων σιδήρου στο κενό ή σε ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου μέσω ψύξης με υγρό άζωτο (Lu, et al., 2016).

Στις **χημικές μεθόδους** σύνθεσης μία από τις πιο διαδεδομένες είναι η υγρή χημική αναγωγή διαλύματος με τη χρήση βοροϋβριδίου (NaBH_4) (Wang & Zhang, 1997), σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:

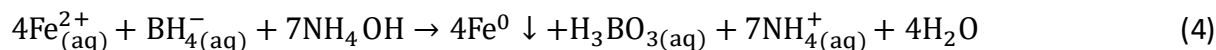
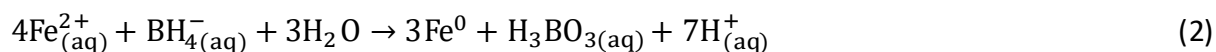


Τα νανοσωματίδια σιδήρου που παράγονται με την μέθοδο αυτή παρουσιάζουν ομοιογένεια στη δομή και δυνατότητα επίτευξης πολύ μικρών διαμέτρων που αυτό συνεπάγεται μεγάλη ειδική επιφάνεια και μεγαλύτερη απόδοση στις αντιδράσεις. Ωστόσο,

το υψηλό κόστος, περίπου πάνω από 200 δολάρια ανά κιλό nZVI, που οφείλεται στο κόστος του βοροϋβριδίου αλλά και της ανάγκης ύπαρξης εργαστηρίου (Yan, Lien, Koel, & Zhang, 2013) αποτελούν ανασταλτικό παράγοντα για την υιοθέτηση της μεθόδου σε πρακτικές εφαρμογές.

Ακόμη, στις χημικές μεθόδους περιλαμβάνονται η αναγωγή του γκαϊτίτη ($\alpha\text{-FeOOH}$) και του αιματίτη ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) σε υψηλές θερμοκρασίες από το H_2 (Nurmi, et al., 2005), η διάσπαση του πεντακαρβονυλικού σιδήρου ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) σε οργανικούς διαλύτες ή αργό (Sun, Li, Zhang, & Wang, 2007), η πυρομεταλλουργική αναγωγή, η ηλεκτροχημική μέθοδος κι η αναγωγή ενώσεων σιδήρου από φυτικά εκχυλίσματα καθώς οι πολυφαινόλες τους αντιδρούν με τον τρισθενή σίδηρο και παράγεται σίδηρος μηδενικού σθένους. Μερικά παραδείγματα φυτικών εκχυλισμάτων που μπορεί να χρησιμοποιηθούν είναι από διάφορα είδη τσαγιού (πράσινο τσάι, μαύρο τσάι), σταφύλια, αμπελόφυλλα (Machado, et al., 2013), δρύς (Machado, Pacheco, Nouws, Albergaria, & Delerue-Matos, 2016), φύλλα ευκαλύπτου (Wang, Jin, Chen, Megharaj, & Naidu, 2014). Η σύνθεση του nZVI από φυτικά εκχυλίσματα αποτελεί μία «πράσινη» μέθοδο σύνθεσης η οποία έχει τραβήξει ιδιαίτερα το ενδιαφέρον των ερευνητών τα τελευταία χρόνια λόγω των σημαντικών πλεονεκτημάτων της που παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα 2.11.

Το λουτρό υπερήχων μπορεί να αξιοποιηθεί στη σύνθεση του nZVI συνεισφέροντας τόσο στις φυσικές, όσο και στις χημικές μεθόδους. Στις χημικές μεθόδους το λουτρό υπερήχων εφαρμόζεται συνδυαστικά με το διάλυμα βοροϋβριδίου και μάλιστα γίνεται προσθήκη αμμωνιακού υδροξειδίου (NH_4OH) προκειμένου να περιοριστεί η οξείδωση του σιδήρου μηδενικού σθένους (Fe^0) που λαμβάνει χώρα ταυτόχρονα με την διεργασία σύνθεσης (Stefaniuk, Oleszczuk, & Ok), σύμφωνα με τις ακόλουθες εξισώσεις:



Πίνακας 2.11: Συνοπτική παρουσίαση των πλεονεκτημάτων και των μειονεκτημάτων της σύνθεσης του nZVI από φυτικά εκχυλίσματα («πράσινη» μέθοδος σύνθεσης).

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Μη τοξικό αναγωγικό μέσο¹⁸ ✓ Αύξηση του χρόνου αντιδραστικότητας λόγω της επικάλυψης του nZVI με πολυφαινόλες¹⁸ ✓ Χρησιμοποίηση φυσικών προϊόντων που θεωρούνται απόβλητα¹⁸ ✓ Ενίσχυση της πλήρους βιοαποδόμησης του ρύπου με τα φυτικά εκχυλίσματα να αποτελούν πηγή θρεπτικών συστατικών¹⁸ ✓ Χαμηλό κόστος 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Ακανόνιστα σφαιρικά σωματίδια¹⁹ ✓ Το ποσοστό του τρισθενούς σιδήρου που ανάγεται σε νανοσίδηρο μηδενικού σθένους από τα φυτικά εκχυλίσματα συνήθως δεν είναι πλήρες (<100%)²⁰

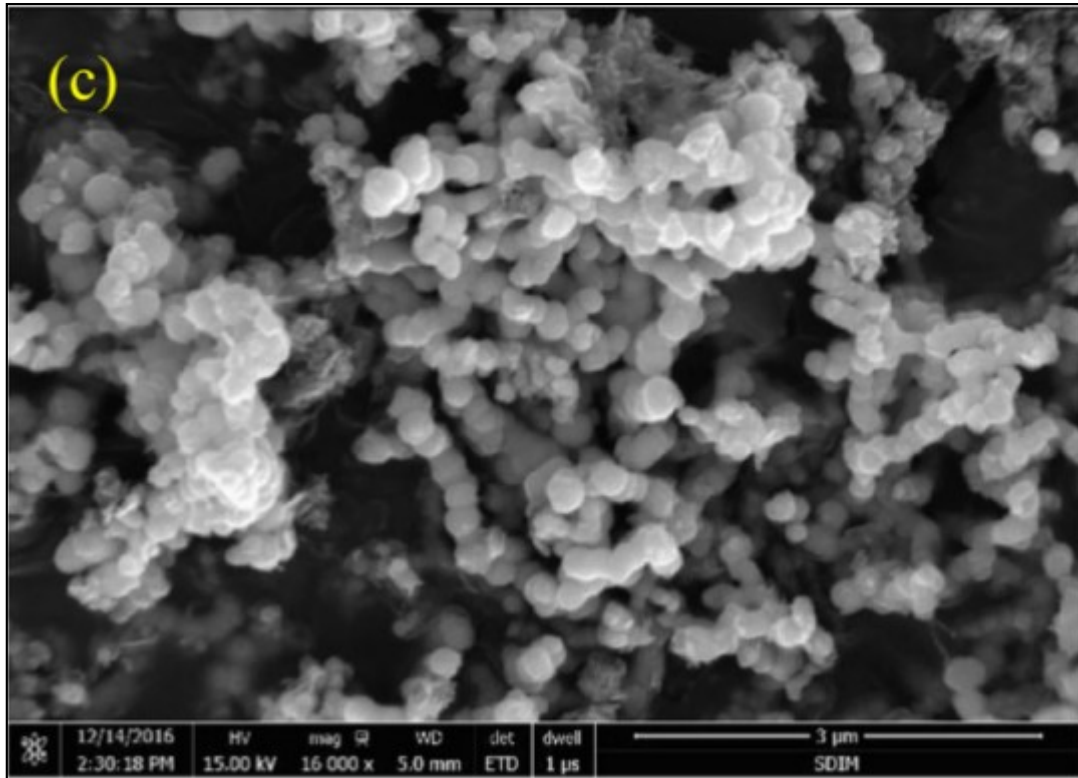
2.3.2 Ιδιότητες και χαρακτηριστικά νανοσωματιδίων σιδήρου

Τα νανοσωματίδια σιδήρου μηδενικού σθένους συνήθως είναι της τάξης των 1-100 nm. Λόγω του μικρού μεγέθους τους έχουν μεγάλη ειδική επιφάνεια κι υψηλή αντιδραστικότητα ενώ δύναται η αποφυγή παραγωγής τοξικών παραπροϊόντων (Martin, et al., 2008; Rao, Mak, Liu, Lai, & Lo, 2009). Ο σχηματισμός ή όχι τοξικών παραπροϊόντων συναρτάται φυσικά από τη μέθοδο που θα ακολουθηθεί για τη σύνθεση του nZVI (για παράδειγμα το βοροϋβρίδιο είναι τοξικό αναγωγικό μέσο σε αντίθεση με τη χρήση φυτικών εκχυλισμάτων) και το αν θα τροποποιηθεί ή όχι. Η μεγάλη ειδική επιφάνεια του nZVI το καθιστά να έχει μεγαλύτερη αναγωγική ικανότητα και δραστηριότητα, ισχυρότερες προσροφητικές ιδιότητες και καλύτερη κινητικότητα από τα σωματίδια σιδήρου κανονικής κλίμακας (ZVI) και μικροκλίμακας (μZVI) (Lu, et al., 2016). Εν κατακλείδι, η μεγάλη ειδική επιφάνεια, η υψηλή αντιδραστικότητα, η υψηλή αναγωγική ικανότητα, οι προσροφητικές ιδιότητες, η σημαντική καταλυτική δραστηριότητα, καθώς και η εγγενής μαγνητική αλληλεπίδραση, καθιστούν το nZVI αποτελεσματικό μέσο για την επεξεργασία ευρέως φάσματος ρύπων. Η εικόνα 2.13 παρουσιάζει την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης του στοιχειακού νανοσιδήρου.

¹⁸ (Machado, Pacheco, Nouws, Albergaria, & Delerue-Matos, 2016)

¹⁹ (Kuang, Wang, Chen, Megharaj, & Naidu, 2013)

²⁰ (Mystrioti, et al., 2015)



Εικόνα 2.13: Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης του nZVI

Πηγή: (Shao, et al., 2018)

Παρόλα όμως τα πλεονεκτήματα του nZVI, η μέθοδος αυτή παρουσιάζει κάποιες δυσκολίες ως προς την εφαρμογή της. Οι δυσκολίες αυτές αφορούν στην έλλειψη σταθερότητας, την τάση συσσωμάτωσης λόγω μαγνητικών και ηλεκτρικών δυνάμεων (Van der Waals) με απόρροια την χαμηλή κινητικότητα, τη γρήγορη παθητικοποίηση του υλικού και το δύσκολο διαχωρισμό των νανοσωματιδίων από το μέσο που επεξεργάστηκε (Fu, Dionysiou, & Liu, 2014; Mueller, et al., 2012), ιδιαίτερα όταν αυτό το μέσο είναι πολύπλοκο όπως είναι τα λύματα. Τα θετικά χαρακτηριστικά αλλά και τα μειονεκτήματα του nZVI συνοψίζονται στον Πίνακα 2.12.

Η παθητικοποίηση του υλικού που συνεπάγεται μείωση της αντιδραστικότητας, επέρχεται λόγω της οξείδωσης του nZVI με το διαλυμένο οξυγόνο ή το νερό του μέσου με αποτέλεσμα να σχηματίζεται στρώση (υδρο)οξειδίων του σιδήρου στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων. Η σχετική ποσότητα μεταλλικού και οξειδωμένου σιδήρου στα νανοσωματίδια σιδήρου μηδενικού σθένους (nZVI) είναι κατάλληλη παράμετρος ελέγχου ποιότητας καθώς σχετίζεται με την αναγωγική ικανότητα και τη μακροζωία του nZVI (Yan, Lien, Koel, & Zhang, 2013).

Πίνακας 2.12: Συνοπτική παρουσίαση των πλεονεκτημάτων και των μειονεκτημάτων του nZVI

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Μεγάλη ειδική επιφάνεια ✓ Υψηλή αντιδραστικότητα ✓ Υψηλή αναγωγική ικανότητα ✓ Προσοφθητικές ιδιότητες ✓ Καταλυτική δραστηριότητα ✓ Μαγνητική αλληλεπίδραση 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Έλλειψη σταθερότητας ✓ Τάση συσσωμάτωσης ✓ Γρήγορη παθητικοποίηση ✓ Δύσκολος διαχωρισμός από το επεξεργαζόμενο μέσο

Προκειμένου να μετριαστούν τα μειονεκτήματα και να αυξηθεί η αποδοτικότητα του nZVI έχουν αναπτυχθεί διάφορες τροποποιήσεις για τα εν λόγω νανοσωματίδια (Εικόνα 2.14), οι οποίες περιλαμβάνουν:

- **προσμίξεις με άλλα μέταλλα** (BnZVI) (Stefaniuk, Oleszczuk, & Ok, 2016), σύνθεση δηλαδή διμεταλλικών νανοσωματιδίων
- **υδρόφοβες επικαλύψεις** στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων, όπως επιφανειοδραστικές ουσίες, πολυμερή και πολυηλεκτρολύτες (Yamamoto & Yasuhara, 1999)
- **γαλακτωματοποίηση** (Stefaniuk, Oleszczuk, & Ok, 2016)
- **στερέωση στην επιφάνεια ενός κατάλληλου φορέα** (Stefaniuk, Oleszczuk, & Ok, 2016) και τέλος
- **ενσωμάτωση στη μήτρα ενός πορώδους υλικού** (Stefaniuk, Oleszczuk, & Ok, 2016).

Πιο συγκεκριμένα, για την βελτίωση των ιδιοτήτων των νανοσωματιδίων σιδήρου Fe^0 γίνεται προσθήκη ενός άλλου μετάλλου δημιουργώντας έτσι ένα κράμα σιδήρου με ένα περισσότερο ευγενές μέταλλο, όπως για παράδειγμα είναι ο Pd, ο Pt, ο Ag, ο Cu, το Ni (Crane & Scott, 2012). Μικρές ποσότητες των μετάλλων αυτών εφαρμόζονται στην επιφάνεια του nZVI και προκαλούν αυξημένη αντιδραστικότητα των προκυπτόντων σωματιδίων παρέχοντας επίσης προστασία από την παθητικοποίηση του μετάλλου (Yan, Lien, Koel, & Zhang, 2013). Στα διμεταλλικά συστήματα που βασίζονται στο σίδηρο ο σχηματισμός γαλβανικών κελιών μεταξύ σιδήρου και του μετάλλου που δρα καταλυτικά ενισχύει τη μεταφορά ηλεκτρονίων από το Fe^0 στους ρύπους. Ακόμη, τα πρόσθετα μέταλλα που δρουν ως καταλύτες επιταχύνουν το σχηματισμό ενεργού υδρογόνου H^* στην επιφάνεια των σωματιδίων και αλλάζουν τις ηλεκτρικές ιδιότητες του σιδήρου, προωθώντας την απομάκρυνση των ρύπων (Liu, Qian, & Jiang, 2014). Επιπλέον, τα διμεταλλικά νανοσωματίδια μηδενικού σθένους εμφανίζουν μαγνητικές ιδιότητες κι έτσι μπορούν να διαχωριστούν εύκολα από την υγρή φάση υπό την επίδραση εξωτερικού μαγνητικού πεδίου (Wang, Kanel, Park, Ryu, & Choi, 2008).

Οι τροποποιήσεις στις ιδιότητες της επιφάνειας είναι εξίσου μία από τις βασικές προσεγγίσεις που έχει ως στόχο την αύξηση της διασποράς των nZVI στο υδατικό μέσο και

την αύξηση της κινητικότητας στους πόρους του μέσου (Stefaniuk, Oleszczuk, & Ok, 2016). Οι επιφανειακές επικαλύψεις προκαλούν αλλαγή στην επιφανειακή φόρτιση του nZVI, η οποία εμποδίζει την ηλεκτροστατική έλξη των μορίων (Tesh & Scott, 2014) και κατά συνέπεια μειώνει τη συσσωμάτωση. Παραδείγματα υλικών που χρησιμοποιούνται για αυτό το σκοπό είναι το πολυακρυλικό οξύ (PAA) (Girit, Dursun, Olmez-Hanci, & Arslan-Alaton, 2015), η καρβοξυμεθυλική κυτταρίνη (Ali, AL-Othman, & Alwarthan, 2016), το γκούαρ γκαμ (Tirafferri, Chen, Sethi, & Elimelech, 2008) κ.α.

Η γαλακτωματοποίηση του nZVI βασίζεται στο σχηματισμό γαλακτωμάτων τύπου νερό-σε έλαιο-σε νερό (water-in oil-in water, W/O/W) (Quinn, et al., 2005) ή έλαιο σε νερό (oil-in water, O/W) (Berge & Ramsburg, 2009). Στην περίπτωση του W/O/W σχηματίζεται μία υδρόφοβη μεμβράνη (φιλμ ελαίου), το οποίο διαχωρίζει τα σωματίδια του nZVI που περιέχονται στα σταγονίδια του νερού με μεγέθη που κυμαίνονται από 10 έως 20 μm από το υπόλοιπο μέσο (Quinn, et al., 2005). Ο άλλος τύπος γαλακτώματος είναι το O/W ο οποίος συνίσταται στην τοποθέτηση του nZVI σε μία μη πολική ουσία, όπως για παράδειγμα το σογιέλαιο το οποίο προκαλεί όχι μόνο μείωση της συσσωμάτωσης αλλά και της παθητικοποίησης του νανοϋλικού (Stefaniuk, Oleszczuk, & Ok, 2016).

Υλικά τα οποία μπορούν να αποτελέσουν φορείς για το nZVI ή να του δώσουν τη δυνατότητα ενσωμάτωσης στους πόρους τους είναι ο μπετονίτης (Bao, et al., 2020), ο καολίνης (Zhang, Lin, Chen, Megharaj, & Naidu, 2011), το βιοεξανθράκωμα (Hussain, et al., 2017), ο ζεόλιθος (Kim, et al., 2013), η χιτοζάνη (Geng, Jin, Li, & Qi, 2009), το γραφένιο (Liu, et al., 2014), η ρητίνη (Toli, Varouxaki, Mystrioti, Xenidis, & Papassiopi, 2018) κι όπως θα γίνει και στο πειραματικό μέρος της παρούσας διπλωματικής μελέτης), πόροι άνθρακα (Pirsahab, Moradi, Shahlai, Wang, & Farhadian, 2019), ο σεπιολίτης (Daneshkhah, Hossaini, & Malakootian, 2017) κ.α.

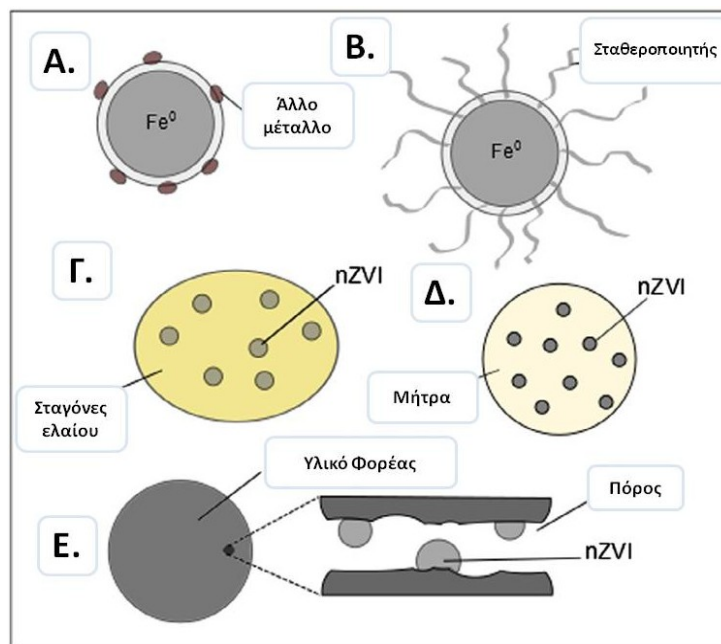
Όσον αφορά τις πορώδεις μήτρες, όπως είναι η ρητίνη που θα χρησιμοποιηθεί στο πειραματικό στάδιο της εν λόγω διπλωματικής, οφείλουν να έχουν τα εξής χαρακτηριστικά:

- Να ευνοούν όχι μόνο τη χημική αλλά και τη φυσική ένωση με τα νανοσωματίδια σιδήρου χωρίς να επηρεάζουν την αντιδραστικότητά τους.
- Να είναι χημικά αδρανείς.
- Να επιτρέπουν την είσοδο των ρύπων στο nZVI.
(Baburonnusami & Muthukumar, 2014)

Οι ρητίνες που έχουν τη δυνατότητα κατιονικής ανταλλαγής αποτελούν ένα ενδιαφέρον πορώδες υλικό για την υποστήριξη του nZVI καθώς συνδυάζουν όλες τις παραπάνω ιδιότητες με ένα επιπλέον χαρακτηριστικό που είναι η ικανότητα απορρόφησης παραπροϊόντων (Toli, Varouxaki, Mystrioti, Xenidis, & Papassiopi, 2018).

Ωστόσο, οι τροποποιήσεις που υφίσταται το nZVI μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία ουσιών τα οποία πέρα από την αποτελεσματική εξουδετέρωση των ρύπων, δύναται να βιοσυσσωρευτούν στους ζώντες οργανισμούς, να μεταφερθούν σε μεγάλες αποστάσεις, να

καθιζάνουν στους πυθμένες δεξαμενών αλλά και να γίνουν φορείς άλλων ρύπων (Stefaniuk, Oleszczuk, & Ok, 2016). Γίνεται αντιληπτό ότι πέρα από τα πλεονεκτήματα των νανοσωματιδίων στην απορρύπανση του περιβάλλοντος, ελλοχεύει ο κίνδυνος που προκύπτει από την ανεπαρκώς διευκρινισμένη τοξικότητα του nZVI για τους ζώντες οργανισμούς, ενώ η τοξικότητα επηρεάζεται από ποικίλους παράγοντες που σε μεγάλο βαθμό συγκλίνουν με αυτούς που ευθύνονται για την υψηλή αντιδραστικότητα των νανοσωματιδίων κι αποτελεί μία δύσκολη προσέγγιση καθώς πέρα από τις φυσικοχημικές ιδιότητες, οι οποίες φυσικά εξαρτώνται τόσο από τη μέθοδο σύνθεσης όσο κι από το είδος της τροποποίησης αν αυτή υφίσταται, επηρεάζεται από το είδος του οργανισμού που εξετάζεται, τη δόση των νανοσωματιδίων αλλά και τις περιβαλλοντικές συνθήκες που επικρατούν (Stefaniuk, Oleszczuk, & Ok, 2016). Οι διαθέσιμες πληροφορίες για το nZVI επικεντρώνονται κυρίως στην επίδρασή του στους μικροοργανισμούς και σε μικρότερο βαθμό σε υδρόβιους και γήινους οργανισμούς (καρκινοειδή, προνύμφες ψαριών, αρθρόποδα, δακτυλιοσκώληκες), σε φυτά και σε κύτταρα θηλαστικών (Stefaniuk, Oleszczuk, & Ok, 2016).



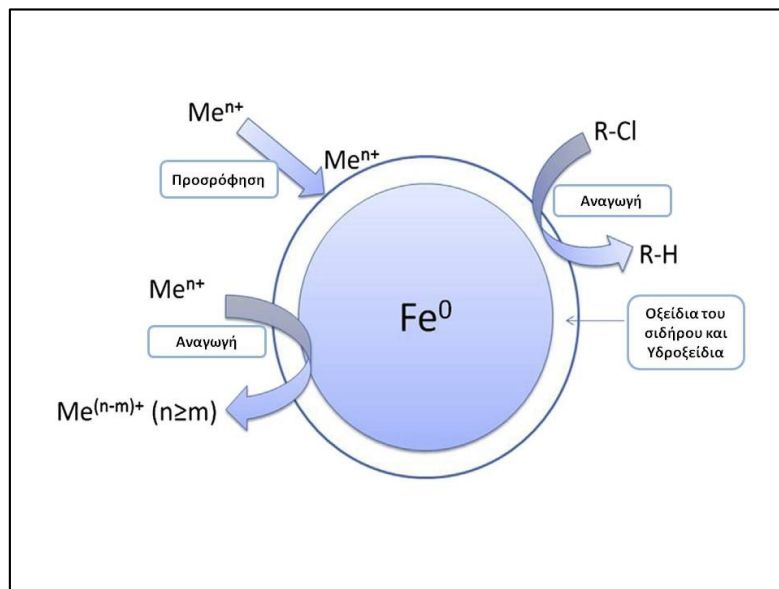
Εικόνα 2.14: Σχηματική παρουσίαση των τροποποιήσεων του nZVI. (Α) Πρόσμιξη με άλλο μέταλλο, (Β) Επικάλυψη της επιφάνειας με μία σταθεροποιητική ουσία, (Γ) Γαλακτωματοποίηση, (Δ) Ενσωμάτωση στη μήτρα κατάλληλου υλικού, (Ε) Εναπόθεση στο υπόστρωμα ενός υλικού που λειτουργεί ως φορέας.

Προέλευση: (Stefaniuk, Oleszczuk, & Ok, 2016) μετά από προσαρμογή.

2.3.3 Ο μηχανισμός δράσης

Η τεχνολογία του nZVI έχει χρησιμοποιηθεί σε πιλοτικά και μεγάλης κλίμακας έργα (επιτόπου, *in situ*) για την απομάκρυνση οργανικών αλλά και ανόργανων ρύπων από υπόγεια ύδατα αλλά και εδάφη (Machado, et al., 2013; Zhao, et al., 2016). Ακόμη, έχει γίνει

εκτεταμένη έρευνα σε εργαστηριακή κυρίως κλίμακα για την απομάκρυνση ανθεκτικών οργανικών μικρορύπων αλλά και ανόργανων ενώσεων από λύματα, όπως ενδοκρινικοί διαταράκτες και φαρμακευτικές ενώσεις από αστικά και νοσοκομειακά λύματα και βαρέα μέταλλα από βιομηχανικά λύματα, αλλά και από υδατικά διαλύματα ώστε να εφαρμοστούν αργότερα σε πραγματικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων ή και πόσιμου νερού (Cao, et al., 2017; Liu, et al., 2018; Pirsahab, Moradi, Shahlaei, Wang, & Farhadian, 2019; Li, Wang, Liang, & Zhang, 2017; Hejri, Hejri, Omidvar, & Morshedi, 2019; Daneshkhah, Hossaini, & Malakootian, 2017). Αξίζει να αναφερθεί ότι η πρώτη εφαρμογή πεδίου του nZVI για την επεξεργασία λυμάτων έγινε το 2014 από τους Li et al. (Li, Wang, Yan, & Zhang, 2014), η οποία αφορά την απομάκρυνση χαλκού Cu(II) από βιομηχανικά λύματα και περιλάμβανε πιλοτική δοκιμή πεδίου όπου χρησιμοποιήθηκαν 55 kg nZVI για την επεξεργασία 250000 L βιομηχανικών λυμάτων που περιείχαν υψηλή συγκέντρωση Cu(II) (70 mg/L), επιτυγχάνοντας μέση απόδοση απομάκρυνσης μεγαλύτερη από 96% με συγκέντρωση nZVI 0.2 g/L και υδραυλικό χρόνο παραμονής 100 λεπτά, ενώ ο αντιδραστήρας του nZVI ήταν συνεχούς ροής με παροχές από 1 έως και 2.5 m³/h. Αυτό που πρέπει να επισημανθεί ωστόσο είναι το γεγονός ότι δεν απομακρύνονται όλοι οι ρύποι με τον ίδιο τρόπο, ήτοι ο μηχανισμός δράσης του nZVI δεν είναι ένας και μοναδικός. Ανάλογα με το είδος του ρύπου ενεργοποιείται διαφορετικός μηχανισμός δράσης ή συνδυασμός αυτών. Στην εικόνα 2.15 που ακολουθεί παρουσιάζεται η δομή του nZVI και κάποιοι μηχανισμοί που αναπτύσσονται κατά την επεξεργασία ρύπων.



Εικόνα 2.15: Σχηματική παρουσίαση της δομής του nZVI και κάποιων μηχανισμών που αναπτύσσονται κατά την επεξεργασία ρύπων.

Προέλευση: (Li, Elliott, & Zhang, 2006) μετά από προσαρμογή.

Οι μηχανισμοί δράσης περιλαμβάνουν φυσικοχημικές, χημικές και βιολογικές διεργασίες.

Φυσικοχημικές διεργασίες

Περιλαμβάνουν:

➤ Κροκίδωση και Πήξη

Η κροκίδωση είναι η συσσωμάτωση των σωματιδίων ενώ η πήξη είναι μία φυσικοχημική αποσταθεροποίηση του κolloειδούς συστήματος (Benjamin & Lawler, 2013). Στην κροκίδωση και πήξη οι διαλυτές ή κolloειδείς ενώσεις απομακρύνονται από το διάλυμα ή το εναιώρημα με τη μορφή νιφάδων χρησιμοποιώντας χημικά κροκιδωτικά ή πηκτικά ουσιών κι έπειτα τα σωματίδια που σχηματίζονται διευθετούνται κατάλληλα (Liu, Sutton, Rijnaarts, & Langenhoff, 2016). Ως κροκιδωτικά και πηκτικά χρησιμοποιούνται οργανικά πολυμερή, μεταλλικά άλατα όπως FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, προ-υδρολυμένα μεταλλικά άλατα όπως θειικό πολυφωσφορικό (polyferric sulfate, PFS) (Metcalf, Eddy, & Tchobanoglous, 2004; Benjamin & Lawler, 2013). Η περίσσεια τρισθενούς σιδήρου που παράγεται από το σύστημα $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ βελτιώνει την κροκίδωση και πήξη των οργανικών ρύπων (Neyens & Baeyens, 2003; Kallel, Belaid, Mechichi, Ksibi, & Elleuch, 2009).

➤ Προσρόφηση

Ο σίδηρος και τα οξειδιά του και ιδιαίτερα υπό τη μορφή νανοσωματιδίων, τα οποία έχουν μικρό μέγεθος (που κυμαίνεται συνήθως από τα 10 έως 100 nm) και μεγάλη ειδική επιφάνεια εμφανίζουν προσροφητικές ικανότητες. Ο ρύπος μεταφέρεται στην επιφάνεια του προσροφητή κι έτσι απομακρύνεται από την υγρή φάση. Το nZVI έχει βρεθεί ότι μπορεί να απομακρύνει μέσω προσρόφησης αρκετές φαρμακευτικές ουσίες, στις οποίες συγκαταλέγονται για παράδειγμα τα μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα (Ali, Al-Othman, & Alwarthan, 2016; Su, et al., 2018) και τα αντιβιοτικά (Singh, Singh, Gupta, & Rai, 2012), αλλά και άλλους οργανικούς μικρορύπους όπως οι ενδοκρινικοί διαταράκτες (Jin, et al., 2018). Υλικά όπως η πολυαιθυλενογλυκόλη (polyethylene glycol, PEG) και ο ζεόλιθος χρησιμοποιούνται υποστηρικτικά βελτιώνοντας την προσροφητική ικανότητα του nZVI (Liu, Sutton, Rijnaarts, & Langenhoff, 2016). Ακόμη, μαγνητικά νανοσωματίδια οξειδίου του σιδήρου ($\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$) χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση οργανικών ρύπων μέσω προσρόφησης όπου το M αναπαριστά ένα ή περισσότερα στοιχεία από τα Fe, Mn, Co, Li, Ni, Zn κ.α. (Liu, Sutton, Rijnaarts, & Langenhoff, 2016).

➤ Συγκαταβύθιση

Η συγκαταβύθιση είναι μία διαδικασία κατά την οποία διαλυτές ενώσεις απομακρύνονται μέσω της απόσυρσής τους αφού κατακρημνιστούν (Patnaik, 2004; Noubacter, 2010). Ορισμένα προϊόντα οξείδωσης του σιδήρου όπως το $\text{Fe}(\text{OH})_3$, διευκολύνουν την κατακρήμνιση.

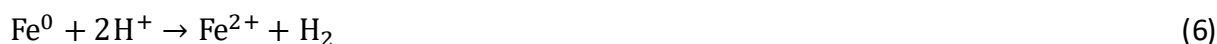
Χημικές διεργασίες

➤ Οξείδωση

Το υψηλό δυναμικό οξειδοαναγωγής του τρισθενούς σιδήρου $E = +0.770 \text{ V}$, μπορεί να ευνοήσει την οξείδωση διαφόρων οργανικών και ανόργανων ενώσεων, όπως φαρμακευτικών ουσιών κλπ.

➤ Αναγωγή

Η χημική αναγωγή συνήθως χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση ρύπων που συμπεριλαμβάνουν βαρέα μέταλλα (Villacis-Garcia, Villalobos, & Gutierrez-Ruiz, 2015) και νιτρικά (Hou, et al., 2015), ενώ προηγούμενες μελέτες έδειξαν ότι οι φαρμακευτικές ενώσεις που φέρουν συγκεκριμένες ομάδες (όπως C-N, N = N, νιτρικά ή αλογόνα) μπορούν να περιοριστούν από το nZVI μέσω χημικής αναγωγής (Raychoudhury & Scheytt, 2013). Υπό αναερόβιες συνθήκες, σύμφωνα με τις εξισώσεις (5) και (6) ο Fe^0 μπορεί να οξειδωθεί από το H_2O ή το H^+ και να δώσει Fe^{2+} και H_2 , όπου και τα δύο είναι πιθανά αναγωγικά μέσα για τους ρύπους (Lu, et al., 2016). Επομένως, υπάρχουν τρία σημαντικά αναγωγικά μέσα (Fe^0 , Fe^{2+} και H_2) στο σύστημα $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O}$, ως αποτέλεσμα της οξείδωσης (Matheson & Tratnyek, 1994).



Το nZVI μελετήθηκε εκτενώς και εφαρμόστηκε για την επεξεργασία των χλωριωμένων οργανικών ενώσεων με έρευνες που συνεχίζουν και σήμερα (Czinneroná, et al., 2020; Honetschlägeroná, Janouškoncová, Velimirovic, Kubal, & Bastiaens, 2018), ενώ η πρώτη απόπειρα χρήσης του σιδήρου μηδενικού σθένους ήταν αρκετά χρόνια πριν και μάλιστα όχι σε νανοδομή από τους Gillham & O'Hannesin το 1994, που βρήκαν ότι η αποδόμηση των αλογονομένων αλειφατικών ενώσεων μπορούσε να βελτιωθεί από το ZVI (Gillham & O'Hannesin, 1994). Υπό την παρουσία δότη ηλεκτρονίων όπως είναι το νερό, η γενική αντίδραση απολογόνωσης δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση (7) (Lu, et al., 2016):



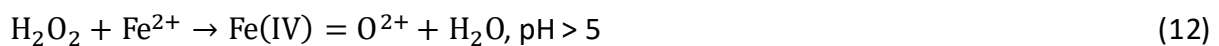
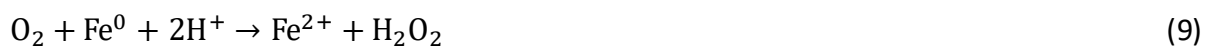
➤ Κατάλυση

Στο κλασικό αντιδραστήριο Fenton χρησιμοποιείται υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) με δισθενή σίδηρο (Fe^{2+}) σε χαμηλό pH ώστε να παραχθούν ρίζες υδροξυλίου (εξ.8), οι οποίες μπορούν να οξειδώσουν αρκετές οργανικές ενώσεις σε σχεδόν ελεγχόμενους ρυθμούς διάχυσης (Walling, 1975). Η ανάγκη διατήρησης του pH σε χαμηλά επίπεδα για να συνεχίσει η αντίδραση, παρεμποδίζοντας την καθίζηση του σιδήρου από το διάλυμα ως $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (το οποίο σχηματίζεται σε αλκαλικά διαλύματα), είναι ο κύριος περιοριστικός παράγοντας αυτής της μεθόδου (Bae, Kim, & Lee, 2013). Επιπρόσθετα όμως, οι υψηλές συγκεντρώσεις Fe^{2+} και H_2O_2 μπορούν να προκαλέσουν δέσμευση των ελευθέρων ριζών αναστέλλοντας την αποδόμηση των ρύπων (Lee, Bae, & Lee, 2012). Τα προβλήματα αυτά μπορούν να ξεπεραστούν με τη χρήση σωματιδίων σιδήρου όπως το nZVI ή και κραμάτων σιδήρου για

την εκκίνηση της αντίδρασης Fenton (Bae, Kim, & Lee, 2013). Ο Fe^0 οξειδώνεται σε Fe^{2+} , ανάγοντας το O_2 στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων, οδηγώντας στο σχηματισμό ελεύθερων ριζών υδροξυλίου που είναι ισχυρά οξειδωτικά, χωρίς να γίνει προσθήκη H_2O_2 (Feitz, et al., 2005; Lee, et al., 2014).

Πιο αναλυτικά, η οξείδωση αρχίζει υπό την παρουσία διαλυμένου οξυγόνου όπου ο Fe^0 αποβάλλει δύο ηλεκτρόνια τα οποία προσλαμβάνει το οξυγόνο για να σχηματίσει υπεροξείδιο του υδρογόνου (εξ. 9). Το H_2O_2 μπορεί στη συνέχεια να αντιδράσει ξανά με το Fe^0 προσλαμβάνοντας άλλα δύο ηλεκτρόνια που θα οδηγήσουν στον σχηματισμό νερού (εξ.10). Ακόμη, το H_2O_2 μπορεί να αντιδράσει με το δισθενή σίδηρο δημιουργώντας υπό όξινες συνθήκες ρίζες υδροξυλίου (εξ. 11) είτε είδη τετρασθενούς σιδήρου σε ουδέτερο έως αλκαλικό pH (εξ. 12). Σε ουδέτερο pH ο δισθενής σίδηρος μπορεί να αντιδράσει απευθείας με το οξυγόνο και να παράγει ανιόντα σουπεροξειδίου ($\cdot O_2^-$) (εξ. 13). (Yan, et al., 2013).

Οι δραστικές μορφές οξυγόνου (Reactive Oxygen Species, ROS) που σχηματίζονται από το nZVI είτε με το αντιδραστήριο Fenton (Fenton-like reaction), με ή χωρίς την προσθήκη H_2O_2 , είτε μέσω της χρήσης υπερθεικού που θα οδηγήσει στον σχηματισμό των ελευθέρων ριζών $SO_4^{\cdot-}$ και στην ανακύκλωση του Fe^{3+} σε Fe^{2+} στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων Fe^0 , μέσω των εξισώσεων 14-16 (Wang, et al., 2016), έχει χρησιμοποιηθεί αλλά και μελετάται ακόμα για την απομάκρυνση διάφορων ρύπων. Παρόλο που η οξείδωση του nZVI συμβάλλει στη δημιουργία των ROS και άρα στην αποδόμηση των ρύπων, ευθύνεται ακόμη και για την παθητικοποίηση του μετάλλου, γεγονός το οποίο ξεπερνιέται μέσω των διαφόρων τροποποιήσεων του nZVI, που περιγράφηκαν παραπάνω.



Βιολογικές διεργασίες

Στις βιολογικές διεργασίες περιλαμβάνεται η επεξεργασία ενώσεων υπό την παρουσία μικροοργανισμών που περιλαμβάνουν βακτήρια και μύκητες. Στις διεργασίες αυτές οι

μικροοργανισμοί μπορούν να παράγουν οξείδια του σιδήρου τα οποία μπορούν να οξειδώσουν ενώσεις όπως είναι οι φαρμακευτικές ουσίες (Liu, Sutton, Rijnaarts, & Langenhoff, 2016). Ακόμη, τα βακτήρια μπορούν στις προχωρημένες μεθόδους οξείδωσης να δουλέψουν μαζί με το σίδηρο που είναι γνωστές ως βιολογικά καταλυμένες προχωρημένες μέθοδοι οξείδωσης (Marco-Urrea, Perez-Trujillo, Vicent, & Caminal, 2009; Gros, et al., 2014). Σε αυτές περιλαμβάνεται το βιολογικό σύστημα τύπου Fenton στο οποίο οι ελεύθερες ρίζες δημιουργούνται υπό την παρουσία του μύκητα λευκής σήψης *Trametes versicolor* και η αντίδραση ξεκινά παρουσία κινόνης προερχόμενη από λιγνίνη (2,6-διμεθόξυ-1,4-βενζοκινόνη, DBQ) και τρισθενούς σιδήρου (Marco-Urrea, Perez-Trujillo, Vicent, & Caminal, 2009; Gros, et al., 2014).

Οι μηχανισμοί με τους οποίους δρα το nZVI στην απομάκρυνση των ρύπων ή ανεπιθύμητων ουσιών μπορούν να συνδυαστούν μεταξύ τους ποικιλοτρόπως. Για παράδειγμα μπορεί αρχικά ο ρύπος να προσροφάται στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων Fe^0 και έπειτα να ανάγεται ή να οξειδώνεται μέσω της μεταφοράς ηλεκτρονίων ή να αποδομείται μέσω κάποιας άλλης αντίδρασης (για παράδειγμα προσθήκης ή αφαίρεσης ενός ατόμου υδρογόνου). Οι οξειδοαναγωγικές αυτές αντιδράσεις δύναται επίσης να σχηματίσουν ενώσεις οι οποίες λειτουργούν ως κροκιδωτικά και συμβάλλουν στην συγκαταβύθιση του ρύπου.

2.4 Η τύχη των αναδυόμενων μικρορύπων κατά την επεξεργασία τους με νανοσωματίδια σιδήρου μηδενικού σθένους (nZVI)

Στο υποκεφάλαιο αυτό έγινε μία προσπάθεια αναζήτησης της διεθνούς βιβλιογραφίας και καταγραφής των ερευνητικών αποτελεσμάτων που έχουν προκύψει για τη χρήση των νανοσωματιδίων σιδήρου μηδενικού σθένους με σκοπό πρωτίστως την απομάκρυνση των ενδοκρινικών διαταρακτών και των μη στεροειδών αντιφλεγμονωδών φαρμάκων, δίνοντας ιδιαίτερη έμφαση στις ουσίες που μελετώνται και πειραματικά στο 2^ο μέρος της παρούσας διπλωματικής, και δευτερευόντως την απομάκρυνση κι άλλων ρύπων που ανήκουν στο φάσμα των αναδυόμενων οργανικών μικρορύπων. Από την βιβλιογραφική ανασκόπηση προέκυψε ότι για την εννεύλοφαινόλη, τη δισφαινόλη Α, την τρικλοζάνη, την ιμπουπροφαίνη και τη δικλοφενάκη έχει γίνει προσπάθεια από διάφορους ερευνητές για την αποδόμησή τους με το nZVI και περιγραφή των μηχανισμών που αναπτύσσονται κατά την απομάκρυνσή τους. Ωστόσο, για ουσίες όπως η κετοπροφαίνη και η ναπροξένη η ερευνητική δραστηριότητα για την απομάκρυνσή τους με τη χρήση του nZVI είναι ακόμα περιορισμένη. Στο τέλος του κεφαλαίου δίνεται πίνακας (Πίνακας 2.13) στον οποίο συνοψίζονται οι ενώσεις με τις μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν για την απομάκρυνσή τους χρησιμοποιώντας το nZVI, οι βέλτιστες πειραματικές συνθήκες και ο βαθμός απόδοσης της κάθε μεθόδου.

Εννεύλοφαινόλη (NP)

Οι (Hussain, et al., 2017) χρησιμοποίησαν νανοσύνθετο υλικό αποτελούμενο από nZVI ενσωματωμένο σε βιοεξανθράκωμα (biochar, BC) το οποίο ενεργοποιεί το υπερθειικό για τη δημιουργία θειικών ριζών ($SO_4^{\cdot-}$) οι οποίες συμβάλλουν στην αποδόμηση της εννεύλοφαινόλης σε τεχνητά υδατικά διαλύματα. Επιτεύχθηκε απομάκρυνση 96.2% σε αρχική συγκέντρωση NP 20 mg/L, σε χρονικό διάστημα 120 λεπτών χρησιμοποιώντας αρχική δόση 0.4 g/L nZVI/BC₃ και συγκέντρωση υπερθειικού 5 mM. Ο δείκτης 3 δηλώνει τον λόγο του nZVI προς το βιοεξανθράκωμα, όπου ως βέλτιστη κι άρα προτεινόμενη τιμή είναι 1 προς 3 (nZVI/BC=1:3). Διαπιστώθηκε ότι η δόση nZVI/BC₃, το PH, η θερμοκρασία καθώς και η συγκέντρωση του προστιθέμενου υπερθειικού επηρέαζαν άμεσα την αποδόμηση της NP. Η απόδοση απομάκρυνσης αυξάνονταν καθώς το PH μειωνόταν και η θερμοκρασία αυξάνονταν. Η υψηλή σταθερότητα της μεθόδου αποδεικνύεται από το γεγονός ότι στον 5^ο κύκλο η αποδόμηση της NP παρέμεινε μεγαλύτερη από 74.54%. Τέλος, τόσο οι θειικές ρίζες όσο και οι ρίζες υδροξυλίου συνέβαλαν στην αποδόμηση.

Οι (ElShafei, Yehia, Eshaq, & ElMetwally, 2017) εξέτασαν την αποδόμηση της NP από το τροποποιημένο αντιδραστήριο Fenton (Fenton-like) συνδυαστικά με υπέρηχους σε τεχνητά υδατικά διαλύματα. Η υπερηχητική ακτινοβολία βελτιώνει την απόδοση των ετερογενών καταλυτικών συστημάτων μειώνοντας τους περιορισμούς που αφορούν την μεταφορά

μάζας και τον κατακερματισμό του καταλύτη σε μικρά σωματίδια που έχουν μεγάλη ειδική επιφάνεια (Gogate, 2008b; Kim, Martinez, & Metcalfe, 2007; Gogate, 2008a; Sutkar & Gogate, 2009). Ακόμη, οι πρόσθετες ελεύθερες ρίζες που παράγονται από την υπερηχητική ακτινοβολία βελτιώνουν ακόμη περισσότερο την συνολική καταλυτική δράση στις αντιδράσεις (Kim, Martinez, & Metcalfe, 2007). Για την αντίδραση Fenton-like χρησιμοποιήσαν ως καταλύτες τρία διαφορετικά μεταλλικά νανοσωματίδια μηδενικού σθένους, ήτοι σίδηρο, χαλκό και νικέλιο σε ουδέτερο PH. Η αρχική συγκέντρωση της NP ήταν 6 mg/L και επιτεύχθηκε πλήρης αποδόμησή της για χρόνο ακτινοβόλησης 15 λεπτά για τον Fe^0 και τον Cu^0 , ενώ χρειάστηκαν 20 λεπτά για το Ni^0 . Η δόση του καταλύτη ήταν 1 g/L, η συγκέντρωση του H_2O_2 ίση με 10 mM, το PH ουδέτερο και θερμοκρασία δωματίου. Διαπιστώθηκε πως η απόδοση του Fe^0 ήταν η καλύτερη ($\text{Fe}^0 > \text{Cu}^0 > \text{Ni}^0$). Η αποδόμηση της NP αρχίζει άμεσα με τη δράση των ελεύθερων ριζών που διασπούν την πλευρική αλυσίδα της NP εκλύοντας αέρια προϊόντα κι έπειτα ακολουθεί μερική υδροξυλίωση και/ή άνοιγμα του δακτυλίου σχηματίζοντας οργανικά οξέα μικρού μοριακού βάρους που χρειάζονται περισσότερο χρόνο για να διασπαστούν, ενώ η αποδόμηση ακολουθεί κινητική 1^{ης} τάξης.

Δισφαινόλη (BPA)

Οι (Girit, Dursun, Olmez-Hanci, & Arslan-Alaton, 2015) ασχολήθηκαν με την απομάκρυνση της δισφαινόλης A με τη χρήση νανοσωματιδίων σιδήρου μηδενικού σθένους παρουσία των οξειδωτικών υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) και υπερθειικού (PS) σε τεχνητά υδατικά διαλύματα. Στην έρευνα που διεξήχθη παρατηρήθηκε πλήρης απομάκρυνση της BPA σε χρόνο 40 λεπτών για το συνδυασμό nZVI/ H_2O_2 και πλήρης απομάκρυνση της BPA σε χρόνο 60 λεπτά για το συνδυασμό nZVI/PS, με αρχική συγκέντρωση BPA 20 mg/L, δόση nZVI 1 g/L, συγκέντρωση οξειδωτικού H_2O_2 ή PS 2.5 mM, αρχική τιμή PH 5 και θερμοκρασία 25°C. Ωστόσο, επειδή η απομάκρυνση του TOC δεν ήταν ικανοποιητική με τη χρήση του υπεροξειδίου του υδρογόνου ως οξειδωτικό, προτείνεται η χρήση του υπερθειικού. Επιπρόσθετα, αύξηση της θερμοκρασίας στους 50°C, είχε θετική επίδραση στην απόδοση της επεξεργασίας με υπερθειικό και πιο ειδικά επιτεύχθηκε πλήρης απομάκρυνση της BPA στα πρώτα 5 λεπτά της αντίδρασης και για συγκέντρωση υπερθειικού στα 1.25 mM. Ωστόσο, γίνεται κατανοητό ότι σε κλίμακα πεδίου είναι πολύ αντικοινωνική η λειτουργία μιας Ε.Ε.Λ σε τόσο μεγάλη θερμοκρασία οπότε προτείνεται η λειτουργία σε θερμοκρασία 25°C και διπλάσια συγκέντρωση υπερθειικού, ήτοι 2.5 mM.

Οι (Jin, et al., 2018) χρησιμοποίησαν νανοσωματίδια σιδήρου μηδενικού σθένους και νανοσωματίδια καρβιδίου του σιδήρου (nFe_3C) ενσωματωμένα σε μήτρα άνθρακα με την προσθήκη υπερθειικού καλίου για την απομάκρυνση της δισφαινόλης A σε τεχνητά υδατικά διαλύματα. Τα batch πειράματα που διεξήχθησαν έδειξαν ότι το σύστημα nZVI/ nFe_3C /PS έχει μεγάλη προσροφητική ικανότητα για τη δισφαινόλη. Εκτός όμως από τον μηχανισμό της προσρόφησης, το σύστημα nZVI/ nFe_3C /PS παράγει ελεύθερες ρίζες, με κυριότερη την $\text{SO}_4^{\cdot-}$, οδηγώντας στην αποδόμηση της δισφαινόλης μέσω αναγωγής, ακολουθώντας μάλιστα ψευδο-κινητική 1^{ης} τάξης. Διερευνήθηκε η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της

BPA, της δόσης του υπερθειικού, της θερμοκρασίας και του pH στην απόδοση της αποδόμησης της BPA. Από τα πειραματικά αποτελέσματα βρέθηκε ότι για αρχική συγκέντρωση BPA 50 mg/L, δόση nZVI περίπου 0.2 g/L, δόση υπερθειικού 0.5 g/L, pH ουδέτερο και θερμοκρασία 24.85°C (T=298 K), για χρόνο 240 λεπτά (90 λεπτά προσρόφηση + 150 λεπτά αποδόμηση λόγω της δράσης των ριζών) επιτεύχθηκε σχεδόν πλήρης απομάκρυνση της BPA (98.4%). Αξίζει να σημειωθεί ότι ο μηχανισμός της προσρόφησης συμβάλλει σε μικρότερο ποσοστό από ότι η αναγωγή στην απομάκρυνση της BPA. Επιπρόσθετα, αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης της BPA συμβάλλει σε μείωση της απόδοσης λόγω της ανταγωνιστικότητας που δημιουργείται για την αντίδραση με τις ελεύθερες ρίζες. Ακόμη, μεγάλη ποσότητα PS οδηγεί στο σχηματισμό περισσότερων ελεύθερων ριζών οι οποίες όμως αντιδρούν και με την δισφαινόλη και με την περίσσεια του PS αυξάνοντας πάλι την ανταγωνιστικότητα με απόρροια την μείωση της απόδοσης. Τέλος, αύξηση της θερμοκρασίας έχει θετική επίδραση στην απόδοση απομάκρυνσης της BPA.

Οι (Bao, et al., 2020) μελέτησαν την απομάκρυνση της BPA από τεχνητά υδατικά διαλύματα χρησιμοποιώντας νανοσωματίδια σιδήρου μηδενικού σθένους ενσωματωμένα σε μπετονίτη. Τα batch πειράματα διεξήχθησαν και για μη τροποποιημένο nZVI ώστε να γίνει σύγκριση των διαφορετικών συστημάτων για την απομάκρυνση της BPA. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το nZVI απομακρύνει τη BPA σε ποσοστό 30.59% μέσω προσρόφησης, ενώ το σύστημα nZVI@μπετονίτης απομακρύνει τη BPA κατά 56.72% μέσω προσρόφησης, αναδεικνύοντας τη συνεργιστική δράση του nZVI με το μπετονίτη αλλά και την αδυναμία πλήρους απομάκρυνσης μόνο μέσω του μηχανισμού της προσρόφησης. Έτσι κατά την προσθήκη H₂O₂ η απομάκρυνση μέσω nZVI έφτασε το 99.56%, ενώ για το σύστημα nZVI@μπετονίτης ήταν 100%, καθιστώντας αντιληπτό ότι πλήρης απομάκρυνση της BPA επιτυγχάνεται μόνο με συνδυασμό προσρόφησης και αποδόμησης της BPA μέσω του τροποποιημένου αντιδραστήριου Fenton (Fenton-like reaction). Η βέλτιστη τιμή pH βρέθηκε να είναι γύρω στο 3. Πιο συγκεκριμένα, αύξηση του pH από 2 έως και 3 συντελούσε σε αύξηση του ρυθμού αποδόμησης της BPA, ενώ περαιτέρω αύξηση από την τιμή 4 έως την τιμή 11 προκαλούσε μείωση του ρυθμού αποδόμησης. Ακόμη, αύξηση της δόσης του H₂O₂ συνεπάγεται αύξηση του ρυθμού αποδόμησης της BPA και της απομάκρυνσης του TOC, αλλά από κάποια τιμή κι άνω παρατηρείται μείωση του ρυθμού αποδόμησης της BPA και του ρυθμού απομάκρυνσης του TOC. Περίσσεια H₂O₂ στο διάλυμα αναστέλλει την δράση των ελεύθερων ριζών •OH με αποτέλεσμα να πέφτει ο ρυθμός αποδόμησης της BPA για αυτό πρέπει να βρίσκεται η κατάλληλη δόση. Τέλος, η υψηλή αποδόμησης της BPA στο σύστημα nZVI@μπετονίτης οφείλεται στην καταλυτική δράση και την καλή διασπορά των σφαιρικών νανοσωματιδίων Fe⁰ που είναι ομοιόμορφα κατανεμημένα στις επιφάνειες του μπετονίτη.

Οι (Wu, et al., 2020) μελέτησαν για 9 χαρακτηριστικές φαρμακευτικές ουσίες, συμπεριλαμβανομένης και της BPA, και προϊόντα προσωπικής φροντίδας (PPCPs) την απομάκρυνσή τους από τεχνητά υδατικά διαλύματα μέσω νανοσωματιδίων σιδήρου μηδενικού σθένους σε συνδυασμό με υπερθειικό νάτριο (PS) και υπεροξείδιο του

υδρογόνου. Τα αποτελέσματα των batch πειραμάτων έδειξαν ότι αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης της κάθε υπό εξέταση ένωσης οδηγεί σε μικρότερο ρυθμό απομάκρυνσης λόγω της γρηγορότερης κατανάλωσης των ελευθέρων ριζών. Ακόμη παρόλο που αύξηση του pH οδηγεί σε μείωση της απόδοσης απομάκρυνσης, βρέθηκε ότι η αρχική τιμή του pH δεν επηρεάζει την απόδοση καθώς η προσθήκη του υπερθεϊκού προκαλεί οξίνιση του μέσου με αποτέλεσμα να επωφελείται έπειτα το τροποποιημένο αντιδραστήριο Fenton που συντελείται με την προσθήκη του H₂O₂. Η αποδόμηση ακολουθεί ψευδο-κινητική 1^{ης} τάξης. Επιπρόσθετα, η ύπαρξη ανόργανων ιόντων ή διαλυτού οργανικού υλικού όπως τα χουμικά οξέα μπορούν σε σχετικά μεγάλες συγκεντρώσεις να δημιουργήσουν προβλήματα στη δράση των ελευθέρων ριζών, είτε αντιδρώντας άμεσα με αυτά και σχηματίζοντας ελεύθερες ρίζες με μικρό δυναμικό οξειδωσης (Wu, et al., 2019; Fan, Ji, Kong, Lu, & Zhou, 2015) είτε σταματώντας πλήρως τη δράση τους αφού οι ελεύθερες ρίζες ανάγονται με το οργανικό υλικό. Τέλος η ανοργανοποίηση των ενώσεων εκτιμήθηκε με την αφαίρεση του ολικού οργανικού άνθρακα και βρέθηκε ότι για την δισφαινόλη A η απομάκρυνση του TOC ήταν 89%, ενώ για τις υπόλοιπες ουσίες τα ποσοστά που καταγράφηκαν ήταν αρκετά χαμηλά (4-26%). Στον πίνακα 2.13 περιλαμβάνονται τόσο η BPA που μελετάται πειραματικά και στην παρούσα διπλωματική, όσο και οι υπόλοιπες ενώσεις καθώς ανήκουν στο φάσμα των αναδυόμενων μικρορύπων.

Τρικλοζάνη (TCS)

Οι (Gao, Wu, Duan, & Zhang, 2019) χρησιμοποίησαν διμεταλλικά νανοσωματίδια σιδήρου μηδενικού σθένους και κοβαλτίου με το κοβάλτιο να είναι το δευτερεύον μέταλλο σταθεροποιημένα με εκχύλισμα από τα φύλλα του φυτού *Ginkgo biloba L.* (G-Fe⁰/Co Nanoparticles) σε τεχνητά υδατικά διαλύματα αλλά και σε λύματα για την απομάκρυνση της τρικλοζάνης. Τα λιπόφιλα σύμπλοκα των φλαβονοειδών που περιέχονται στο εκχύλισμα που περιβάλλει την επιφάνεια των νανοσωματιδίων ευνοούν την απομάκρυνση της λιπόφιλης TCS και η απομάκρυνση ακολουθεί ψευδο-κινητική 2^{ης} τάξης με τον μηχανισμό μάλιστα της προσρόφησης να είναι επικρατέστερος της αναγωγής. Ακόμη, η επαναχρησιμοποίηση του υλικού το οποίο παρέχει ικανοποιητική απομάκρυνση της TCS έως και για 8 κύκλους (απομάκρυνση μεγαλύτερη από 60% στον 8^ο κύκλο) αποδεικνύει τη σταθερότητα της μεθόδου. Ακόμη τόσο οι διαρροές κοβαλτίου όσο και τα παραπροϊόντα της TCS αποδείχθηκαν μη επιβλαβή για το περιβάλλον για την εφαρμοζόμενη μέθοδο.

Από τα batch πειράματα που διεξήχθησαν φαίνεται ότι αύξηση του αρχικού pH μειώνει την απόδοση απομάκρυνσης, φτάνοντας την μέγιστη απόδοση για pH 3. Ωστόσο επειδή μείωση του pH δεν είναι οικονομικά εφικτή σε μία πραγματική εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων στα πειράματα εφαρμόστηκε η αρχική πραγματική τιμή 6.92. Αύξηση της περιεκτικότητας του κοβαλτίου αυξάνει την απόδοση χωρίς σημαντική διαφορά από το 1 έως το 10%, εμφανίζοντας ωστόσο τη μέγιστη απόδοση για περιεκτικότητα 5%. Αύξηση της δόσης των νανοσωματιδίων αυξάνει την απόδοση απομάκρυνσης καθώς αυξάνονται οι δραστικές θέσεις επαφής νανοσωματιδίων-ρύπου. Ωστόσο από κάποιες μεγάλες δόσεις και

έπειτα οι ειδικές επιφάνειες δεν αξιοποιούνται πλήρως. Έτσι, για μεγάλη απόδοση αλλά και οικονομία επιλέχθηκε η δόση των 0.56 g/L. Αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης της TCS οδηγεί σε μείωση της απόδοσης αλλά για την δόση των 0.56 g/L αύξηση της TCS οδηγούσε σε μεγαλύτερη απόδοση έως και την τιμή των 7 mg/L όπου πάνω από 7 η δόση των 0.56 είναι αναποτελεσματική. Τέλος, επειδή η απομάκρυνση των ρύπων στα τεχνητά διαλύματα με χρήση νανοσωματιδίων που βασίζονται στο σίδηρο μπορεί να διαφέρει στα πραγματικά λύματα, διεξήχθησαν πειράματα και σε πραγματικά λύματα με αρχική συγκέντρωση 7 mg/L και παρατηρήθηκε απομάκρυνση 78.77% σε 15 λεπτά αποδεικνύοντας την εφαρμοσιμότητα της μεθόδου σε πραγματικές εφαρμογές.

Οι (Bokare, et al., 2010) μελέτησαν την αποδόμηση της τρικλοζάνης σε τεχνητά υδατικά διαλύματα μέσω αναερόβιας αποχλωρίωσης με τη χρήση διμεταλλικών νανοσωματιδίων σιδήρου μηδενικού σθένους και παλλαδίου (με το παλλάδιο να αποτελεί το δεύτερο μέταλλο), συνδυάζοντας έπειτα ενζυμα (λακκάσες) και ενώσεις που αποτελούν διαμεσολαβητές οξειδοαναγωγής (συριγγελδεΐδη, syringaldehyde, SYD) για την οξείδωση της 2-φαινοξυφαινόλης, που αποτελεί το προϊόν στο οποίο μετασχηματίζεται η TCS κατά την αναερόβια αποχλωρίωση, σε μη τοξικές πολυμερικές ενώσεις. Καθώς η αποχλωρίωση λαμβάνει χώρα, η ταυτόχρονη παραγωγή της αντίστοιχης στοιχειομετρικής ποσότητας χλωριούχων ιόντων έδειξε ότι η απομάκρυνση της TCS από το διάλυμα δεν ήταν μέσω προσρόφησης στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων. Έπειτα, η διαδικασία της αποχλωρίωσης προχωράει με την προσρόφηση της χλωριωμένης ένωσης στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων και την ηλεκτρόφιλη υποκατάσταση του δεσμού C-Cl με ατομικό H* το οποίο δημιουργείται στην επιφάνεια του Pd. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι το nZVI χωρίς κάποιον άλλο συνδυασμό αποδείχθηκε αναποτελεσματικό για την αποχλωρίωση της TCS υπό αναερόβιες συνθήκες. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το δυναμικό αναγωγής της TCS είναι ελαφρώς υψηλότερο από αυτό του nZVI (0.5 και 0.44 V αντίστοιχα) (Pemberton & Hart, 1999) οπότε η μεταφορά e⁻ από το nZVI στην TCS δεν είναι εφικτή.

Η αποτελεσματικότητα αποχλωρίωσης των Fe⁰/Pd νανοσωματιδίων αυξάνει καθώς μειώνεται το pH (Fang & Al-Abed, 2008) εξαιτίας της απομάκρυνσης της παθητικοποιημένης επιφανειακής στρώσης των οξειδίων. Παρατηρείται ότι όσο μικρότερη είναι η αρχική τιμή του pH, τόσο μεγαλύτερη η οξείδωση του σιδήρου που παράγει ιόντα υδροξυλίου συμβάλλοντας στην αύξηση του τελικού pH του διαλύματος. Καθώς το βέλτιστο εύρος τιμών pH για μεγιστοποίηση της δράσης των λακκασών για την οξείδωση της 2-φαινοξυφαινόλης κυμαίνεται από 3 έως 7, θα πρέπει το pH του διαλύματος μετά την αποχλωρίωση να κυμαίνεται στο εύρος αυτό. Βρέθηκε λοιπόν ότι η δόση των 0.1 g/L Fe⁰/Pd ικανοποιεί την αποχλωρίωση της TCS αυξάνοντας το pH λόγω οξείδωσης εντός του επιθυμητού εύρους για τη δράση των λακκασών. Η βέλτιστη τιμή του pH προέκυψε 4 τόσο για την αποχλωρίωση της TCS και την μετατροπή της σε 2-φαινοξυφαινόλη, όσο και για την απομάκρυνση της 2-φαινοξυφαινόλης μέσω λακκασών. Για την απομάκρυνση της 2-φαινοξυφαινόλης βρέθηκε ότι αποτελεσματικός είναι ο συνδυασμός λακκασών με ένα διαμεσολαβητή οξειδοαναγωγής και πιο συγκεκριμένα την συριγγελδεΐδη, syringaldehyde,

SYD η οποία είναι μία φυσική φαινολική ένωση. Ωστόσο, παρουσία Fe^{2+} το οποίο προκύπτει από την οξείδωση των νανοσωματιδίων Fe^0 η δραστηριότητα της λακκάσης περιορίζεται. Για να μην υπάρχει αναστολή της ενζυματικής δράσης πρέπει η τιμή του διαρρέοντος Fe^{2+} να είναι μικρότερη ή ίση από 20 μM και τότε για pH 4, συγκέντρωση λακκάσης 2 U/mL, συγκέντρωση SYD 100 μM παρατηρείται σχεδόν πλήρης απομάκρυνση της 2-φαινοξυφαινόλης εντός 4 ωρών. Σε ομογενή όμως συστήματα Fe^{2+} , λακκασών και SYD δεν παρατηρείται αναχαίτιση της δράσης των ενζύμων και της απομάκρυνσης της 2-φαινοξυφαινόλης διότι ο Fe^{2+} οξειδώνεται σε Fe^{3+} λόγω του SYD και στη συνέχεια καταβυθίζεται (για pH>3) με αποτέλεσμα τη μείωση του Fe^{2+} στο διάλυμα. Για συγκέντρωση λακκάσης 2 U/mL, συγκέντρωση SYD 100 μM , παρατηρήθηκε απομάκρυνση 2-φαινοξυφαινόλης 31% σε 4 ώρες παρόλο που σχηματίζονταν συνέχεια ιόντα Fe^{2+} λόγω της οξείδωσης του Fe^0 .

Ιμπουπροφαίνη (IBU)

Οι (Machado, et al., 2013) μελέτησαν την απομάκρυνση της ιμπουπροφαίνης σε τεχνητά υδατικά διαλύματα αλλά και στο έδαφος με τη χρήση νανοσωματιδίων σιδήρου μηδενικού σθένους (nZVI) που σχηματίζονται με φυσικό τρόπο από εκχύλισμα : πολτού σταφυλιών, μαύρου τσαγιού και αμπελόφυλλων. Η αντίδραση του nZVI με το ρύπο μπορεί να διακριθεί σε δύο στάδια όπου κατά το πρώτο στάδιο παρατηρείται γρήγορη και αποτελεσματική αποδόμηση (μέσω αναγωγής) λόγω της υψηλής αντιδραστικότητας της επιφάνειας των νανοσωματιδίων και κατά το δεύτερο στάδιο περιορίζεται η δραστηριότητα των νανοσωματιδίων λόγω της οξείδωσης στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων με απόρροια να μειώνεται ο ρυθμός αποδόμησης, αποτελώντας βασικό περιοριστικό παράγοντα της μεθόδου. Παρατηρείται μείωση του ρυθμού αποδόμησης στο pH 7 σε σύγκριση με το pH 3 για τον πολτό σταφυλιών και τα αμπελόφυλλα, ενώ για το μαύρο τσάι δεν επηρεάζεται ο ρυθμός από το pH. Όσον αφορά την τελική απόδοση αποδόμησης τόσο για τον πολτό σταφυλιών όσο και για τα αμπελόφυλλα δεν παρατηρείται σημαντική διαφορά μεταξύ των δύο τιμών του pH, ενώ για το μαύρο τσάι σημειώνεται αύξηση στο pH 7 (από 51% σε 66%). Στην μία ώρα για pH 3 και 7 παρατηρείται παρόμοια αποδόμηση για το μαύρο τσάι και τα αμπελόφυλλα, ενώ ο πολτός σταφυλιών παρουσιάζει αύξηση αποδόμησης (από 32 σε 41%) στο pH 7.

Η πειραματική έρευνα που διεξήχθη φανέρωσε επίσης αποτελεσματική και γρήγορη απομάκρυνση της IBU μέσω οξείδωσης από το κλασικό αντιδραστήριο Fenton αλλά απαιτεί μεγάλες ποσότητες αναλώσιμων, ενώ η χρήση του nZVI ως καταλύτη στο τροποποιημένο αντιδραστήριο Fenton (nZVI catalyzed Fenton-like reaction) σημείωσε απόδοση αποδόμησης έως και 95% καθιστώντας φανερό τις προοπτικές αυτής της συνδυασμένης μεθόδου.

Οι (Ali, AL-Othman, & Alwarthan, 2016) ασχολήθηκαν με την απομάκρυνση της IBU από τεχνητά υδατικά διαλύματα μέσω του μηχανισμού της προσρόφησης χρησιμοποιώντας νανοσωματίδια σιδήρου μηδενικού σθένους τα οποία συνέθεσαν με τη βοήθεια

εκχυλίσματος μαύρου τσαγιού και τα συνδύασαν με καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη (carboxymethylcellulose, CMC), μέσω επιχλωριδύνης, δημιουργώντας έτσι ένα νανοσύνθετο υλικό. Από τα αποτελέσματα των batch πειραμάτων προέκυψε ότι: αύξηση της προσρόφησης παρατηρείται με αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης της IBU έως και τα 60 $\mu\text{g/L}$ όπου από την τιμή αυτή και πάνω δεν παρατηρείται περαιτέρω αύξηση, αύξηση του χρόνου επαφής συντελεί σε αύξηση της προσρόφησης μέχρι και τα 30 λεπτά όπου περαιτέρω αύξηση από την τιμή αυτή δεν συνεπάγεται αύξηση στην προσρόφηση, αύξηση της προσρόφησης συντελείται με αύξηση του pH μέχρι την τιμή 7 όπου από εκεί και πέρα περαιτέρω αύξηση του pH δεν αυξάνει την προσρόφηση, αύξηση της προσρόφησης προκαλείται με αύξηση της δόσης του νανοσύνθετου υλικού μέχρι την τιμή 1 g/L όπου από εκεί και ύστερα δεν υπάρχει περαιτέρω αύξηση της προσρόφησης. Όσον αφορά τη θερμοκρασία, αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί μικρή μείωση της προσρόφησης. Προκύπτει ότι η προσρόφηση είναι άμεση για όλες τις θερμοκρασίες στο εύρος 20 έως 30 $^{\circ}\text{C}$, είναι εξώθερμη και οφείλεται στο φαινόμενο της διάχυσης (διάχυση μέσα από στάσιμο υμένιο που περιβάλλει το στερεό, film diffusion). Τέλος το νανοσύνθετο υλικό μπορεί να αναγεννηθεί με επιτυχία μέσω υδροχλωρικού οξέος 0.5 N (98% αναγέννηση και δυνατότητα αξιοποίησης σε 8 batch πειράματα με απομάκρυνση από 85 έως 92%).

Δικλοφενάκη (DCF)

Οι (Su, et al., 2018) εξέτασαν την απομάκρυνση της δικλοφενάκης από τεχνητά υδατικά διαλύματα με νανοσωματίδια σιδήρου μηδενικού σθένους τροποποιημένα με σουλφίδια (S-nZVI), τα οποία αλλάζουν τις χημικές και φυσικές ιδιότητες του κελύφους των νανοσωματιδίων, συμπεριλαμβανομένης της υδροφοβικότητας, της αγωγιμότητας και της επιλεκτικότητας προσρόφησης (Fan, O'Brien Johnson, Tratnyek, & Johnson, 2016; Fan, et al., 2016; Han & Yan, 2016; Kim, Kim, Azad, & Chang, 2011; Rajajayavel & Ghoshal, 2015). Η DCF βρέθηκε ότι προσροφάται εύκολα στα οξειδωμένα σωματίδια S-nZVI. Καθώς η μοριακή αναλογία S/Fe αυξανόταν από το λόγο 0 έως 0.3, η προσρόφηση της DCF αυξανόταν κι αυτή, ενώ έπειτα για περαιτέρω αύξηση του λόγου (S/Fe=0.4) η προσρόφηση μειώθηκε. Παρατηρείται ότι η βελτίωση στην απόδοση της απομάκρυνσης είναι αποτέλεσμα της βελτιωμένης οξειδωσης που προκαλείται με την προσθήκη των σουλφιδίων. Για την αναλογία S/Fe=0.3 σημειώνεται η μέγιστη απομάκρυνση και ο μηχανισμός της προσρόφησης συμμετέχει σχεδόν το ίδιο με τον μηχανισμό της οξειδωσης στην απομάκρυνση της DCF, άρα ένας μέτριος βαθμός σουλφιδίωσης είναι η καλύτερη πρόταση καθώς βελτιώνει σημαντικά τόσο την οξειδωση όσο και την προσρόφηση των ρύπων. Τα σουλφίδια συμβάλλουν τόσο στην υψηλή απόδοση παραγωγής ελευθέρων ριζών μέσω τροποποιημένης οδού μεταφοράς e^- , όσο και στην διατήρηση της οξειδωτικής ικανότητας για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα λόγω του μικρότερου ρυθμού αντίδρασης του Fe^0 με το οξυγόνο. Υπό την παρουσία όμως οξυγόνου το FeS οξειδώνεται σε βάθος χρόνου μειώνοντας την απόδοση της παραγωγής ελευθέρων ριζών αλλά παράλληλα προκαλεί το σχηματισμό σκουριάς η οποία συμβάλλει στην προσρόφηση της DCF. Παρατηρούνται επομένως δύο φάσεις κατά την απομάκρυνση της DCF, όπου κατά την πρώτη φάση

επικρατεί κυρίως ο μηχανισμός της οξειδωσης που επωφελείται από το τροποποιημένο αντιδραστήριο Fenton (Fenton-like reaction), ενώ κατά τη δεύτερη φάση επικρατεί κυρίως η προσρόφηση επωφελούμενη από το σχηματισμό πράσινης σκουριάς (green rust formation).

Οι (Ziylan, Koltypin, Gedanken, & Ince, 2013) μελέτησαν την αποδόμηση της δικλοφενάκης (DCF) σε τεχνητά υδατικά διαλύματα μέσω σονόλυσης αλλά και συνδυασμένης σονόλυσης με νανοσωματίδια σιδήρου μηδενικού σθένους (nZVI) επικαλυμμένα με άνθρακα, καρβίδιο σιδήρου και γραφίτη. Ακόμη στα πειράματά τους ερεύνησαν την προσρόφηση και τις υπόλοιπες αντιδράσεις της DCF με το nZVI χωρίς την παρουσία υπερήχων και βρέθηκε ότι για 30 λεπτά επαφής με το nZVI (δόση 0.1 g/L) σε όξινο pH=3, η απομάκρυνση της DCF ήταν 41% ενώ ο συνολικός Fe αυξήθηκε σε 8.55 mg/L. Αύξηση του χρόνου επαφής για την ίδια δόση nZVI και την ίδια τιμή του pH δεν επέφερε σημαντική μεταβολή στην απομάκρυνση της DCF (μετά από 24 ώρες η απομάκρυνση έφτασε το 45%). Η μείωση της συγκέντρωσης της DCF μπορεί να οφείλεται στην προσρόφηση και/ή στον μηχανισμό προσρόφησης και μετασχηματισμού της ένωσης από μορφές δραστικού οξυγόνου τα οποία μπορούν να σχηματισθούν υπό την παρουσία διαλυμένου O₂ σε όξινο περιβάλλον. Όσον αφορά το συνδυασμό υπερήχων με το nZVI ως καταλύτη της αντίδρασης βελτιώνεται η αποδόμηση της DCF εξαιτίας της μεγάλης ειδικής επιφάνειας που είναι εμπλουτισμένη με δραστικές θέσεις για αντιδράσεις και πυρηνοποίηση καθώς και από τα ενεργά είδη Fe (δραστικά ετερογενή είδη) που παρέχονται στην επιφάνεια του καταλύτη από τον μεταλλικό πυρήνα. Διαπιστώθηκε ότι η επίδραση του καταλύτη είναι μεγαλύτερη για υψηλή συχνότητα σονόλυσης (861 kHz) και για μη ρυθμισμένο όξινο διάλυμα. Ο ρυθμός απομάκρυνσης της DCF αυξάνεται καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση των στερεών μέχρι μία κρίσιμη μάζα για την οποία σημειώνεται η μέγιστη παραγωγή H₂O₂, όπου για μεγαλύτερες τιμές αυτής της μάζας σημειώνεται μείωση της απόδοσης λόγω αποσταθεροποίησης και συνένωσης των σωματιδίων με τις φυσαλίδες σπηλαίωσης. Για μικρές συγκεντρώσεις στερεών και μικρό χρόνο επαφής ακολουθείται ψευδο-κινητική πρώτης τάξης με σταθερά του ρυθμού αντίδρασης $k=1.86 \text{ s}^{-1}$ και κινητική κορεσμού για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στερεών και μεγαλύτερους χρόνους επαφής. Με τη σονόλυση επιτυγχάνεται αποδόμηση της ένωσης σε ενδιάμεσα προϊόντα τα οποία είναι περισσότερο βιοδιασπώμενα αλλά χρειάζονται και λιγότερο χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD) και ολικό οργανικό άνθρακα (TOC). Έτσι, η τελική αποδόμηση της DCF συνεκτιμάται με την ανοργανοποίηση της ένωσης η οποία αναδεικνύεται από το σχηματισμό ιόντων χλωρίου (Cl⁻) και ανόργανου αζώτου (NO₃). Μετά από 90 λεπτά σονόλυσης το Cl⁻ φτάνει στην στοιχειομετρική του ποσότητα, ενώ το NO₃ δεν ξεπερνά το μισό της στοιχειομετρικής του ποσότητας.

Οι (Wei, et al., 2020) χρησιμοποίησαν νανοσωματίδια Pd⁰ και Fe⁰ ενσωματωμένα σε νανοσωματίδια Fe₃O₄ για την απομάκρυνση της DCF από λύματα μέσω του τροποποιημένου αντιδραστήριου Fenton βελτιώνοντας κι ενισχύοντας τη δράση του. Πιο συγκεκριμένα ο μικροοργανισμός *E. faecalis* χρησιμοποιείται για τη βιολογική ανάκτηση του Pd από λύματα και έπειτα το Pd εμποτίζεται με Fe₃O₄ και nZVI συνθέτοντας τα νανοσωματίδια βιο-Pd/Fe@Fe₃O₄. Από τα batch πειράματα που διεξήχθησαν βρέθηκαν οι

βέλτιστες παράμετροι για την απομάκρυνση της DCF, αφού μελετήθηκαν ποιοι παράγοντες και με ποιον τρόπο επηρεάζουν την αποδόμησή της. Παρατηρήθηκε ότι αύξηση της δόσης του H_2O_2 συντελεί σε αύξηση της απόδοσης αποδόμησης μέχρι μία συγκεκριμένη τιμή (0.05 mol/L που αντιστοιχεί σε αποδόμηση 99.35%), όπου περαιτέρω αύξηση της δόσης πάνω από την τιμή αυτή προκαλεί μείωση της απόδοσης αποδόμησης. Αύξηση της περιεκτικότητας του Pd (από 1 σε 5 %) στα νανοσωματίδια βιο-Pd/Fe@Fe₃O₄ συνεπάγεται αύξηση της απόδοσης αποδόμησης (99.35% αποδόμηση για περιεκτικότητα 5%), αλλά για αύξηση της περιεκτικότητας πάνω από 5% προκαλείται μείωση της απόδοσης αποδόμησης. Ακόμη, μείωση του pH στο εύρος 9 έως 3 συνεπάγεται αύξηση του ρυθμού αποδόμησης. Βρέθηκε ότι βέλτιστη τιμή pH είναι η τιμή 3 όπου το μέσο είναι πιο αγώγιμο για την αποδόμηση της DCF λόγω της οξείδωσης του nZVI προς παραγωγή περισσότερων $\cdot OH$, ενώ σε χαμηλότερο pH (pH<3) αναστέλλεται ο σχηματισμός Fe^{2+} νανοσωματιδίων κι άρα αναστέλλεται/ αναχαιτίζεται και η παραγωγή $\cdot OH$ (Guo, Wang, Zhang, & Wu, 2019). Το σύστημα νανοσωματιδίων βιο-Pd/Fe@Fe₃O₄ έχει την ικανότητα ανοργανοποίησης της DCF σε pH 5 σε ποσοστό 59.21% για χρόνο 120 λεπτά μετατρέποντάς την σε CO₂ και H₂O, ενώ η απόδοση αποχλωρίωσης φτάνει το 85.16% σε 160 λεπτά. Συνοπτικά λαμβάνουν χώρα τα εξής: η οξείδωση του nZVI παρέχει Fe^{2+} ο οποίος χρησιμοποιείται για την πραγματοποίηση της τροποποιημένης αντίδρασης Fenton και H₂ το οποίο μετατρέπεται έπειτα από το Pd σε ατομικό υδρογόνο (H^*) για την αποχλωρίωση της DCF, τα Fe₃O₄ νανοσωματίδια επιβραδύνουν την παθητικοποίηση και τη συσσωμάτωση του nZVI και προωθούν το ρυθμό μεταφοράς ηλεκτρονίων μεταξύ νανοσωματιδίων βιο-Pd/Fe@Fe₃O₄ και DCF και τέλος το Pd δρα ως καταλύτης, προωθεί το ρυθμό μεταφοράς ηλεκτρονίων, την παραγωγή ατομικού υδρογόνου (H^*) από το H₂ και σχηματισμού $\cdot OH$ από το H₂O₂ (Wei, et al., 2020).

Ναπροξένη-Κετοπροφαίνη

Οι (Suanon, et al., 2017) μελέτησαν κατά την αναερόβια χώνευση της λάσπης την επίδραση των νανοσωματιδίων σιδήρου μηδενικού σθένους αλλά και της σκόνης σιδήρου στην παραγωγή του βιοαερίου αλλά και στην αποδόμηση ορισμένων φαρμακευτικών ουσιών και προϊόντων προσωπικής φροντίδας (PPCPs), συμπεριλαμβανομένων και κάποιων ουσιών που μελετώνται στην παρούσα διπλωματική εργασία και πιο συγκεκριμένα της ναπροξένης, της τρικλοζάνης και της κετοπροφαίνης. Ακόμη η έρευνα περιλαμβάνει άλλο ένα μη στεροειδές αντιφλεγμονώδες φάρμακο, την φενοπροφαίνη, η οποία αναφέρεται επίσης στον Πίνακα 2.13 μαζί με τις υπόλοιπες ενώσεις. Όπως είναι γνωστό με την αναερόβια χώνευση επιτυγχάνεται σταθεροποίηση της λάσπης. Χρησιμοποιήθηκαν τρεις αναερόβιοι χωνευτές όπου ο πρώτος περιείχε μόνο τη λάσπη, ο δεύτερος λάσπη και nZVI, ενώ ο τρίτος λάσπη και σκόνη σιδήρου. Από τα πειράματα που έγιναν ενδιαφέρον για την παρούσα διπλωματική παρουσιάζει ο δεύτερος χωνευτής (λάσπη+nZVI). Οι συνθήκες σε αυτόν ήταν 300 g υγρού βάρους λάσπης, 0.3 g nZVI, pH 7.3 και μεσόφιλες συνθήκες θερμοκρασίας (37±1°C). Οι ουσίες μετρώνται στην αρχή και στο τέλος της χώνευσης ώστε να βρεθούν έπειτα οι βαθμοί απομάκρυνσης. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το nZVI έχει θετική επίδραση στην απομάκρυνση της ναπροξένης και των χλωριωμένων PPCPs όπως είναι η

τρικλοζάνη, αλλά όχι ιδιαίτερη συνεισφορά στην απομάκρυνση της φενοπροφαίνης και της κετοπροφαίνης.

Πίνακας 2.13: Σύντομη παρουσίαση από την βιβλιογραφική έρευνα για τις μεθόδους επεξεργασίας, το μέσο διεξαγωγής των πειραμάτων, τα στοιχεία και δεδομένα της εκάστοτε μεθόδου και την τελική απομάκρυνση που επιτεύχθηκε, με χρήση των νανοσωματιδίων σιδήρου μηδενικού σθένους είτε μόνο του είτε μέσω διαφόρων τροποποιήσεων για τους ενδοκρινικούς διαταράκτες και τα μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα, καθώς κι άλλων φαρμακευτικών ενώσεων που αφορούν κυρίως αντιβιοτικές, αναλγητικές, αντιτυρετικές ουσίες κ.α.

Ουσία	Μέθοδος επεξεργασίας	Μέσο	Στοιχεία μεθόδου	Βαθμός απομάκρυνσης (%)	Αναφορά
Ενδοκρινικοί διαταράκτες (EDCs)					
Εννεύλοφα ινόλη (NP)	nZVI ενσωματωμένο σε βιοεξανθράκωμα (BC), παρουσία υπερθειικού ιόντος (υπεροξυδισουλφονικό ιόν, PS)	Τεχνητά υδατικά διαλύματα	[NP] ₀ = 20 mg/L [nZVI/BC]= 0.4 g/L [PS]= 5 mM t=120 λεπτά pH=7 θ=25°C	96.2%	(Hussain, et al., 2017)
	nZVI σε συνδυασμό με το τροποποιημένο αντιδραστήριο Fenton (nZVI/H ₂ O ₂) κι υπερήχους	Τεχνητά υδατικά διαλύματα	[NP] ₀ = 6 mg/L f= 20 kHz [nZVI]=1 g/L [H ₂ O ₂]= 10 mM τ _{ακτινοβόλησης} =15 λεπτά pH=7 θ= Θερμοκρασία δωματίου	100%	(ElShafei, Yehia, Eshaq, & ElMetwally, 2017)
Δισφαινόλη (BPA)	nZVI τροποποιημένο με επικάλυψη πολυακρυλικού οξέος (PAA) σε συνδυασμό με υπερθειικό κάλιο (PS)	Τεχνητά υδατικά διαλύματα	[BPA] ₀ = 20 mg/L [nZVI]=1 g/L [PS]= 2.5 mM t= 60 λεπτά pH=5 θ=25°C	85%	(Girit, Dursun, Olmez-Hanci, & Arslan-Alaton, 2015)
	nZVI και νανοσωματίδια καρβιδίου σιδήρου ενσωματωμένα σε μήτρα άνθρακα παρουσία υπερθειικού καλίου (PS) (Nanoparticles-doped Fe ⁰ /Fe ₃ C@C/PS system)	Τεχνητά υδατικά διαλύματα	[BPA] ₀ = 50 mg/L [nZVI]~0.2 g/L [PS]= 0.5 g/L t= 240 λεπτά pH=7 θ=25°C	98.4%	(Jin, et al., 2018)

	nZVI σε συνδυασμό με υπερθειικό νάτριο (PS) και τροποποιημένο αντιδραστήριο Fenton (nZVI/H ₂ O ₂)	Τεχνητά υδατικά διαλύματα	[BPA] ₀ =50 mg/L [nZVI]=2 mM [PS]=1 mM [H ₂ O ₂]= 0.5 mM pH=6.8 t=30 λεπτά θ=25°C	100%	(Wu, et al., 2020)
	nZVI ενσωματωμένο σε μπετονίτη	Τεχνητά υδατικά διαλύματα	[BPA] ₀ =90 mg/L [nZVI@μπετονίτης]= 0.2 g/L [H ₂ O ₂]=0.7 mM t=290 λεπτά PH~3 θ=25±1°C	100%	(Bao, et al., 2020)
Τρικλοζάνη (TCS)	Διμεταλλικά Νανοσωματίδια σιδήρου/κοβαλτίου σταθεροποιημένα με εκχύλισμα <i>Ginkgo biloba L.</i> (G-Fe ⁰ /Co nanoparticles)	Τεχνητά υδατικά διαλύματα	[TCS] ₀ =7 mg/L [G-nZVI/Co]=0.56 g/L Co=5% t=5 λεπτά pH=6.92 θ=25°C	89.74%	(Gao, Wu, Duan, & Zhang, 2019)
	Διμεταλλικά Νανοσωματίδια σιδήρου/παλλαδίου (Fe ⁰ /Pd)	Τεχνητά υδατικά διαλύματα	[TCS] ₀ =5 mg/L [nZVI/Pd]=0.1 g/L t=20 λεπτά pH=4.0	100%	(Bokare, et al., 2010)
	nZVI-αναερόβια χώνευση	Λάσπη	M _{nZVI} =0.3 g M _{λάσπης} =300 g (υγρό βάρος) [TCS] ₀ =979.0 ± 134 μg/kg (ξηρό βάρος) t=30 μέρες pH=7.3 θ=37±1°C	45.4%	(Suanon, et al., 2017)
17α-αιθινυλοιστραδιόλη (οιστρογόνο)	Οργανικά σταθεροποιημένο nZVI	Τεχνητά υδατικά διαλύματα	[17α-αιθινυλοιστραδιόλη] ₀ =0.01 mM [nZVI]=5 g/L t=60 λεπτά pH=3	99.4±0.1%	(Karim, Bae, Greenwood, Hanna, & Singhal, 2017)
17α-αιθινυλοιστραδιόλη (οιστρογόνο)	nZVI	Τεχνητά υδατικά διαλύματα	[17α-αιθινυλοιστραδιόλη] ₀ =120 μg/L [nZVI]=6 g/L t=60 λεπτά θ=21°C	93%	(Jarošová, et al., 2015)
17β-οιστραδιόλη (οιστρογόνο)	nZVI	Τεχνητά υδατικά διαλύματα	[17β-οιστραδιόλη] ₀ = 60 μg/L [nZVI]=6 g/L t=60 λεπτά θ=21°C	40%	

17β-οιστραδιόλη (οιστρογόνο)	nZVI που συντίθεται από μαύρο τσάι τροποποιημένο με ιονικό υγρό	Τεχνητά υδατικά διαλύματα	[17β-οιστραδιόλη] ₀ =600 μg/L [nZVI]=6 g/L t=60 λεπτά pH=11.5 θ=25°C	82%	(Ali, Alothman, & Alwarthan, 2017)
Μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα (NSAIDs)					
Ιμπουπροφαίνη (IBU)	nZVI που συντίθεται από εκχύλισμα πολτού σταφυλιών	Τεχνητά υδατικά διαλύματα	[IBU] ₀ =10 mg/L [nZVI]=9.8 mM t=143 ώρες pH=7	~55% (41% για 1 ώρα)	(Machado, et al., 2013)
	nZVI που συντίθεται από εκχύλισμα μαύρου τσαγιού	Τεχνητά υδατικά διαλύματα	[IBU] ₀ =10 mg/L [nZVI]=2.7 mM t=167 ώρες pH=7	66% (30% για 1 ώρα)	
	nZVI που συντίθεται από εκχύλισμα αμπελόφυλλων	Τεχνητά υδατικά διαλύματα	[IBU] ₀ =10 mg/L [nZVI]=14 mM t=47 ώρες pH=7	~55% (42% για 1 ώρα)	
	Νανοσύνθετο υλικό nZVI που συντίθεται με εκχύλισμα μαύρου τσαγιού και καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη (carboxymethylcellulose, CMC)	Τεχνητά υδατικά διαλύματα	[IBU] ₀ =60 μg/L [nZVI-CMC]=1 g/L t=30 λεπτά pH=7 θ=25°C	92%	(Ali, Al-Othman, & Alwarthan, 2016)
Ναπροξένη (NPX)	nZVI-αναερόβια χώνευση	Λάσπη	M _{nZVI} =0.3 g M _{λάσπης} =300 g (υγρό βάρος) [TCS] ₀ =1.9 ± 1.3 μg/kg (ξηρό βάρος) t=30 μέρες pH=7.3 θ=37±1°C	>50%	(Suanon, et al., 2017)
Δικλοφενάκη (DCF)	nZVI τροποποιημένο με σουλφίδια (S-nZVI)	Τεχνητά υδατικά διαλύματα	Μοριακή αναλογία S/Fe=0.3 [DCF] ₀ =10 mg/L [S-nZVI]=3 g/L t=120 λεπτά pH<7 θ=25±5°C	73.6% (92.5% για DCF=1 mg/L, 84.2% για DCF=5 mg/L)	(Su, et al., 2018)
	nZVI	Τεχνητά υδατικά διαλύματα	[DCF] ₀ =30 μM [nZVI]=0.1 g/L t=30 λεπτά pH=3 θ=35 °C	41%	(Ziylan, Koltypin, Gedanken, & Ince, 2013)

	Συνόλωση σε συνδυασμό με nZVI	Τεχνητά υδατικά διαλύματα	[DCF] ₀ =30 μM [nZVI]=0.2 g/L t=90 λεπτά pH=3 f=861 kHz m _{Fe} /m _{DCF} =6.09 g/g	Δ.Α. ²¹	
	Νανოსωματίδια βιο-Pd ⁰ και Fe ⁰ (nZVI) ενσωματωμένα σε Fe ₃ O ₄ (bio-Pd/Fe@Fe ₃ O ₄ Nanoparticles)	Τεχνητά υδατικά διαλύματα	[DCF] ₀ =10 mg/L [bio-Pd/Fe@Fe ₃ O ₄ NPs]= 1 g/L H ₂ O ₂ =0.05 mol/L t=40 λεπτά pH=3 θ=25°C	99.65%	(Wei, et al., 2020)
Κετοπροφαίνη (ΚΤΡ)	nZVI-αναερόβια χώνευση	Λάσπη	M _{nZVI} =0.3 g M _{λάσπης} =300 g (υγρό βάρος) [ΚΤΡ] ₀ =111 ± 7 μg/kg (ξηρό βάρος) t=30 μέρες pH=7.3 θ=37±1°C	40.1%	(Suanon, et al., 2017)
Φενοπροφαίνη (FPN)	nZVI-αναερόβια χώνευση	Λάσπη	M _{nZVI} =0.3 g M _{λάσπης} =300 g (υγρό βάρος) [ΚΤΡ] ₀ =17.7 ± 4.5 μg/kg (ξηρό βάρος) t=30 μέρες pH=7.3 θ=37±1°C	39.1%	(Suanon, et al., 2017)
Ινδομεθακίνη	nZVI σε συνδυασμό με υπερθεϊκό νάτριο (PS) και τροποποιημένο αντιδραστήριο Fenton (nZVI/H ₂ O ₂)	Τεχνητά υδατικά διαλύματα	[Ινδομεθακίνη] ₀ =50 mg/L [nZVI]=2 mM [PS]=1 mM [H ₂ O ₂]= 0.5 mM t=30 λεπτά pH=6.8 θ=25°C	100%	(Wu, et al., 2020)
Άλλοι αναδύομενοι οργανικοί μικρορύποι					
Νορφλοξασίνη (αντιβιοτικό)	nZVI σε συνδυασμό με υπερθεϊκό νάτριο (PS) και τροποποιημένο αντιδραστήριο Fenton (nZVI/H ₂ O ₂)	Τεχνητά υδατικά διαλύματα	[Νορφλοξασίνη] ₀ =50 mg/L [nZVI]=2 mM [PS]=1 mM [H ₂ O ₂]= 0.5 mM t=30 λεπτά pH=6.8 θ=25°C	100%	(Wu, et al., 2020)

²¹ Δ.Α.= Δεν Αναφέρεται. Στο συγκεκριμένο άρθρο δεν αναφέρεται το ποσοστό απομάκρυνσης της DCF για τη σονοκατάλυση, παρά μονάχα ότι ακολουθεί ψευδο-κινητική 1^{ης} τάξης για μικρές συγκεντρώσεις καταλύτη nZVI και μικρούς χρόνους αντίδρασης. Για t=20 mi η προκύπτει σταθερά k=-1.86 sec⁻¹).

Μετοπρολόλη (β-αναστολέας)	nZVI εναποτεθειμένο σε σεπτιολίτη (SPT-nZVI)	Τεχνητά υδατικά διαλύματα (απιονισμένο νερό)	[Μετοπρολόλη] ₀ =3 mg/L [SPT-nZVI]=0.5 g/L [H ₂ O ₂]= 10 mM t=60 λεπτά pH=3 θ=25°C	67.24±0.9 5%	(Daneshkhah, Hossaini, & Malakootian, 2017)
Τετρακυκλίνη (αντιβιοτικό)	nZVI σε συνδυασμό με υπερθεϊκό νάτριο (PS) και τροποποιημένο αντιδραστήριο Fenton (nZVI/H ₂ O ₂)	Τεχνητά υδατικά διαλύματα	[Τετρακυκλίνη] ₀ =50 mg/L [nZVI]=2 mM [PS]=1 mM [H ₂ O ₂]= 0.5 mM t=30 λεπτά pH=6.8 θ=25°C	100%	(Wu, et al., 2020)
Φλορφενικόλη (αντιβιοτικό)	nZVI τροποποιημένο με σουλφίδια (S-nZVI)	Τεχνητά υδατικά διαλύματα	[Φλορφενικόλη] ₀ =0.28 mM [nZVI]=1 g/L Μοριακή αναλογία S/Fe=0.14 t=120 λεπτά pH=7.0 θ=25°C	90%	(Cao, et al., 2017)
		Δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα	[Φλορφενικόλη] ₀ =0.28 mM [nZVI]=1 g/L Μοριακή αναλογία S/Fe=0.14 t=120 λεπτά pH=7.8 θ=25°C	100%	(Cao, et al., 2017)
Παρακεταμόλη (αναλγητικό κι αντιπυρετικό)	nZVI σε συνδυασμό με υπερθεϊκό νάτριο (PS) και τροποποιημένο αντιδραστήριο Fenton (nZVI/H ₂ O ₂)	Τεχνητά υδατικά διαλύματα	[Παρακεταμόλη] ₀ =50 mg/L [nZVI]=2 mM [PS]=1 mM [H ₂ O ₂]= 0.5 mM t=30 λεπτά pH=6.8 θ=25°C	100%	(Wu, et al., 2020)
Προπρανολόλη (β-αδρενεργικός ανταγωνιστής)	nZVI σε συνδυασμό με υπερθεϊκό νάτριο (PS) κι υπερήχους	Τεχνητά υδατικά διαλύματα	[Προπρανολόλη] ₀ =40 μM [nZVI]=0.15 g/L [PS]=1 mM t=30 λεπτά pH=4.5 Ισχύς=250 W	94.2%	(Gao, et al., 2018)

Σουλφαμεθοξαζόλη (αντιβιοτικό)	nZVI σε συνδυασμό με υπερθειικό νάτριο (PS) και τροποποιημένο αντιδραστήριο Fenton (nZVI/H ₂ O ₂)	Τεχνητά υδατικά διαλύματα	[Σουλφαμεθοξαζόλη] ₀ =50 mg/L [nZVI]=2 mM [PS]=1 mM [H ₂ O ₂]= 0.5 mM t=30 λεπτά pH=6.8 θ=25°C	≥95%	(Wu, et al., 2020)
Αμοξικιλίνη (αντιβιοτικό)	nZVI ενσωματωμένο σε πόρους άνθρακα που προέρχονται από το βιοπολυμερές Gum Tragacanth (nZVI@CD)	Τεχνητά υδατικά λύματα	[Αμοξικιλίνη] ₀ =100 mg/L [nZVI@CD]=765 mg/L [H ₂ O ₂]=20 mM t=60 λεπτά pH=3.5 θ= θερμοκρασία περιβάλλοντος	90%	(Pirsaheb, Moradi, Shahlaei, Wang, & Farhadian, 2019)
		Δευτερογενή ή επεξεργασμένα (νοσοκομειακά) λύματα	[Αμοξικιλίνη] ₀ =100 mg/L [nZVI@CD]=765 mg/L [H ₂ O ₂]=20 mM t=60 λεπτά pH _{λυμάτων} =7.8	71%	
Οξυτετρακυκλίνη (αντιβιοτικό)	Διμεταλλικά νανοσωματίδια Fe ⁰ /Cu Fe ⁰ /Ni	Τεχνητά υδατικά διαλύματα	[Οξυτετρακυκλίνη] ₀ =100 mg/L [nZVI/Cu]=0.1 g/L ή [nZVI/Ni]=0.1 g/L t=240 λεπτά pH=5 έως 6 θ=25°C 150 στροφές/λεπτό	~90%	(Wu, Yue, Gao, Ren, & Gao, 2018)
Σουλφαμεθαζίνη (αντιβιοτικό)	nZVI σε συνδυασμό με υπερθειικό νάτριο (PS) και τροποποιημένο αντιδραστήριο Fenton (nZVI/H ₂ O ₂)	Τεχνητά υδατικά διαλύματα	[Σουλφαμεθαζίνη] ₀ =50 mg/L [nZVI]=2 mM [PS]=1 mM [H ₂ O ₂]= 0.5 mM t=30 λεπτά pH=6.8 θ=25°C	96%	(Wu, et al., 2020)
Σιπροφλοξασίνη (αντιβιοτικό)	nZVI ενσωματωμένο σε πόρους άνθρακα που προέρχονται από το βιοπολυμερές Gum Tragacanth (nZVI@CD)	Τεχνητά υδατικά διαλύματα	[Σιπροφλοξασίνη] ₀ =100 mg/L [nZVI@CD]=765 mg/L [H ₂ O ₂]=20 mM t=60 λεπτά pH=3.5 θ= θερμοκρασία περιβάλλοντος	51%	(Pirsaheb, Moradi, Shahlaei, Wang, & Farhadian, 2019)

		Δευτερογεν ή επεξεργασ μένα (νοσοκομει ακά) λύματα	[Σιπροφλοξασίνη] ₀ = 100 mg/L [nZVI@CD]=765 mg/L [H ₂ O ₂]=20 mM t=60 λεπτά pH _{λυμάτων} =7.8	34%	
Χλωραμφε νικόλη (αντιβιοτικ ό)	nZVI ενσωματωμένο σε σκόνη άνθρακα (CP-nZVI)	Τεχνητά υδατικά διαλύματα	[Χλωραμφενικόλη] ₀ = 0.30 mM [nZVI]=0.1 g/L [CP]=0.1 g/L t=30 λεπτά pH=3 έως 9 θ=30°C	100%	(Xu, et al., 2020)
	nZVI ενσωματωμένο σε νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs-nZVI)		[Χλωραμφενικόλη] ₀ = 0.30 mM [nZVI]=0.1 g/L [CNTs]=0.1 g/L t=30 λεπτά pH=3 έως 9 θ=30°C	100%	
	nZVI ενσωματωμένο σε οξείδιο του γραφενίου (GO-nZVI)		[Χλωραμφενικόλη] ₀ = 0.30 mM [nZVI]=0.1 g/L [GO]=0.1 g/L t=30 λεπτά pH=3 έως 9 θ=30°C	100%	
Χλωραμφε νικόλη (αντιβιοτικ ό)	nZVI	Τεχνητά υδατικά διαλύματα	[Χλωραμφενικόλη] ₀ = 0.30 mM [nZVI]=1.8 mM t=30 λεπτά pH=7 θ=30°C (303K)	100%	(Liu, et al., 2018)
		Δευτεροβά θμια επεξεργασ μένα λύματα	[Χλωραμφενικόλη] ₀ = 0.30 mM [nZVI]=1.8 mM t=30 λεπτά pH=7.8 θ=30°C	87.9%	
Καρβαμαζε πίνη (αντιεπιλη πτικό κι αναλγητικ ό)	nZVI σε συνδυασμό με υπερθειικό νάτριο (PS) και τροποποιημένο αντιδραστήριο Fenton (nZVI/H ₂ O ₂)	Τεχνητά υδατικά διαλύματα	[Καρβαμαζεπίνη] ₀ =5 0 mg/L [nZVI]=2 mM [PS]=1 mM [H ₂ O ₂]=0.5 mM t=30 λεπτά pH=6.8 θ=25°C	77%	(Wu, et al., 2020)

Χλωραμφενικόλη (αντιβιοτικό)	Διμεταλλικά νανοσωματίδια Fe ⁰ /Ag	Τεχνητά υδατικά διαλύματα	[Χλωραμφενικόλη] ₀ = 100 mg/L [nZVI/Ag]=1 g/L t=60 λεπτά pH=5.0 θ=59.4°C	57.5% ²²	(Singh, Singh, Gupta, & Rai, 2012)
Αμοξικιλίνη (αντιβιοτικό)	nZVI που συντίθεται από εκχύλισμα δρυός (gnZVI)	Τεχνητά υδατικά διαλύματα	[Αμοξικιλίνη] ₀ =10 mg/L Μοριακή αναλογία Αμοξ./ gnZVI= 1:15 t=95 λεπτά	100%	(Machado, Pacheco, Nouws, Albergaria, & Delerue- Matos, 2016)
	nZVI που συντίθεται από εκχύλισμα δρυός (gnZVI) σε συνδυασμό με το τροποποιημένο αντιδραστήριο Fenton (nZVI/H ₂ O ₂)	Τεχνητά υδατικά διαλύματα	[Αμοξικιλίνη] ₀ =10 mg/L Μοριακή αναλογία Αμοξ./H ₂ O ₂ /gnZVI= 1:13:1 t=20 λεπτά pH=3	94%	
Σιπροφλοξασίνη (αντιβιοτικό)	Τροποποιημένο αντιδραστήριο Fenton: nZVI/H ₂ O ₂	Τεχνητά υδατικά διαλύματα	[Σιπροφλοξασίνη] ₀ = 10 mg/L [nZVI]=5 mM [H ₂ O ₂]=1 mM Αναλογία nZVI/H ₂ O ₂ = 5/1 t=120 λεπτά pH=7	99.3%	(Mondal, Saha, & Sinha, 2018)
Φαινακετίνη (αναλγητικό κι αντιπυρετικό)	nZVI σε συνδυασμό με υπερθειικό νάτριο (PS) και τροποποιημένο αντιδραστήριο Fenton (nZVI/H ₂ O ₂)	Τεχνητά υδατικά διαλύματα	[Φαινακετίνη] ₀ =50 mg/L [nZVI]=2 mM [PS]=1 mM [H ₂ O ₂]= 0.5 mM t=30 λεπτά pH=6.8 θ=25°C	77%	(Wu, et al., 2020)
Σιπροφλοξασίνη (αντιβιοτικό)	nZVI ενσωματωμένο σε άχυρο σίτου	Τεχνητά υδατικά διαλύματα	[Σιπροφλοξασίνη] ₀ = 50 mg/L [nZVI]=0.75 g/L t=120 λεπτά pH=6-9 θ=25°C	~90% (95% για t=240 λεπτά)	(Shao, et al., 2018)

²² Δεν αναφέρεται στο αντίστοιχο άρθρο αλλά υπολογίζεται από την εξίσωση που δίνεται στο εν λόγω άρθρο : $q_e = [(Co - Ce) * V] / W$, όπου q_e η ικανότητα προσρόφησης ίση με 57.5 mg/L, Co και Ce η αρχική και τελική συγκέντρωση αντίστοιχα με τιμές 100 mg/L και Ce αυτή που υπολογίζεται, V όγκος του διαλύματος ίσος με 50 mL και W η μάζα των διμεταλλικών νανοσωματιδίων ήτοι 0.05 g στα 50 mL. Ο βαθμός απομάκρυνσης προκύπτει από το γνωστό τύπο $[(Co - Ct) / Co] * 100\%$, όπου Ct=Ce= η τελική συγκέντρωση της ουσίας.

3. Υλικά, Μεθοδολογία και Πειραματικά πρωτόκολλα

3.1 Υλικά

Στο υποκεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται εν συντομία τα αναλώσιμα υλικά που χρησιμοποιούνται κατά τη διαδικασία εκτέλεσης των πειραμάτων.

Για τη σύνθεση των νανοσωματιδίων σιδήρου μηδενικού σθένους ενσωματωμένα σε κατιονική ρητίνη χρησιμοποιήθηκαν:

- Ρητίνη Amberlyst 15, τύπου H^+ (Sigma Aldrich, China)
- Εμπορικό προϊόν πράσινου τσαγιού (από την Twinings of London)
- NaCl (Merck, Germany)
- Τριχλωριούχος σίδηρος ($FeCl_3 \cdot 6H_2O >99.0\%$, Merck, Germany)

Κατά την πραγματοποίηση των δοκιμών παρτίδας (batch tests) χρησιμοποιήθηκαν:

- Διάλυμα HCL 1N
- Εσωτερικά πρότυπα συγκέντρωσης 600 ppb
- Διάλυμα NaOH 1N
- Μείγμα των υπό μελέτη 7 ουσιών συγκέντρωσης 10 ppm

Για την εκχύλιση στερεής φάσης χρησιμοποιήθηκαν:

- Οξικός αιθυλεστέρας
- Μεθανόλη
- Υπερκάθαρο νερό
- Οξινισμένο υπερκάθαρο νερό
- Φύσιγγες C18

Για την παραγωγοποίηση χρησιμοποιήθηκαν:

- Αέριο άζωτο
- Οξικός αιθυλεστέρας
- BSTFA, 1% TMCS
- Πυριδίνη

3.2 Πειραματικό πρωτόκολλο σύνθεσης του nZVI

Τα νανοσωματίδια σιδήρου μηδενικού σθένους που θα χρησιμοποιηθούν στην πειραματική διαδικασία της παρούσας διπλωματικής εργασίας υφίστανται ως τροποποίηση την ενσωμάτωσή τους σε μία πολυμερική μήτρα και πιο συγκεκριμένα σε μία ρητίνη, προκειμένου να ξεπεραστούν τα όποια προβλήματα θα δημιουργούνταν από την χρήση των nZVI ως ένα κολλοειδές εναιώρημα, που έχουν αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο.

Οι πολυμερείς ανταλλακτικές ρητίνες είναι εξαιρετικοί φορείς για μεταλλικά νανοσωματίδια εξαιτίας της καλής χημικής τους σταθερότητας και της στιβαρής μηχανικής τους δύναμης (Puttamraju & SenGurta, 2006). Η ρητίνη Amberlyst 15 τύπου H⁺ είναι μία ιοντοανταλλακτική ρητίνη ισχυρά κατιονική κι αποτελείται από μήτρα πολυστυρενίου που έχει μεγάλο ποσοστό διασταυρούμενων δεσμών διβινυλοβενζολίου. Έχει μακρύ δίκτυο πόρων (μακροπορώδες) και μεγάλους πόρους δίνοντάς της την ικανότητα ανταλλαγής μεγάλων ιόντων, ενώ φέρει ισχυρά όξινες σουλφονικές ομάδες. Τα όξινα χαρακτηριστικά (ισχύς οξέος) επηρεάζουν την καταλυτική της δράση (Siril, Cross, & Brown, 2008), ενώ η ρητίνη μακροπορώδους παρουσιάζει λιγότερη ευαισθησία στη φύση του διαλύτη σε σχέση με τις συμβατικές ρητίνες και οι διαφορές συμπεριφοράς στους δύο τύπους ρητινών μειώνονται καθώς αυξάνεται η πολικότητα του διαλύτη (Kunin, Meitzner, Oline, Fisher, & Frisch, 1962). Ο πίνακας 3.1 περιλαμβάνει κάποιες βασικές ιδιότητες της ρητίνης Amberlyst 15 τύπου H⁺ όπως δίνονται από τον κατασκευαστή ενώ η εικόνα 3.1(α) τη ρητίνη πριν την επεξεργασία της κι η εικόνα 3.1 (β) απεικονίζει τη ρητίνη με τον ενσωματωμένο στοιχειακό νανοσίδηρο. Στην εικόνα 3.2 παρουσιάζεται η δομή μιας χάντρας κατιονικής ρητίνης.

Πίνακας 3.1: Βασικές ιδιότητες της ρητίνης Amberlyst 15 WET τύπου H⁺ όπως δίνονται από τον κατασκευαστή (Sigma Aldrich).

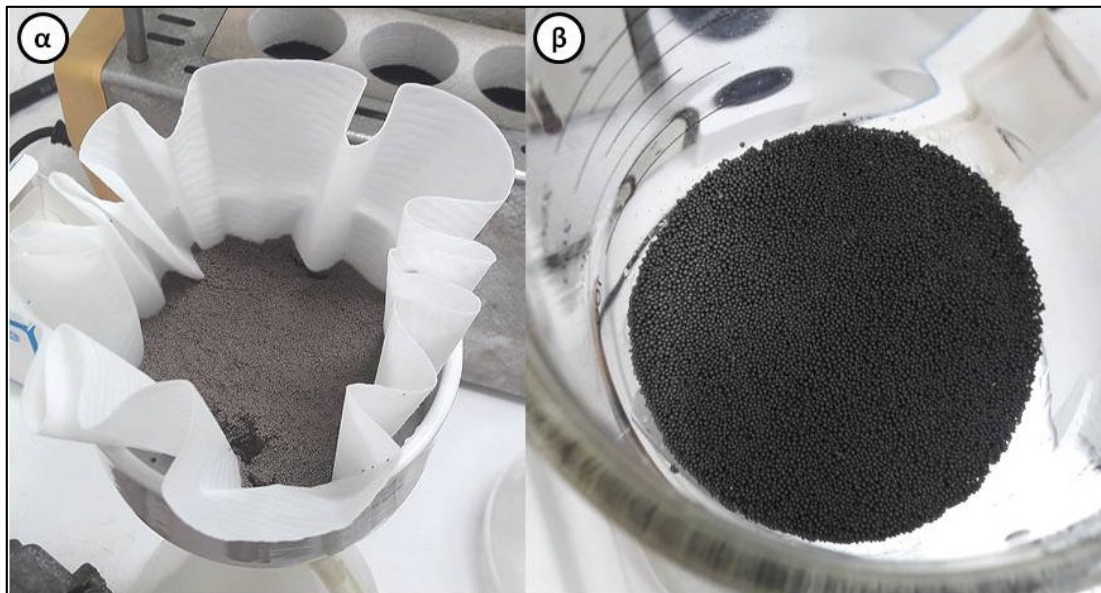
Μορφή	Υγρή
Αντοχή σε μέγιστη θερμοκρασία	120°C
Ποσοστό υγρασίας	52-57%
Μήτρα	Στυρένιο-διβινυλοβενζόλιο (μακροπορώδες)
Λειτουργική ομάδα	Σουλφονικά οξέα
Μέγεθος σωματιδίων	<300 μm
pH λειτουργίας	0-14
Ιοντοανταλλακτική ικανότητα	1.7 meq/mL υγρού όγκου κλίνης 4.7 meq/g ξηρού βάρους

Πριν ξεκινήσει η διαδικασία της σύνθεσης, η κατιονική ρητίνη Amberlyst 15 τύπου H⁺ αναδεύεται με διάλυμα NaCl για κάποιες ώρες ώστε να γίνει η ιοντοεναλλαγή και να προκύψει κατιονική ρητίνη τύπου Na⁺, με σκοπό να μειωθεί η οξύτητα. Η μέθοδος σύνθεσης που ακολουθείται περιλαμβάνει δύο φάσεις. Στην πρώτη φάση ο τρισθενής σίδηρος προσροφάται στη μήτρα της ρητίνης, ενώ στη δεύτερη φάση συντελείται η αναγωγή του προσροφημένου σιδήρου σε στοιχειακή κατάσταση Fe⁰ μέσω της προσθήκης πολυφαινόλων που προέρχονται από εκχυλίσμα πράσινου τσαγιού. Για λόγους ευκολίας, η

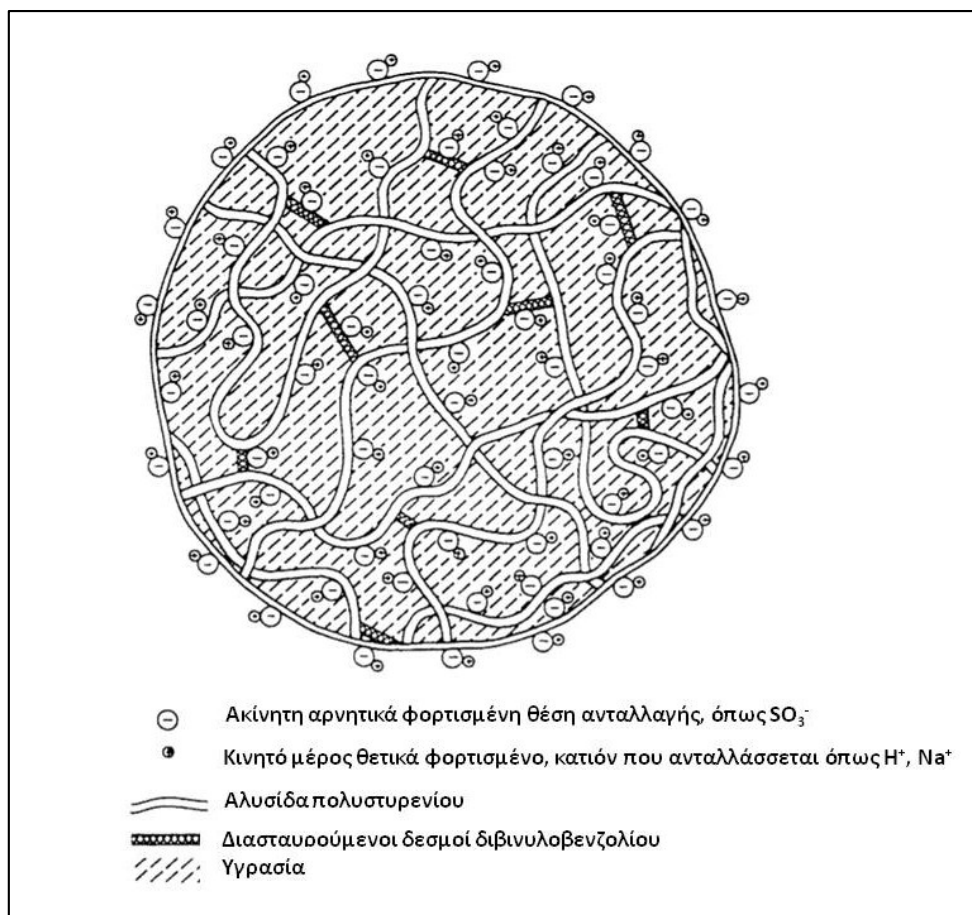
ρητίνη με τον προσροφημένο σίδηρο θα αναφέρεται ως R-Fe, ενώ η ρητίνη με τον ενσωματωμένο νανοσίδηρο Fe^0 θα αναφέρεται ως R-nFe.

Για την υλοποίηση της πρώτης φάσης σύνθεσης πραγματοποιείται ανάδευση σε επωαστήρα (incubator) 20 g της ρητίνης (Na^+) με 200 mL διάλυμα τριχλωριούχου σιδήρου ($FeCl_3$), συγκέντρωσης 0,05 M. Ο χρόνος ανάδευσης είναι 4 ώρες και λαμβάνει χώρα υπό σταθερή θερμοκρασία στους 25°C. Σκοπός της είναι η ομοιόμορφη κατανομή του τρισθενούς σιδήρου στη μήτρα της ρητίνης. Έπειτα, ακολουθεί διήθηση της ρητίνης R-Fe μέσω πτυχωτών ηθμών (βεντάλια), μεγέθους 4-12 μm αλλά και μικρότερων ηθμών 2-4 μm . Τέλος, προκειμένου να απομακρυνθούν τα ιόντα χλωρίου, η ρητίνη R-Fe εκλύεται με 300 mL απιονισμένου νερού.

Η δεύτερη φάση περιλαμβάνει την αναγωγή του τρισθενούς σιδήρου από διάλυμα πολυφαινολών, και πιο συγκεκριμένα από εκχύλισμα πράσινου τσαγιού. Η παρασκευή του εκχυλίσματος του πράσινου τσαγιού γίνεται προσθέτοντας το τσάι στους 80°C για 5 λεπτά σε συγκέντρωση 20 g/L και στη συνέχεια αφού αφήνεται να επανέλθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, διηθείται. Μετά την ολοκλήρωση της έκλυσης της ρητίνης R-Fe, τοποθετείται σε πλαστικά δοχεία χωρητικότητας 500 mL όπου στη συνέχεια στο κάθε ένα από αυτά προστίθενται 100 mL απιονισμένου νερού και 150 mL εκχυλίσματος. Ακολουθεί ανάδευση των δοχείων στον επωαστήρα για 20 ώρες, αφού πρώτα σφραγιστούν καταλλήλως με πώματα. Η ρητίνη διηθείται σε πτυχωτούς ηθμούς μεγέθους 4-12 μm και ηθμούς 2-4 μm σε σταθερή θερμοκρασία 25°C.



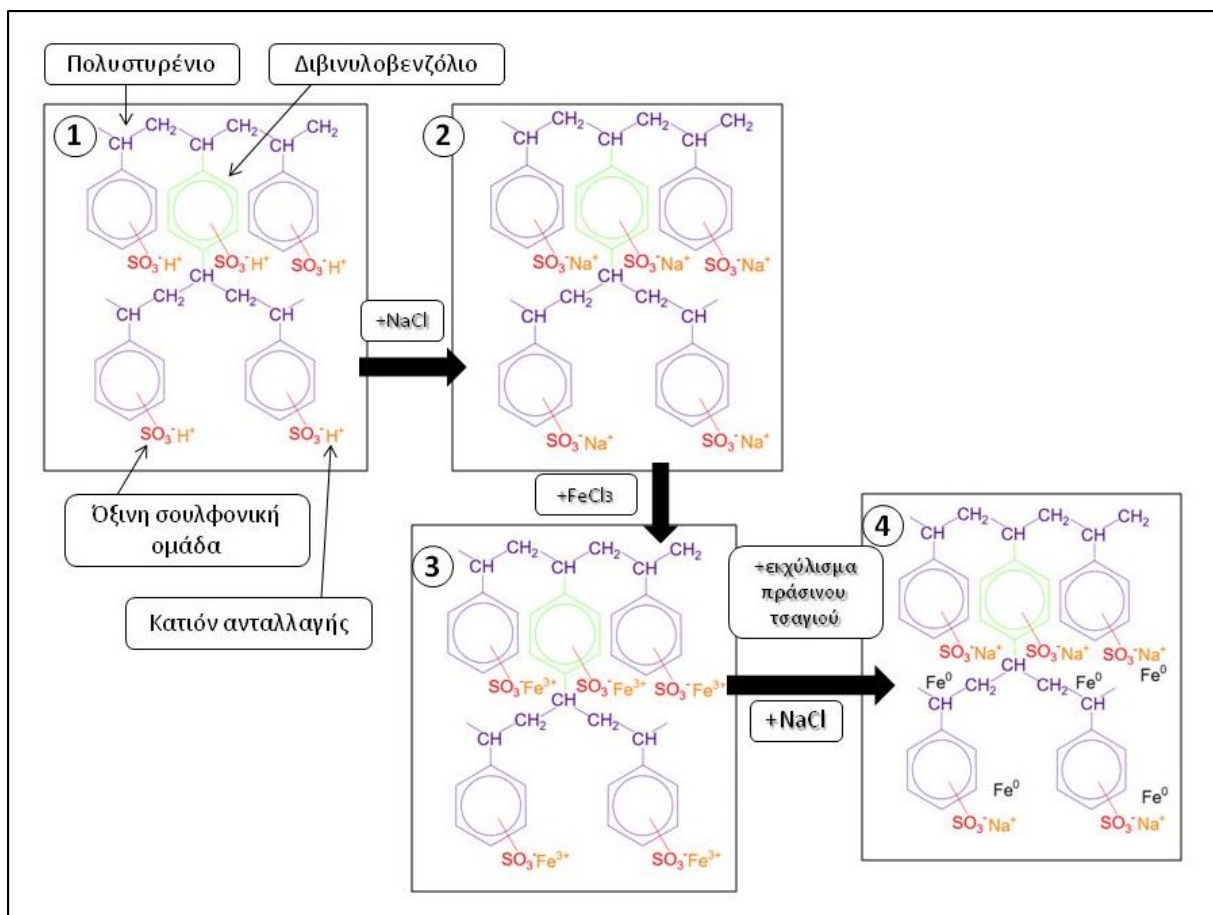
Εικόνα 3.1: (α) Η κατιονική ρητίνη (R-Na) πριν την προσθήκη διαλύματος $FeCl_3$ και εκχυλίσματος πράσινου τσαγιού, (β) η κατιονική ρητίνη (R-nFe) μετά την προσθήκη διαλύματος $FeCl_3$ και εκχυλίσματος πράσινου τσαγιού, δηλαδή η ρητίνη με τον ενσωματωμένο νανοσίδηρο (που είναι στοιχειακός στο μεγαλύτερο ποσοστό του).



Εικόνα 3.2: Σχηματική παρουσίαση της δομής μιας χάντρας κατιονικής ιοντοανταλλακτικής ρητίνης. Η έλξη των κατιόντων από τις αρνητικά φορτισμένες λειτουργικές ομάδες ακολουθούν συγκεκριμένη σειρά η οποία για μερικά κοινά κατιόντα είναι αυξητικά η εξής: $\text{Hg}^{2+} < \text{Li}^+ < \text{H}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ \approx \text{NH}_4^+ < \text{Cd}^{2+} < \text{Cs}^+ < \text{Ag}^+ < \text{Mn}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Pb}^{2+} < \text{Al}^{3+} < \text{Fe}^{3+}$

Προέλευση: (Alchin, 2017) μετά από προσαρμογή.

Συνοπτικά η λογική σύνθεσης της ρητίνης με τον νανοσίδηρο μηδενικού σθένους ενσωματωμένο στους πόρους της παρουσιάζεται στην εικόνα 3.3, όπου αρχικά η κατιονική ρητίνη Ambelyst 15 τύπου H^+ ανταλλάσει τα κατιόντα H^+ με τα κατιόντα Na^+ καθώς έρχεται σε επαφή με υδατικό διάλυμα NaCl . Στη συνέχεια τα κατιόντα Na^+ ανταλλάσσονται από τα κατιόντα του τρισθενούς σιδήρου Fe^{3+} όταν έρχεται σε επαφή με το διάλυμα FeCl_3 , καθώς ο τρισθενής σίδηρος έχει μεγαλύτερη έλξη από τα ιόντα Na^+ . Τέλος, μετά την αναγωγή του Fe^{3+} από τις πολυφαινόλες του πράσινου τσαγιού, ο στοιχειακός νανοσίδηρος παύει πλέον να έλκεται ηλεκτρικά από τις όξινες σουλφονικές ομάδες αλλά παγιδεύεται στο πορώδες της ρητίνης ενώ προκειμένου να επέλθει ιοντική ισορροπία και να αποκτήσει η ρητίνη ηλεκτρική ουδετερότητα, οι όξινες σουλφονικές ομάδες ενώνονται με ιόντα Na^+ όταν η ρητίνη έρχεται ξανά σε επαφή με υδατικό διάλυμα NaCl .



Εικόνα 3.3: Συνοπτική παρουσίαση της σύνθεσης της ρητίνης με τον ενσωματωμένο στοιχειακό νανοσίδηρο.

3.3 Πειραματικό πρωτόκολλο των δοκιμών παρτίδας (batch tests)

3.3.1 1^η Δοκιμή παρτίδας (batch test)

Η εκτέλεση του batch πειραμάτος περιλαμβάνει μια διαδικασία που αποτελείται από τα εξής βήματα:

1. Ζύγιση της R-nFe.
2. Τοποθέτηση της R-nFe σε υπερκάθαρο νερό.
3. Διήθηση της R-nFe.
4. Προσθήκη υπερκάθολου νερού σε ανοικτό δοχείο των 2000 mL.
5. Ρύθμιση του pH του διαλύματος με καυστικό νάτριο (NaOH), για να φτάσει από 5.5 στο 7-8 ώστε να προσομοιαστεί καλύτερα το pH των λυμάτων.
6. Μέτρηση διαλυμένου οξυγόνου (DO).
7. Ονομασία των μπουκαλιών ως A1 και A2, χωρητικότητας 1 L το καθένα.
8. Ογκομέτρηση 1000 mL με τη χρήση ογκομετρικής φιάλης, τα οποία αργότερα θα εισαχθούν στο εκάστοτε μπουκάλι.
9. Γίνεται η ένεση του μίγματος των 7 ουσιών από το mix των 10 ppm στην ογκομετρική φιάλη. Για να επιτευχθεί συγκέντρωση κάθε ουσίας 1 μg/L σε κάθε μπουκάλι εισάγεται με τη χρήση πιπέτας 100 μL στη φιάλη, σύμφωνα με τον τύπο $C_1V_1=C_2V_2$.
10. Τοποθέτηση της ογκομετρικής φιάλης που περιέχει τις ουσίες στη μαγνητική τράπεζα για χρόνο ανάδευσης 15 λεπτών, αφού πρώτα έχει περιτυλιχθεί η φιάλη με αλουμινόχαρτο κι έχει τοποθετηθεί εντός της κατάλληλος μαγνήτης.
11. Εξαγωγή 100 mL δείγματος από την ογκομετρική φιάλη για επαλήθευση της αρχικής συγκέντρωσης των ουσιών την χρονική στιγμή $t=0$ και μετάγγιση των υπόλοιπων 900 mL στο αντίστοιχο μπουκάλι του 1 L.
12. Τοποθέτηση στο αντίστοιχο μπουκάλι με τη βοήθεια ενός χωνιού της R-nFe με την προβλεπόμενη συγκέντρωση (15 g/L στο A1 μπουκάλι και 30 g/L στο A2 μπουκάλι).
13. Τοποθέτηση του εκάστοτε μπουκαλιού περιτυλιγμένο με αλουμινόχαρτο στη μεγάλη τράπεζα ανάδευσης στους 200 rpm.
14. Για διαφορετικούς χρόνους ανάδευσης όπου φαίνονται στον Πίνακα 3.2 εξάγεται από κάθε μπουκάλι δείγμα περίπου 110 mL με τη βοήθεια ανοικτού ογκομετρικού κυλίνδρου και διηθείται στην αντίστοιχη συσκευή, αφού πρώτα τοποθετηθεί διηθητική μεμβράνη. Έπειτα τα διηθημένα 100 mL μεταγγίζονται σε κωνική φιάλη των 100 mL αντίστοιχα.
15. Αρίθμηση του δείγματος στην κωνική φιάλη των 100 mL και τοποθέτηση στο ψυγείο μέχρι να ολοκληρωθεί η διαδικασία και για τα υπόλοιπα δείγματα είτε απευθείας ρύθμιση του pH των δειγμάτων μέσω της προσθήκης σταγόνων από διάλυμα HCl 1 N, ώστε να φτάσει περίπου την τιμή των 2.5.
16. Εισαγωγή 60 μL εσωτερικών προτύπων από το vial εσωτερικών προτύπων συγκεντρώσεως 600 ppb με τη χρήση πιπέτας, αφού αυτά μετά το ψυγείο έρθουν σε θερμοκρασία δωματίου.

17. Σφράγιση της κωνικής φιάλης με παραφίλμ, ανάδευση και τοποθέτηση αυτής στο ψυγείο.

Σημείωση: Η R-nFe μετά το τέλος της όλης διαδικασίας διηθείται στην αντίστοιχη συσκευή, συλλέγεται, ζυγίζεται κι έπειτα αποθηκεύεται σε σακουλάκι με αεροστεγές κλείσιμο ασφαλείας στο οποίο προστίθεται αέριο άζωτο, ώστε να επαναχρησιμοποιηθεί.

Πίνακας 3.2: Παρουσίαση των δειγμάτων που προκύπτουν κατά τη διαδικασία της 1ης δοκιμής παρτίδας (batch test).

Μπουκάλι	Χρόνος ανάδευσης	Συγκέντρωση R-nFe (g/L)	Δείγμα
A1	0 min	-	A1.0
	15 min	15	A1.1
	30 min	15	A1.2
	1 h	15	A1.3
	3 h	15	A1.4
	6 h	15	A1.5
	8 h	15	A1.6
	24 h	15	A1.7
	48 h	15	A1.8
A2	0 min	-	A2.0
	15 min	30	A2.1
	30 min	30	A2.2
	1 h	30	A2.3
	3 h	30	A2.4
	6 h	30	A2.5
	8 h	30	A2.6
	24 h	30	A2.7
	48 h	30	A2.8

3.3.2 Πείραμα background

1. Σύνθεση 20 g R-nFe.
2. Ζύγιση της R-nFe 15 g.
3. Η ποσότητα των 15 g αφήνεται σε διάλυμα NaCl, με σκοπό την επίτευξη ηλεκτροστατικής ισορροπίας του ιοντοανταλλάκτη.
4. Μέτρηση του pH.
5. Διήθηση των 15 g της R-nFe.
6. Ογκομέτρηση 1000 mL υπερκάθαρου νερού και τοποθέτηση σε φιάλη των 1000 mL στην οποία έπειτα προστίθεται NaOH έως ότου pH αποκτήσει την τιμή 7 ± 0.2 .
7. Τοποθέτηση σε μπουκάλι του 1 L της R-nFe με τη βοήθεια ενός χωνιού, η οποία θα έχει συγκέντρωση 15 g/L.
8. Εξαγωγή 100 mL δείγματος από την ογκομετρική φιάλη για επαλήθευση της μη ύπαρξης ουσιών τη χρονική στιγμή $t=0$ και μετάγγιση των υπόλοιπων 900 mL στο μπουκάλι του 1 L που περιέχει τη ρητίνη R-nFe.

9. Μέτρηση στο κάθε ένα δείγμα του προηγούμενου βήματος pH, DO, T αλλά και σε κάθε δείγμα που προκύπτει έπειτα για τους διαφορετικούς χρόνους ανάδευσης.
10. Τοποθέτηση του εκάστοτε μπουκαλιού περιτυλιγμένο με αλουμινόχαρτο στη μεγάλη τράπεζα ανάδευσης στους 200 grm.
11. Για διαφορετικούς χρόνους ανάδευσης όπου φαίνονται στον Πίνακα 3.3 εξάγεται από κάθε μπουκάλι δείγμα περίπου 110 mL με τη βοήθεια ανοικτού ογκομετρικού κυλίνδρου και διηθείται στην αντίστοιχη συσκευή, αφού πρώτα τοποθετηθεί διηθητική μεμβράνη. Έπειτα τα διηθημένα 100 mL μεταγγίζονται σε κωνική φιάλη των 100 mL αντίστοιχα.
12. Αρίθμηση του δείγματος στην κωνική φιάλη των 100 mL και τοποθέτηση στο ψυγείο μέχρι να ολοκληρωθεί η διαδικασία και για τα υπόλοιπα δείγματα είτε απευθείας ρύθμιση του pH των δειγμάτων μέσω της προσθήκης σταγόνων από διάλυμα HCl 1 N, ώστε να φτάσει περίπου την τιμή των 2.5.
13. Εισαγωγή 60 μ L εσωτερικών προτύπων από το vial εσωτερικών προτύπων συγκεντρώσεως 600 ppb με τη χρήση πιπέτας σε κάθε δείγμα, αφού αυτά μετά το ψυγείο έρθουν σε θερμοκρασία δωματίου.
14. Σφράγιση της κωνικής φιάλης με παραφίλμ, ανάδευση και τοποθέτηση αυτής στο ψυγείο.

Πίνακας 3.3: Παρουσίαση της παρασκευής των δειγμάτων που προκύπτουν κατά το πείραμα background για διαφορετικούς χρόνους ανάδευσης και τριπλό αριθμό επαναλήψεων. Το πείραμα αυτό περιλαμβάνει ανάδευση υπερκάθαρου νερού με τη ρητίνη R-nFe (χωρίς δηλαδή τις ουσίες).

Μπουκάλι	Αριθμός επανάληψης	Χρόνος ανάδευσης	Δείγμα
B.A	n=1	0 min	B.A.1
		15 min	B.A.2
		3 h	B.A.3
		24 h	B.A.4
		48 h	B.A.5
B.B	n=2	0 min	B.B.1
		15 min	B.B.2
		3 h	B.B.3
		24 h	B.B.4
		48 h	B.B.5
B.Γ	n=3	0 min	B.Γ.1
		15 min	B.Γ.2
		3 h	B.Γ.3
		24 h	B.Γ.4
		48 h	B.Γ.5

3.3.3 1^η σειρά ελέγχου (Πείραμα Ελέγχου 1, Control 1)

1. Ογκομέτρηση 1000 mL υπερκάθαρου νερού και τοποθέτηση σε φιάλη των 1000 mL στην οποία έπειτα προστίθεται NaOH έως ότου pH αποκτήσει την τιμή 7 ± 0.2 .
2. Προσθήκη του μίγματος των 7 ουσιών από το mix των 10 ppm στη φιάλη. Για να επιτευχθεί συγκέντρωση κάθε ουσίας 1 $\mu\text{g/L}$ σε κάθε μπουκάλι εισάγεται με τη χρήση πιπέτας 100 μL , σύμφωνα με τον τύπο $C_1V_1=C_2V_2$
3. Τοποθέτηση της ογκομετρικής φιάλης που περιέχει τις ουσίες στη μαγνητική τράπεζα για χρόνο ανάδευσης 15 λεπτών, αφού πρώτα έχει περιτυλιχθεί η φιάλη με αλουμινόχαρτο κι έχει τοποθετηθεί εντός της κατάλληλος μαγνήτης.
4. Εξαγωγή 100 mL δείγματος από την ογκομετρική φιάλη για επαλήθευση της αρχικής συγκέντρωσης των ουσιών την χρονική στιγμή $t=0$ και μετάγγιση των υπόλοιπων 900 mL σε μπουκάλι του 1 L.

Τα υπόλοιπα βήματα του πειράματος ελέγχου 1 είναι ίδια με αυτά από (9.) έως και (14.) του πειράματος background. Ο Πίνακας 3.4 παρουσιάζει τα δείγματα που προκύπτουν από την εκτέλεση του 1^{ου} πειράματος ελέγχου.

Πίνακας 3.4: Παρουσίαση της παρασκευής των δειγμάτων που προκύπτουν κατά το πρώτο πείραμα ελέγχου για διαφορετικούς χρόνους ανάδευσης και τριπλό αριθμό επαναλήψεων. Το πείραμα αυτό περιλαμβάνει ανάδευση των εξεταζόμενων ενώσεων με υπερκάθαρο νερό.

Μπουκάλι	Αριθμός επανάληψης	Χρόνος ανάδευσης	Δείγμα
C1.A	n=1	0 min	C1.A.1
		15 min	C1.A.2
		30 min	C1.A.3
		3 h	C1.A.4
		6 h	C1.A.5
		24 h	C1.A.6
		48 h	C1.A.7
C1.B	n=2	0 min	C1.B.1
		15 min	C1.B.2
		30 min	C1.B.3
		3 h	C1.B.4
		6 h	C1.B.5
		24 h	C1.B.6
		48 h	C1.B.7
C1.Γ	n=3	0 min	C1.Γ.1
		15 min	C1.Γ.2
		30 min	C1.Γ.3
		3 h	C1.Γ.4
		6 h	C1.Γ.5
		24 h	C1.Γ.6
		48 h	C1.Γ.7

3.3.4 2^η σειρά ελέγχου (Πείραμα Ελέγχου 2, Control 2)

1. Ζύγιση ρητίνης 15 g.
2. Η ποσότητα των 15 g της ρητίνης εναποτίθεται σε διάλυμα NaCl.
3. Μέτρηση pH.
4. Διήθηση των 15 g της ρητίνης.
5. Τα υπόλοιπα βήματα που ακολουθούν είναι τα ίδια με τα βήματα του Πειράματος Ελέγχου 1 με τη μόνη διαφορά ότι αμέσως μετά τη διεξαγωγή της μέτρησης του pH, T, DO σε κάθε δείγμα την t=0, τοποθετείται στο μπουκάλι του 1 L που περιέχει τα υπόλοιπα 900 mL υπερκάθαρου νερού με τις ενώσεις, η ρητίνη με συγκέντρωση 15 g/L με τη βοήθεια ενός χωνιού και ρυθμίζεται στο μπουκάλι το pH στην τιμή 7 αν έχει πέσει η τιμή του.

Τα δείγματα που προκύπτουν από το 2^ο Πείραμα Ελέγχου για τους διαφορετικούς χρόνους ανάδευσης και τριπλό αριθμό επαναλήψεων παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 3.5).

Πίνακας 3.5: Παρουσίαση της παρασκευής των δειγμάτων που προκύπτουν κατά το 2^ο πείραμα ελέγχου για διαφορετικούς χρόνους ανάδευσης και τριπλό αριθμό επαναλήψεων. Το πείραμα αυτό περιλαμβάνει ανάδευση των εξεταζόμενων ενώσεων με υπερκάθαρο νερό και ρητίνη.

Μπουκάλι	Αριθμός επανάληψης	Χρόνος ανάδευσης	Δείγμα
C2.A	n=1	0 min	C2.A.1
		15 min	C2.A.2
		30 min	C2.A.3
		3 h	C2.A.4
		6 h	C2.A.5
		24 h	C2.A.6
		48 h	C2.A.7
C2.B	n=2	0 min	C2.B.1
		15 min	C2.B.2
		30 min	C2.B.3
		3 h	C2.B.4
		6 h	C2.B.5
		24 h	C2.B.6
		48 h	C2.B.7
C2.Γ	n=3	0 min	C2.Γ.1
		15 min	C2.Γ.2
		30 min	C2.Γ.3
		3 h	C2.Γ.4
		6 h	C2.Γ.5
		24 h	C2.Γ.6
		48 h	C2.Γ.7

3.3.5 2^η Δοκιμή παρτίδας (batch test)

1. Ζύγιση 15 g της R-nFe.
2. Τοποθέτηση των 15 g R-nFe σε διάλυμα NaCl.
3. Διήθηση των 15 g R-nFe.
4. Προσθήκη υπερκάθαρου νερού σε ανοικτά δοχεία των 2000 mL και 1000 mL.
5. Ρύθμιση του pH του διαλύματος με καυστικό νάτριο (NaOH), για να φτάσει από 5.5 στο 7 ± 0.2 ώστε να προσομοιαστεί καλύτερα το pH των λυμάτων.
6. Μέτρηση διαλυμένου οξυγόνου (DO) και θερμοκρασίας (T).
7. Ονομασία των μπουκαλιών ως R1.A, R1.B και R1.Γ χωρητικότητας 1 L το καθένα.
8. Ογκομέτρηση 1000 mL με τη χρήση ογκομετρικής φιάλης, τα οποία αργότερα θα εισαχθούν στο εκάστοτε μπουκάλι.
9. Γίνεται η ένεση του μίγματος των 7 ουσιών από το mix των 10 ppm στην ογκομετρική φιάλη. Για να επιτευχθεί συγκέντρωση κάθε ουσίας 1 $\mu\text{g/L}$ σε κάθε μπουκάλι εισάγεται με τη χρήση πιπέτας 100 μL στη φιάλη, σύμφωνα με τον τύπο $C_1V_1=C_2V_2$.
10. Τοποθέτηση της ογκομετρικής φιάλης που περιέχει τις ουσίες στη μαγνητική τράπεζα για χρόνο ανάδευσης 15 λεπτών, αφού πρώτα έχει περιτυλιχθεί η φιάλη με αλουμινόχαρτο κι έχει τοποθετηθεί εντός της κατάλληλος μαγνήτης.
11. Εξαγωγή 100 mL δείγματος από την ογκομετρική φιάλη για επαλήθευση της αρχικής συγκέντρωσης των ουσιών την χρονική στιγμή $t=0$ και μετάγγιση των υπόλοιπων 900 mL σε μπουκάλι του 1 L.
12. Μέτρηση στο κάθε ένα δείγμα του βήματος (11.) αλλά και σε κάθε δείγμα που προκύπτει έπειτα στους διαφορετικούς χρόνους επαφής pH, DO, T.
13. Τοποθέτηση στο εκάστοτε μπουκάλι του 1 L της R-nFe με συγκέντρωση 15 g/L με τη βοήθεια ενός χωνιού.
14. Τοποθέτηση του εκάστοτε μπουκαλιού περιτυλιγμένο με αλουμινόχαρτο στη μεγάλη τράπεζα ανάδευσης στους 200 rpm.
15. Για διαφορετικούς χρόνους ανάδευσης όπου φαίνονται στον Πίνακα 3.6 εξάγεται από κάθε μπουκάλι δείγμα περίπου 110 mL με τη βοήθεια ανοικτού ογκομετρικού κυλίνδρου και διηθείται στην αντίστοιχη συσκευή, αφού πρώτα τοποθετηθεί διηθητική μεμβράνη. Έπειτα τα διηθημένα 100 mL μεταγγίζονται σε κωνική φιάλη των 100 mL αντίστοιχα.
16. Αρίθμηση του δείγματος στην κωνική φιάλη των 100 mL και τοποθέτηση στο ψυγείο μέχρι να ολοκληρωθεί η διαδικασία και για τα υπόλοιπα δείγματα είτε απευθείας ρύθμιση του pH των δειγμάτων μέσω της προσθήκης σταγόνων από διάλυμα HCl 1 N, ώστε να φτάσει περίπου την τιμή των 2.5.
17. Εισαγωγή 60 μL εσωτερικών προτύπων από το vial εσωτερικών προτύπων συγκεντρώσεως 600 ppb με τη χρήση πιπέτας, αφού αυτά μετά το ψυγείο έρθουν σε θερμοκρασία δωματίου.
18. Σφράγιση της κωνικής φιάλης με παραφίλμ, ανάδευση και τοποθέτηση αυτής στο ψυγείο.

Σημείωση: Η R-nFe μετά το τέλος της όλης διαδικασίας διηθείται στην αντίστοιχη συσκευή, συλλέγεται, ζυγίζεται κι έπειτα αποθηκεύεται σε σακουλάκι με αεροστεγές κλείσιμο ασφαλείας στο οποίο προστίθεται αέριο άζωτο, ώστε να επαναχρησιμοποιηθεί.

Πίνακας 3.6: Παρουσίαση της παρασκευής των δειγμάτων που προκύπτουν κατά την 2^η δοκιμή παρτίδας για διαφορετικούς χρόνους ανάδευσης και τριπλό αριθμό επαναλήψεων.

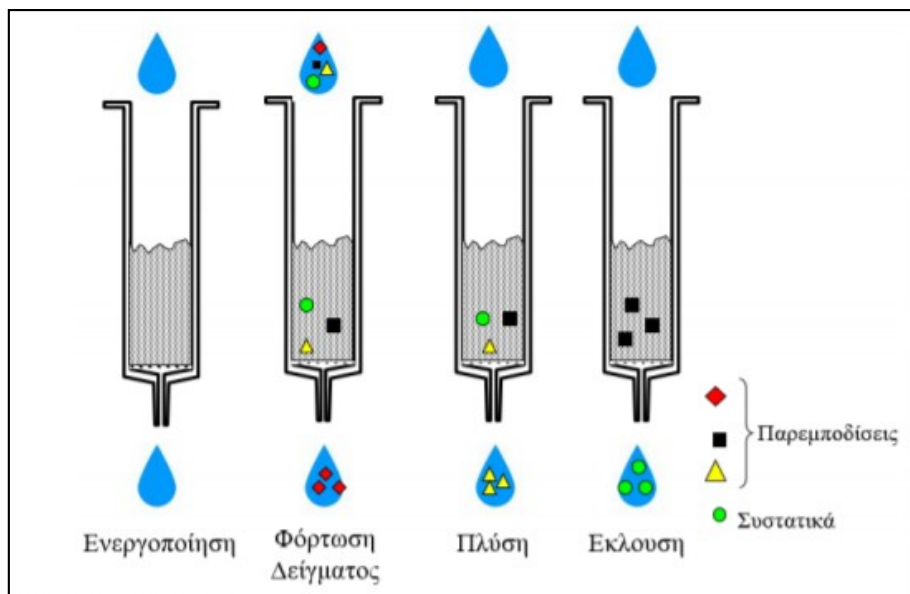
Μπουκάλι	Αριθμός επανάληψης	Χρόνος ανάδευσης	Συγκέντρωση R-nFe (g/L)	Δείγμα
R1.A	n=1	0 min	15	R1.A.1
		15 min	15	R1.A.2
		30 min	15	R1.A.3
		3 h	15	R1.A.4
		6 h	15	R1.A.5
		24 h	15	R1.A.6
		48 h	15	R1.A.7
R1.B	n=2	0 min	15	R1.B.1
		15 min	15	R1.B.2
		30 min	15	R1.B.3
		3 h	15	R1.B.4
		6 h	15	R1.B.5
		24 h	15	R1.B.6
		48 h	15	R1.B.7
R1.Γ	n=3	0 min	15	R1.Γ.1
		15 min	15	R1.Γ.2
		30 min	15	R1.Γ.3
		3 h	15	R1.Γ.4
		6 h	15	R1.Γ.5
		24 h	15	R1.Γ.6
		48 h	15	R1.Γ.7

3.4 Πειραματικό πρωτόκολλο της προκατεργασίας των δειγμάτων

Για την απομόνωση των υπό εξέταση ουσιών από την υγρή φάση χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος εκχύλισης στερεής φάσης (Solid Phase Extraction, SPE). Για την υλοποίηση της μεθόδου χρησιμοποιήθηκαν φύσιγγες C18 (500 mg-6mL) προσαρμοσμένες σε κατάλληλη συσκευή κενού, όπως φαίνεται στην εικόνα 3.5.

Συνοπτικά, τα στάδια της SPE περιλαμβάνουν κι απεικονίζονται σχηματικά στην εικόνα 3.4:

- Ενεργοποίηση του προσροφητικού μέσου
- Φόρτωση του δείγματος
- Έκπλυση για την απομάκρυνση των ανεπιθύμητων πολικών συστατικών του υποστρώματος
- Έκλουση του διαλύματος με τον κατάλληλο διαλύτη ή μίγμα διαλυτών
- Εξάτμιση του διαλύτη
(Σαμανίδου, 2015)



Εικόνα 3.4: Στάδια εκχύλισης στερεής φάσης (SPE)

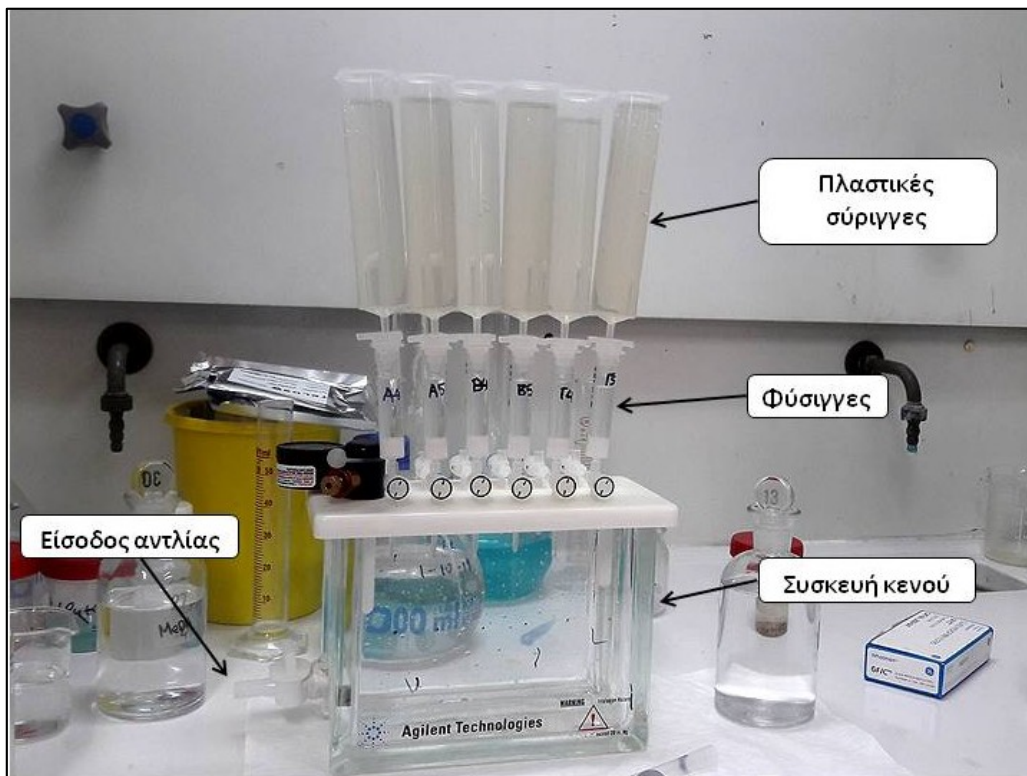
Πηγή: (Σαμανίδου, 2015)

Πιο αναλυτικά, η διαδικασία περιλαμβάνει:

- Η ενεργοποίηση των δραστικών ομάδων του προσροφητικού μέσου που περιέχεται στις φύσιγγες επιτυγχάνεται με τη διέλευση 6 mL οξικού αιθυλεστέρα (3 x 2mL), 6 mL μεθανόλης (3 x 2mL) και 6 mL υπερκάθαρου νερού (3 x 2mL) με φυσική ροή (0.5 mL*min⁻¹). Προστίθεται έπειτα για την εισαγωγή του δείγματος 4 mL οξινισμένο υπερκάθαρο νερό (pH 2.5) το οποίο παραμένει μέσα στις φύσιγγες μέχρι το επόμενο στάδιο (κλειστές οι στρόφιγγες των στηλών).
- Ακολουθεί η τοποθέτηση πλαστικών συριγγών, χωρητικότητας 50 mL, πάνω στις φύσιγγες και διαβιβάζεται το οξινισμένο διάλυμα του δείγματος (pH 2.5) με ανοιχτές

τώρα τις στρόφιγγες των στηλών και φυσική ροή ($0.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$). Με τη φυσική ροή ο χρόνος επαφής του δείγματος με το προσροφητικό μέσο είναι τέτοιος που εξασφαλίζει την κατακράτηση των επιθυμητών ουσιών.

- Ακολουθεί έκπλυση των φυσιγγων με 2 mL όξινου υπερκάρθου νερού (pH 2.5) ώστε να απομακρυνθούν οι ανεπιθύμητες κατακρατημένες προσμίξεις και στη συνέχεια αφήνονται να στεγνώσουν με τη χρήση αντλίας στη μέγιστη επιτρεπτή πίεση για χρονική διάρκεια μίας ώρας.
- Το τελευταίο στάδιο περιλαμβάνει έκλυση των υπό εξέταση ουσιών από το προσροφητικό μέσο με τη διέλευση 6 mL οξικού αιθυλεστέρα (3 x 2 mL) με φυσική ροή. Ακολουθεί η συλλογή του εκλούσματος σε σκουρόχρωμα φιαλίδια των 15 mL και η αποθήκευσή τους στην κατάψυξη.



Εικόνα 3.5: Φωτογραφική απεικόνιση της συσκευής κενού (Agilent Technologies), των πλαστικών συρίγγων και των φυσιγγων C18 που χρησιμοποιούνται κατά την εκχύλιση στερεής φάσης.

3.5 Πειραματικό πρωτόκολλο της παραγωγοποίησης των δειγμάτων

Μετά την εκχύλιση στερεής φάσης, τα δείγματα που δημιουργούνται εξατμίζονται μέσω της χρήσης αέριου αζώτου. Τα στερεά υπολείμματα υφίστανται παραγωγοποίηση προκειμένου να γίνουν περισσότερο πτητικά ώστε να εξασφαλιστεί καλύτερος διαχωρισμός και ανίχνευση των υπό εξέταση ουσιών κατά την ανάλυσή τους με αέρια χρωματογραφία-φασματομετρία μάζας.

Η διαδικασία περιλαμβάνει τα εξής:

- Εξάτμιση των 6 mL των δειγμάτων από τα σκουρόχρωμα φιαλίδια που προκύπτουν από την SPE, με τη χρήση αέριου αζώτου N₂.
- Προσθήκη 1 mL οξικού αιθυλεστέρα (ethyl acetate) στα σκουρόχρωμα φιαλίδια και περιστροφή τους στο δονητή δοκιμαστικών σωλήνων (vortex, IKA MS2) για μερικά δευτερόλεπτα ώστε να περισυλλεχθεί ό,τι βρίσκεται στα τοιχώματα του φιαλιδίου.
- Μετάγγιση του 1 mL σε φιαλίδια κωνικού πάτου και εξάτμιση ξανά με τη χρήση αέριου αζώτου.
- Προσθήκη 50 μL BSTFA, 1 % TMCS και 10 μL πυριδίνης σε φιαλίδια κωνικού πάτου ωφέλιμου όγκου 1 mL.
- Ανάδευση με το δονητή δοκιμαστικών σωλήνων για 1 λεπτό με σκοπό την ομογενοποίηση του δείγματος.
- Υδατόλουτρο στους 70°C για 20 λεπτά.
- Επαναφορά του παραγωγοποιημένου δείγματος σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, αφήνοντάς το για 10 λεπτά.

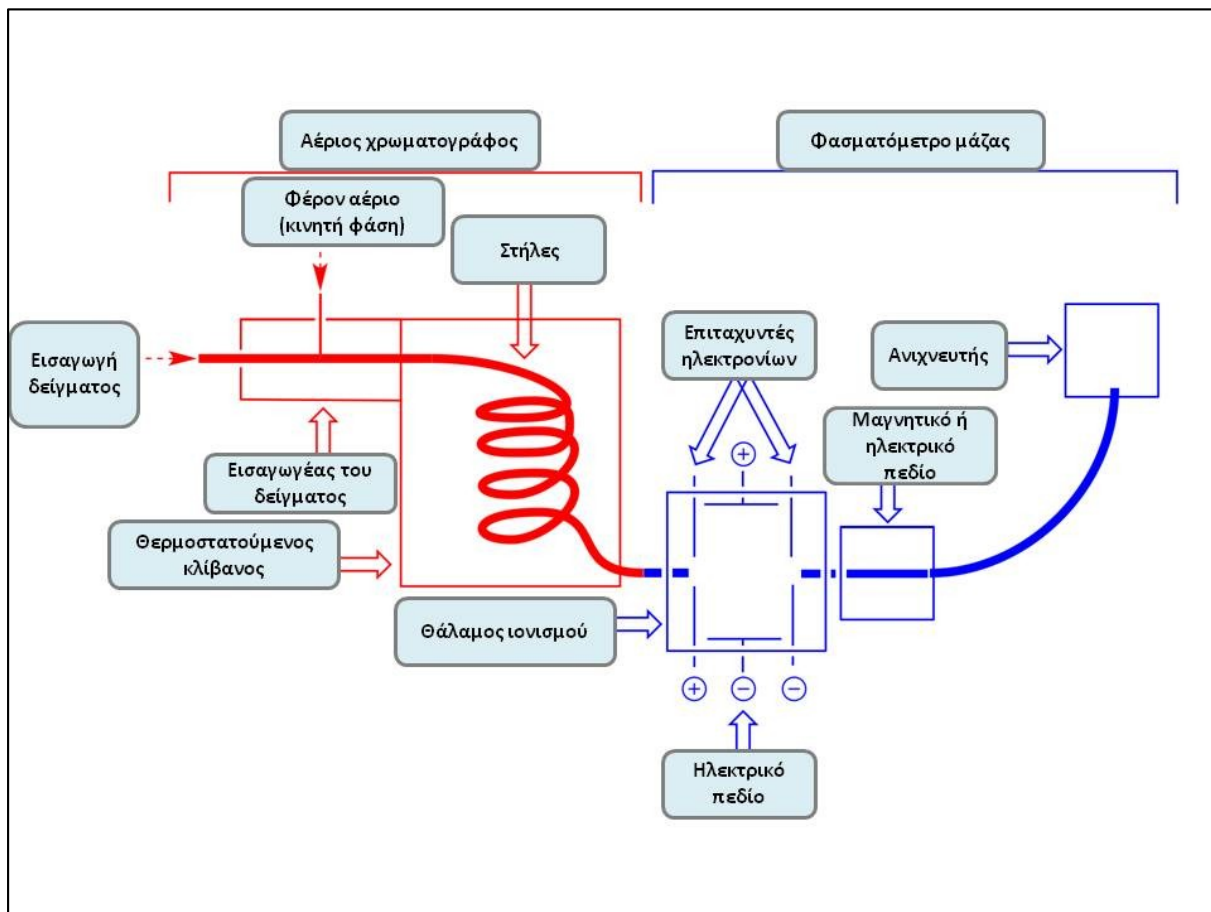
Τέλος το δείγμα είναι έτοιμο να αναλυθεί στον αέριο χρωματογράφο. Ενδεικτικά στην εικόνα 3.6 απεικονίζεται η εξάτμιση που γίνεται στα δείγματα αμέσως μετά την SPE.



Εικόνα 3.6: Φωτογραφική απεικόνιση της εξάτμισης στα 6 ml των δειγμάτων αμέσως μετά την εκχύλιση στερεής φάσης με τη χρήση αέριου αζώτου.

3.6 Πειραματικό πρωτόκολλο αέριας χρωματογραφίας – φασματομετρίας μάζας

Για τον **ποιοτικό** και **ποσοτικό** προσδιορισμό των υπό εξέταση ουσιών χρησιμοποιήθηκε το σύστημα του αέριου χρωματογράφου-φασματομέτρου μάζας (Gas Chromatography-Mass Spectrometer, GC-MS), το οποίο παρουσιάζεται σχηματικά και στην εικόνα 3.7.



Εικόνα 3.7: Σχηματική παρουσίαση αέριου χρωματογράφου-φασματομέτρου μάζας.

Προέλευση: (*Illustrated Glossary of Organic Chemistry*) μετά από προσαρμογή.

Αρχή λειτουργίας αέριου χρωματογράφου

Η αέρια χρωματογραφία χρησιμοποιείται για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση ενώσεων. Τα μέρη που απαρτίζουν τον αέριο χρωματογράφο περιλαμβάνουν τον εισαγωγέα του δείγματος, τη στήλη, το θερμοστατούμενο κλίβανο και τον ανιχνευτή. Ακόμη, συμπεριλαμβάνονται στη λειτουργία του το φέρον αέριο και το σύστημα επεξεργασίας δεδομένων. Αρχικά εισάγεται μικρή ποσότητα δείγματος σε υγρή ή αέρια φάση και στη συνέχεια εξατμίζεται και τα συστατικά του αναμιγνύονται με το φέρον αέριο μέσα στον εισαγωγέα. Αφού το δείγμα έχει εξατμιστεί παρασύρεται στη στήλη που αποτελείται από έναν περιτυλιγμένο σωλήνα ο οποίος περιέχει το πληρωτικό υλικό και βρίσκεται σε

θερμοστατούμενο κλίβανο. Η κινητή φάση του δείγματος μόλις εξέλθει από τη στήλη εισάγεται στον ανιχνευτή, πριν διέλθει στην ατμόσφαιρα. Στην διάταξη του GC-MS το φασματομέτρο μάζας αποτελεί τον ανιχνευτή του αέριου χρωματογράφου.

Ο διαχωρισμός των συστατικών (αέριων ή πτητικών) στην αέρια χρωματογραφία στηρίζεται στην κατανομή μεταξύ ενός μη πτητικού υγρού (στατική φάση), το οποίο ακινητοποιείται πάνω στα τοιχώματα ανοικτών τριχοειδών στηλών, και ενός αερίου (κινητή φάση). Καθώς τα συστατικά κινούνται μέσα στη στήλη με διαφορετικές ταχύτητες ανάλογα με τις τάσεις ατμών τους και τις αλληλεπιδράσεις τους με το μη πτητικό υγρό (στατική φάση), διαχωρίζονται. Η αέρια χρωματογραφία κατανομής βασίζεται στη θεωρία των πλακών, σύμφωνα με την οποία η κίνηση μιας ουσίας μέσα από τη χρωματογραφική στήλη μπορεί να προσομοιαστεί με την κίνηση μέσω διαδοχικών θαλάμων (ή ζωνών) εξισορροπήσεως που ονομάζονται θεωρητικές πλάκες. Θεωρητική πλάκα ορίζεται ο όγκος της στήλης που απαιτείται προκειμένου να αποκατασταθεί η ισορροπία μεταξύ στατικής και κινητής φάσης και η ισορροπία αυτή εκφράζεται από τον συντελεστή κατανομής K , ο οποίος ορίζεται ως εξής:

$$K = C_S / C_M$$

Όπου :

C_S : η συγκέντρωση του συστατικού στη στατική φάση

C_M : η συγκέντρωση του συστατικού στην κινητή φάση

Ο αέριος χρωματογράφος που χρησιμοποιείται στην παρούσα διπλωματική εργασία είναι ο 7890A και συνδέεται με το φασματογράφο μάζας 5975C της εταιρείας Agilent Technologies.

Εισαγωγή δείγματος

Η εισαγωγή του δείγματος γίνεται στην αρχή της στήλης με μικροσύριγγα και πρέπει να είναι ακαριαία. Ακόμη, το δείγμα πρέπει να έχει το μικρότερο δυνατό όγκο. Το στόμιο εισαγωγής είναι φραγμένο με παχύ διάφραγμα φτιαγμένο από θερμοανθεκτικό ελαστικό, το οποίο εξασφαλίζει την είσοδο του δείγματος και ότι δεν θα υπάρξει έξοδος (διαρροή) του δείγματος ή του φέροντος αερίου. Τέλος, ο χώρος εισαγωγής του δείγματος πρέπει να θερμαίνεται υψηλότερα από τη θερμοκρασία της στήλης.

Ο όγκος του εισαγόμενου δείγματος στην παρούσα μελέτη είναι 1 μ L, η θερμοκρασία στην είσοδο 280°C, ενώ εφαρμόζεται η τεχνική εισαγωγής χωρίς διαχωρισμό ροής.

Φέρον αέριο

Το φέρον αέριο συνιστά την κινητή φάση και πρέπει να είναι χημικώς αδρανές ως προς το υλικό κατασκευής του αέριου χρωματογράφου, ως προς το πληρωτικό υλικό της στήλης αλλά και ως προς τις ουσίες που πρόκειται να διαχωριστούν. Βρίσκεται σε μία φιάλη υπό πίεση 100-200 atm και μεταφέρεται μέσω ενός ρυθμιστή πίεσεως ο οποίος ελαττώνει την

πίεση στις 1 με 2 atm με την αρωγή ενδιάμεσων θαλάμων. Ο τύπος του ανιχνευτή αποτελεί το κριτήριο επιλογής του φέροντος αερίου, καθώς αυτό πρέπει να διαφέρει από τις διαχωριζόμενες ουσίες ως προς τουλάχιστον μία ιδιότητα, όπως η θερμική αγωγιμότητα ή η πυκνότητα στις οποίες στηρίζεται η λειτουργία του ανιχνευτή. Τα συνηθέστερα χρησιμοποιούμενα φέροντα αέρια είναι το He, N₂, Ar, H₂, CO₂, με ιδιαίτερη προτίμηση στο He διότι ο συνδυασμός μεγάλης θερμικής αγωγιμότητας και μικρής πυκνότητας παρέχουν τη δυνατότητα μεγαλύτερων ταχυτήτων ροής και άρα μικρότερου χρόνου ανάλυσης. Τέλος, η ταχύτητα του αερίου μπορεί να μετρηθεί με τη χρήση ροόμετρου.

Στην παρούσα διπλωματική ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε το He (99.999%) με σταθερή ροή 0.9 mL*min⁻¹.

Στήλες

Καθώς μία ουσία A εισάγεται στον αέριο χρωματογράφο παρασύρεται από την κινητή φάση και εισέρχεται με αυτή τη φάση στη στήλη. Στην πρώτη ζώνη της στήλης ένα τμήμα της ουσίας A διαλύεται στη στατική φάση και επέρχεται πολύ γρήγορη εξισορρόπηση μεταξύ των δύο φάσεων. Στη συνέχεια, το μέρος της ουσίας A που βρίσκεται στην αέρια φάση συμπαρασύρεται από το φέρον αέριο και διέρχεται στην δεύτερη ζώνη της στήλης όπου ξανά ένα ποσοστό του διαλύεται στην υγρή φάση (στατική φάση) με ταχεία αποκατάσταση της ισορροπίας των δύο φάσεων, ενώ παράλληλα εισέρχεται καινούρια αέρια φάση στην ζώνη 1 με νέα εξισορρόπηση. Όπως είναι αναμενόμενο το μέρος της αέριας φάσης της ουσίας A που βρίσκεται στο θάλαμο (ή ζώνη) 2 συμπαρασύρομενο από το φέρον αέριο εισέρχεται στο θάλαμο 3 με εκ νέου αποκατάσταση της ισορροπίας και η διαδικασία συνεχίζεται με την ίδια λογική. Όσο μεγαλύτερος είναι ο συντελεστής κατανομής K, τόσο πιο αργά κινείται η ουσία μέσα στη στήλη και τόσο πιο πολύ αργεί να εξέλθει μέσα από αυτήν, που σημαίνει εν ολίγοις ότι έχει μεγαλύτερο χρόνο συγκρατήσεως t_R. Έτσι στην περίπτωση εισαγωγής μίγματος ουσιών ο διαχωρισμός των συστατικών επιτυγχάνεται εξαιτίας των διαφορετικών τιμών στους συντελεστές κατανομής τους. Γίνεται λοιπόν αντιληπτό ότι η επιλογή του είδους της στήλης αποτελεί κρίσιμο βήμα για την ανάλυση. Τα κύρια χαρακτηριστικά της στήλης είναι τα εξής:

- Ο αριθμός θεωρητικών πλακών
- Το ύψος που ισοδυναμεί με μία θεωρητική πλάκα
- Η διαχωριστικότητα
- Η χωρητικότητα
- Ο απαιτούμενος χρόνος ανάλυσης

Η τριχοειδής χρωματογραφική στήλη που χρησιμοποιήθηκε για τον διαχωρισμό των ουσιών είναι η P-5MS Ultra Inert της εταιρείας Agilent Technologies με διάμετρο 0.25mm, μήκος 30 m και διάμετρο σωματιδίων πλήρωσης 0.25 μm. Το υλικό πλήρωσης είναι 5%-Phenyl-methylpolysiloxane.

Θερμοστατούμενος κλίβανος

Η θερμοστάτηση τόσο του χώρου εισαγωγής του δείγματος όσο και της στήλης, καθώς σε πολλές περιπτώσεις και του ανιχνευτή, κυμαίνεται από 0 έως 300 °C και λαμβάνει χώρα είτε για όλα μαζί είτε μεμονωμένα. Μείωση της θερμοκρασίας συνεπάγεται αύξηση της διαχωριστικότητας αλλά και αύξηση του χρόνου συγκρατήσεως t_R με απόρροια την αύξηση του χρόνου αναλύσεως. Η διατήρηση σταθερής θερμοκρασίας στη στήλη καθ'όλη τη διάρκεια της ανάλυσης παρεμποδίζει τον πλήρη διαχωρισμό και την ανίχνευση των συστατικών ενός μίγματος όταν τα σημεία ζέσεως ή οι πολικότητές τους εκτείνονται ευρέως. Συστατικά με μεγαλύτερη πτητικότητα και άρα χαμηλά σημεία ζέσεως εμφανίζουν κορυφές που βρίσκονται η μία κοντά με την άλλη ή αλληλεπικαλύπτονται με αποτέλεσμα να έχουν μικρή διαχωριστικότητα, ενώ συστατικά που είναι λιγότερο πτητικά εμφανίζουν πλατιές και μικρού ύψους κορυφές οι οποίες μπορεί να βρίσκονται πολύ μακριά η μία με την άλλη με απόρροια τη μη ανίχνευσή τους. Το πρόβλημα αυτό επιλύεται με τη χρήση θερμοπρογραμματιζόμενης αέριας χρωματογραφίας όπου η μεταβολή της θερμοκρασίας ακολουθεί ένα συγκεκριμένο πρόγραμμα.

Στην παρούσα διπλωματική το πρόγραμμα μεταβολής της θερμοκρασίας της στήλης ήταν ρυθμισμένο με συγκεκριμένο βήμα ως εξής :

- I. από τους 80°C έως τους 248°C με βήμα 15°C*min⁻¹,
- II. διατήρηση της θερμοκρασίας στους 248°C για 1 min
- III. από τους 248°C έως τους 280°C με βήμα 3°C*min⁻¹
- IV. διατήρηση της θερμοκρασίας στους 280°C για τα τελευταία 5 min της ανάλυσης.

Η θερμοκρασία μεταφοράς διατηρήθηκε στους 280°C.

Αρχή λειτουργίας φασματομετρίας μαζών

Η πρόσκρουση ηλεκτρονίων σχετικά υψηλής ενεργειακής στάθμης με τα μόρια μιας ένωσης αέριας φάσης και σε συνθήκες υψηλού κενού, προκαλεί τη μετατροπή των μορίων της ένωσης σε θετικά φορτισμένα ιόντα (κατιόντα). Η ύπαρξη ηλεκτρικού πεδίου ευθυγραμμίζει τα ιόντα αυτά σε μία λεπτή δέσμη, η οποία διέρχεται μέσα από ηλεκτρικό ή μαγνητικό πεδίο και αποκλίνει από την αρχική διεύθυνση ανάλογα με το λόγο μάζα προς ηλεκτρικό φορτίο (m/z) για κάθε ιόν. Με τη χρήση ανιχνευτή μετράται το ηλεκτρικό ρεύμα για τα διάφορα ιόντα που έχουν διαφορετικό λόγο m/z . Προκύπτει έτσι το φάσμα μαζών που είναι ένα γράφημα της (σχετικής) έντασης ως προς το λόγο m/z . Στο φάσμα αυτό η κορυφή με τη μεγαλύτερη ένταση καλείται κύρια κορυφή και συνήθως οι εντάσεις και τα ύψη των υπόλοιπων κορυφών προσαρμόζονται σε σχέση με την κύρια κορυφή. Τέλος, η μοριακή κορυφή είναι η κορυφή που αντιστοιχεί στη σχετική μοριακή μάζα της αναλυόμενης ένωσης (Θεοδωρίδης, 2015).

Ένας τυπικός φασματογράφος μαζών αποτελείται από τα εξής:

- Σύστημα εισαγωγής του δείγματος
- Πηγή ιόντων
- Αναλυτής μαζών
- Ανιχνευτής
- Σύστημα κενού
- Ηλεκτρονικός υπολογιστής

Όταν η φασματομετρία μάζας συνδέεται με αέριο χρωματογράφο η εισαγωγή του δείγματος γίνεται μέσω μιας διάταξης σύζευξης. Στην αέρια χρωματογραφία πρακτικά η εισαγωγή των μορίων προς ανάλυση γίνεται μέσω ενός θερμαινόμενου σωλήνα (interface) που ενώνει την άκρη της στήλης με την πηγή ιόντων (Θεοδωρίδης, 2015). Η θερμοκρασία της πηγής των ιόντων ήταν 180°C.

Η επιλογή τεχνικής ιονισμού είναι ιδιαίτερα σημαντική για την ανάλυση που θα ακολουθήσει και διακρίνονται δύο κατηγορίες: οι σκληρές και οι μαλακές τεχνικές. Στις σκληρές τεχνικές χρησιμοποιείται υψηλή ενέργεια που προκαλεί θραύση της ένωσης σε θυγατρικά ιόντα. Όσον αφορά τις μαλακές τεχνικές, ο ιονισμός επιτυγχάνεται με μικρότερη ή μηδαμινή θραύση. Ο ιονισμός σε αέρια φάση είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη πρακτική και διαχωρίζεται σε αυτές που εφαρμόζονται σε συνθήκες κενού και στις τεχνικές ατμοσφαιρικής πίεσης. Στην παρούσα διπλωματική όπου η αέρια χρωματογραφία συνδυάζεται με την φασματομετρία μάζας, εφαρμόζεται ιονισμός με πρόσκρουση ηλεκτρονίων σε συνθήκες κενού και ενέργεια ιοντισμού τα 70 eV.

Τέλος, στις τεχνικές ανάλυσης περιλαμβάνονται:

α) η τεχνική πλήρους σάρωσης (Full Scan),

β) η τεχνική της επιλεκτικής παρακολούθησης ιόντων (Single Ion Monitoring-SIM),

γ) η φασματομετρία μαζών σε σειρά (Tandem Mass Spectrometry, MS/MS), η οποία διακρίνεται σε άλλες υποκατηγορίες τεχνικών σάρωσης, όπως π.χ. η τεχνική της παρακολούθησης επιλεγμένων αντιδράσεων (Selected Reaction Monitoring-SRM ή Multiple Reaction Monitoring-MRM).

(Θεοδωρίδης, 2015)

Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκε η τεχνική επιλεκτικής παρακολούθησης ιόντων κατά την οποία για την ένωση που μελετάται είναι γνωστό το φάσμα της και έτσι επιλέγονται κάποια χαρακτηριστικά ιόντα του φάσματός της (διαγνωστικά ιόντα), με την παρακολούθηση τουλάχιστον τριών ιόντων ανά ουσία, που βρίσκονταν σε μεγαλύτερη αφθονία. Το χρωματογράφημα επομένως που προκύπτει έχει χρωματογραφικές κορυφές μόνο για τις ουσίες που παρέχουν τα συγκεκριμένα ιόντα.

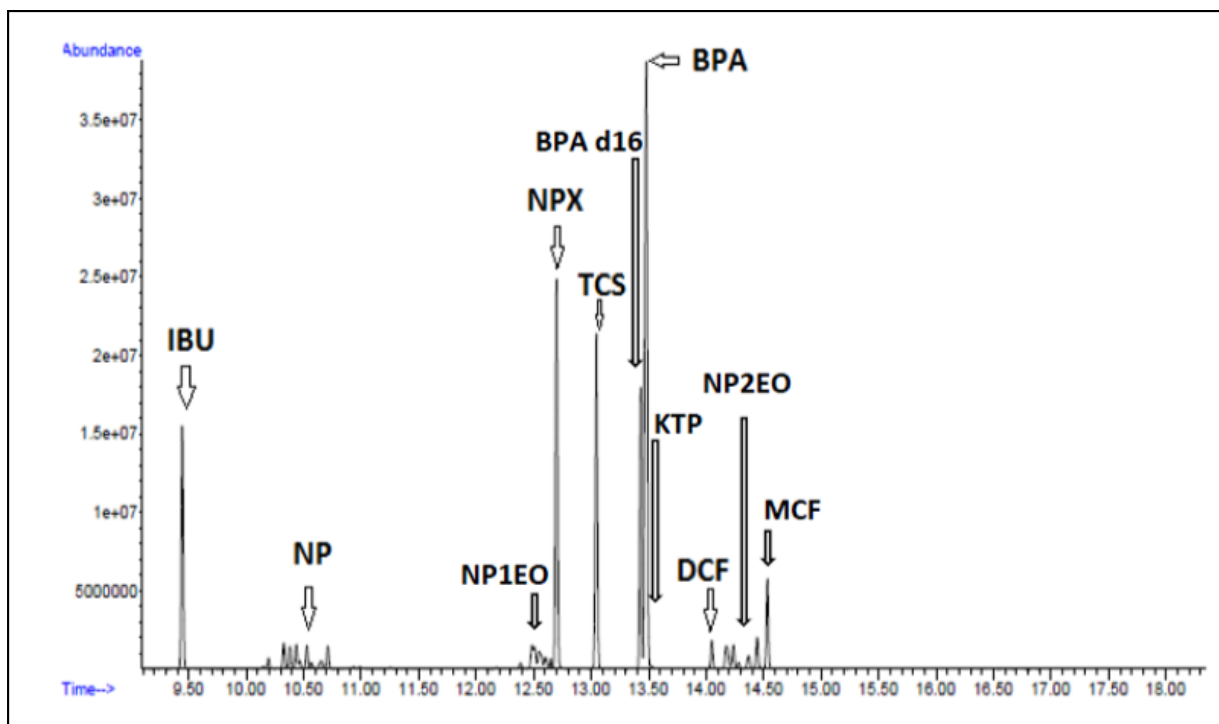
Το λογισμικό που είναι εγκατεστημένο στον ηλεκτρονικό υπολογιστή που συνδέεται με τον αέριο χρωματογράφο είναι το ChemStation.

Στον πίνακα 3.8 περιλαμβάνονται τα χαρακτηριστικά ιόντα της κάθε ένωσης που χρησιμοποιούνται στη χρωματογραφική ανάλυση, ενώ στην εικόνα 3.8 παρουσιάζεται το ενδεικτικό χρωματογράφημα των υπό εξέταση ουσιών και των εσωτερικών προτύπων που χρησιμοποιούνται για την ποσοτικοποίησή τους. Πιο ειδικά, για την ποσοτικοποίηση των φαρμακευτικών ουσιών χρησιμοποιήθηκε το εσωτερικό πρότυπο μεκλοφαιναμικό οξύ (meclofenamin acid, MCF) ενώ για τους ενδοκρινικούς διαταράκτες η δευτεριωμένη δισφαινόλη Α (BPA-d₁₆), σύμφωνα με τη μέθοδο προσδιορισμού που ανέπτυξαν οι (Samaras, Thomaidis, Stasinakis, & Lekkas, 2011). Στην εικόνα 3.9 απεικονίζεται ο αέριος χρωματογράφος-φασματοόμετρο μάζας που χρησιμοποιείται κατά την πειραματική διαδικασία.

Πίνακας 3.7: Τα διαγνωστικά ιόντα κάθε ουσίας για τη χρωματογραφική ανάλυση.

Πηγή: (Κουμάκη, 2018)

Ουσία	Κυρίαρχο ιόν (m/z)	Διαγνωστικά ιόντα (m/z)
NP	221	193
BPA	357	358, 359, 372
BPA-d ₁₆	368	369
TCS	200	345, 347, 360, 362
IBU	160	161, 263
DCF	214	242, 216, 367
NPX	185	243, 302
KTP	282	283, 311
MCF	242	244, 367



Εικόνα 3.8: Ενδεικτικό χρωματογράφημα των υπό εξέταση ουσιών με τεχνική επιλεκτικής παρακολούθησης. Οι χρόνοι στους οποίους εμφανίζονται οι κορυφές υποδεικνύουν την ουσία που αντιστοιχεί στην κάθε καμπύλη.

Πηγή: (Κουμάκη, 2018)



Εικόνα 3.9: Φωτογραφική απεικόνιση του αέριου χρωματογράφου-φασματομέτρου μάζας (gas chromatography-mass spectrometer).

3.7 Μέτρηση pH

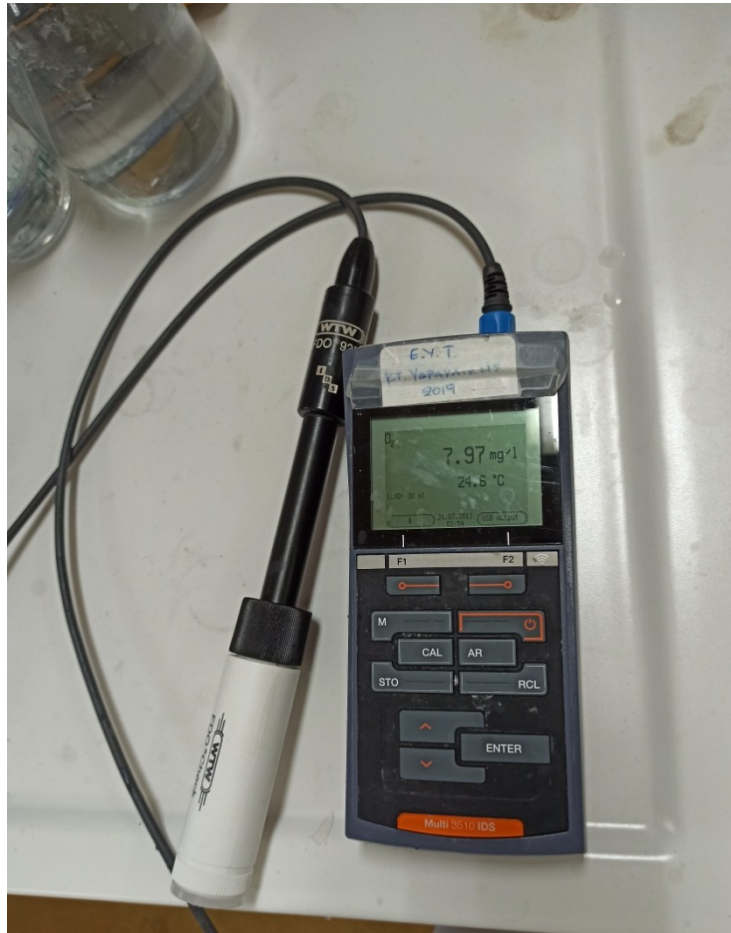
Η μέτρηση του pH γίνεται με φορητό πεχάμετρο pH 3110/WTW σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Προηγείται των μετρήσεων η βαθμονόμηση της συσκευής με ρυθμιστικά διαλύματα pH 4 και pH 7. Η συσκευή φαίνεται στην Εικόνα 3.10.



Εικόνα 3.10: Φωτογραφική απεικόνιση του φορητού πεχάμετρου που χρησιμοποιείται κατά τη διαδικασία των πειραμάτων.

3.8 Μέτρηση διαλυμένου οξυγόνου (Dissolved Oxygen, DO)

Η μέτρηση του διαλυμένου οξυγόνου γίνεται με τη χρήση φορητού ψηφιακού οξυγονόμετρου μοντέλου multi 3510 IDS/WTW κι η συσκευή απεικονίζεται στην Εικόνα 3.11.



Εικόνα 3.11: Φωτογραφική απεικόνιση του φορητού οξυγονόμετρου που χρησιμοποιείται κατά τη διαδικασία των πειραμάτων.

3.9 Μέτρηση θερμοκρασίας

Κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων δοκιμών παρτίδας, των πειραμάτων ελέγχου και του background πειράματος μετράται η θερμοκρασία των δειγμάτων σε διάφορους χρόνους με τη χρήση ενός ψηφιακού θερμομέτρου, το οποίο απεικονίζεται στην εικόνα 3.12.



Εικόνα 3.12: Φωτογραφική απεικόνιση του φορητού ψηφιακού θερμομέτρου που χρησιμοποιήθηκε κατά την πειραματική διαδικασία.

4. Αποτελέσματα

4.1 Συζήτηση

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του ΕΜΠ. Σκοπός των πειραμάτων αυτών ήταν η αξιολόγηση της επίδρασης σημαντικών παραμέτρων στην απόδοση απομάκρυνσης των ενώσεων-στόχων που μελετώνται, μέσω στοιχειακού σιδήρου νανοκλίμακας. Ο στοιχειακός νανοσίδηρος έχει συντεθεί με την 'πράσινη' μεθοδολογία που έχει αναπτυχθεί στο Εργαστήριο Μεταλλειολόγων του ΕΜΠ (Toli, Varouxaki, Mystrioti, Xenidis, & Papassiopi, 2018) και η οποία συνοψίζεται στην αναγωγή τρισθενούς σιδήρου σε στοιχειακό με τη χρήση πολυφαινόλων από εκχύλισμα πράσινου τσαγιού, ο οποίος υποστηρίζεται σε κατιονική ρητίνη Amberlyst 15 WET.

Τα πειράματα καθώς και τα πρωτόκολλα που ακολουθήθηκαν, περιγράφονται αναλυτικά στο κεφάλαιο 3, ωστόσο υπενθυμίζεται πως έγιναν 5 σειρές πειραμάτων. Αρχικά υλοποιήθηκε η 1^η δοκιμή παρτίδας για μονό αριθμό επαναλήψεων. Στη συνέχεια έγινε το πείραμα ελέγχου 1 για τριπλό αριθμό επαναλήψεων όπως και το πείραμα ελέγχου 2 και το πείραμα background. Τέλος διεξήχθη η 2^η δοκιμή παρτίδας επίσης εις τριπλούν.

Στους Πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των παραπάνω πειραμάτων για τις ενώσεις-στόχους που μελετώνται. Επισημαίνεται εδώ, ότι τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την επεξεργασία των δειγμάτων των πειραμάτων για την εννεϋλοφαινόλη, είναι αρκετά αντιφατικά και χρήζουν περαιτέρω διερεύνησης και για αυτό το λόγο δεν παρουσιάζονται στο παρόν κεφάλαιο. Επίσης, τα αποτελέσματα των πειραμάτων background και πείραμα ελέγχου 1, που είχαν ως στόχο την εξέταση του υλικού (R-nFe) σε υπερκάθαρο νερό χωρίς τις ενώσεις-στόχους και την σταθερότητα των συγκεντρώσεων των ενώσεων στο υπερκάθαρο νερό υπό την απουσία της ρητίνης με το νανοσίδηρο, παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες, αλλά δεν κρίθηκε σκόπιμο να παρουσιαστούν στα συγκριτικά διαγράμματα που ακολουθούν.

4.2 Αποτελέσματα για κάθε ένωση στόχο

Στην παρούσα ενότητα παρουσιάζονται συνοπτικά τα αποτελέσματα της στατιστικής ανάλυσης που προκύπτουν από τα πειραματικά αποτελέσματα για κάθε ένα πείραμα ξεχωριστά, εκτός από την 1^η δοκιμή παρτίδας όπου αναγράφονται απευθείας οι συγκεντρώσεις αφού το πείραμα αυτό διεξήχθη σε μονή επανάληψη και δεν είναι δυνατή η στατιστική τους επεξεργασία. Ειδικότερα για τα πειράματα background, ελέγχου 1, ελέγχου 2 και 2^{ης} δοκιμής παρτίδας παρουσιάζονται οι μέσες τιμές των συγκεντρώσεων για διαφορετικούς χρόνους, η τυπική απόκλιση των μετρήσεων αυτών, το τυπικό σφάλμα της μέση τιμής των συγκεντρώσεων, η μέση τιμή του λόγου συγκέντρωσης σε κάθε χρονική στιγμή προς τη μέση αρχική συγκέντρωση στο χρόνο μηδέν (C/C_0) και το τυπικό σφάλμα του λόγου αυτού. Τα αποτελέσματα ύστερα από τη στατιστική επεξεργασία παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες για κάθε μία ένωση και κάθε πείραμα ξεχωριστά. Για τις ακραίες τιμές εφαρμόστηκε το κριτήριο Chauvenet. Αναλυτικότερα, για το πείραμα background, το πείραμα ελέγχου 1, το πείραμα ελέγχου 2 και τη 2^η δοκιμή παρτίδας τα αποτελέσματα αντίστοιχα παρουσιάζονται στους Πίνακες: 4.1, 4.2, 4.3 και 4.5 για τη δισφαινόλη A, 4.6, 4.7, 4.8 και 4.10 για την τρικλοζάνη, 4.11, 4.12, 4.13 και 4.15 για την ιμπουπροφαίνη, 4.16, 4.17, 4.18 και 4.20 για τη ναπροξένη, 4.21, 4.22 και 4.24 για τη δικλοφενάκη (το background ήταν πρακτικά μηδέν, οπότε δεν παρουσιάζεται καθόλου), 4.25, 4.26, 4.27 και 4.29 για την κετοπροφαίνη. Τα αποτελέσματα της 1^{ης} δοκιμής παρτίδας, όπου δεν υφίστανται στατιστική επεξεργασία, περιλαμβάνουν τις συγκεντρώσεις όπως προέκυψαν από το εκάστοτε δείγμα και το λόγο της συγκέντρωσης για τους διάφορους χρόνους επαφής προς τη συγκέντρωση στη χρονική στιγμή μηδέν (έναρξη πειράματος). Τα αποτελέσματα αυτά παρουσιάζονται στους Πίνακες: 4.4 για τη δισφαινόλη A, 4.9 για την τρικλοζάνη, 4.14 για την ιμπουπροφαίνη, 4.19 για τη ναπροξένη, 4.23 για τη δικλοφενάκη και 4.28 για την κετοπροφαίνη. Στο πείραμα background, καθώς οι τιμές όλων των ενώσεων, εκτός από την δισφαινόλη A που είναι ελαφρώς μεγαλύτερη η τιμή της και αυτό οφείλεται πιθανώς σε πειραματικό σφάλμα, είναι πολύ κοντά στο όριο ανίχνευσης της μεθόδου (κάτω όριο ανίχνευσης είναι τα 30 ng/L), συμπεραίνεται ότι η ρητίνη με το νανοσίδηρο δεν εκκλύει κάποια από τις ουσίες αυτές και συνεπώς δεν επηρεάζεται η απομάκρυνσή τους στα επόμενα πειράματα. Επίσης, στο πείραμα ελέγχου 1, παρατηρείται ότι οι ενώσεις που μελετώνται διατηρούν την αρχική τους συγκέντρωση, πλην κάποιων δειγμάτων που δεν συμβαδίζουν με την αναμενόμενη συγκέντρωση και οφείλονται σε πειραματικό σφάλμα.

Στη συνέχεια για κάθε ένωση μελετάται η επίδραση κάποιων παραγόντων στην απομάκρυνσή τους όπως : η δόση της ρητίνης R-nFe, η προ-επεξεργασία της ρητίνης R-nFe με διάλυμα NaCl και η παρουσία του nZVI (εμμέσως, συγκρίνοντας την ίδια περίπου δόση ρητίνης R-Na με τη ρητίνη R-nFe, όπου και οι δυο έχουν επεξεργαστεί με διάλυμα NaCl). Όσον αφορά την κετοπροφαίνη στην 1^η δοκιμή παρτίδας για τη ρητίνη R-nFe 15 g/L χωρίς επεξεργασία με NaCl, τα αποτελέσματα δείχνουν πρακτικά ότι δεν υπάρχει απομάκρυνση (η αύξηση που παρατηρείται σε κάποιους χρόνους χρήζει περαιτέρω διερεύνησης καθώς ίσως οφείλεται σε λανθασμένη τιμή συγκέντρωσης στο χρόνο μηδέν και είναι φαινομενική). Για

λόγους πληρότητας χρησιμοποιήθηκαν στα διαγράμματα και τα αποτελέσματα της 1^{ης} δοκιμής παρτίδας για τη ρητίνη R-nFe 15 g/L χωρίς NaCl.

4.2.1 Δισφαινόλη Α (BPA)

Τα αποτελέσματα των εργαστηριακών πειραμάτων για τη δισφαινόλη Α παρουσιάζονται αναλυτικά στους Πίνακες 4.1, 4.2, 4.3, 4.4 και 4.5 και στα Σχήματα 4.1, 4.2, 4.3 και 4.4.

Πίνακας 4.1: Παρουσίαση αποτελεσμάτων πειράματος background για τη Δισφαινόλη Α.

Πείραμα:		Background				
Χρόνος (λεπτά)	C _{ΜΕΣΟ} (ng/L)	Αριθμός μετρήσεων	Τυπική απόκλιση του C _{ΜΕΣΟ} (ng/L)	Τυπικό σφάλμα του C _{ΜΕΣΟ} (ng/L)	C _{ΜΕΣΟ} /C _{0,ΜΕΣΟ}	Τυπικό σφάλμα του C _{ΜΕΣΟ} /C _{0,ΜΕΣΟ}
0	62	2	17	12	1.00	0.20
15	115	2	1	0	1.85	0.01
180	112	3	12	7	1.80	0.11
1440	134	3	29	17	2.16	0.27
2880	147	3	23	13	2.37	0.22

Πίνακας 4.2: Παρουσίαση αποτελεσμάτων πειράματος ελέγχου 1 για τη Δισφαινόλη Α.

Πείραμα:		Ελέγχου 1				
Χρόνος (λεπτά)	C _{ΜΕΣΟ} (ng/L)	Αριθμός μετρήσεων	Τυπική απόκλιση του C _{ΜΕΣΟ} (ng/L)	Τυπικό σφάλμα του C _{ΜΕΣΟ} (ng/L)	C _{ΜΕΣΟ} /C _{0,ΜΕΣΟ}	Τυπικό σφάλμα του C _{ΜΕΣΟ} /C _{0,ΜΕΣΟ}
0	1167	3	35	20	1.00	0.02
15	1132	3	169	98	0.97	0.08
30	1077	2	19	14	0.92	0.01
180	1148	2	71	50	0.98	0.04
360	1110	3	88	51	0.95	0.04
1440	1204	2	23	16	1.03	0.01
2880	1015	3	94	54	0.87	0.05

Πίνακας 4.3: Παρουσίαση αποτελεσμάτων πειράματος ελέγχου 2 για τη Δισφαινόλη Α.

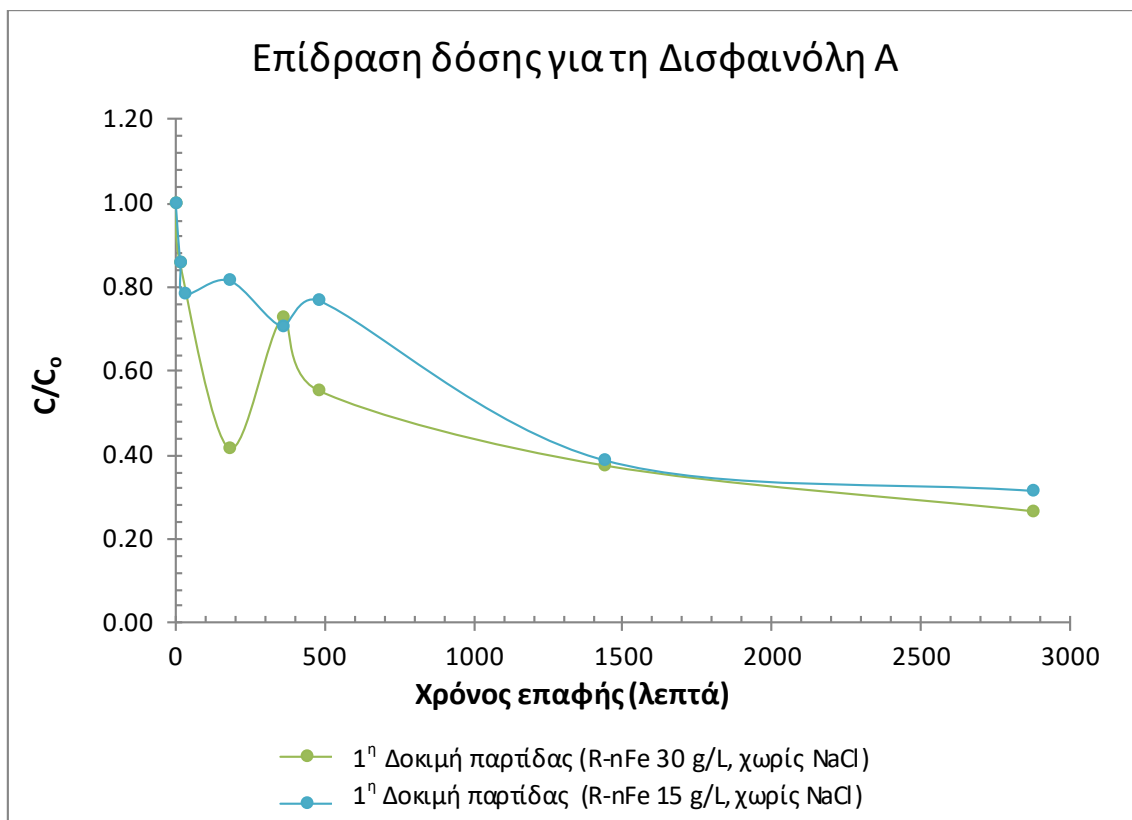
Πείραμα:		Ελέγχου 2 (R-Na με NaCl, 15 g/L)				
Χρόνος (λεπτά)	C _{ΜΕΣΟ} (ng/L)	Αριθμός μετρήσεων	Τυπική απόκλιση του C _{ΜΕΣΟ} (ng/L)	Τυπικό σφάλμα του C _{ΜΕΣΟ} (ng/L)	C _{ΜΕΣΟ} /C _{ο,ΜΕΣΟ}	Τυπικό σφάλμα του C _{ΜΕΣΟ} /C _{ο,ΜΕΣΟ}
0	1161	3	13	8	1.00	0.01
15	989	3	59	34	0.85	0.03
30	864	3	29	17	0.74	0.01
180	690	3	195	113	0.59	0.10
360	473	3	7	4	0.41	0.00
1440	280	3	65	38	0.24	0.03
2880	383	3	216	124	0.33	0.11

Πίνακας 4.4: Παρουσίαση αποτελεσμάτων για τη Δισφαινόλη Α για την 1η δοκιμή παρτίδας.

Πείραμα:		1 ^η Δοκιμή παρτίδας			
Χρόνος (λεπτά)	Αριθμός μετρήσεων	R-nFe χωρίς NaCl, 15 g/L		R-nFe χωρίς NaCl, 30 g/L	
		C (ng/L)	C/C _ο	C (ng/L)	C/C _ο
0	1	1139	1.00	978	1.00
15	1	978	0.86	840	0.86
30	1	894	0.78	-	-
180	1	931	0.82	407	0.42
360	1	805	0.71	712	0.73
480	1	876	0.77	542	0.55
1440	1	442	0.39	366	0.37
2880	1	358	0.31	259	0.26

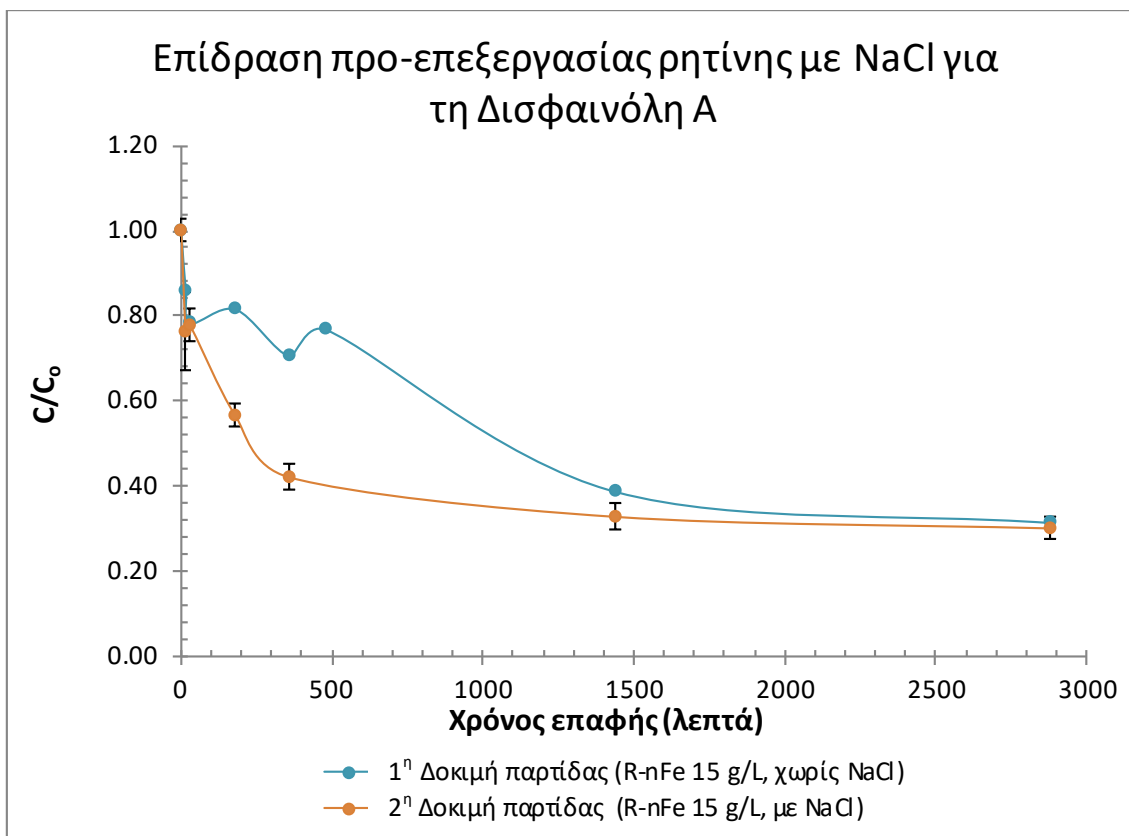
Πίνακας 4.5: Παρουσίαση αποτελεσμάτων για τη Δισφαινόλη Α για τη 2η δοκιμή παρτίδας.

Πείραμα:		2 ^η Δοκιμή παρτίδας (R-nFe με NaCl, 15 g/L)				
Χρόνος (λεπτά)	C _{ΜΕΣΟ} (ng/L)	Αριθμός μετρήσεων	Τυπική απόκλιση του C _{ΜΕΣΟ} (ng/L)	Τυπικό σφάλμα του C _{ΜΕΣΟ} (ng/L)	C _{ΜΕΣΟ} /C _{ο,ΜΕΣΟ}	Τυπικό σφάλμα του C _{ΜΕΣΟ} /C _{ο,ΜΕΣΟ}
0	977	2	37	26	1.00	0.03
15	745	3	156	90	0.76	0.09
30	759	3	65	38	0.78	0.04
180	552	3	46	26	0.56	0.03
360	410	3	51	30	0.42	0.03
1440	319	3	53	30	0.33	0.03
2880	293	3	44	26	0.30	0.03



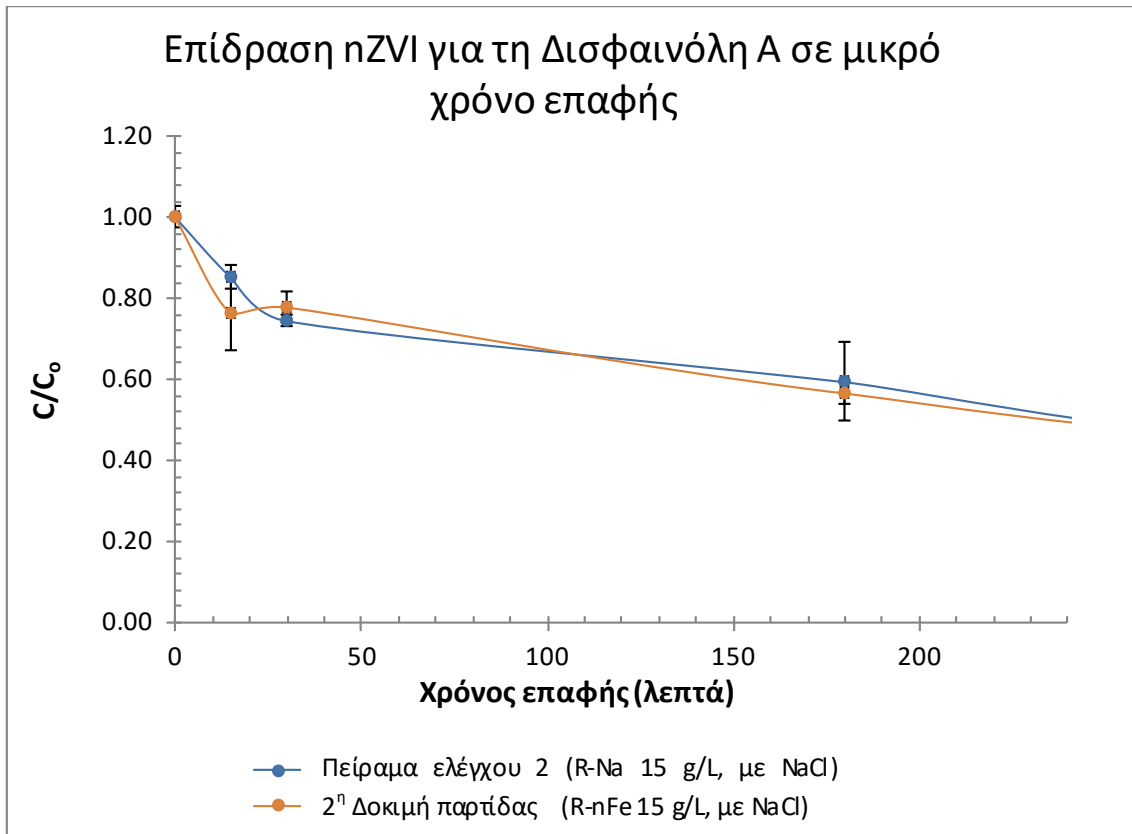
Σχήμα 4.1: Επίδραση της δόσης της ρητίνης R-nFe (χωρίς NaCl) στην απομάκρυνση της Δισφαινόλης Α.

Από το Σχήμα 4.1 φαίνεται ότι η δόση της ρητίνης R-nFe επηρεάζει την απομάκρυνση της BPA και πιο ειδικά αύξηση της δόσης συντελεί σε μεγαλύτερη απόδοση απομάκρυνσης. Βέβαια για πολύ μεγάλους χρόνους επαφής (1 ημέρα κι έπειτα) η επίδραση της δόσης φαίνεται να μην επηρεάζει σημαντικά την απομάκρυνση της BPA.



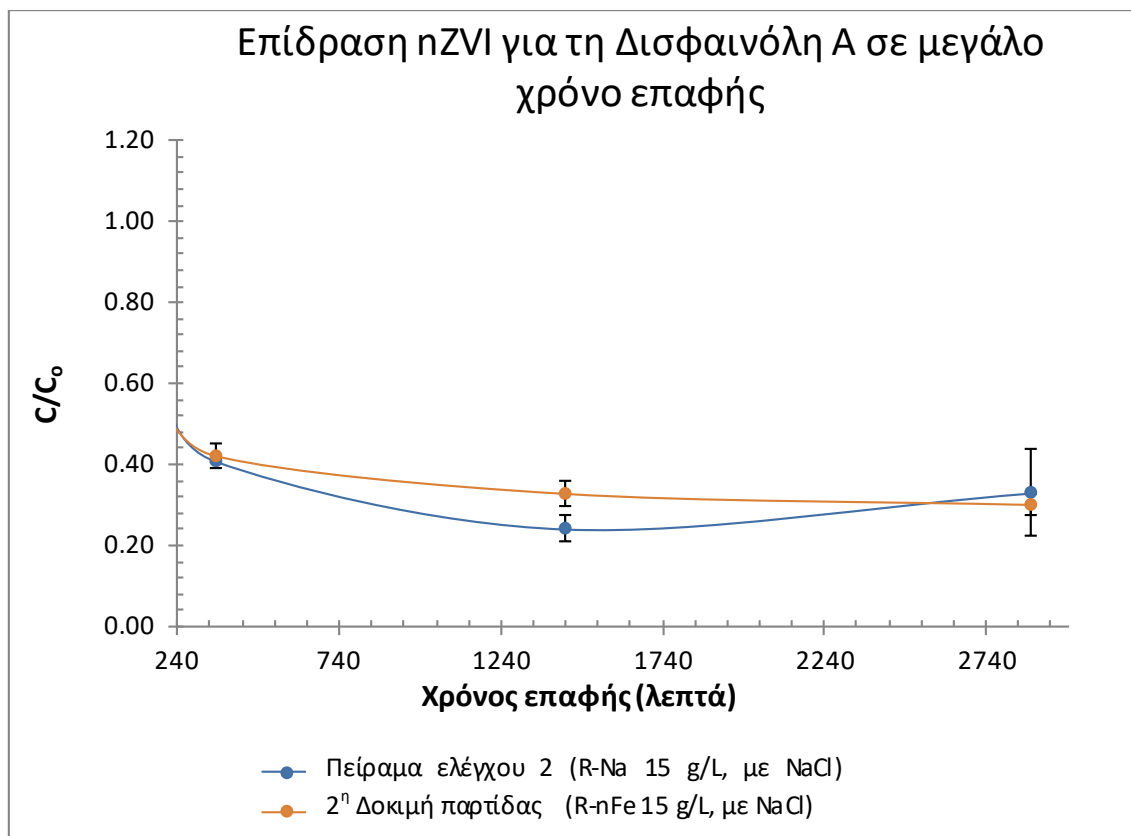
Σχήμα 4.2: Επίδραση της επεξεργασίας της ρητίνης R-nFe με διάλυμα NaCl στην απομάκρυνση της Δισφαινόλης Α.

Όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.2 όταν η ρητίνη R-nFe έρχεται σε επαφή με διάλυμα NaCl αντί για υπερκάθαρο νερό για χρόνο μεγαλύτερο τουλάχιστον από 1 ημέρα, πριν χρησιμοποιηθεί στα πειράματα, τότε με τις σουλφονικές ομάδες συζευγνύονται τα κατιόντα νατρίου Na^+ αντί των κατιόντων υδρογόνου (H^+), καθώς τα πρώτα έχουν μεγαλύτερη ηλεκτροστατική έλξη, κι αυτό φαίνεται πως δρα θετικά για την απομάκρυνση της BPA. Ωστόσο, για πολύ μεγάλους χρόνους επαφής (μία ημέρα κι έπειτα) η προ-επεξεργασία αυτή (με το διάλυμα NaCl) φαίνεται πως δεν βελτιώνει την απομάκρυνση της ένωσης.



Σχήμα 4.3: Επίδραση του nZVI στην απομάκρυνση της Δισφαινόλης Α για μικρό χρόνο επαφής (έως 240 λεπτά).

Όπως γίνεται αντιληπτό από το Σχήμα 4.3, δε διαφαίνεται έντονη η επίδραση του nZVI στην απομάκρυνση της BPA για μικρό χρόνο επαφής (έως 240 λεπτά). Ωστόσο, σε μεγάλους χρόνους επαφής (από 240 έως 2880 λεπτά) το nZVI διαφαίνεται να έχει μία μικρή ευεργετική επίδραση, περιορίζοντας το φαινόμενο της εκρόφησης που παρατηρείται στη ρητίνη R-Na.



Σχήμα 4.4: Επίδραση του nZVI στην απομάκρυνση της Δισφαινόλης Α για μεγάλο χρόνο επαφής (από 240 έως 2880 λεπτά).

4.2.2 Τρικλοζάνη (TCS)

Τα αποτελέσματα των εργαστηριακών πειραμάτων για την τρικλοζάνη παρουσιάζονται αναλυτικά στους Πίνακες 4.6, 4.7, 4.8, 4.9 και 4.10 και στα Σχήματα 4.5, 4.6, 4.7 και 4.8.

Πίνακας 4.6: Παρουσίαση αποτελεσμάτων του πειράματος background για την Τρικλοζάνη.

Πείραμα: Χρόνος (λεπτά)	Background					
	$C_{\text{ΜΕΣΟ}}$ (ng/L)	Αριθμός μετρήσεων	Τυπική απόκλιση του $C_{\text{ΜΕΣΟ}}$ (ng/L)	Τυπικό σφάλμα του $C_{\text{ΜΕΣΟ}}$ (ng/L)	$C_{\text{ΜΕΣΟ}}/C_{0,\text{ΜΕΣΟ}}$	Τυπικό σφάλμα του $C_{\text{ΜΕΣΟ}}/C_{0,\text{ΜΕΣΟ}}$
0	71	2	68	48	1.00	0.67
15	35	2	6	4	0.48	0.06
180	24	3	4	2	0.34	0.03
1440	45	3	19	11	0.63	0.16
2880	52	3	35	20	0.73	0.28

Πίνακας 4.7: Παρουσίαση αποτελεσμάτων του πειράματος ελέγχου 1 για την Τρικλοζάνη.

Πείραμα:		Ελέγχου 1				
Χρόνος (λεπτά)	C _{ΜΕΣΟ} (ng/L)	Αριθμός μετρήσεων	Τυπική απόκλιση του C _{ΜΕΣΟ} (ng/L)	Τυπικό σφάλμα του C _{ΜΕΣΟ} (ng/L)	C _{ΜΕΣΟ} /C _{ο,ΜΕΣΟ}	Τυπικό σφάλμα του C _{ΜΕΣΟ} /C _{ο,ΜΕΣΟ}
0	443	2	14	10	1.00	0.02
15	637	2	320	226	1.44	0.51
30	451	2	8	6	1.02	0.01
180	472	2	33	23	1.06	0.05
360	412	3	63	37	0.93	0.08
1440	331	2	15	10	0.75	0.02
2880	289	3	24	14	0.65	0.03

Πίνακας 4.8: Παρουσίαση αποτελεσμάτων του πειράματος ελέγχου 2 για την Τρικλοζάνη.

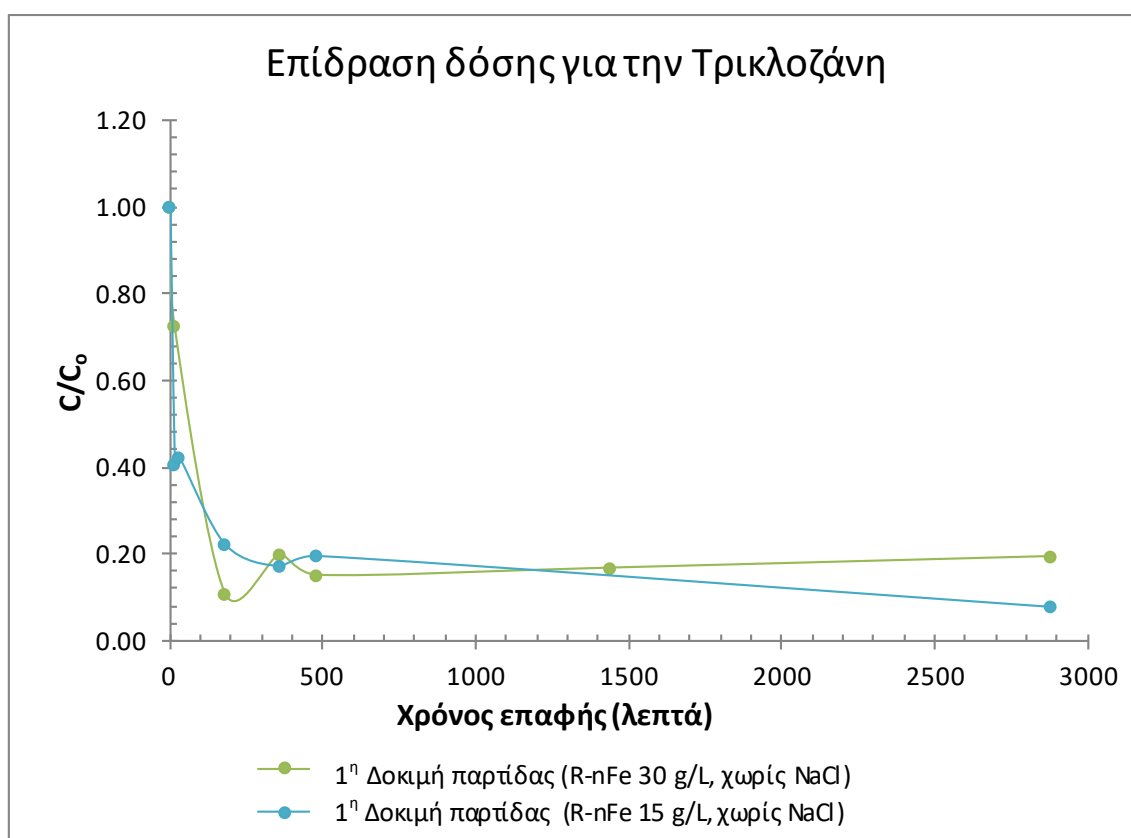
Πείραμα:		Ελέγχου 2 (R-Na με NaCl, 15 g/L)				
Χρόνος (λεπτά)	C _{ΜΕΣΟ} (ng/L)	Αριθμός μετρήσεων	Τυπική απόκλιση του C _{ΜΕΣΟ} (ng/L)	Τυπικό σφάλμα του C _{ΜΕΣΟ} (ng/L)	C _{ΜΕΣΟ} /C _{ο,ΜΕΣΟ}	Τυπικό σφάλμα του C _{ΜΕΣΟ} /C _{ο,ΜΕΣΟ}
0	315	3	164	95	1.00	0.30
15	250	3	33	19	0.79	0.06
30	240	3	52	30	0.76	0.10
180	85	3	29	16	0.27	0.05
360	122	3	74	43	0.39	0.14
1440	44	3	23	13	0.14	0.04
2880	26	2	11	8	0.08	0.02

Πίνακας 4.9: Παρουσίαση αποτελεσμάτων της 1^{ης} δοκιμής παρτίδας για την Τρικλοζάνη.

Πείραμα:		1 ^η Δοκιμή παρτίδας			
Χρόνος (λεπτά)	Αριθμός μετρήσεων	R-nFe χωρίς NaCl, 15 g/L		R-nFe χωρίς NaCl, 30 g/L	
		C (ng/L)	C/C _ο	C (ng/L)	C/C _ο
0	1	567	1.00	410	1.00
15	1	230	0.41	298	0.73
30	1	239	0.42	-	-
180	1	126	0.22	44	0.11
360	1	97	0.17	81	0.20
480	1	111	0.20	62	0.15
1440	1	448	0.79	68	0.17
2880	1	44	0.08	79	0.19

Πίνακας 4.10: Παρουσίαση αποτελεσμάτων της 2^{ης} δοκιμής παρτίδας για την Τρικλοζάνη.

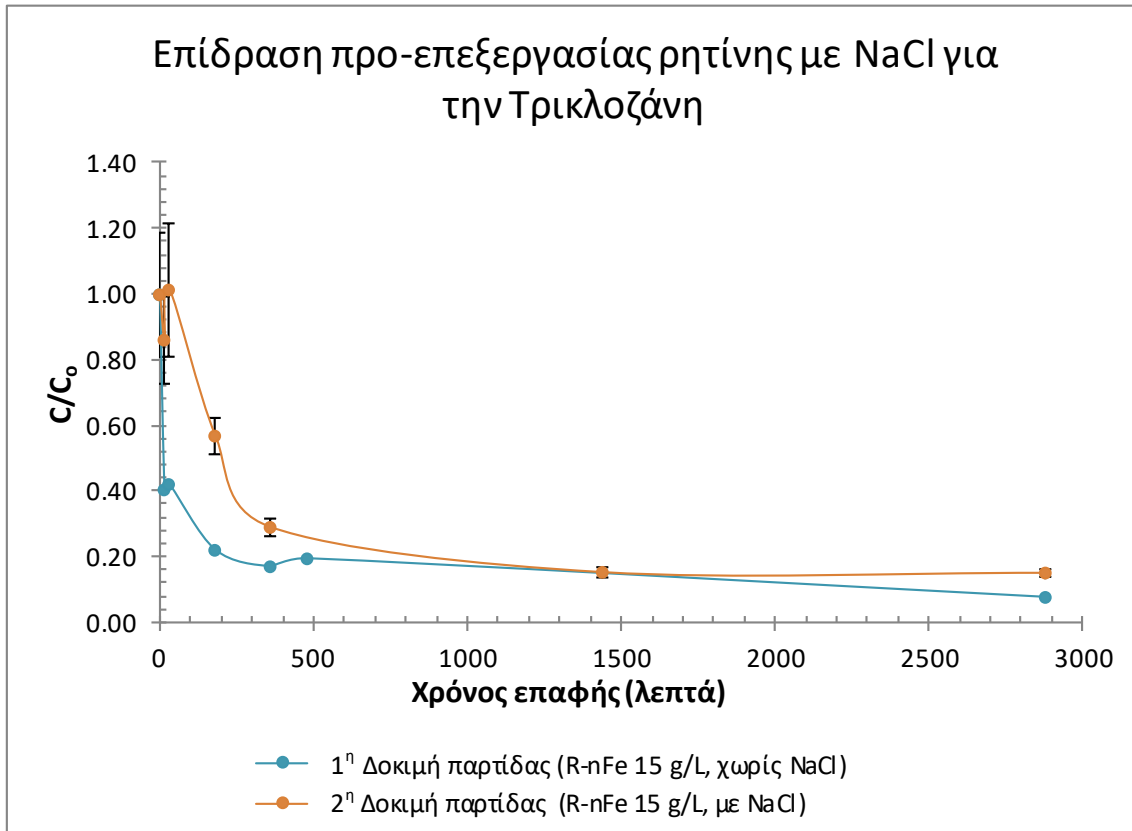
2 ^η Δοκιμή παρτίδας (R-nFe με NaCl, 15 g/L)						
Πείραμα:						
Χρόνος (λεπτά)	C _{ΜΕΣΟ} (ng/L)	Αριθμός μετρήσεων	Τυπική απόκλιση του C _{ΜΕΣΟ} (ng/L)	Τυπικό σφάλμα του C _{ΜΕΣΟ} (ng/L)	C _{ΜΕΣΟ} / C _{ο,ΜΕΣΟ}	Τυπικό σφάλμα του C _{ΜΕΣΟ} / C _{ο,ΜΕΣΟ}
0	158	2	42	30	1.00	0.19
15	136	3	36	21	0.86	0.13
30	161	3	56	32	1.01	0.20
180	90	3	15	9	0.57	0.06
360	46	3	7	4	0.29	0.03
1440	24	2	4	2	0.15	0.02
2880	24	2	3	2	0.15	0.01



Σχήμα 4.5: Επίδραση της δόσης της ρητίνης R-nFe (χωρίς NaCl) στην απομάκρυνση της Τρικλοζάνης.

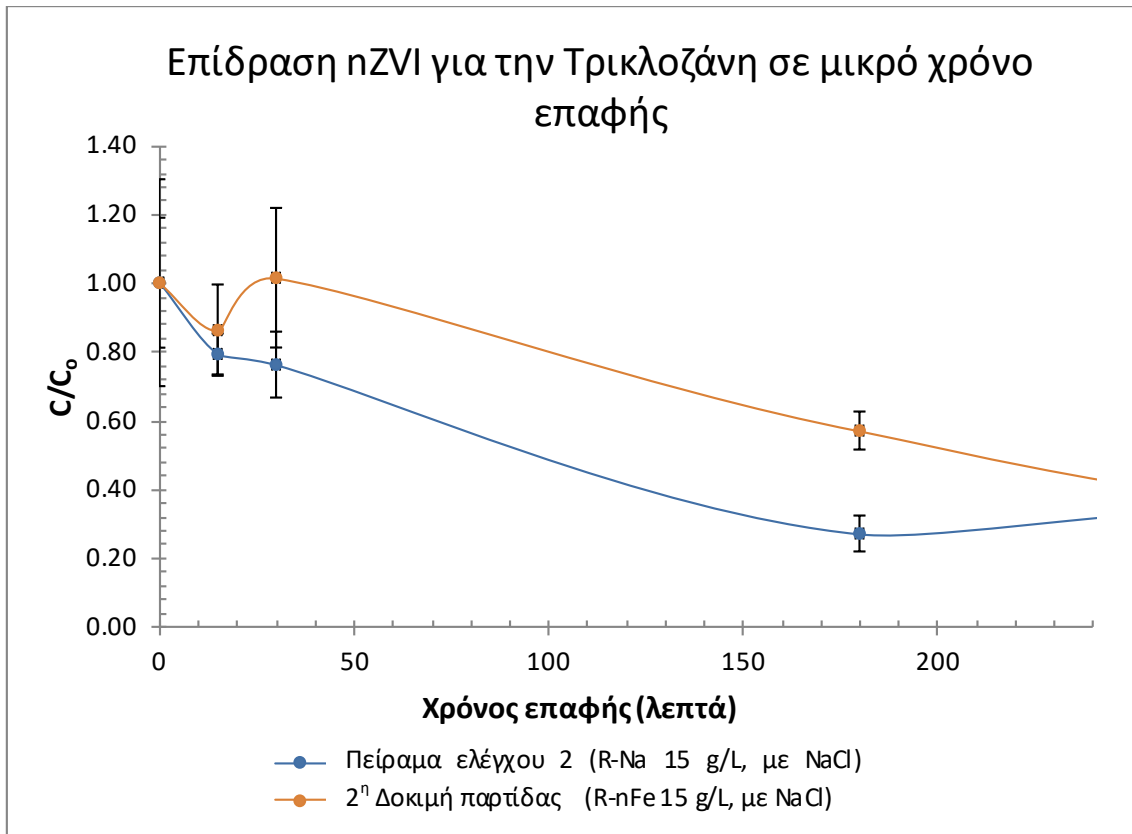
Στο Σχήμα 4.5 φαίνεται ότι η δόση της ρητίνης R-nFe 15 g/L επαρκεί για την απομάκρυνση της τρικλοζάνης. Η Τρικλοζάνη ωστόσο είναι μία ένωση που χρήζει περαιτέρω διερεύνηση καθώς και η ανάκτησή της από την ανάλυση της αέριας χρωματογραφίας-φασματομετρίας μάζας δεν είναι ικανοποιητική (παρόλο που κατά τη διενέργεια των πειραμάτων εισάγεται

σε ποσότητα του 1 $\mu\text{g/L}$ ήτοι 1000 ng/L , η ανάκτηση κυμαίνεται στη μισή περίπου ποσότητα).

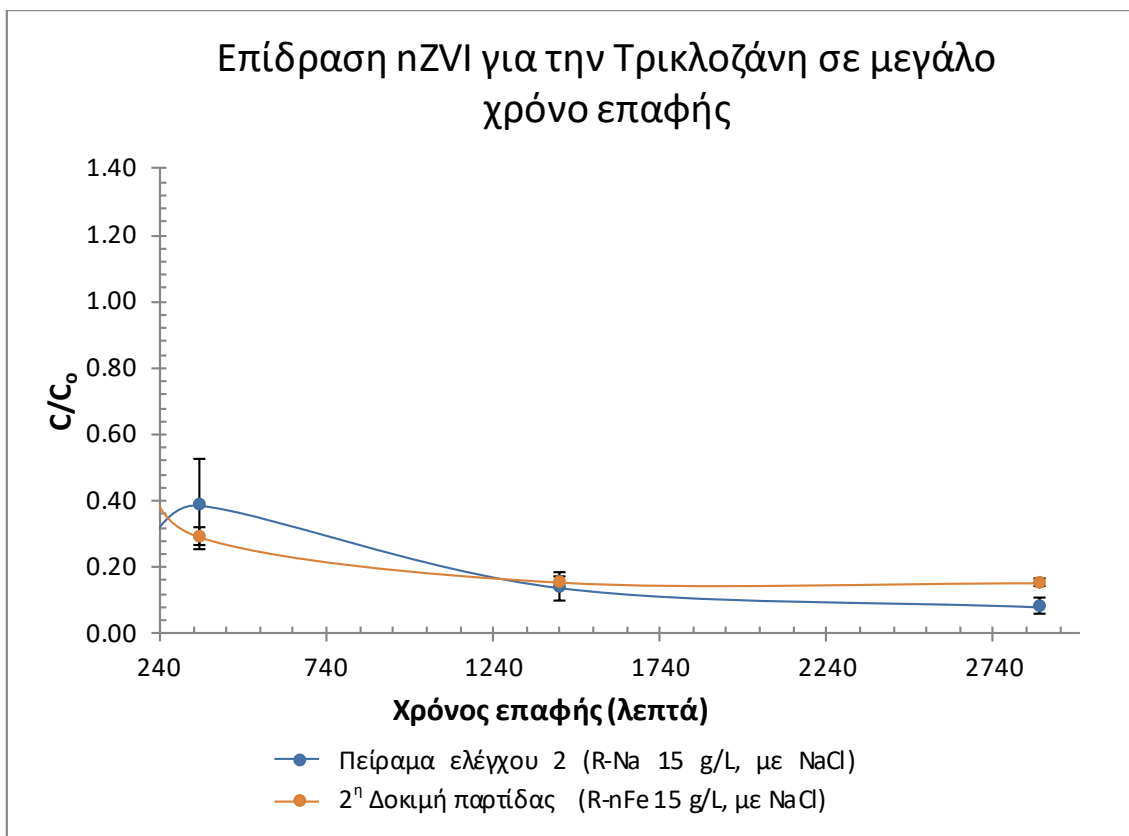


Σχήμα 4.6: Επίδραση της επεξεργασίας της ρητίνης R-nFe με διάλυμα NaCl στην απομάκρυνση της Τρικλοζάνης.

Όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 4.6 η επεξεργασία της ρητίνης με διάλυμα NaCl αντί υπερκάθαρου νερού πριν τη χρήση της στα πειράματα φαίνεται πως δεν έχει κάποια θετική επίδραση για την Τρικλοζάνη ούτε σε μικρό χρόνο επαφής, ούτε σε μεγάλο. Αντίστοιχα, το nZVI φαίνεται πως δεν έχει θετική επίδραση στην απομάκρυνση της Τρικλοζάνης ούτε για μικρό (Σχήμα 4.7), ούτε για μεγάλο (Σχήμα 4.8) χρόνο επαφής.



Σχήμα 4.7: Επίδραση του nZVI στην απομάκρυνση της Τρικλοζάνης για μικρό χρόνο επαφής (έως 240 λεπτά).



Σχήμα 4.8: Επίδραση του nZVI στην απομάκρυνση της Τρικλοζάνης για μεγάλο χρόνο επαφής (από 240 έως 2880 λεπτά).

4.2.3 Ιμπουπροφαίνη (IBU)

Τα αποτελέσματα των εργαστηριακών πειραμάτων για την ιμπουπροφαίνη παρουσιάζονται αναλυτικά στους Πίνακες 4.11, 4.12, 4.13, 4.14 και 4.15 και στα Σχήματα 4.9, 4.10, 4.11 και 4.12.

Πίνακας 4.11: Παρουσίαση αποτελεσμάτων του πειράματος background για την Ιμπουπροφαίνη.

Πείραμα:	Background					
Χρόνος (λεπτά)	C _{ΜΕΣΟ} (ng/L)	Αριθμός μετρήσεων	Τυπική απόκλιση του C _{ΜΕΣΟ} (ng/L)	Τυπικό σφάλμα του C _{ΜΕΣΟ} (ng/L)	C _{ΜΕΣΟ} /C _{ο,ΜΕΣΟ}	Τυπικό σφάλμα του C _{ΜΕΣΟ} /C _{ο,ΜΕΣΟ}
0	35	2	1	1	1.00	0.02
15	46	2	8	6	1.31	0.17
180	43	3	3	1	1.23	0.04
1440	45	3	7	4	1.28	0.11
2880	41	3	10	6	1.18	0.16

Πίνακας 4.12: Παρουσίαση αποτελεσμάτων του 1^{ου} πειράματος ελέγχου για την Ιμπουπροφαίνη.

Πείραμα:		Ελέγχου 1				
Χρόνος (λεπτά)	C _{ΜΕΣΟ} (ng/L)	Αριθμός μετρήσεων	Τυπική απόκλιση του C _{ΜΕΣΟ} (ng/L)	Τυπικό σφάλμα του C _{ΜΕΣΟ} (ng/L)	C _{ΜΕΣΟ} /C _{ο,ΜΕΣΟ}	Τυπικό σφάλμα του C _{ΜΕΣΟ} /C _{ο,ΜΕΣΟ}
0	1023	3	16	9	1.00	0.01
15	1053	2	11	8	1.03	0.01
30	1275	2	463	328	1.25	0.32
180	1504	2	52	37	1.47	0.04
360	1278	3	183	106	1.25	0.10
1440	1489	2	293	208	1.46	0.20
2880	1206	3	32	19	1.18	0.02

Πίνακας 4.13: Παρουσίαση αποτελεσμάτων του 2^{ου} πειράματος ελέγχου για την Ιμπουπροφαίνη.

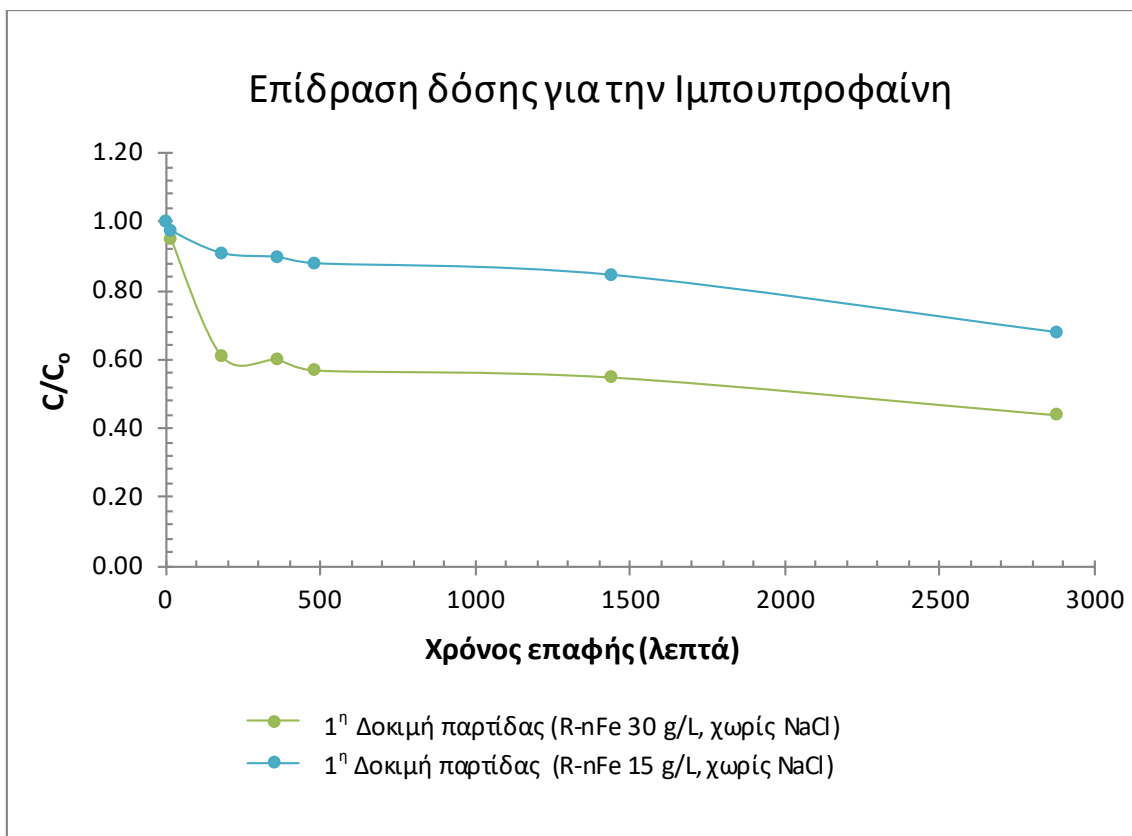
Πείραμα:		Ελέγχου 2 (R-Na με NaCl, 15 g/L)				
Χρόνος (λεπτά)	C _{ΜΕΣΟ} (ng/L)	Αριθμός μετρήσεων	Τυπική απόκλιση του C _{ΜΕΣΟ} (ng/L)	Τυπικό σφάλμα του C _{ΜΕΣΟ} (ng/L)	C _{ΜΕΣΟ} /C _{ο,ΜΕΣΟ}	Τυπικό σφάλμα του C _{ΜΕΣΟ} /C _{ο,ΜΕΣΟ}
0	1235	3	186	107	1.00	0.09
15	1049	3	82	47	0.85	0.04
30	926	3	129	74	0.75	0.06
180	847	3	13	8	0.69	0.01
360	706	3	53	31	0.57	0.02
1440	727	3	97	56	0.59	0.05
2880	894	3	79	45	0.72	0.04

Πίνακας 4.14: Παρουσίαση αποτελεσμάτων 1^{ης} δοκιμής παρτίδας για την Ιμπουπροφαίνη.

Πείραμα:		1 ^η Δοκιμή παρτίδας			
Χρόνος (λεπτά)	Αριθμός μετρήσεων	R-nFe χωρίς NaCl, 15 g/L		R-nFe χωρίς NaCl, 30 g/L	
		C (ng/L)	C/C ₀	C (ng/L)	C/C ₀
0	1	875	1.00	976	1.00
15	1	851	0.97	927	0.95
30	1	927	1.06	-	-
180	1	793	0.91	594	0.61
360	1	784	0.90	585	0.60
480	1	768	0.88	555	0.57
1440	1	738	0.84	535	0.55
2880	1	593	0.68	429	0.44

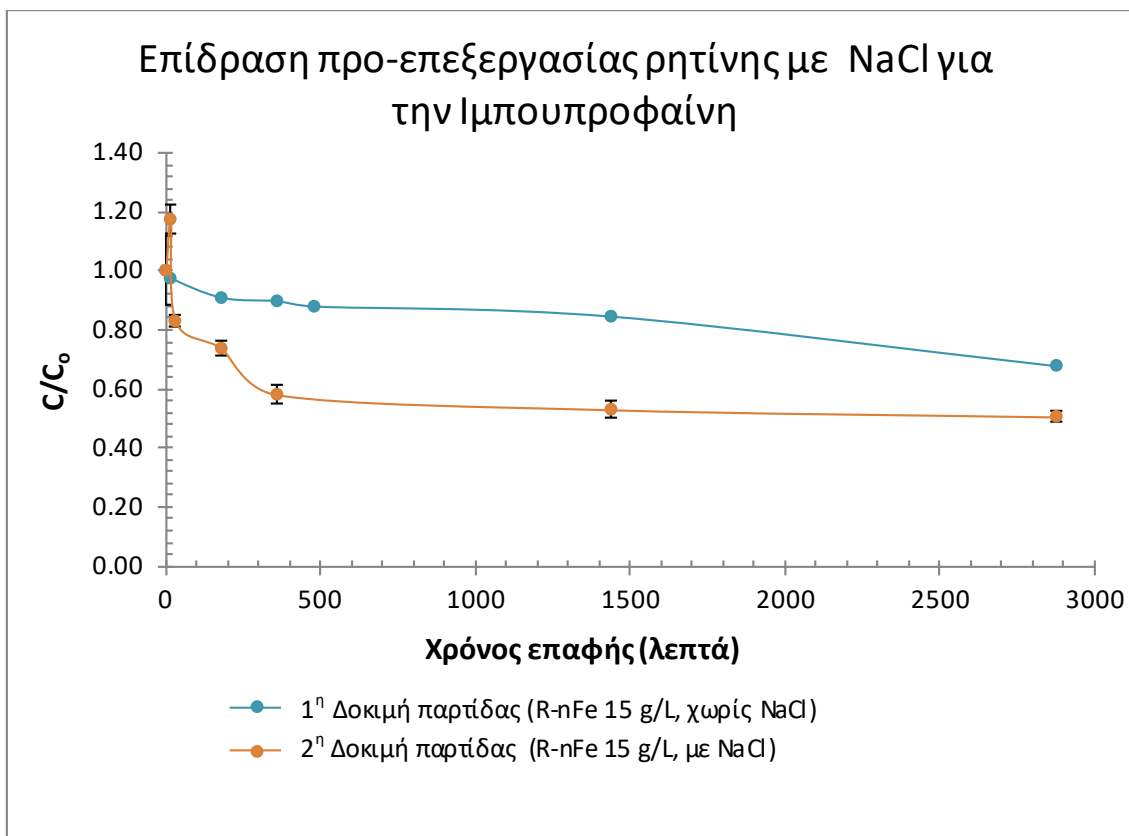
Πίνακας 4.15: Παρουσίαση αποτελεσμάτων 2^{ης} δοκιμής παρτίδας για την Ιμπουπροφαίνη.

Πείραμα:		2 ^η Δοκιμή παρτίδας (R-nFe με NaCl, 15 g/L)				
Χρόνος (λεπτά)	C _{ΜΕΣΟ} (ng/L)	Αριθμός μετρήσεων	Τυπική απόκλιση του C _{ΜΕΣΟ} (ng/L)	Τυπικό σφάλμα του C _{ΜΕΣΟ} (ng/L)	C _{ΜΕΣΟ} /C _{0,ΜΕΣΟ}	Τυπικό σφάλμα του C _{ΜΕΣΟ} /C _{0,ΜΕΣΟ}
15	1310	3	95	55	1.17	0.05
30	925	3	38	22	0.83	0.02
180	821	3	49	28	0.74	0.03
360	647	3	61	35	0.58	0.03
1440	591	3	56	32	0.53	0.03
2880	564	3	35	20	0.50	0.02



Σχήμα 4.9: Επίδραση της δόσης της ρητίνης R-nFe (χωρίς NaCl) στην απομάκρυνση της Ιμπουπροφαίνης.

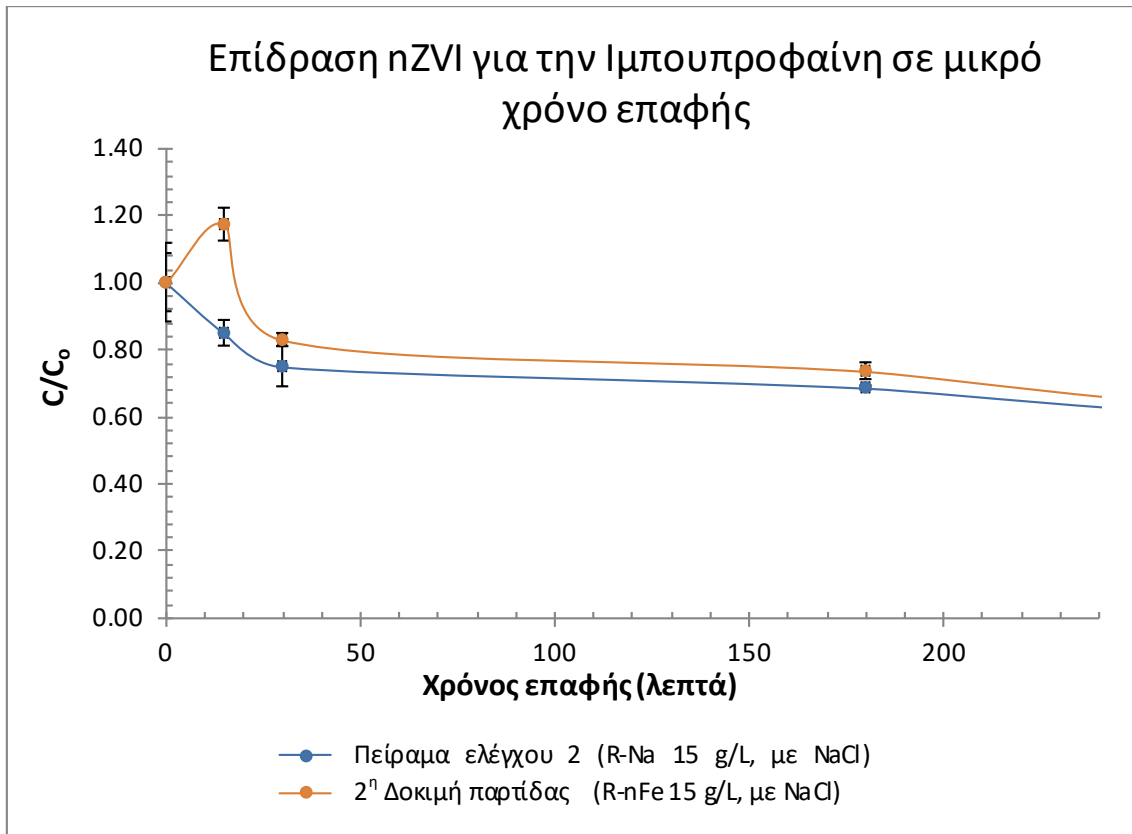
Όπως διαπιστώνεται από το Σχήμα 4.9 η δόση της ρητίνης R-nFe επηρεάζει την απομάκρυνση της IBU και πιο ειδικά αύξηση της δόσης συντελεί σε μεγαλύτερη απόδοση απομάκρυνσης και μάλιστα αυτό ισχύει και για μικρό και για μεγάλο χρόνο επαφής. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι στα 180 λεπτά επαφής για δόση 15 g/L η απομάκρυνση είναι 9% (παραμένει το 91%), ενώ για τα 30 g/L είναι 39% αντίστοιχα (παραμένει το 61%).



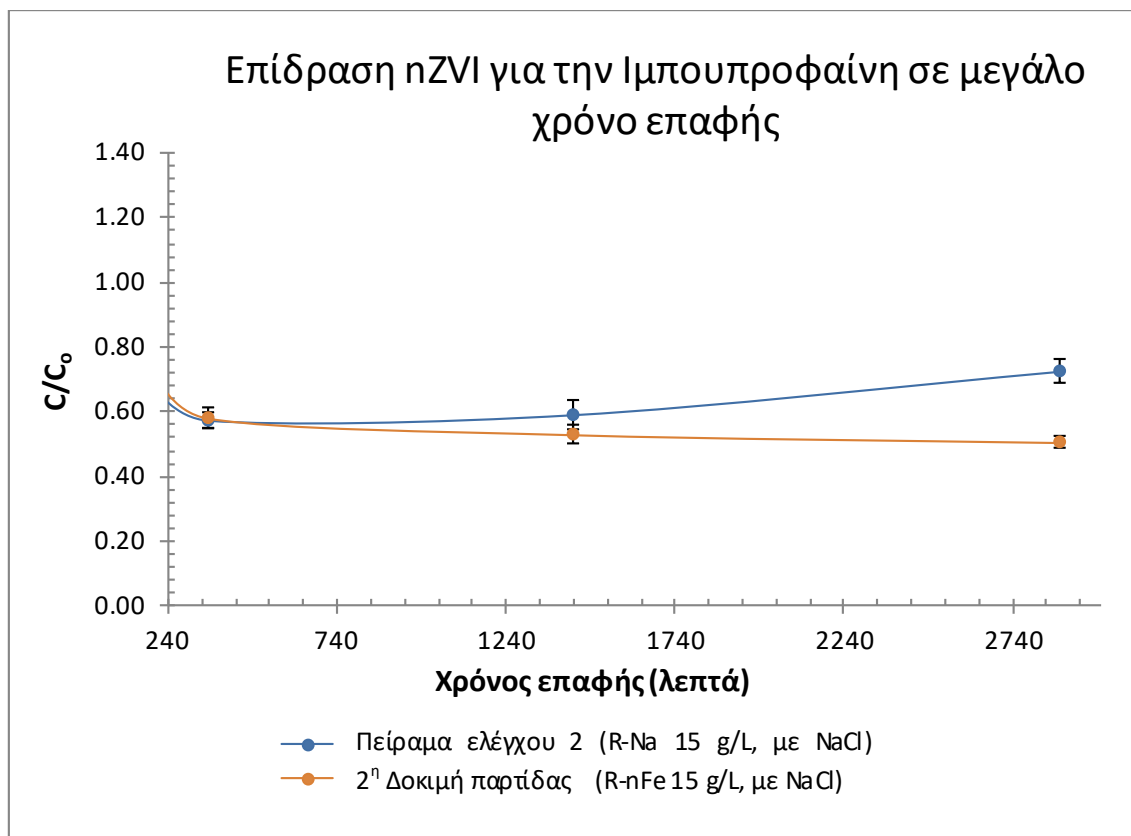
Σχήμα 4.10: Επίδραση της επεξεργασίας της ρητίνης R-nFe με διάλυμα NaCl στην απομάκρυνση της Ιμπουπροφαίνης.

Όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.10 η επαφή της ρητίνης R-nFe με διάλυμα NaCl αντί υπερκάρου νερού για χρόνο μεγαλύτερο τουλάχιστον από 1 ημέρα, πριν χρησιμοποιηθεί στα πειράματα, επιδρά θετικά στην απομάκρυνση της Ιμπουπροφαίνης τόσο για μικρό όσο και για μεγάλο χρόνο επαφής.

Στη συνέχεια, το nZVI φαίνεται να μην επιδρά στην απομάκρυνση της IBU για μικρό χρόνο επαφής (Σχήμα 4.11), ενώ για μεγάλο χρόνο επαφής παρουσιάζει θετική επίδραση η παρουσία του καθώς συντελεί σε μεγαλύτερη απόδοση απομάκρυνσης (Σχήμα 4.12). Ακόμη, στα 360 λεπτά η IBU σημειώνει τη μέγιστη απομάκρυνση για τη ρητίνη R-Na (απομάκρυνση 43%), αλλά από εκεί κι έπειτα αρχίζει να εκροφάται, ένα φαινόμενο (εκρόφηση) το οποίο δεν παρατηρείται στη ρητίνη R-nFe.



Σχήμα 4.11: Επίδραση του nZVI στην απομάκρυνση της Ιμπουπροφαίνης για μικρό χρόνο επαφής (έως 240 λεπτά).



Σχήμα 4.12: Επίδραση του nZVI στην απομάκρυνση της Ιμπουπροφαίνης για μεγάλο χρόνο επαφής (από 240 έως 2880 λεπτά).

4.2.4 Ναπροξένη (NPX)

Τα αποτελέσματα των εργαστηριακών πειραμάτων για τη ναπροξένη παρουσιάζονται αναλυτικά στους Πίνακες 4.16, 4.17, 4.18, 4.19 και 4.20 και στα Σχήματα 4.13, 4.14, 4.15 και 4.16.

Πίνακας 4.16: Παρουσίαση αποτελεσμάτων πειράματος background για τη Ναπροξένη.

Πείραμα: Χρόνος (λεπτά)	Background					
	C _{ΜΕΣΟ} (ng/L)	Αριθμός μετρήσεων	Τυπική απόκλιση του C _{ΜΕΣΟ} (ng/L)	Τυπικό σφάλμα του C _{ΜΕΣΟ} (ng/L)	C _{ΜΕΣΟ} /C _{0,ΜΕΣΟ}	Τυπικό σφάλμα του C _{ΜΕΣΟ} /C _{0,ΜΕΣΟ}
0	25	2	4	3	1.00	0.12
15	34	2	6	4	1.34	0.16
180	32	3	4	2	1.26	0.10
1440	25	3	6	4	0.98	0.15
2880	39	3	12	7	1.55	0.28

Πίνακας 4.17: Παρουσίαση αποτελεσμάτων 1^{ου} πειράματος ελέγχου για τη Ναπροξένη.

Πείραμα:	Ελέγχου 1					
Χρόνος (λεπτά)	C _{ΜΕΣΟ} (ng/L)	Αριθμός μετρήσεων	Τυπική απόκλιση του C _{ΜΕΣΟ} (ng/L)	Τυπικό σφάλμα του C _{ΜΕΣΟ} (ng/L)	C _{ΜΕΣΟ} /C _{ο,ΜΕΣΟ}	Τυπικό σφάλμα του C _{ΜΕΣΟ} /C _{ο,ΜΕΣΟ}
0	980	3	67	39	1.00	0.04
15	1043	3	164	95	1.06	0.10
30	1258	2	532	376	1.28	0.38
180	876	2	651	460	0.89	0.47
360	995	3	160	92	1.02	0.09
1440	1356	2	219	155	1.38	0.16
2880	1106	3	28	16	1.13	0.02

Πίνακας 4.18: Παρουσίαση αποτελεσμάτων 2^{ου} πειράματος ελέγχου για τη Ναπροξένη.

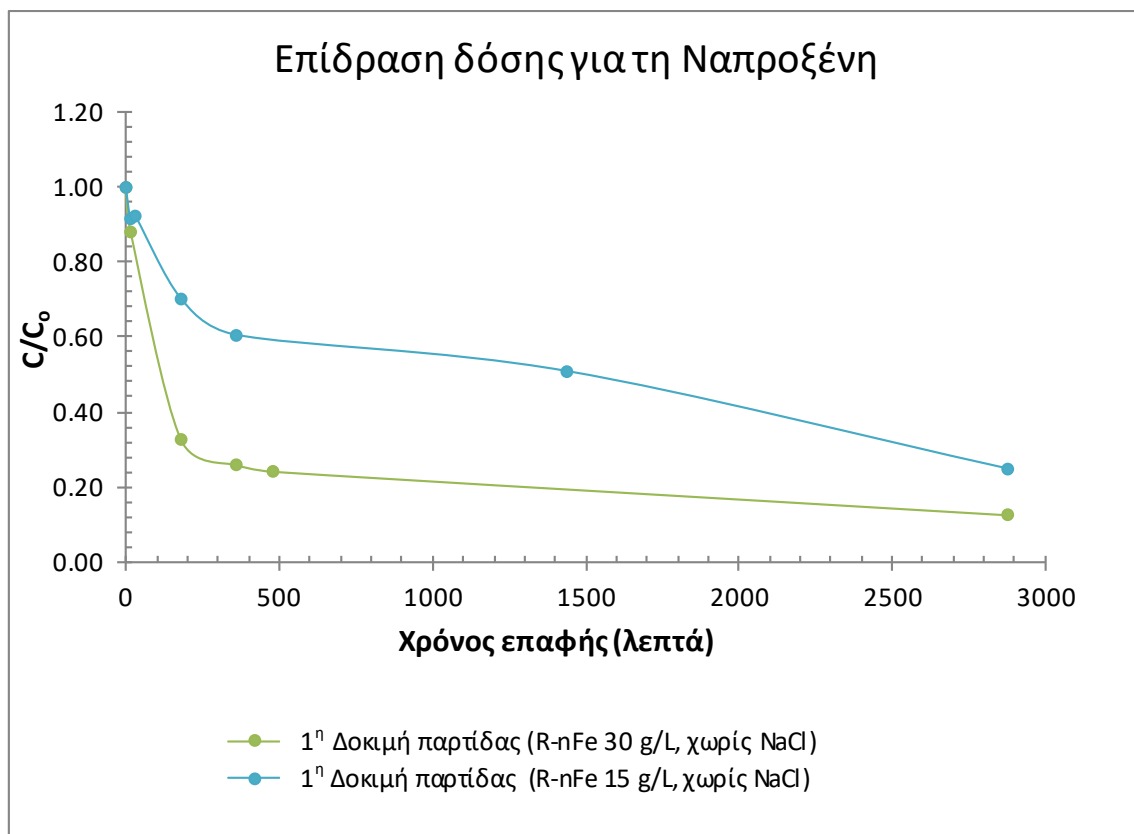
Πείραμα:	Ελέγχου 2 (R-Na με NaCl, 15 g/L)					
Χρόνος (λεπτά)	C _{ΜΕΣΟ} (ng/L)	Αριθμός μετρήσεων	Τυπική απόκλιση του C _{ΜΕΣΟ} (ng/L)	Τυπικό σφάλμα του C _{ΜΕΣΟ} (ng/L)	C _{ΜΕΣΟ} /C _{ο,ΜΕΣΟ}	Τυπικό σφάλμα του C _{ΜΕΣΟ} /C _{ο,ΜΕΣΟ}
0	1159	3	177	102	1.00	0.09
15	783	3	28	16	0.68	0.01
30	619	3	72	41	0.53	0.04
180	286	3	34	20	0.25	0.02
360	291	3	81	47	0.25	0.04
1440	331	3	141	82	0.29	0.07
2880	275	2	161	114	0.24	0.10

Πίνακας 4.19: Παρουσίαση αποτελεσμάτων 1^{ης} δοκιμής παρτίδας για τη Ναπροξένη.

Πείραμα:	1 ^η Δοκιμή παρτίδας				
Χρόνος (λεπτά)	Αριθμός μετρήσεων	R-nFe χωρίς NaCl, 15 g/L		R-nFe χωρίς NaCl, 30 g/L	
		C (ng/L)	C/C _ο	C (ng/L)	C/C _ο
0	1	875	1.00	931	1.00
15	1	802	0.92	820	0.88
30	1	808	0.92	-	-
180	1	614	0.70	305	0.33
360	1	529	0.60	242	0.26
480	1	1390	1.59	225	0.24
1440	1	445	0.51	-	-
2880	1	217	0.25	118	0.13

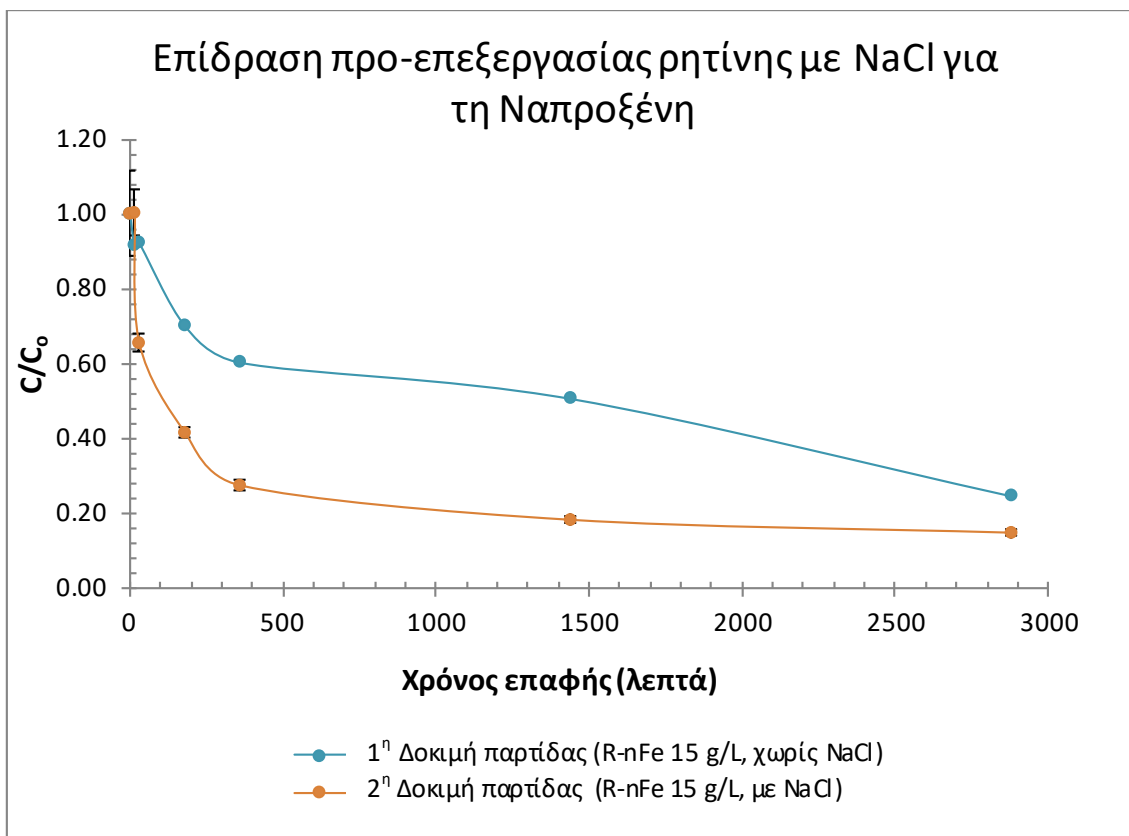
Πίνακας 4.20: Παρουσίαση αποτελεσμάτων 2^{ης} δοκιμής παρτίδας για τη Ναπροξένη.

Πείραμα:		2 ^η Δοκιμή παρτίδας (R-nFe με NaCl, 15 g/L)				
Χρόνος (λεπτά)	C _{ΜΕΣΟ} (ng/L)	Αριθμός μετρήσεων	Τυπική απόκλιση του C _{ΜΕΣΟ} (ng/L)	Τυπικό σφάλμα του C _{ΜΕΣΟ} (ng/L)	C _{ΜΕΣΟ} / C _{ο,ΜΕΣΟ}	Τυπικό σφάλμα του C _{ΜΕΣΟ} / C _{ο,ΜΕΣΟ}
0	1059	2	170	120	1.00	0.11
15	1061	3	113	65	1.00	0.06
30	693	3	44	25	0.65	0.02
180	440	3	26	15	0.42	0.01
360	291	3	26	15	0.27	0.01
1440	193	3	16	10	0.18	0.01
2880	157	3	15	9	0.15	0.01



Σχήμα 4.13: Επίδραση της δόσης της ρητίνης R-nFe (χωρίς NaCl) στην απομάκρυνση της Ναπροξένης.

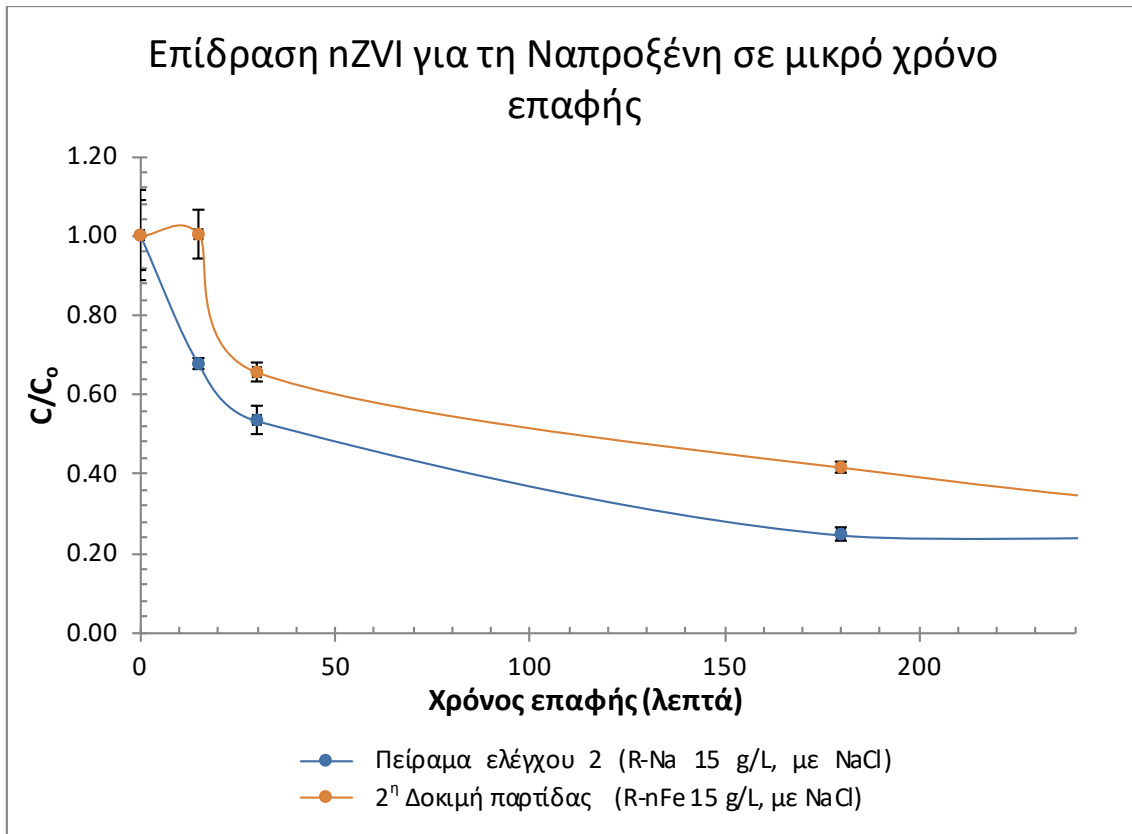
Όπως παρατηρείται από το Σχήμα 4.13 η δόση της ρητίνης R-nFe επηρεάζει την απομάκρυνση της NPX. Ειδικότερα, αύξηση της δόσης συνεπάγεται αύξηση της απομάκρυνσης τόσο για μικρό όσο και για μεγάλο χρόνο επαφής. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι στα 180 λεπτά επαφής για δόση 15 g/L η απόδοση απομάκρυνσης είναι 30% (παραμένει το 70% της αρχικής συγκέντρωσης), ενώ για τα 30 g/L είναι 67% αντίστοιχα (παραμένει το 33% της αρχικής συγκέντρωσης).



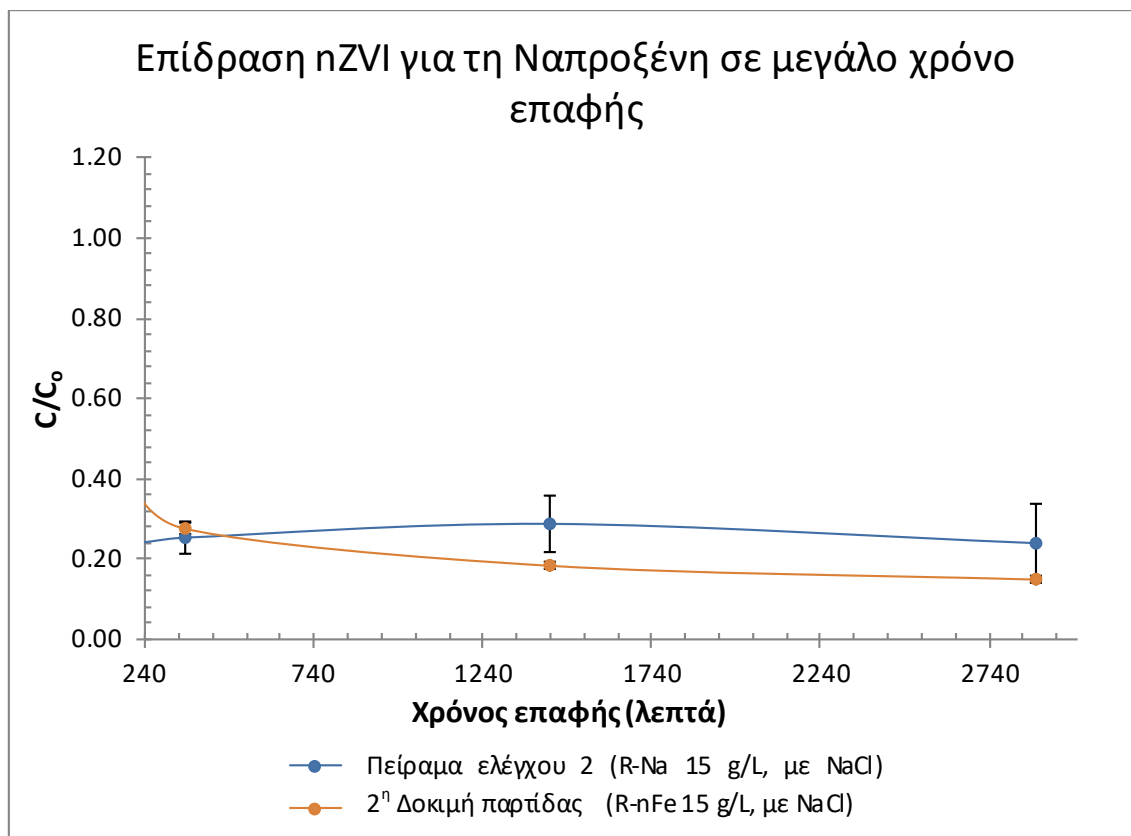
Σχήμα 4.14: Επίδραση της επεξεργασίας της ρητίνης R-nFe με διάλυμα NaCl στην απομάκρυνση της Ναπροξένης.

Όπως γίνεται αντιληπτό από το Σχήμα 4.14 η επαφή της ρητίνης R-nFe με διάλυμα NaCl αντί υπερκάρου νερού για χρόνο μεγαλύτερο τουλάχιστον από 1 ημέρα πριν χρησιμοποιηθεί στα πειράματα, επιδρά θετικά στην απομάκρυνση της Ναπροξένης κι αυτό συμβαίνει τόσο για μικρό όσο και για μεγάλο χρόνο επαφής.

Στη συνέχεια, φαίνεται από το Σχήμα 4.15 ότι το nZVI δεν έχει κάποια θετική επίδραση στην απομάκρυνση της NPX για μικρό χρόνο επαφής. Αντίστοιχα, όσον αφορά μεγάλο χρόνο επαφής (Σχήμα 4.16) φαίνεται να έχει μία μικρή θετική επίδραση ωστόσο τα μεγάλα τυπικά σφάλματα του 2^{ου} πειράματος ελέγχου στα σημεία των μεγάλων χρόνων επαφής δεν επιτρέπουν τη διεξαγωγή κάποιου συμπεράσματος για το ακριβές ποσοστό της θετικής επίδρασης του nZVI.



Σχήμα 4.15: Επίδραση του nZVI στην απομάκρυνση της Ναπροξένης για μικρό χρόνο επαφής (έως 240 λεπτά).



Σχήμα 4.16: Επίδραση του nZVI στην απομάκρυνση της Ναπροξένης για μεγάλο χρόνο επαφής (από 240 έως 2880 λεπτά).

4.2.5 Δικλοφενάκη (DCF)

Τα αποτελέσματα των εργαστηριακών πειραμάτων για τη δικλοφενάκη παρουσιάζονται αναλυτικά στους Πίνακες 4.21, 4.22, 4.23 και 4.24 και στα Σχήματα 4.17, 4.18, 4.19 και 4.20.

Πίνακας 4.21: Παρουσίαση αποτελεσμάτων 1^{ου} πειράματος ελέγχου για τη Δικλοφενάκη.

Πείραμα: Χρόνος (λεπτά)	Ελέγχου 1					
	$C_{\text{ΜΕΣΟ}}$ (ng/L)	Αριθμός μετρήσεων	Τυπική απόκλιση του $C_{\text{ΜΕΣΟ}}$ (ng/L)	Τυπικό σφάλμα του $C_{\text{ΜΕΣΟ}}$ (ng/L)	$C_{\text{ΜΕΣΟ}}$ / $C_{0,\text{ΜΕΣΟ}}$	Τυπικό σφάλμα του $C_{\text{ΜΕΣΟ}}$ / $C_{0,\text{ΜΕΣΟ}}$
0	1236	3	152	87	1.00	0.07
15	1201	3	39	22	0.97	0.02
30	1005	2	8	6	0.81	0.00
180	934	2	51	36	0.76	0.03
360	1048	3	67	39	0.85	0.03
1440	1084	2	212	150	0.88	0.12
2880	1186	3	71	41	0.96	0.03

Πίνακας 4.22: Παρουσίαση αποτελεσμάτων 2^{ου} πειράματος ελέγχου για τη Δικλοφενάκη.

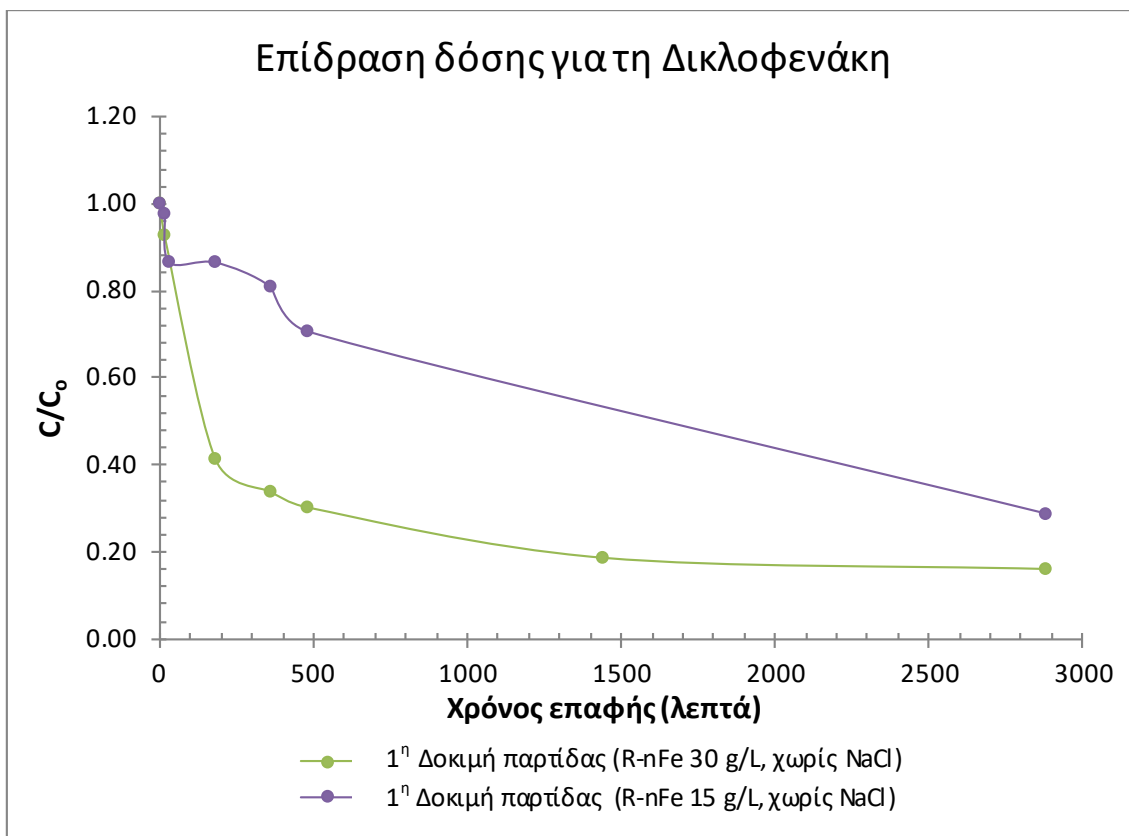
Πείραμα:	Ελέγχου 2 (R-Na με NaCl, 15 g/L)					
Χρόνος (λεπτά)	C _{ΜΕΣΟ} (ng/L)	Αριθμός μετρήσεων	Τυπική απόκλιση του C _{ΜΕΣΟ} (ng/L)	Τυπικό σφάλμα του C _{ΜΕΣΟ} (ng/L)	C _{ΜΕΣΟ} /C _{ο,ΜΕΣΟ}	Τυπικό σφάλμα του C _{ΜΕΣΟ} /C _{ο,ΜΕΣΟ}
0	1451	3	121	70	1.00	0.05
15	1045	3	31	18	0.72	0.01
30	905	3	73	42	0.62	0.03
180	430	3	11	7	0.30	0.00
360	369	3	64	37	0.25	0.03
1440	334	3	108	62	0.23	0.04
2880	365	3	164	95	0.25	0.07

Πίνακας 4.23: Παρουσίαση αποτελεσμάτων 1^{ης} δοκιμής παρτίδας για τη Δικλοφενάκη.

Πείραμα:	1 ^η Δοκιμή παρτίδας				
Χρόνος (λεπτά)	Αριθμός μετρήσεων	R-nFe χωρίς NaCl, 15 g/L		R-nFe χωρίς NaCl, 30 g/L	
		C (ng/L)	C/C _ο	C (ng/L)	C/C _ο
0	1	1139	1.00	1260	1.00
15	1	1111	0.98	1168	0.93
30	1	986	0.87	-	-
180	1	985	0.87	520	0.41
360	1	921	0.81	426	0.34
480	1	804	0.71	380	0.30
1440	1	1569	1.38	234	0.19
2880	1	326	0.29	202	0.16

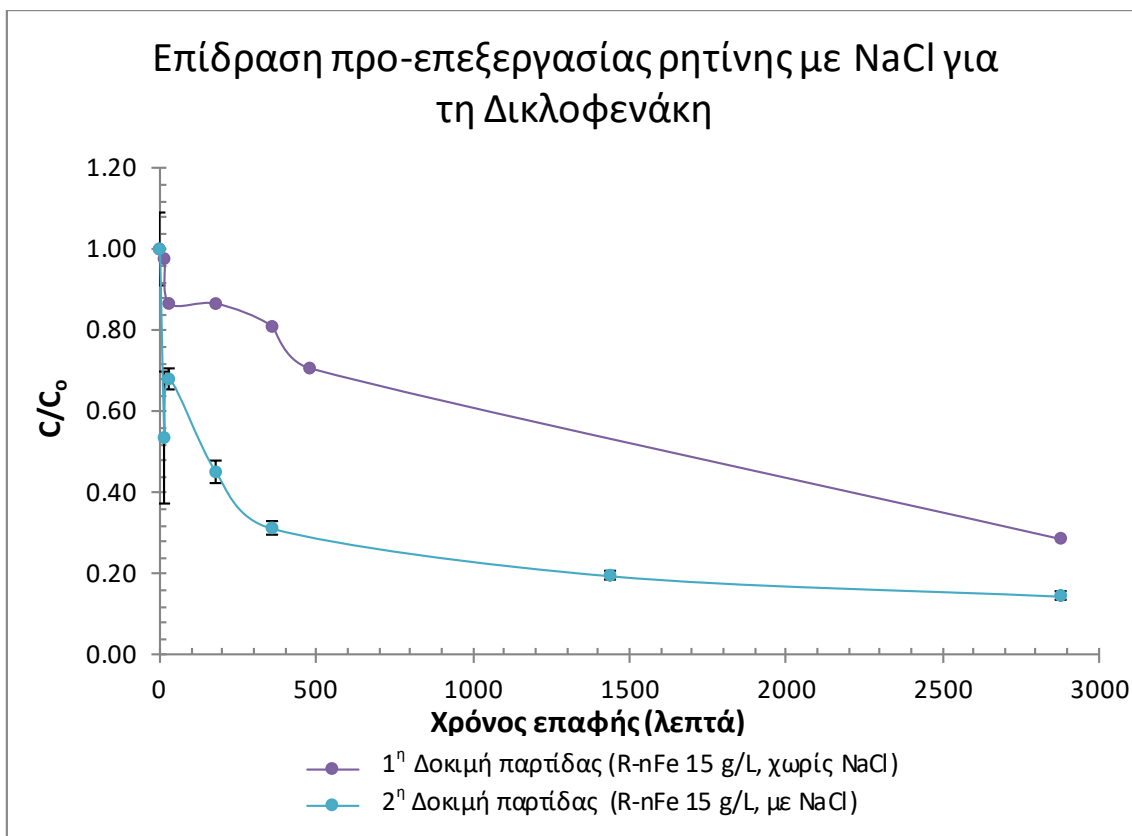
Πίνακας 4.24: Παρουσίαση αποτελεσμάτων 2^{ης} δοκιμής παρτίδας για τη Δικλοφενάκη.

Πείραμα:	2 ^η Δοκιμή παρτίδας (R-nFe με NaCl, 15 g/L)					
Χρόνος (λεπτά)	C _{ΜΕΣΟ} (ng/L)	Αριθμός μετρήσεων	Τυπική απόκλιση του C _{ΜΕΣΟ} (ng/L)	Τυπικό σφάλμα του C _{ΜΕΣΟ} (ng/L)	C _{ΜΕΣΟ} /C _{ο,ΜΕΣΟ}	Τυπικό σφάλμα του C _{ΜΕΣΟ} /C _{ο,ΜΕΣΟ}
0	1243	2	158	112	1.00	0.09
15	665	3	351	202	0.53	0.16
30	845	3	56	32	0.68	0.03
180	560	3	60	34	0.45	0.03
360	388	3	36	21	0.31	0.02
1440	243	3	23	13	0.20	0.01
2880	180	3	23	13	0.14	0.01



Σχήμα 4.17: Επίδραση της δόσης της ρητίνης R-nFe (χωρίς NaCl) στην απομάκρυνση της Δικλοφενάκης.

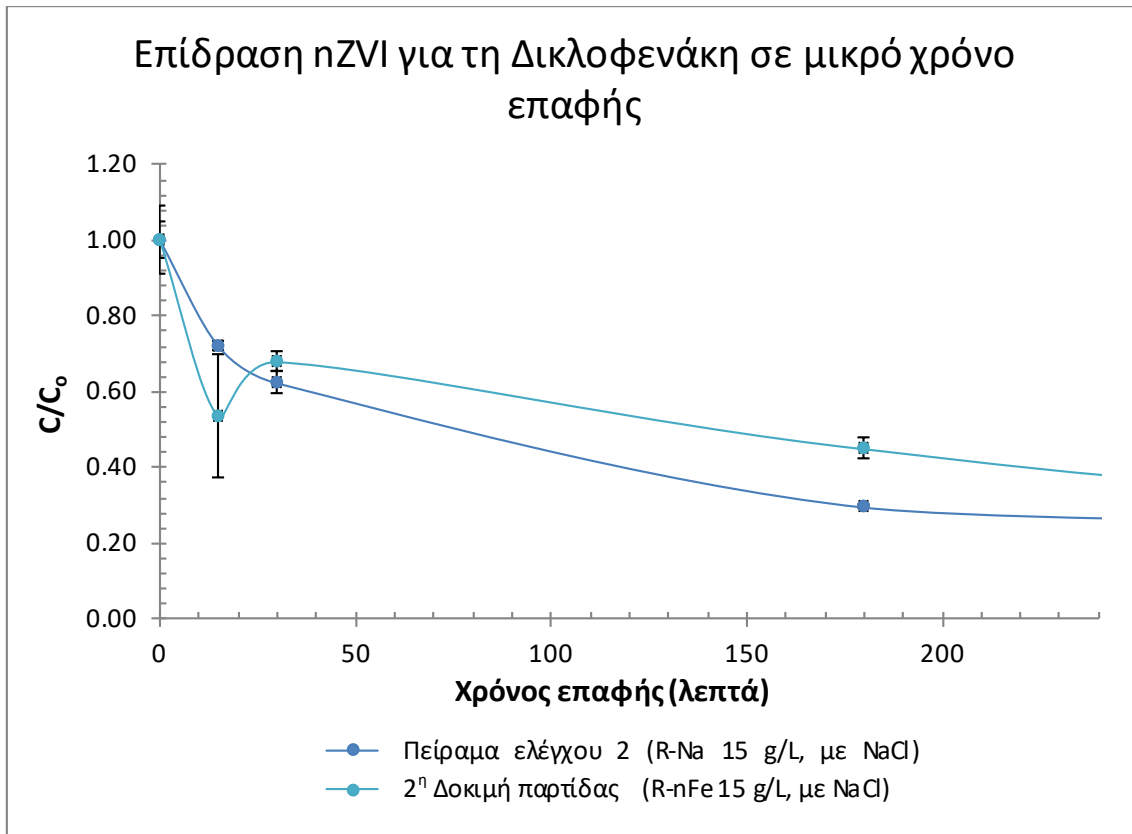
Γίνεται αντιληπτό από το Σχήμα 4.17 ότι η δόση της ρητίνης R-nFe επηρεάζει την απομάκρυνση της DCF και πιο συγκεκριμένα, αύξηση της δόσης συντελεί σε αύξηση της απόδοσης απομάκρυνσης. Αυτό παρατηρείται τόσο για μικρό όσο και για μεγάλο χρόνο επαφής.



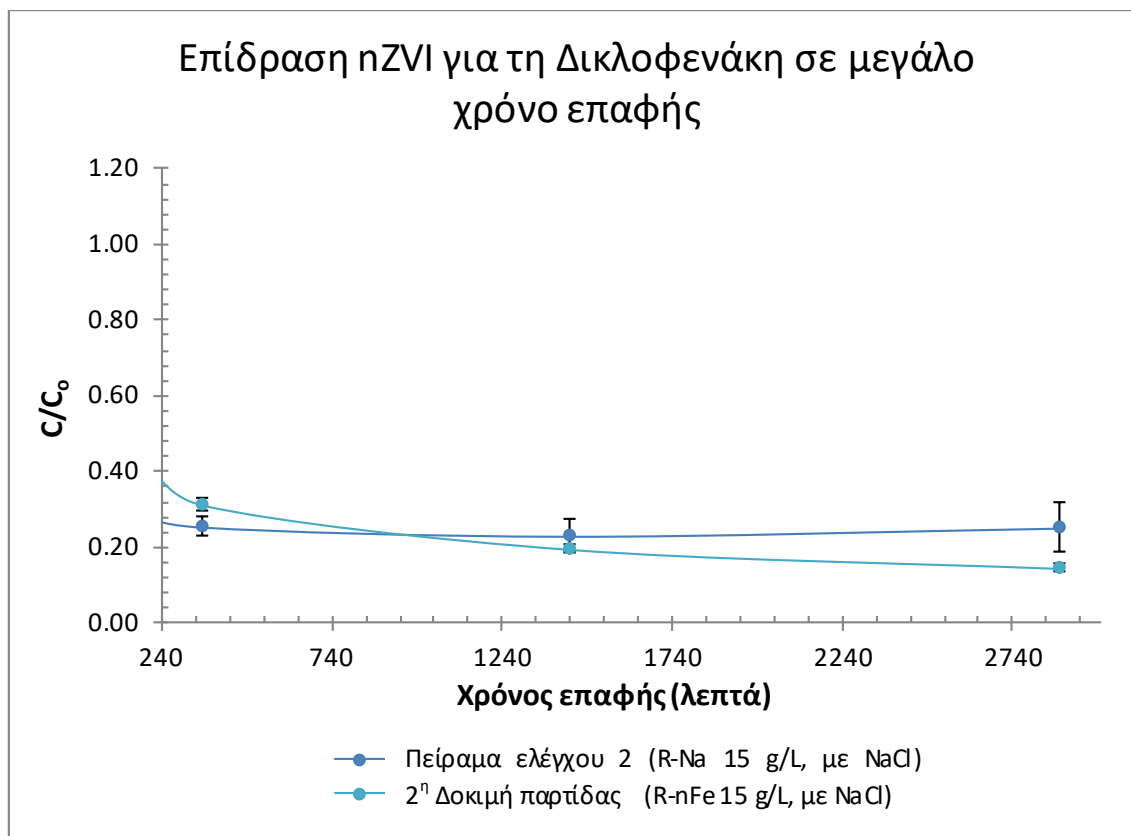
Σχήμα 4.18: Επίδραση της επεξεργασίας της ρητίνης R-nFe με διάλυμα NaCl στην απομάκρυνση της Δικλοφενάκης.

Παρατηρώντας το Σχήμα 4.18 φαίνεται ότι η επαφή της ρητίνης R-nFe με διάλυμα NaCl αντί υπερκάθαρου νερού για χρόνο μεγαλύτερο τουλάχιστον από 1 ημέρα πριν χρησιμοποιηθεί στα πειράματα, έχει θετική επίδραση στην απομάκρυνση της Δικλοφενάκης τόσο για μικρό όσο και για μεγάλο χρόνο επαφής.

Στη συνέχεια, από το Σχήμα 4.19 φαίνεται ότι η επίδραση του nZVI στην απομάκρυνση της DCF είναι ανύπαρκτη για μικρό χρόνο επαφής, ενώ από το Σχήμα 4.20 που αντιστοιχεί σε μεγάλο χρόνο επαφής διαπιστώνεται ότι υπάρχει μία μικρή θετική επίδραση του nZVI.



Σχήμα 4.19: Επίδραση του nZVI στην απομάκρυνση της Δικλοφενάκης για μικρό χρόνο επαφής (έως 240 λεπτά).



Σχήμα 4.20: Επίδραση του nZVI στην απομάκρυνση της Δικλοφενάκης για μεγάλο χρόνο επαφής (από 240 έως 2880 λεπτά).

4.2.6 Κετοπροφαίνη (ΚΤΡ)

Τα αποτελέσματα των εργαστηριακών πειραμάτων για την κετοπροφαίνη παρουσιάζονται αναλυτικά στους Πίνακες 4.25 , 4.26, 4.27, 4.28 και 4.29 και στα Σχήματα 4.21, 4.22, 4.23 και 4.24.

Πίνακας 4.25: Παρουσίαση αποτελεσμάτων πειράματος background για την Κετοπροφαίνη.

Πείραμα:	Background					
	Χρόνος (λεπτά)	$C_{\text{ΜΕΣΟ}}$ (ng/L)	Αριθμός μετρήσεων	Τυπική απόκλιση του $C_{\text{ΜΕΣΟ}}$ (ng/L)	Τυπικό σφάλμα του $C_{\text{ΜΕΣΟ}}$ (ng/L)	$C_{\text{ΜΕΣΟ}}/C_{0,\text{ΜΕΣΟ}}$
0	178	2	45	32	1.00	0.18
15	180	2	31	22	1.01	0.13
180	157	3	11	6	0.89	0.04
1440	159	3	10	6	0.89	0.03
2880	174	3	32	18	0.98	0.10

Πίνακας 4.26: Παρουσίαση αποτελεσμάτων 1^{ου} πειράματος ελέγχου για την Κετοπροφαίνη.

Πείραμα:	Ελέγχου 1					
	Χρόνος (λεπτά)	C _{ΜΕΣΟ} (ng/L)	Αριθμός μετρήσεων	Τυπική απόκλιση του C _{ΜΕΣΟ} (ng/L)	Τυπικό σφάλμα του C _{ΜΕΣΟ} (ng/L)	C _{ΜΕΣΟ} /C _{ο,ΜΕΣΟ}
0	1142	2	208	147	1.00	0.13
15	1101	2	112	79	0.96	0.07
30	1082	2	240	170	0.95	0.15
180	1009	2	525	371	0.88	0.33
360	1019	2	16	12	0.89	0.01
1440	846	2	387	273	0.74	0.24
2880	1017	2	91	64	0.89	0.06

Πίνακας 4.27: Παρουσίαση αποτελεσμάτων 2^{ου} πειράματος ελέγχου για την Κετοπροφαίνη.

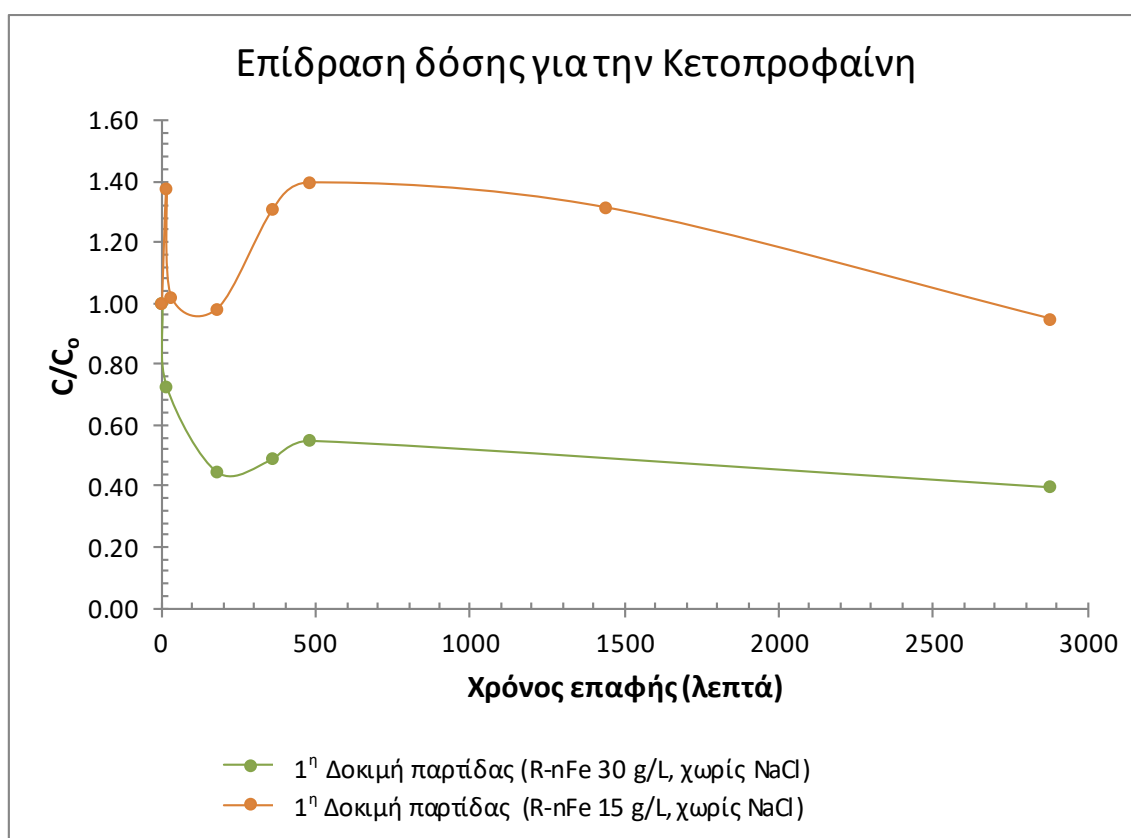
Πείραμα:	Ελέγχου 2 (R-Na με NaCl, 15 g/L)					
	Χρόνος (λεπτά)	C _{ΜΕΣΟ} (ng/L)	Αριθμός μετρήσεων	Τυπική απόκλιση του C _{ΜΕΣΟ} (ng/L)	Τυπικό σφάλμα του C _{ΜΕΣΟ} (ng/L)	C _{ΜΕΣΟ} /C _{ο,ΜΕΣΟ}
0	1061	3	151	87	1.00	0.08
15	629	3	138	80	0.59	0.08
30	696	3	77	44	0.66	0.04
180	361	3	34	20	0.34	0.02
360	499	3	184	106	0.47	0.10
1440	540	3	233	135	0.51	0.13
2880	728	3	438	253	0.69	0.24

Πίνακας 4.28: Παρουσίαση αποτελεσμάτων 1^{ης} δοκιμής παρτίδας για την Κετοπροφαίνη.

Πείραμα:	Αριθμός μετρήσεων	1 ^η Δοκιμή παρτίδας			
		R-nFe χωρίς NaCl, 15 g/L		R-nFe χωρίς NaCl, 30 g/L	
		C (ng/L)	C/C _ο	C (ng/L)	C/C _ο
0	1	719	1.00	1070	1.00
15	1	989	1.38	777	0.73
30	1	733	1.02	-	-
180	1	705	0.98	479	0.45
360	1	941	1.31	526	0.49
480	1	1003	1.40	590	0.55
1440	1	944	1.31	-	-
2880	1	681	0.95	427	0.40

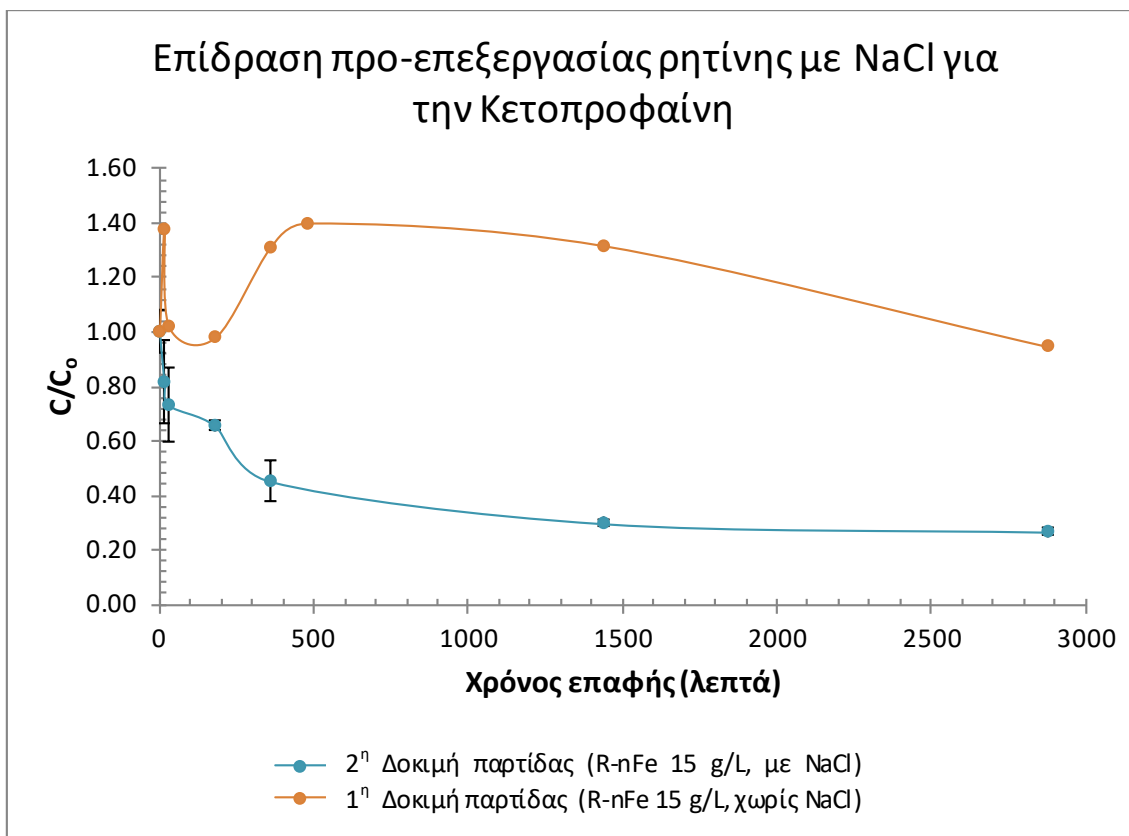
Πίνακας 4.29: Παρουσίαση αποτελεσμάτων 2^{ης} δοκιμής παρτίδας για την Κετοπροφαίνη.

2 ^η Δοκιμή παρτίδας (R-nFe με NaCl, 15 g/L)						
Πείραμα:	$C_{\text{ΜΕΣΟ}}$ (ng/L)	Αριθμός μετρήσεων	Τυπική απόκλιση του $C_{\text{ΜΕΣΟ}}$ (ng/L)	Τυπικό σφάλμα του $C_{\text{ΜΕΣΟ}}$ (ng/L)	$C_{\text{ΜΕΣΟ}}/C_{\text{o,ΜΕΣΟ}}$	Τυπικό σφάλμα του $C_{\text{ΜΕΣΟ}}/C_{\text{o,ΜΕΣΟ}}$
0	900	2	100	71	1.00	0.08
15	733	3	238	138	0.81	0.15
30	658	3	212	123	0.73	0.14
180	590	3	28	16	0.66	0.02
360	406	3	117	67	0.45	0.07
1440	267	3	19	11	0.30	0.01
2880	239	3	21	12	0.27	0.01



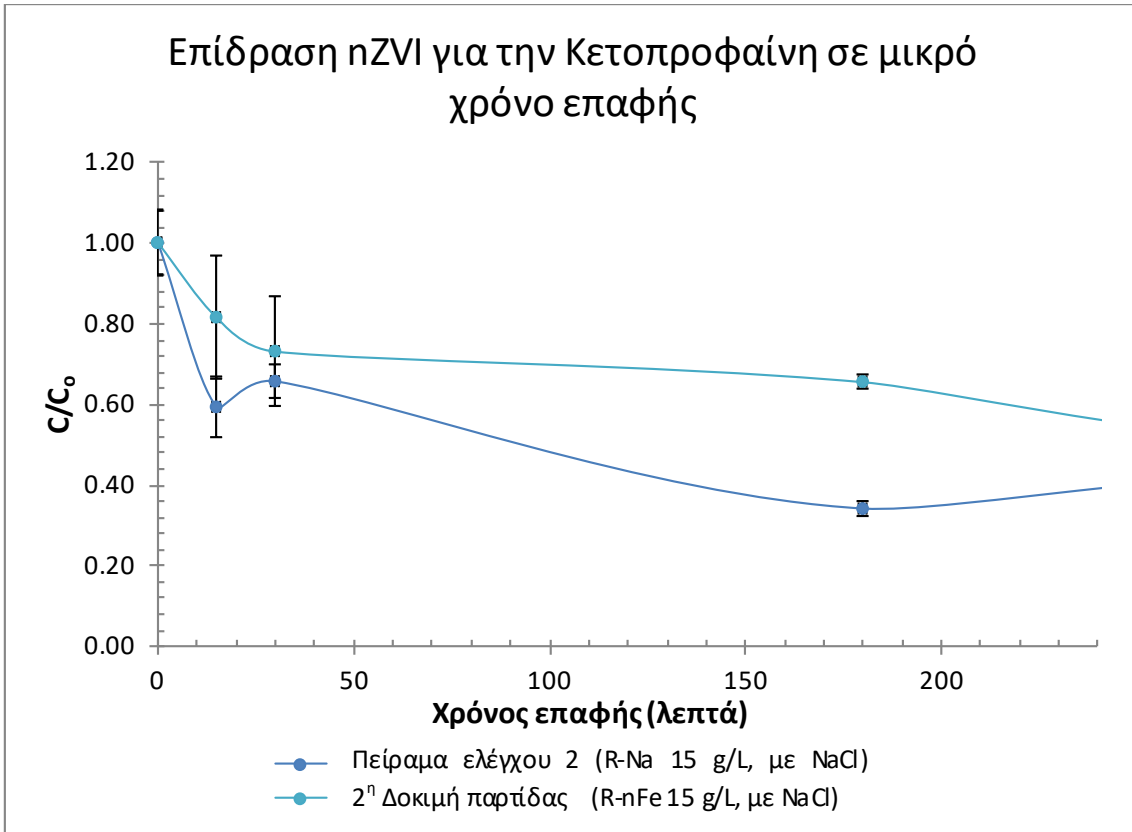
Σχήμα 4.21: Επίδραση της δόσης της ρητίνης R-nFe (χωρίς NaCl) στην απομάκρυνση της Κετοπροφαίνης.

Γίνεται αντιληπτό από το Σχήμα 4.21 ότι η δόση της ρητίνης R-nFe επηρεάζει την απομάκρυνση της KFN και πιο συγκεκριμένα, αύξηση της δόσης συντελεί σε αύξηση της απόδοσης απομάκρυνσης (πρακτικά για τη ρητίνη R-nFe 15 g/L δεν υπάρχει απομάκρυνση ενώ για τη δόση των 30 g/L υφίσταται). Αυτό παρατηρείται τόσο για μικρό όσο και για μεγάλο χρόνο επαφής.

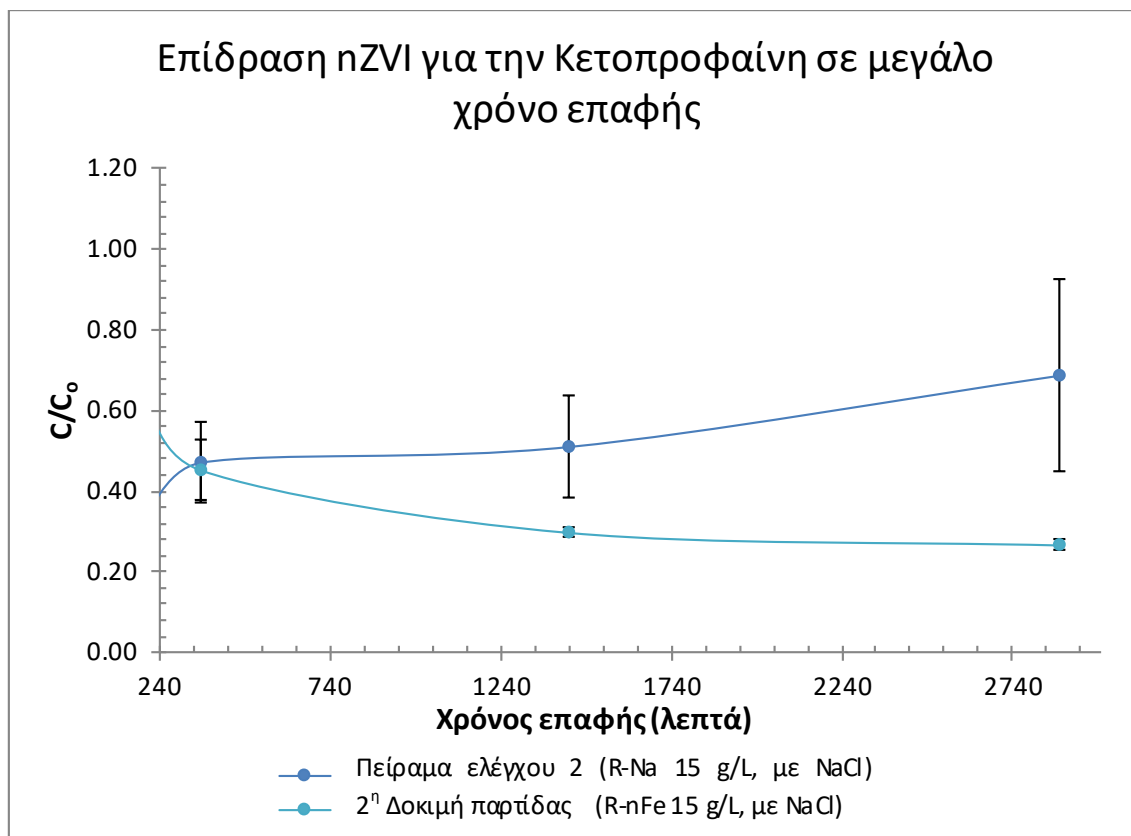


Σχήμα 4.22: Επίδραση της επεξεργασίας της ρητίνης R-nFe με διάλυμα NaCl στην απομάκρυνση της Κετοπροφαίνης.

Παρατηρώντας το Σχήμα 4.22 φαίνεται ότι η επαφή της ρητίνης R-nFe με διάλυμα NaCl αντί υπερκάθαρου νερού για χρόνο μεγαλύτερο τουλάχιστον από 1 ημέρα πριν χρησιμοποιηθεί στα πειράματα, έχει θετική επίδραση στην απομάκρυνση της Κετοπροφαίνης τόσο για μικρό όσο και για μεγάλο χρόνο επαφής. Για τη δόση των 15 g/L R-nFe και χωρίς επεξεργασία με NaCl η απομάκρυνση είναι πρακτικά ανύπαρκτη, ενώ για την ίδια δόση R-nFe αλλά με επεξεργασία με NaCl υφίσταται απομάκρυνση.



Σχήμα 4.23: Επίδραση του nZVI στην απομάκρυνση της Κετοπροφαίνης για μικρό χρόνο επαφής (έως 240 λεπτά).

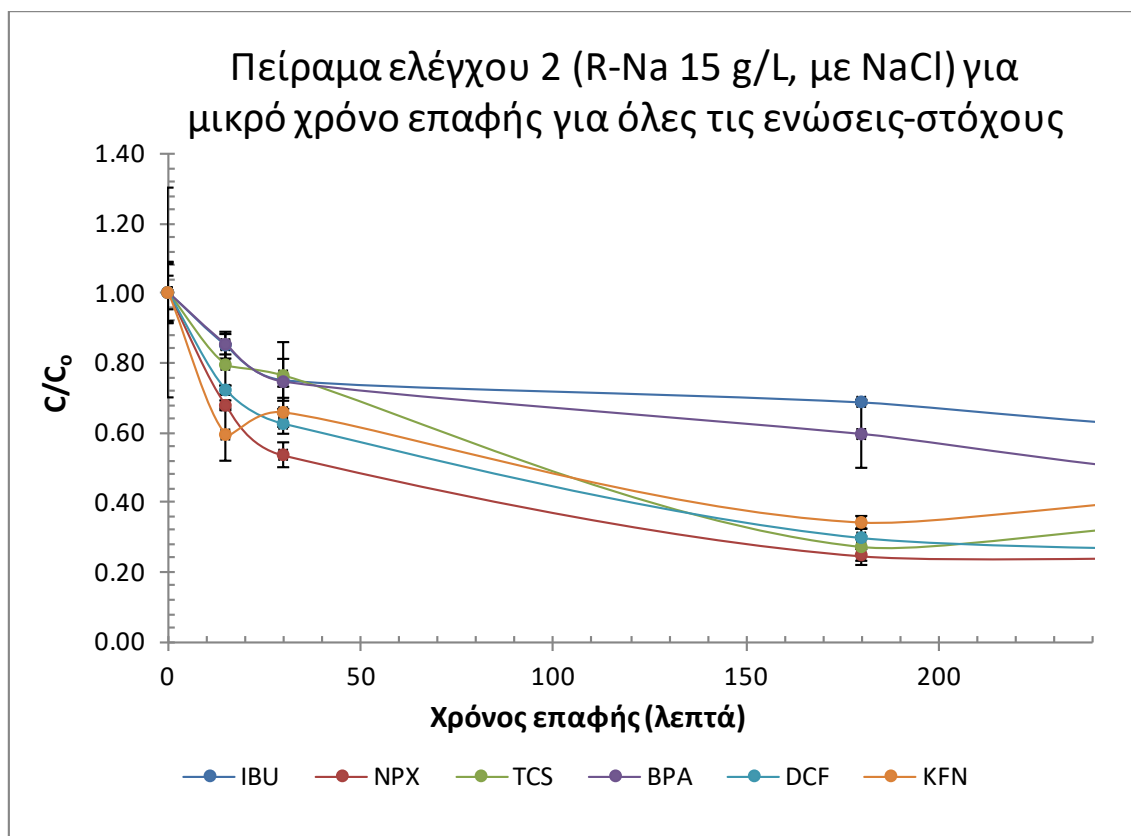


Σχήμα 4.24: Επίδραση του nZVI στην απομάκρυνση της Κετοπροφαίνης για μεγάλο χρόνο επαφής (από 240 έως 2880 λεπτά).

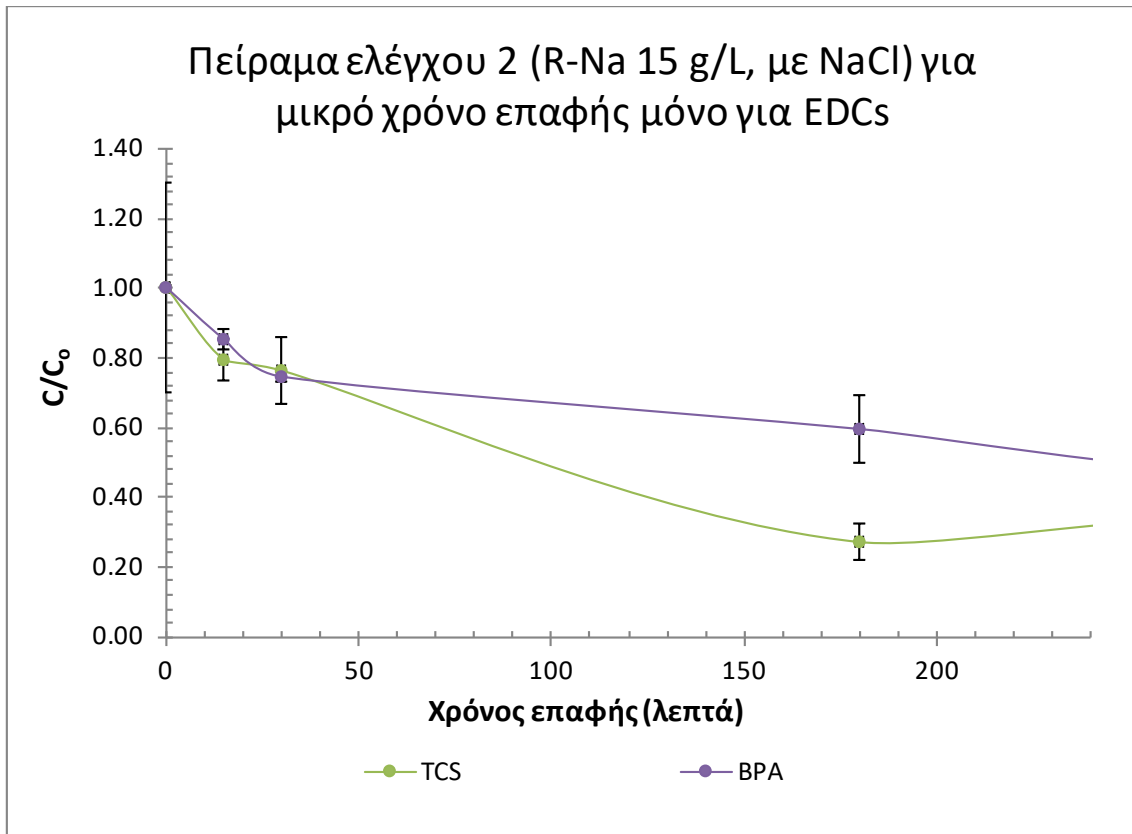
Όπως γίνεται αντιληπτό από τα παραπάνω σχήματα (Σχήμα 4.21 και 4.22), η επίδραση του nZVI στην απομάκρυνση της κετοπροφαίνης για μικρό χρόνο επαφής είναι ανύπαρκτη, ενώ σε μεγάλο χρόνο επαφής παρατηρείται θετική επίδραση του nZVI και η καμπύλη της ρητίνης R-nFe είναι καλύτερη από αυτή της R-Na. Παρόλο που η δεύτερη έχει μεγάλα τυπικά σφάλματα αυτά παραμένουν μακριά από τα αντίστοιχα της καμπύλης R-nFe, γεγονός που υποδεικνύει την υπεροχή της ρητίνης R-nFe έναντι της R-Na στην απομάκρυνση της κετοπροφαίνης για μεγάλο χρόνο επαφής. Ακόμη, στα 180 λεπτά η KFN σημειώνει τη μέγιστη απομάκρυνση για τη ρητίνη R-Na (απομάκρυνση 66%), αλλά από εκεί κι έπειτα αρχίζει να εκροφάται, ένα φαινόμενο (εκρόφηση) το οποίο δεν παρατηρείται στη ρητίνη R-nFe.

4.3 Συγκριτική αξιολόγηση για τις ενώσεις-στόχους

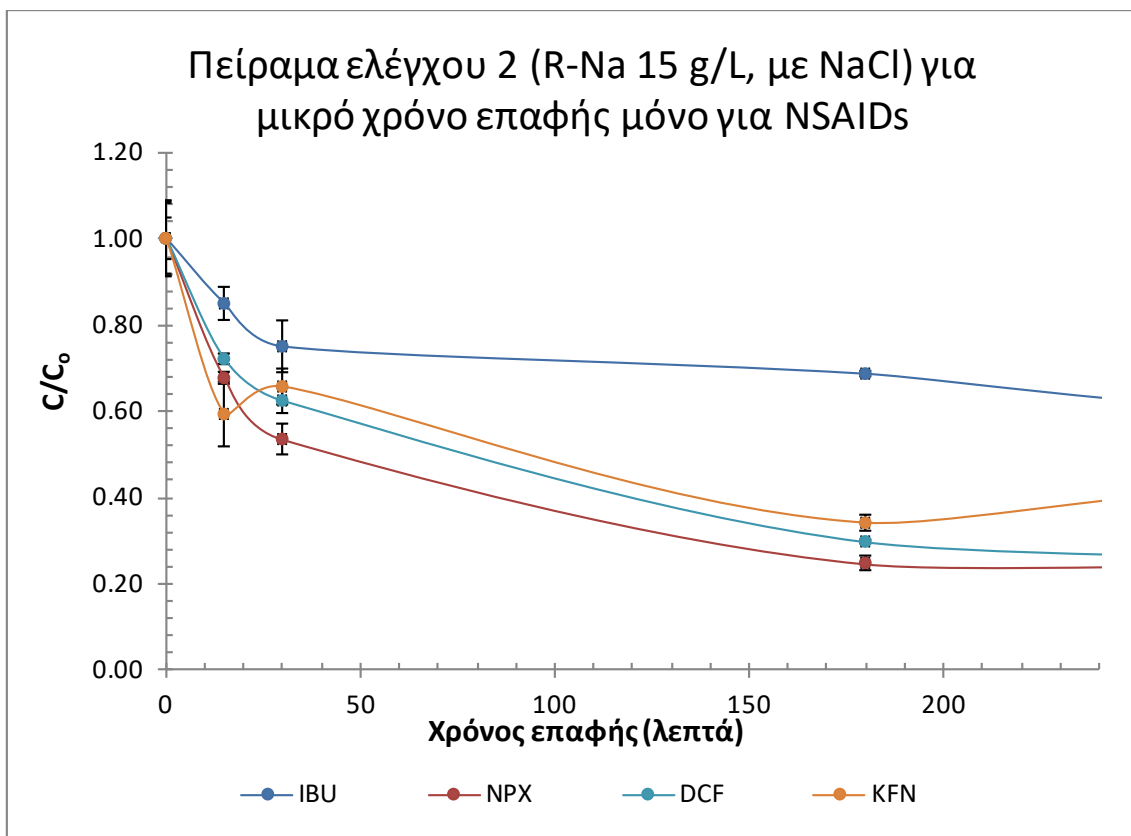
Στο υποκεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται σε κοινά διαγράμματα οι εξεταζόμενες ενώσεις για το 2^ο πείραμα ελέγχου με τη ρητίνη R-Na επεξεργασμένη με NaCl, 15 g/L (Σχήμα 4.25 για μικρό χρόνο επαφής και Σχήμα 4.28 για μεγάλο χρόνο επαφής) και τη 2^η δοκιμή παρτίδας με τη ρητίνη R-nFe επίσης επεξεργασμένη με NaCl, 15 g/L (Σχήμα 4.31 για μικρό χρόνο επαφής και Σχήμα 4.34 για μεγάλο χρόνο επαφής) έτσι ώστε να φανεί ποιος από τους αναδυόμενους οργανικούς μικρορύπους που εξετάζονται έχει την καλύτερη και ποιος τη χειρότερη απόδοση απομάκρυνσης χωρίς ή με την παρουσία του nZVI τόσο σε μικρό όσο και σε μεγάλο χρόνο επαφής. Επιπλέον παρουσιάζονται και τα αντιστοιχα διαγράμματα αφού όμως έχουν κατηγοροποιηθεί οι ενώσεις σε ενδοκρινικούς διαταράκτες και μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα ώστε να φανεί ανά κατηγορία πλέον η ένωση με την καλύτερη και τη χειρότερη απόδοση απομάκρυνσης τόσο σε μικρό όσο και σε μεγάλο χρόνο επαφής απουσίας (ρητίνη R-Na) ή παρουσίας του nZVI (ρητίνη R-nFe). Σε μικρό χρόνο επαφής για τη ρητίνη R-Na οι EDCs απεικονίζονται στο Σχήμα 4.26, ενώ τα NSAIDs στο Σχήμα 4.27 αντίστοιχα και για τη ρητίνη R-nFe οι EDCs στο Σχήμα 4.32 και τα NSAIDs στο Σχήμα 4.33 αντίστοιχα. Σε μεγάλο χρόνο επαφής για τη ρητίνη R-Na οι EDCs παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.29, ενώ τα NSAIDs στο Σχήμα 4.30 και για τη ρητίνη R-nFe τα EDCs στο Σχήμα 4.35 και τα NSAIDs στο Σχήμα 4.36 αντίστοιχα.



Σχήμα 4.25: Διάγραμμα του λόγου C/C_0 συναρτήσει του χρόνου επαφής για όλους τους οργανικούς μικρορύπους που εξετάζονται σε μικρό χρόνο επαφής (έως 240 λεπτά) για τη ρητίνη R-Na επεξεργασμένη με NaCl σε δόση 15 g/L (απουσία nZVI).

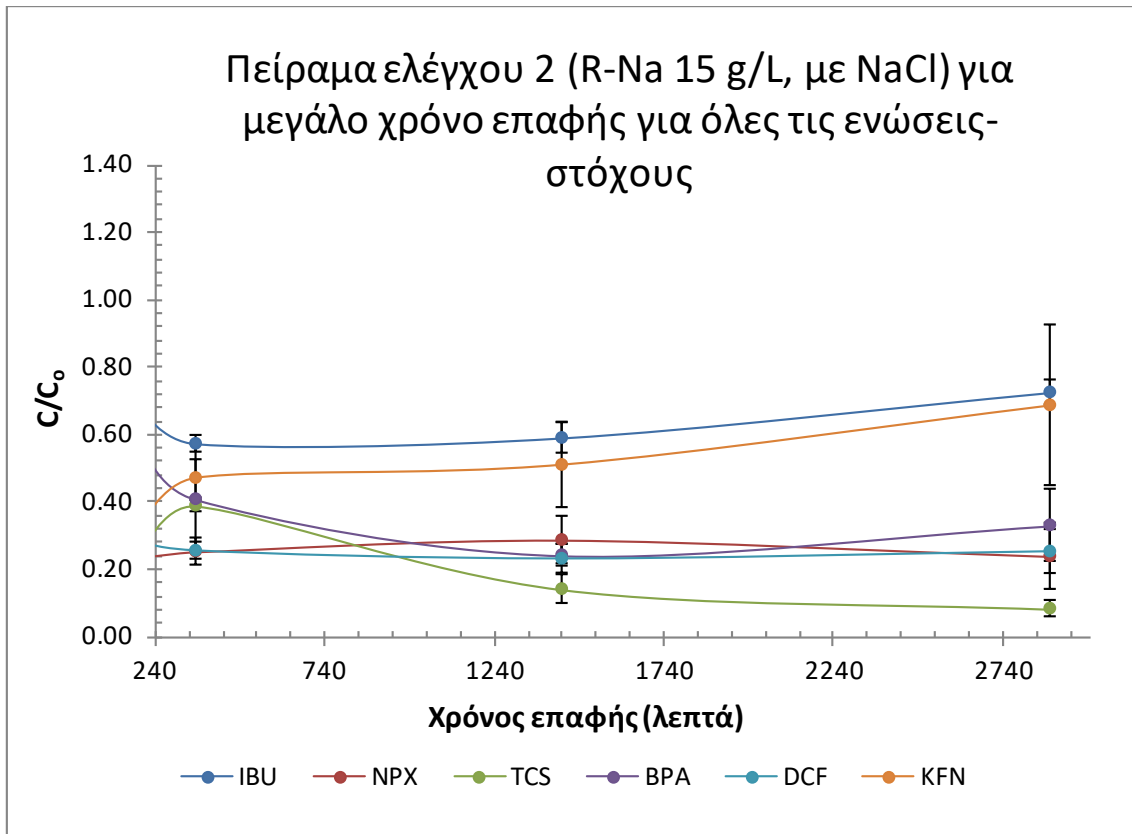


Σχήμα 4.26: Διάγραμμα του λόγου C/C_0 συναρτήσει του χρόνου επαφής για τους ενδοκρινικούς διαταράκτες που εξετάζονται σε μικρό χρόνο επαφής (έως 240 λεπτά) για τη ρητίνη R-Na επεξεργασμένη με NaCl σε δόση 15 g/L (απουσία nZVI).

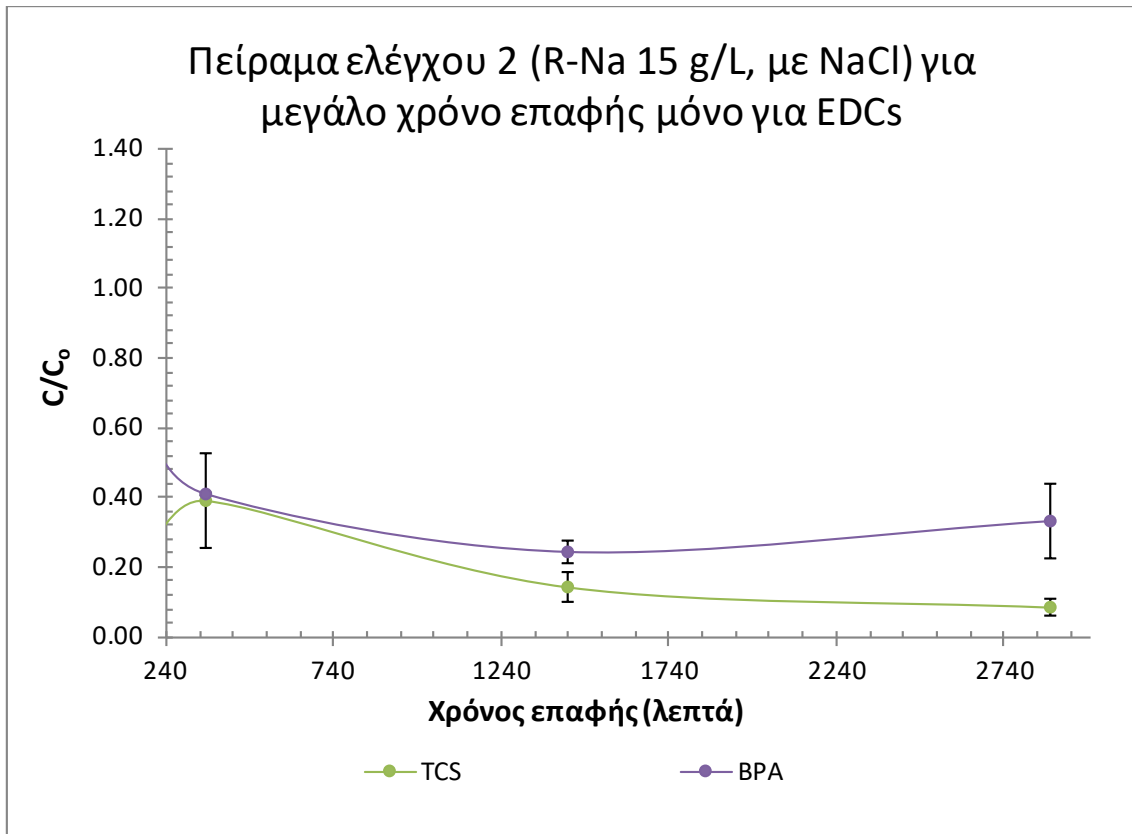


Σχήμα 4.27: Διάγραμμα του λόγου C/C_0 συναρτήσει του χρόνου επαφής για τα μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα που εξετάζονται σε μικρό χρόνο επαφής (έως 240 λεπτά) για τη ρητίνη R-Na επεξεργασμένη με NaCl σε δόση 15 g/L (απουσία nZVI).

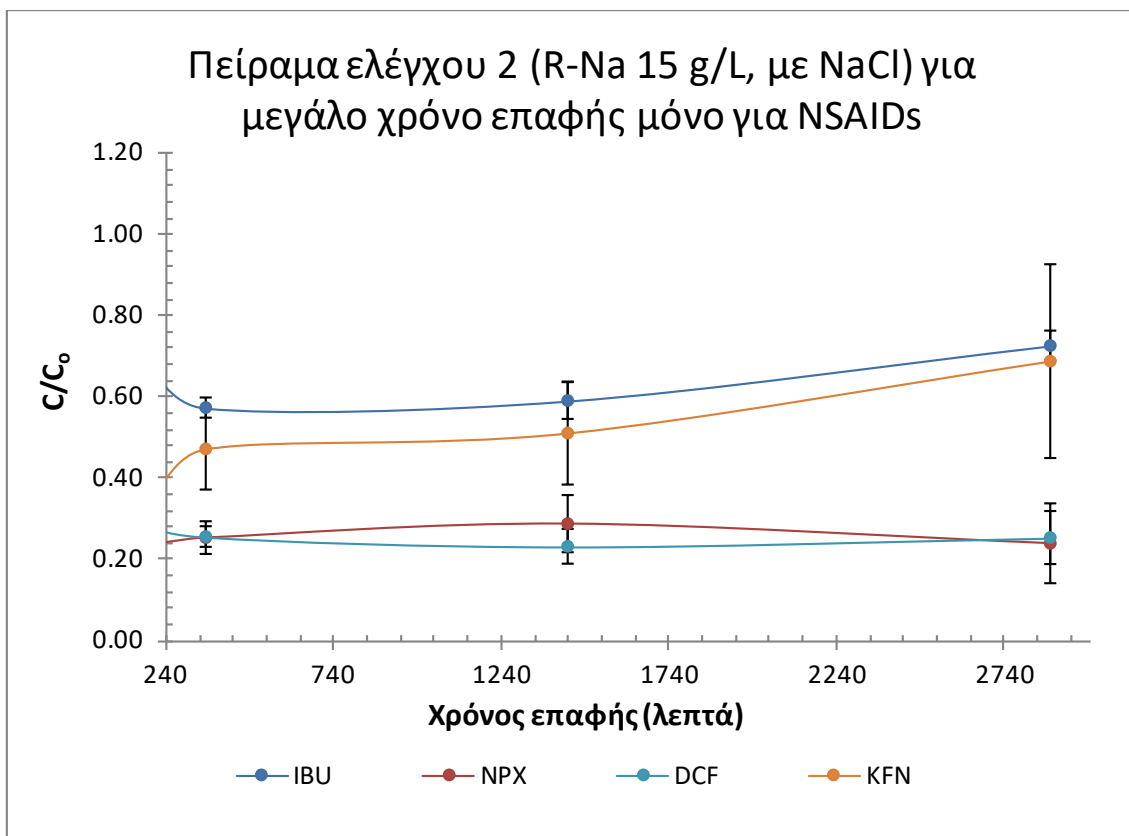
Από τα παραπάνω διαγράμματα γίνεται αντιληπτό ότι σε μικρό χρόνο επαφής για τη ρητίνη R-Na (με NaCl, 15 g/L) από όλες τις ενώσεις συγκριτικά η NPX εμφανίζει την καλύτερη απόδοση απομάκρυνσης, ενώ η IBU και η BPA τις χειρότερες (Σχήμα 4.25). Όσον αφορά τους EDCs ξεχωριστά η TCS φαίνεται να έχει καλύτερη απόδοση απομάκρυνσης από τη BPA (Σχήμα 4.26), ενώ η NPX την καλύτερη απόδοση μεταξύ των NSAIDs και η IBU τη χειρότερη (Σχήμα 4.27).



Σχήμα 4.28: Διάγραμμα του λόγου C/C_0 συναρτήσει του χρόνου επαφής για όλους τους οργανικούς μικρορύπους που εξετάζονται σε μεγάλο χρόνο επαφής (από 240 έως 2880 λεπτά) για τη ρητίνη R-Na επεξεργασμένη με NaCl σε δόση 15 g/L (απουσία nZVI).

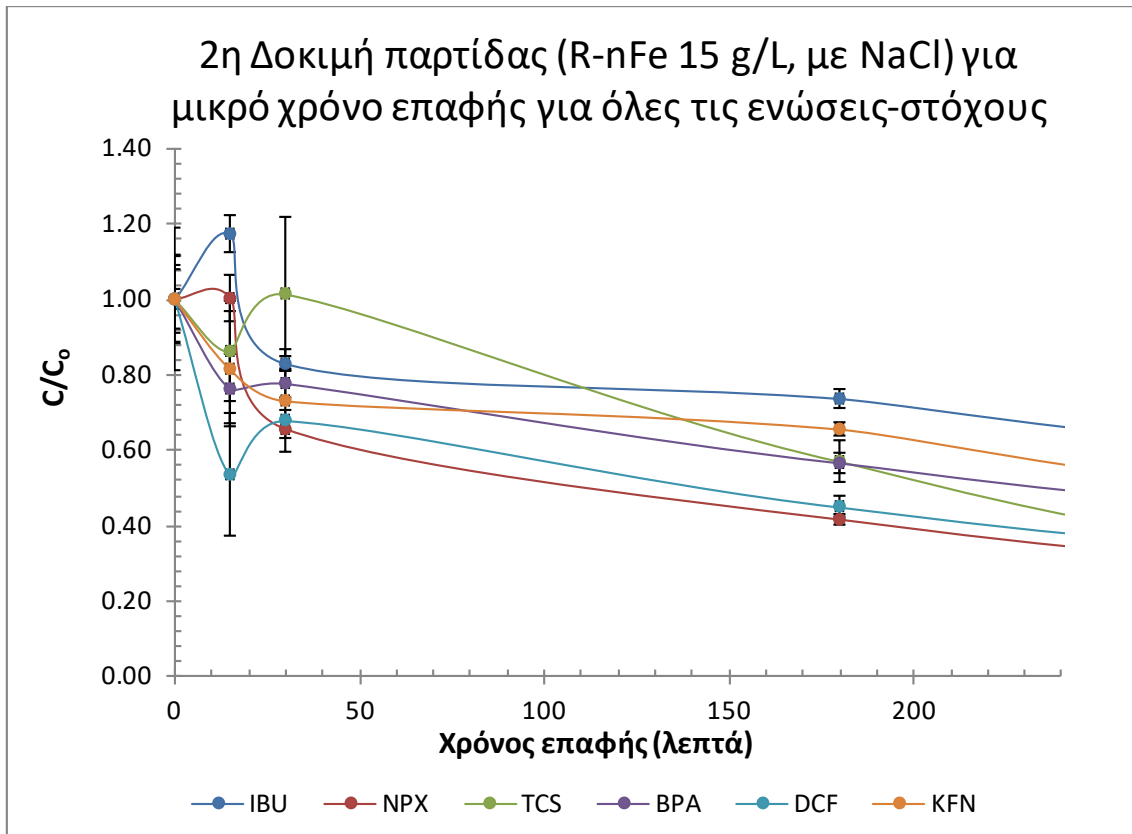


Σχήμα 4.29: Διάγραμμα του λόγου C/C_0 συναρτήσει του χρόνου επαφής για τους ενδοκρινικούς διαταράκτες που εξετάζονται σε μεγάλο χρόνο επαφής (από 240 έως 2880 λεπτά) για τη ρητίνη R-Na επεξεργασμένη με NaCl σε δόση 15 g/L (απουσία nZVI).

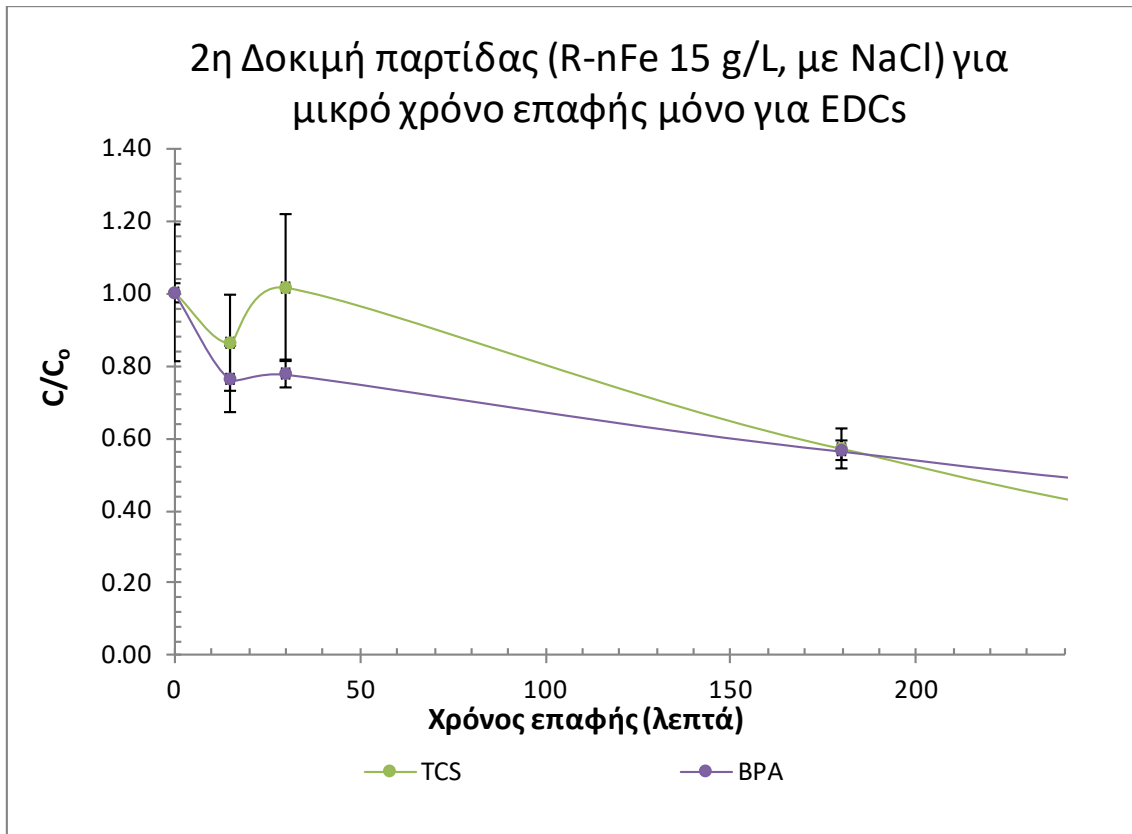


Σχήμα 4.30: Διάγραμμα του λόγου C/C_0 συναρτήσει του χρόνου επαφής για τα μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα που εξετάζονται σε μεγάλο χρόνο επαφής (από 240 έως 2880 λεπτά) για τη ρητίνη R-Na επεξεργασμένη με NaCl σε δόση 15 g/L (απουσία nZVI).

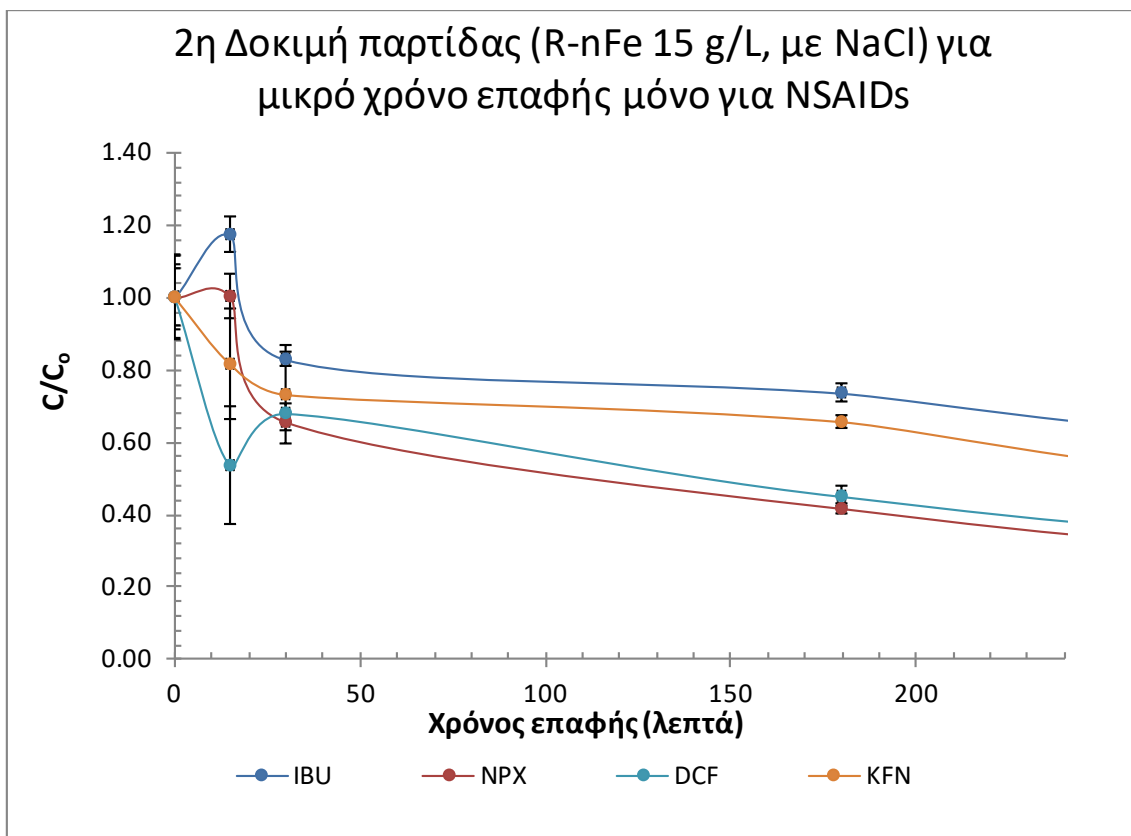
Όπως παρατηρείται από τα παραπάνω διαγράμματα σε μεγάλο χρόνο επαφής για τη ρητίνη R-Na (με NaCl, 15 g/L) από όλες τις ενώσεις συγκριτικά η TCS εμφανίζει την καλύτερη απόδοση απομάκρυνσης, ενώ η IBU και η KFN τις χειρότερες (Σχήμα 4.28). Όσον αφορά τους EDCs ξεχωριστά η TCS φαίνεται να έχει καλύτερη απόδοση απομάκρυνσης από τη BPA (Σχήμα 4.29), ενώ οι NPX και DCF τις καλύτερες αποδόσεις μεταξύ των NSAIDs και οι IBU και KFN τις χειρότερες (Σχήμα 4.30).



Σχήμα 4.31: Διάγραμμα του λόγου C/C_0 συναρτήσει του χρόνου επαφής για όλους τους οργανικούς μικρορύπους που εξετάζονται σε μικρό χρόνο επαφής (έως 240 λεπτά) για τη ρητίνη R-nFe επεξεργασμένη με NaCl σε δόση 15 g/L (παρουσία nZVI).

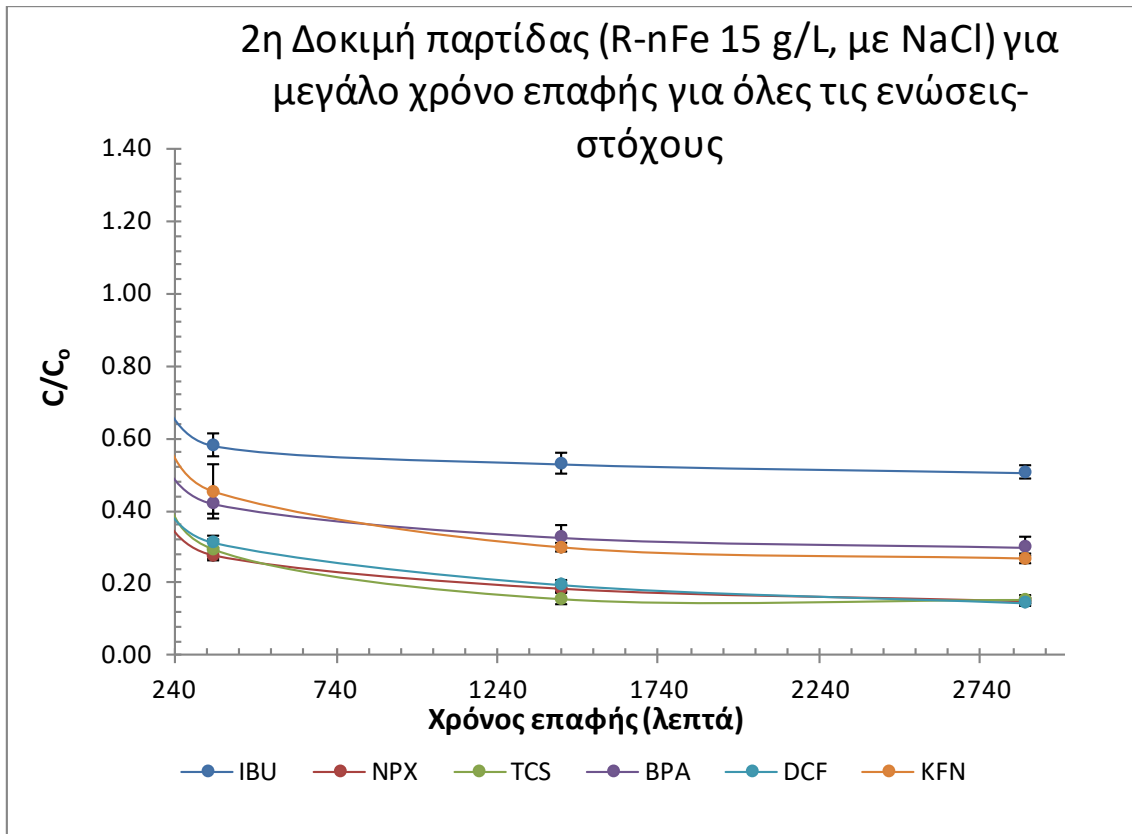


Σχήμα 4.32: Διάγραμμα του λόγου C/C_0 συναρτήσει του χρόνου επαφής για τους ενδοκρινικούς διαταράκτες που εξετάζονται σε μικρό χρόνο επαφής (έως 240 λεπτά) για τη ρητίνη R-nFe επεξεργασμένη με NaCl σε δόση 15 g/L (παρουσία nZVI).

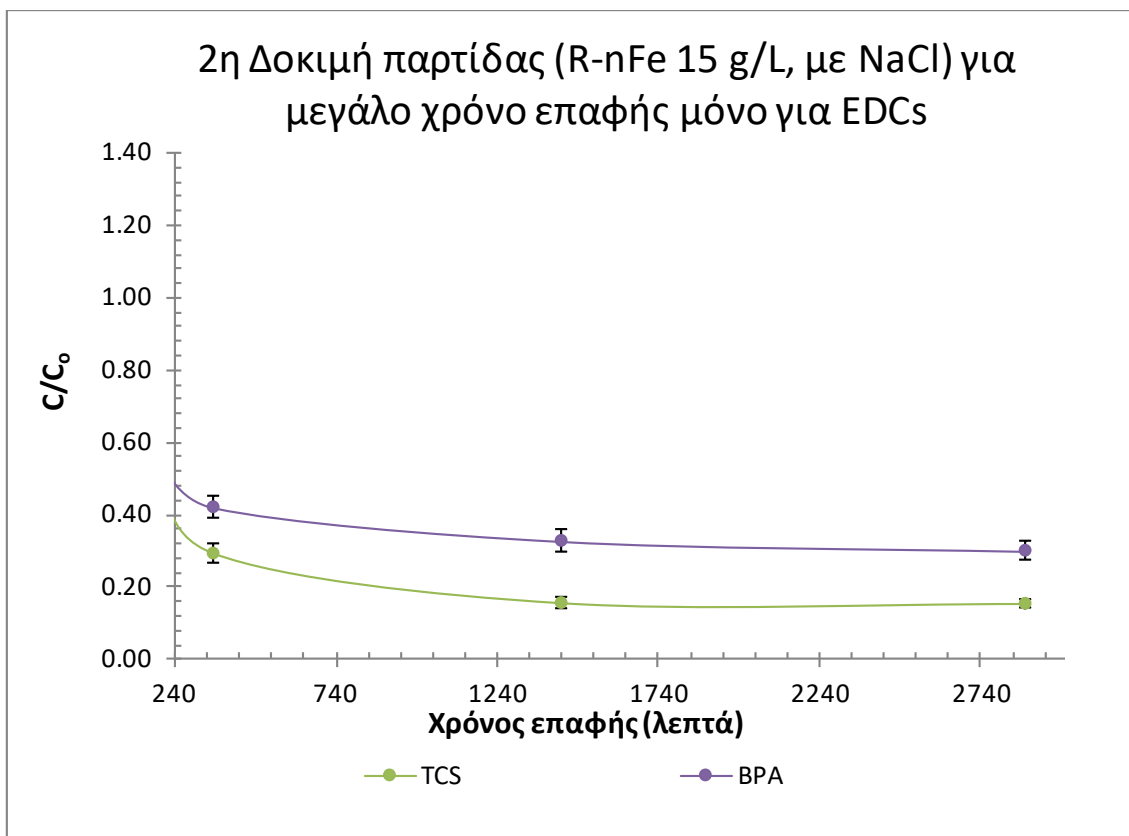


Σχήμα 4.33: Διάγραμμα του λόγου C/C_0 συναρτήσει του χρόνου επαφής για τα μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα που εξετάζονται σε μικρό χρόνο επαφής (έως 240 λεπτά) για τη ρητίνη R-nFe επεξεργασμένη με NaCl σε δόση 15 g/L (παρουσία nZVI).

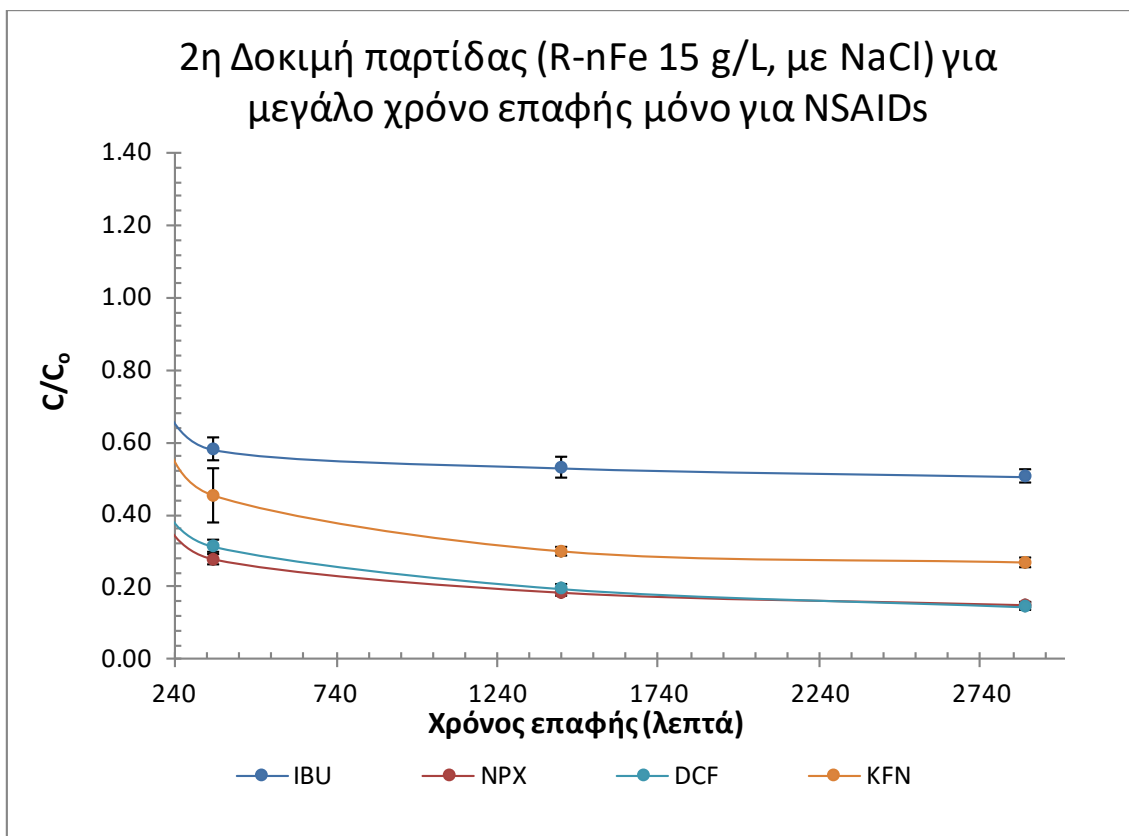
Παρατηρώντας τα παραπάνω διαγράμματα σε μικρό χρόνο επαφής για τη ρητίνη R-nFe (με NaCl, 15 g/L) από όλες τις ενώσεις συγκριτικά την καλύτερη απόδοση απομάκρυνσης παρουσιάζουν οι NPX και DCF (σχεδόν ίδια απόδοση), ενώ η IBU τη χειρότερη (Σχήμα 4.31). Στα 15 πρώτα λεπτά οι αβεβαιότητες είναι πολύ μεγάλες. Όσον αφορά τους EDCs δεν μπορεί να ειπωθεί ποια ένωση από τις δύο είναι καλύτερη όπως φαίνεται κι από το αντίστοιχο διάγραμμα (Σχήμα 4.32), ενώ οι NPX και DCF εμφανίζουν τις καλύτερες αποδόσεις μεταξύ των NSAIDs (σχεδόν ίδιες αποδόσεις στα 30 και 180 λεπτά επαφής) και η IBU τη χειρότερη (Σχήμα 4.33).



Σχήμα 4.34: Διάγραμμα του λόγου C/C_0 συναρτήσει του χρόνου επαφής για όλους τους οργανικούς μικρορύπους που εξετάζονται σε μεγάλο χρόνο επαφής (από 240 λεπτά έως 2880 λεπτά) για τη ρητίνη R-nFe επεξεργασμένη με NaCl σε δόση 15 g/L (παρουσία nZVI).

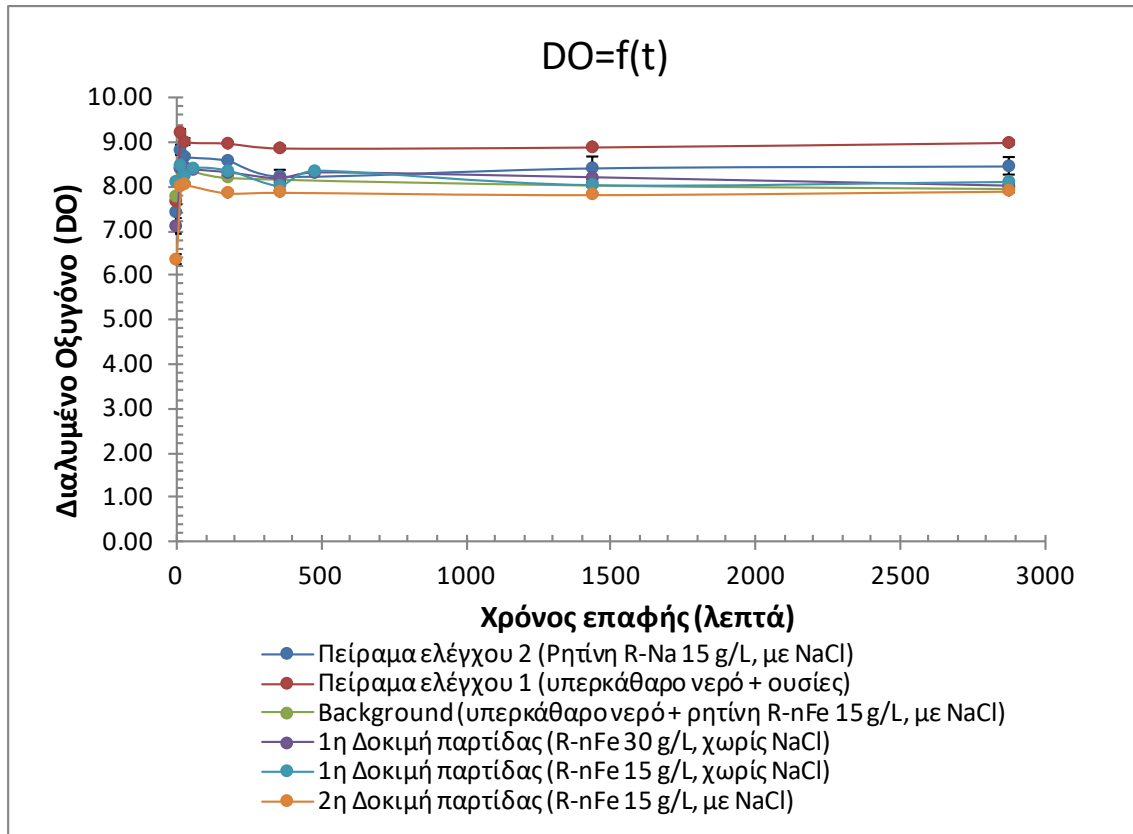


Σχήμα 4.35: Διάγραμμα του λόγου C/C_0 συναρτήσει του χρόνου επαφής για τους ενδοκρινικούς διαταράκτες που εξετάζονται σε μεγάλο χρόνο επαφής (από 240 λεπτά έως 2880 λεπτά) για τη ρητίνη R-nFe επεξεργασμένη με NaCl σε δόση 15 g/L (παρουσία nZVI).



Σχήμα 4.36: Διάγραμμα του λόγου C/C_0 συναρτήσει του χρόνου επαφής για τα μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα που εξετάζονται σε μεγάλο χρόνο επαφής (από 240 λεπτά έως 2880 λεπτά) για τη ρητίνη R-nFe επεξεργασμένη με NaCl σε δόση 15 g/L (παρουσία nZVI).

Από τα παραπάνω διαγράμματα σε μεγάλο χρόνο επαφής για τη ρητίνη R-nFe (με NaCl, 15 g/L) προκύπτει ότι για όλες τις ενώσεις συγκριτικά την καλύτερη απόδοση απομάκρυνσης έχουν οι NPX, DCF και TCS (σχεδόν ίδια απόδοση και για τις τρεις), ενώ η IBU τη χειρότερη (Σχήμα 4.34). Όσον αφορά τους EDCs η TCS έχει καλύτερη απόδοση απομάκρυνσης από τη BPA όπως φαίνεται στο αντίστοιχο διάγραμμα (Σχήμα 4.35), ενώ οι NPX και DCF εμφανίζουν τις καλύτερες αποδόσεις μεταξύ των NSAIDs (σχεδόν ταυτίζονται οι αποδόσεις τους) και η IBU τη χειρότερη (Σχήμα 4.36).



Σχήμα 4.37: Συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου συναρτήσει του χρόνου επαφής για όλα τα πειράματα που διεξήχθησαν.

Επιλέγεται να παρουσιαστεί και το διάγραμμα της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου συναρτήσει του χρόνου επαφής για όλα τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν (Σχήμα 4.37) προκειμένου να φανεί ότι οι συνθήκες είναι αερόβιες και το εύρος της τιμής της συγκέντρωσης κυμαίνεται στο 8 με 9 mg/L. Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου. Οι αρχικές τιμές συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου (χρόνος μηδέν) έχουν αποκλίσεις μεταξύ τους, ωστόσο καθώς ο χρόνος επαφής αυξάνει (χρόνος μεγαλύτερος του μηδενός) οι συγκεντρώσεις κυμαίνονται στο εύρος 8 με 9 mg/L για όλα τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν.

5. Συμπεράσματα

5.1 Συμπεράσματα βιβλιογραφικής διερεύνησης και εργαστηριακών πειραμάτων

Ο στόχος της παρούσας εργασίας ήταν να αξιολογηθεί η επίδραση σημαντικών παραμέτρων στην απόδοση απομάκρυνσης των ενώσεων-στόχων που επιλέχθηκαν να μελετηθούν, μέσω στοιχειακού σιδήρου νανοκλίμακας κι η γενικότερη αξιολόγηση της χρήσης του nZVI στην απομάκρυνση των ενώσεων-στόχων. Για την επίτευξη του στόχου αυτού διεξήχθη τόσο βιβλιογραφική όσο και πειραματική διερεύνηση, όπου κατά τη δεύτερη χρησιμοποιήθηκε σίδηρος ενσωματωμένος σε κατιονική ρητίνη που ανάγεται από εκχύλισμα πράσινου τσαγιού. Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας συνοψίζονται στα ακόλουθα:

Από τη βιβλιογραφική διερεύνηση προκύπτουν:

- Η συντριπτική πλειοψηφία των πειραμάτων αφορά **δοκιμές παρτίδας** (batch tests) εργαστηριακής κλίμακας κι όχι πειράματα σε στήλες με φυσική ροή, πόσο μάλλον πιλοτικές δοκιμές πεδίου.
- Σχεδόν σε όλα τα πειράματα χρησιμοποιούνται **τεχνητά υδατικά διαλύματα** κι όχι πιο περίπλοκες μήτρες όπως είναι τα λύματα. Η ύπαρξη διαφόρων ουσιών κι ενώσεων στα λύματα, όπως νιτρικά και φωσφορικά άλατα, χουμικά οξέα κ.α. θα έκανε πολυπλοκότερη την ανάλυση και η απόδοση απομάκρυνσης κατά πάσα πιθανότητα θα μειωνόταν λόγω ανταγωνιστικότητας της εξεταζόμενης προς απομάκρυνση ένωσης και των υπόλοιπων ενώσεων που περιέχονται στα λύματα.
- Σε όλα τα πειράματα **οι αρχικές συγκεντρώσεις των ενώσεων είναι σημαντικά μεγαλύτερες από αυτές που ανιχνεύονται στο περιβάλλον και στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων**. Χρησιμοποιούνται στην πλειοψηφία των πειραμάτων mg/L και σπανιότερα µg/L, ενώ οι συγκεντρώσεις των ενώσεων αυτών στα λύματα είναι συνήθως της τάξης των ng/L έως και µg/L. Αυτό γίνεται προκειμένου να προσδιορίζονται καλύτερα οι κινητικές των αντιδράσεων του ρύπου.
- Το pH, ο χρόνος επαφής, η αρχική συγκέντρωση του ρύπου και η δόση του nZVI διαφαίνονται ως οι σημαντικότερες παράμετροι που επηρεάζουν την απόδοση απομάκρυνσης των ενώσεων σε όλα σχεδόν τα πειράματα.
- Το pH παίζει ρόλο στην απομάκρυνση ενός ρύπου γιατί ανάλογα με τη σταθερά ιοντισμού του, ο ρύπος μπορεί να ιοντίζεται σε κάποιο ποσοστό (και να γίνεται ανιόν ή κατιόν αντίστοιχα) ή και όχι κι ανάλογα να έλκεται ή να απωθείται από το στοιχειακό νανοσίδηρο και τις οξειδωμένες μορφές του (Fe^{2+} , Fe^{3+}).
- Στις περισσότερες αν όχι όλες τις βιβλιογραφικές αναφορές, οι βέλτιστες συνθήκες για την απομάκρυνση των αναδυόμενων ρύπων-στόχων περιλαμβάνουν

τη χρήση του nZVI σε συνδυασμό με άλλες μεθόδους (π.χ. τροποποιημένα αντιδραστήρια Fenton), ή έχοντας υποστεί κάποια τροποποίηση.

- Για τους ενδοκρινικούς διαταράκτες οι όξινες συνθήκες συντελούν σε καλύτερη απόδοση απομάκρυνσης (μείωση του pH οδηγεί σε αύξηση της απόδοσης απομάκρυνσης), ενώ οι φαρμακευτικές ενώσεις απομακρύνονται με επιτυχία σε μεγαλύτερο εύρος pH.
- Πιο συγκεκριμένα, στην απομάκρυνση των ενδοκρινικών διαταρακτών-στόχων, το nZVI αναφέρεται κυρίως να δρα ως προσροφητικό και καταλυτικό μέσο, δεσμεύοντας το ρύπο στην επιφάνειά του λόγω της μεγάλης ειδικής του επιφάνειας, και προωθώντας αντιδράσεις τύπου Fenton για τη δημιουργία ελεύθερων ριζών. Επίσης, οι περιορισμένες αναφορές που υπάρχουν για τη χρήση του nZVI χωρίς συνδυασμό άλλων μεθόδων επεξεργασίας, δείχνουν ότι η συνεισφορά του στην απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών μπορεί να κυμαίνεται σε ποσοστά 16-40%, αναλόγως το χρόνο επαφής, το pH, τη δόση του στοιχειακού νανοσιδήρου και την αρχική συγκέντρωση του ρύπου.
- Στην απομάκρυνση των φαρμακευτικών ενώσεων-στόχων, το nZVI αναφέρεται να έχει προσροφητική, καταλυτική ευνοώντας τη δημιουργία ελεύθερων ριζών, ή και αναγωγική δράση. Για παράδειγμα, η απομάκρυνση της IBU μπορεί να γίνει με διάφορους μηχανισμούς (αναγωγή, οξείδωση μέσω ελευθέρων ριζών, προσρόφηση). Η IBU ανάγεται από το nZVI τα οποία έχει παραχθεί με τη χρήση εκχυλισμάτων από διάφορα φυτά, αλλά έχει και την ικανότητα να προσροφάται όταν το nZVI συνδυαστεί με κάποιο πορώδες υλικό. Αν χρησιμοποιηθεί το τροποποιημένο αντιδραστήριο Fenton τότε οι ελεύθερες ρίζες ευθύνονται για την αποδόμηση της IBU και το nZVI δρα ως καταλύτης. Το pH παίζει σπουδαίο ρόλο στην απομάκρυνση της IBU αλλά οι βέλτιστες συνθήκες (όξινο, ουδέτερο ή αλκαλικό περιβάλλον) συναρτώνται από τον τρόπο σύνθεσης του nZVI (για παράδειγμα όταν συντίθεται με εκχύλισμα μαύρου τσαγιού το ουδέτερο pH είναι το βέλτιστο για την απόδοση απομάκρυνσης). Η DCF δύναται να απομακρύνεται με προσρόφηση και οξείδωση, ενώ φαίνεται ότι το όξινο περιβάλλον ευνοεί την απόδοση απομάκρυνσης (οι δραστικές μορφές οξυγόνου, στις οποίες συγκαταλέγονται κι οι ελεύθερες ρίζες συμβάλλουν στον μηχανισμό της οξείδωσης). Ωστόσο, το nZVI μπορεί να παίζει το ρόλο αναγωγικού μέσου για την αποχλωρίωση της DCF. Για την ναπροξένη και την κετοπροφαίνη, οι διαθέσιμες βιβλιογραφικές πηγές για την απομάκρυνσή τους μέσω στοιχειακού νανοσιδήρου είναι πολύ περιορισμένες.
- Σημαντικό είναι να βρίσκεται η τελική απόδοση απομάκρυνσης μιας ένωσης ως συνάρτηση της ανοργανοποίησής της.
- Τα οιστρογόνα μπορούν να απομακρύνονται με άμεση αναγωγή, έμμεση αναγωγή (μέσω χημικών προσροφητικών σύμπλοκων υδριδίων), προσρόφηση και οξείδωση από τη δράση ελευθέρων ριζών.

- Ανάλογα με τη μέθοδο σύνθεσης αλλά και τροποποίησης του nZVI, ενισχύονται κάθε φορά διαφορετικές ιδιότητες και οι μηχανισμοί δράσης (προσρόφηση, αναγωγή, οξείδωση, κατάλυση) διαφέρουν ανάλογα με τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του κάθε ρύπου.

Από τα αποτελέσματα των εργαστηριακών πειραμάτων προκύπτουν:

- Αύξηση της δόσης της ρητίνης R-nFe συνεπάγεται αύξηση της απόδοσης απομάκρυνσης των ενώσεων-στόχου, εκτός από την τρικλοζάνη.
- Η επεξεργασία της ρητίνης R-nFe με διάλυμα NaCl πριν χρησιμοποιηθεί στα πειράματα ώστε τα κατιόντα Na^+ να ενωθούν με τις όξινες σουλφονικές ομάδες της ρητίνης SO_3^- και να επέλθει ηλεκτρική ισορροπία επιδρά θετικά στην απόδοση απομάκρυνσης για όλες τις ενώσεις-στόχους, εκτός από την τρικλοζάνη.
- Η επίδραση του nZVI για τη συγκεκριμένη δόση ρητίνης που χρησιμοποιήθηκε είναι θετική για τα μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα για μεγάλο χρόνο επαφής, ενώ φάνηκε να μην επηρεάζει ιδιαίτερα την απομάκρυνση των ενδοκρινικών διαταρακτών. Όσον αφορά το μικρό χρόνο επαφής φαίνεται πως όχι μόνο δε δρα θετικά, αλλά για κάποιες ενώσεις (TCS, NPX, DCF, KTP) προκαλεί μείωση της απομάκρυνσης η παρουσία του nZVI στη ρητίνη κι αυτό ενδεχομένως να οφείλεται στο γεγονός ότι ο ενσωματωμένος στοιχειακός νανοσίδηρος καταλαμβάνει κι αυτός κάποιες πιθανές θέσεις προσρόφησης με αποτέλεσμα η προσρόφηση των ενώσεων να μειώνεται.
- Από το 2^ο πείραμα ελέγχου φαίνεται ότι η κατιονική ρητίνη R-Na έχει σημαντική ικανότητα απομάκρυνσης για όλες σχεδόν τις ενώσεις. Οι μηχανισμοί με τους οποίους απομακρύνονται οι ρύποι μέσω της ρητίνης R-Na είναι κυρίως η χημική προσρόφηση (από αλληλεπιδράσεις δίπολων όπως π δεσμοί ή ο δεσμός London, από υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις και τέλος ο δεσμός υδρογόνου) και ίσως κι η φυσική προσρόφηση (δυνάμεις Van der Waals). Η προσρόφηση ανταλλαγής (λόγω ηλεκτροστατικών έλξεων) φαίνεται πως δε διαδραματίζει κάποιο ρόλο στον μηχανισμό απομάκρυνσης των ενώσεων στη ρητίνη R-Na. Η πλειοψηφία των ενώσεων επικρατεί στη μη ιονισμένη μορφή τους, αφού το pH των πειραμάτων κυμαίνεται στην τιμή 4 παρά την αρχική ρύθμιση που επιχειρήθηκε. Οι ενώσεις που έχουν ένα σημαντικό ποσοστό ιονισμένης μορφής, συγκεκριμένα οι DCF και NPX (ποσοστό ιονισμού 38,7%) για pH 4, αφού χαρακτηρίζονται ως ασθενή οξέα (βάσει των λειτουργικών τους ομάδων) θα έχουν τη μορφή ανιόντος. Αυτό σημαίνει ότι δεν δύναται να έλκονται από τη ρητίνη R-Na καθώς η λειτουργική της ομάδα είναι οι όξινες σουλφονικές ρίζες που έλκουν κατιόντα. Ωστόσο, δύνανται να έλκονται από τη ρητίνη R-nFe και ειδικότερα από τις οξειδωμένες μορφές του nZVI (Fe^{2+} , Fe^{3+}).
- Παρόλο που από το πείραμα ελέγχου 2 παρατηρείται σημαντική απομάκρυνση για όλες σχεδόν τις ενώσεις, παρατηρείται για κάποιες (BPA, IBU, KFN) και το φαινόμενο της εκρόφησης, ενώ σε αντίθεση με τη δεύτερη δοκιμή παρτίδας όπου υπάρχει

ενσωματωμένος κι ο στοιχειακός νανοσίδηρος η απομάκρυνση αυξάνεται όσο αυξάνεται ο χρόνος επαφής για όλες τις ενώσεις. Η παρουσία δηλαδή του nZVI στη ρητίνη μειώνει το ρυθμό απομάκρυνσης, ωστόσο η απομάκρυνση είναι συνεχώς αυξητική καθώς αυξάνει κι ο χρόνος και συνεισφέρει εν τέλει στο να μη συμβαίνει εκρόφηση.

- Η NPX και DCF έχουν τη μεγαλύτερη απόδοση απομάκρυνσης τόσο για μικρό όσο και για μεγάλο χρόνο επαφής στη ρητίνη R-nFe, ενώ η IBU τη χειρότερη.
- Με τη ρητίνη R-nFe όσο αυξάνεται ο χρόνος επαφής αυξάνεται και η απόδοση απομάκρυνσης φτάνοντας σε πολύ ικανοποιητικά ποσοστά για όλες τις ενώσεις (αντίθετα με την R-Na που παρατηρείται και η εκρόφηση). Για όλες τις ενώσεις, οι τελικοί βαθμοί απομάκρυνσης είναι μεγαλύτεροι στη ρητίνη R-nFe με την προεπεξεργασία NaCl, σε σχέση με τη ρητίνη που δεν περιέχει νανοσίδηρο (R-Na). Συγκεκριμένα, οι βαθμοί απομάκρυνσης για τα δύο πειράματα (R-nFe με την προεπεξεργασία NaCl και R-Na αντίστοιχα) προέκυψαν 50% και 28% για την IBU, 85% και 76% για την NPX, 86% και 75% για την DCF, 73% και 31% για την KTP, ενώ για τους ενδοκρινικούς διαταράκτες οι διαφορές στις τελικές απομακρύνσεις είναι ελαφρώς μικρότερες, με την BPA να εμφανίζει 70% και 67% και με την TCS να παρουσιάζει ελαφρώς μεγαλύτερη απομάκρυνση με τη ρητίνη R-Na (85% και 92%). Όπως όμως είναι λογικό σε πρακτικές εφαρμογές ο χρόνος επαφής θα πρέπει να κυμαίνεται από κάποια έως μερικά λεπτά (για παράδειγμα έως 1 ώρα) οπότε θα πρέπει να γίνει διερεύνηση σχετικά με τη βέλτιστη δόση της R-nFe που πρέπει να χρησιμοποιηθεί ώστε σε σύντομο χρονικό διάστημα να σημειώνεται μεγάλη απόδοση απομάκρυνσης χάρη στον συνδυασμό προσρόφησης στη ρητίνη και δράσης των μηχανισμών του nZVI (αναγωγή, οξειδωση, κατάλυση ή προσρόφηση του ρύπου).
- Το γεγονός ότι η δόση και ο χρόνος επαφής επηρεάζουν την απόδοση απομάκρυνσης των ενώσεων έχει μελετηθεί εκτενώς από πολλούς ερευνητές και συμβαδίζει με τα ευρήματα της παρούσας μελέτης.
- Από τη βιβλιογραφική έρευνα οι απομακρύνσεις που προκύπτουν για τις ενώσεις-στόχους καθώς το nZVI συνήθως επεξεργάζεται/συνδυάζεται και με άλλες μεθόδους είναι: για τη BPA 85% (Girit, Dursun, Olmez-Hanci, & Arslan-Alaton, 2015), 98.4% (Jin, et al., 2018) και 100% (Wu, et al., 2020; Bao, et al., 2020), ενώ για την R-nFe (παρούσα διπλωματική) 70%, για την TCS 89.74% (Gao, Wu, Duan, & Zhang, 2019) και 100% (Bokare, et al., 2010), ενώ για τη ρητίνη R-nFe 85%, για την IBU 55%, 66% (Machado, et al., 2013) και 92% (Ali, AL-Othman, & Alwarthan, 2016), ενώ για την R-nFe 50%, για τη DCF 73.6% (Su, et al., 2018), 99.65% (Wei, et al., 2020), 41% (Ziylan, Kolytyn, Gedanken, & Ince, 2013), ενώ για την R-nFe 86%. Ωστόσο, γίνεται αντιληπτό ότι όλες οι παραπάνω απομακρύνσεις που καταγράφονται συναρτώνται της αρχικής δόσης του ρύπου, του χρόνου επαφής, της δόσης του nZVI και της δόσης των άλλων υλικών με τα οποία συνήθως έχει επεξεργαστεί/συνδυαστεί αυτό αλλά και του pH κι από τη στιγμή που οι παράμετροι αυτοί δεν είναι ίδιοι σε κάθε μέθοδο

δεν είναι και άμεσα συγκρίσιμοι. Αυτό που ενδιαφέρει είναι να βρεθούν οι βέλτιστες συνθήκες σε κάθε εφαρμοζόμενη τεχνολογία που χρησιμοποιεί το nZVI αφού έχουν γίνει τροποποιήσεις ή συνδυασμοί αυτού (αφού μόνο του εμφανίζει κάποιους περιορισμούς ως προς την αποτελεσματική χρήση του) ώστε να επιτυγχάνεται η μέγιστη απομάκρυνση όσο το δυνατόν συντομότερα. Τέλος, ο συνδυασμός ρητίνης με nZVI για την απομάκρυνση οργανικών μικρορύπων είναι αρκετά περιορισμένος και βρέθηκε ότι έχει χρησιμοποιηθεί για βαφές (Shu, Chang, Chen, & Chen, 2010) και την 2,4,6-τριχλωροφαινόλη (Tai, She, Yin, Zhao, & Wu, 2016) (όχι για ενδοκρινικούς διαταράκτες ή φαρμακευτικές ενώσεις).

- Επιπρόσθετα, όσον αφορά την προσρόφηση σε ρητίνες και πιο συγκεκριμένα σε ρητίνη με μήτρα πολυστυρενίου αυτή έχει διαπιστωθεί για κάποιους οργανικούς μικρορύπους από τους (Haddad, Oie, Duy, Sauvé, & Barbeau, 2019). Αυτοί μελέτησαν την προσρόφηση συγκεκριμένων φαρμακευτικών ενώσεων, ορμονών και φυτοφαρμάκων και βρήκαν ικανοποιητική απομάκρυνση (>80%) των ενώσεων αυτών σε δύο εμπορικά διαθέσιμες πολυμερικές ρητίνες με μήτρα πολυστυρενίου οι οποίες μάλιστα ήταν ηλεκτρικά ουδέτερες στο pH 7 όπου διεξήχθησαν τα πειράματά τους. Η **DCF** είναι η κοινή ένωση-στόχου μεταξύ της έρευνας των (Haddad, Oie, Duy, Sauvé, & Barbeau, 2019) και της παρούσας διπλωματικής, για την οποία **επιβεβαιώνεται και από τις δύο μελέτες η μεγάλη προσρόφηση σε πολυμερική ρητίνη με μήτρα πολυστυρενίου**, όπου στους πρώτους για 120 λεπτά χρόνο επαφής και δόση 4.6 mL/L (pH 7, T=22°C) η DCF προσροφάται σχεδόν πλήρως ενώ στη ρητίνη R-Na της παρούσας εργασίας η απομάκρυνση είναι περίπου 60% στα 120 λεπτά επαφής (δόση 15 g/L, pH 4, θ=θερμοκρασία δωματίου).

5.2 Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα

- Χρειάζεται να γίνουν περαιτέρω πειράματα τα οποία θα αφορούν τη βελτιστοποίηση της δόσης της ρητίνης με τον ενσωματωμένο στοιχειακό νανοσίδηρο ώστε σε σύντομο χρονικό διάστημα να επιτυγχάνεται ικανοποιητική απομάκρυνση για όλες τις ενώσεις και το nZVI να συνεισφέρει θετικά είτε μέσω αναγωγής ή οξειδωσης, είτε μέσω προσρόφησης στις οξειδωμένες μορφές ($\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$) και τα οξειδιά του ($\text{FeOOH}, \text{Fe}_2\text{O}_3$), είτε τέλος μέσω κατάλυσης. Έτσι θα μπορούσε να βρεθεί και το ποσοστό συνεισφοράς του nZVI στην απομάκρυνση του κάθε ρύπου. Ακόμη, θα μπορούσε να ενισχυθεί στη συνέχεια και ο μηχανισμός της κατάλυσης προσθέτοντας H_2O_2 ή υπερθειικό κάλιο (ή νάτριο) προς σχηματισμό ελευθέρων ριζών, που όπως είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία παίζουν σημαντικό ρόλο στην αποδόμηση των οργανικών μικρορύπων.
- Κρίνεται επίσης σκόπιμη η περαιτέρω διερεύνηση του εύρους του pH για το οποίο ο συνδυασμός ρητίνης με nZVI θα είναι αποτελεσματικός.
- Καθώς φαίνεται ότι η ρόφηση στη ρητίνη παίζει σημαντικό ρόλο στην απομάκρυνση των ουσιών θα ήταν σκόπιμο να διερευνηθούν και τα αντίστοιχα μοντέλα (Langmuir, Freundlich) καθώς και η επίδραση της θερμοκρασίας σε αυτά.
- Τέλος, σημαντικό είναι να διερευνηθεί η ύπαρξη τυχόν τοξικών παραπροϊόντων που μπορεί να προκύπτουν κατόπιν της μεθόδου επεξεργασίας και η διεξαγωγή πειραμάτων συνεχούς ροής, καθώς επίσης και η διερεύνηση πιο πολύπλοκων μίτρων, ούτως ώστε να είναι δυνατή η εφαρμογή της συγκεκριμένης μεθόδου σε μεγαλύτερη κλίμακα.

6. Βιβλιογραφία

- (n.d.). Ανάκτηση από <http://www.chemistry.uoc.gr/wordpress/wp-content/uploads/2018/09/%CE%A0%CE%A1%CE%9F%CE%A3%CE%94%CE%99%CE%9F%CE%A1%CE%99%CE%A3%CE%9C%CE%9F%CE%A3-%CE%9F%CE%A5%CE%A3%CE%99%CE%A9%CE%9D-%CE%9C%CE%95-%CE%91%CE%A4%CE%9F%CE%9C%CE%99%CE%9A%CE%97-%CE%91%CE%A0%CE%9F>
- Ahel, M., & Giger, W. (1993a). Partitioning of alkylphenols and alkylphenol polyethoxylates between water and organic solvents. *Chemosphere*, 26(8), σσ. 1471-1478.
- Ahel, M., & Giger, W. (1993b). Aqueous solubility of alkylphenols and alkylphenol polyethoxylates. *Chemosphere*, 26(8), σσ. 1461-1470.
- Ahel, M., Giger, W., & Koch, M. (1994). Behavior of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment 1. Occurrence and transformation in sewage-treatment. *Water Research*, 28(5), σσ. 1131-1142.
- Al-Bahry, S. N., Mahmoud, I. Y., Al-Belushi, K. I., Elshafie, A. E., Al-Harthy, A., & Bakheit, C. K. (2009). Coastal sewage discharge and its impact on fish with reference to antibiotic resistant enteric bacteria and enteric pathogens as bio-indicators of pollution. *Chemosphere*, 77(11), σσ. 1534–1539.
- Alchin, D. (2017). Ανάκτηση από <https://nzic.org.nz/app/uploads/2017/10/13D.pdf>
- Ali, I., Al-Othman, Z. A., & Alwarthan, A. (2016). Synthesis of composite iron nano adsorbent and removal of ibuprofen drug residue from water. *Journal of Molecular Liquids*, 219, σσ. 858–864.
- Ali, I., Al-Othman, Z. A., & Alwarthan, A. (2017). Supra molecular mechanism of the removal of 17- β -estradiol endocrine disturbing pollutant from water on functionalized iron nano particles. *Journal of Molecular Liquids*, 241, σσ. 123-129.
- Ashton, D., Hilton, M., & Thomas, K. V. (2004). Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom. *Science of The Total Environment*, 333(1-3), σσ. 167-184.
- Babuponnusami, A., & Muthukumar, K. (2014). A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), σσ. 557-572.

- Bae, S., Kim, D., & Lee, W. (2013). Degradation of didofenac by pyrite catalyzed Fenton oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 134–135, σσ. 93-102.
- Bao, T., Damtie, M. M., Hosseinzadeh, A., Wei, W., Jin, J., Phong Vo, H. N., . . . Ni, B.-J. (2020). Bentonite-supported nano zero-valent iron composite as a green catalyst for bisphenol A degradation: Preparation, performance, and mechanism of action. *Journal of Environmental Management*, 260, p. 110105.
- Benjamin, M. M., & Lawler, D. F. (2013). *Water Quality Engineering: Physical/Chemical Treatment Processes*. Hoboken: NJ: John Wiley & Sons, Inc.
- Berge, N. D., & Ramsburg, C. A. (2009). Oil-in-Water Emulsions for Encapsulated Delivery of Reactive Iron Particles. *Environmental Science & Technology*, 43(13), σσ. 5060–5066.
- Birkett, J. W., & Lester, J. N. (2002). *Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Processes*. LEWIS PUBLISHERS.
- Bokare, V., Murugesan, K., Kim, Y.-M., Jeon, J.-R., Kim, E.-J., & Chang, Y. S. (2010). Degradation of triclosan by an integrated nano-bio redox process. *Bioresource Technology*, 101(16), pp. 6354–6360.
- Brix, R., Hvidt, S., & Carlsen, L. (2001). Solubility of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates. On the possible role of micelles. *Chemosphere*, 44(4), σσ. 759–763.
- Brooke, L. T., & Thursby, G. (2005). *Ambient aquatic life water quality criteria for nonylphenol*. Washington DC, USA: U.S. Environmental Protection Agency.
- Brooke, L., & Thursby, G. (2005). *Ambient aquatic life water quality criteria for nonylphenol*. Washington DC, USA : Report for the United States EPA, Office of Water, Office of Science and Technology .
- Brutzkus, J., & Varacallo, M. (2019). Naproxen. *StatPearls Publishing*.
- Cao, Z., Liu, X., Xu, J., Zhang, J., Yang, Y., Zhou, J., . . . Lowry, G. V. (2017). Removal of Antibiotic Florfenicol by Sulfide-Modified Nanoscale Zero-Valent Iron. *Environmental Science & Technology*, 51(19), σ. 11269–11277.
- Chemical book. (n.d.). Ανάκτηση από https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB4336930.htm
- Chemical Book. (n.d.). Ανάκτηση από https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_cb6771432.htm
- Chemspider. (n.d.). Ανάκτηση από <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.137720.html>

- ChemSpider. (n.d.). Ανάκτηση από <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.2925.html>
- ChemSpider. (n.d.). Ανάκτηση από <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.3693.html>
- ChemSpider. (n.d.). Ανάκτηση από <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.6371.html>
- Chen, P.-J., Kullman, S. W., Hinton, D. E., & Linden, K. G. (2007). Comparisons of polychromatic and monochromatic UV-based treatments of bisphenol-A in water via toxicity assessments. *Chemosphere* 68, σσ. 1041–1049.
- Cherry, N., Labreche, F., Collins, J., & Tulandi, T. (2001). Occupational exposure to solvents and male infertility. *Occupational and Environmental Medicine*, 58(10), σσ. 635–640.
- Cleuvers, M. (2004). Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxen, and acetylsalicylic acid. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 59(3), σσ. 309–315.
- Crane, R. A., & Scott, T. B. (2012). Nanoscale zero-valent iron: future prospects for an emerging water treatment technology. *Journal of Hazardous Materials*, 211–212, σσ. 112–125.
- Czinnerová, M., Vološčuková, O., Marková, K., Ševců, A., Černík, M., & Nosek, J. (2020). Combining nanoscale zero-valent iron with electrokinetic treatment for remediation of chlorinated ethenes and promoting biodegradation: A long-term field study. *Water Research*, 175, σ. 115692.
- Daneshkhah, M., Hossaini, H., & Malakootian, M. (2017). Removal of metoprolol from water by sepiolite-supported nanoscale zero-valent iron. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(4), σσ. 3490-3499.
- Dantas, G., Sommer, M. O., Oluwasegun, R. D., & Church, G. M. (2008). Bacteria Subsisting on Antibiotics. *Science*, 320(5872), σσ. 100–103.
- Daughton, C., & Ternes, T. (1999). Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? *Environmental Health Perspectives*, 107(Suppl 6), σσ. 907–938.
- De Rosa, M., Zarrilli, S., Paesano, L., Carbone, U., Boggia, B., Petretta, M., . . . Lombardi, G. (2003). Traffic pollutants affect fertility in men. *Human Reproduction*, 18(5), σσ. 1055–1061.
- Deborde, M., Rabouan, S., Mazellier, P., Duguet, J.-P., & Legube, B. (2008). Oxidation of bisphenol A by ozone in aqueous solution. *Water Research* 42, σσ. 4299–4308.

- Dhillon, G. S., Kaur, S., Pulicharla, R., Brar, S. K., Cledón, M., Verma, M., & Surampalli, R. Y. (2015). Triclosan: Current Status, Occurrence, Environmental Risks and Bioaccumulation Potential. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, *12*(5), σσ. 5657-5684.
- Ding, T., Lin, K., Yang, B., Yang, M., Li, J., Li, W., & Gan, J. (2017). Biodegradation of naproxen by freshwater algae *Cymbella* sp. and *Scenedesmus quadricauda* and the comparative toxicity. *Bioresource Technology*, *238*, σσ. 164-173.
- DRUGBANK. (n.d.). Ανάκτηση από <https://www.drugbank.ca/drugs/DB01009>
- ECHA. (2015). Ανάκτηση από <https://echa.europa.eu/documents/10162/fbbd46b2-f92e-d84e-4540-6e6b292751dc>
- EFSA, (. F. (2015). Ανάκτηση από <https://www.efsa.europa.eu/en/topics/topic/bisphenol>
- ElShafei, G. M., Yehia, F. Z., Eshaq, G., & ElMetwally, A. E. (2017). Enhanced degradation of nonylphenol at neutral pH by ultrasonic assisted- heterogeneous Fenton using nano zero valent metals. *Separation and Purification Technology*, *178*, σσ. 122–129.
- Esplugas, S., Bila, D. M., Krause, L. G., & Dezotti, M. (2007). Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. *Journal of Hazardous Materials*, *149*(3), σσ. 631–642.
- Etzel, T., Calafat, A., Ye, X., Chen, A., Lanphear, B., Savitz, D., . . . Braun, J. (2017). Urinary triclosan concentrations during pregnancy and birth outcomes. *Environmental Research*, *156*, pp. 505–511.
- EUR-Lex. (n.d.). Ανάκτηση από <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EL/TXT/?uri=legisum:l28008>
- European Environment Agency. (2018). *European Waters. Assessment of Status and Pressures*.
- Falany, C. N., Ström, P., & Swedmark, S. (2005). Sulphation of o-desmethylnaproxen and related compounds by human cytosolic sulfotransferases. *British Journal of Clinical Pharmacology*, *60*(6), σσ. 632-640.
- Fan, D., O'Brien Johnson, G., Tratnyek, P. G., & Johnson, R. L. (2016). Sulfidation of Nano Zerovalent Iron (nZVI) for Improved Selectivity During In-Situ Chemical Reduction (ISCR). *Environmental Science & Technology*, *50* (17), σ. 9558–9565.
- Fan, D., O'Carroll, D. M., Elliott, D. W., Xiong, Z., Tratnyek, P. G., Johnson, R. L., & Garcia, A. N. (2016). Selectivity of Nano Zerovalent Iron in In Situ Chemical Reduction: Challenges and Improvements. *Remediation Journal*, *26*(4), σ. 27–40.

- Fan, Y., Ji, Y., Kong, D., Lu, J., & Zhou, Q. (2015). Kinetic and mechanistic investigations of the degradation of sulfamethazine in heat-activated persulfate oxidation process. *Journal of Hazardous Materials*, 300, σσ. 39-47.
- Fang, Y., & Al-Abed, S. R. (2008). Correlation of 2-Chlorobiphenyl Dechlorination by Fe/Pd with Iron Corrosion at Different pH. *Environmental Science & Technology*, 42(18), σσ. 6942–6948.
- Farre, M., Kloter, G., Petrovic, M., Alonso, M., de Alda, M., & Barcelo, D. (2002). Identification of toxic compounds in wastewater treatment plants during a field experiment. *Analytica Chimica Acta*, 456(1), σσ. 19–30.
- Feitz, A. J., Joo, S. H., Guan, J., Sun, Q., Sedlak, D. L., & Waite, T. D. (2005). Oxidative transformation of contaminants using colloidal zero-valent iron. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 265(1–3), pp. 88-94.
- Feng, L., van Hullebusch, E. D., Rodrigo, M. A., Esposito, G., & Oturan, M. A. (2013). Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review. *Chemical Engineering Journal*, 228, σσ. 944-964.
- Fent, K., Weston, A. A., & Caminada, D. (2006). Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology*, 76(2), σσ. 122–159.
- Fiege, H., Voges, H., Hamamoto, T., Umemura, S., Iwata, T., Miki, H., . . . Paulus, W. (2000). Phenol derivatives. ss. Στο *Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry*. John-Wiley and Sons Inc.
- Filippa, M. A., Melo, G. M., & Gasull, E. I. (2016). Ketoprofen Solubility in Organic Solvents and Aqueous Co-solvent Systems: Interactions and Thermodynamic Parameters of Solvation. *Journal of Pharmaceutical, Chemical and Biological Sciences*, 3(4), σσ. 440-453.
- Food and Drug Administration (FDA). (2017a). Ανάκτηση από https://www.accessdata.fda.gov/drugsatfda_docs/label/2017/020353s034lbl.pdf
- Food and Drug Administration (FDA). (2017b). Ανάκτηση από https://www.accessdata.fda.gov/drugsatfda_docs/label/2017/017581s113,018164s063,020067s020lbl.pdf
- Fu, F., Dionysiou, D., & Liu, H. (2014). The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review ss. *Journal of Hazardous Materials*, 267, σσ. 194-205.

- Fujita, M., Ike, M., Mori, K., Kaku, H., Sakaguchi, Y., Asano, M., & al., e. (2000). Behaviour of nonylphenol ethoxylates in sewage treatment plants in Japan: biotransformation and ecotoxicity. *Water Science & Technology*, 42(7-8), σσ. 23–30.
- Gago-Ferrero, P., Díaz-Cruz, M. S., & Barceló, D. (2012). An overview of UV-absorbing compounds (organic UV filters) in aquatic biota. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 404(9), σσ. 2597-2610.
- Gao, J.-F., Wu, Z.-L., Duan, W.-J., & Zhang, W.-Z. (2019). Simultaneous adsorption and degradation of triclosan by Ginkgo biloba L. stabilized Fe/Co bimetallic nanoparticles. *Science of The Total Environment*, 662, σσ. 978–989.
- Gao, Y.-q., Gao, N.-y., Wang, W., Kang, S.-f., Xu, J.-h., Xiang, H.-m., & Yin, D.-q. (2018). Ultrasound-assisted heterogeneous activation of persulfate by nano zero-valent iron (nZVI) for the propranolol degradation in water. *Ultrasonics Sonochemistry*, 49, σσ. 33-40.
- Gardner, M., Comber, S., Scrimshaw, M., Cartmell, E., Lester, J., & Ellor, B. (2012). The significance of hazardous chemicals in wastewater treatment works effluents. *Science of The Total Environment*, 437, pp. 363-372.
- Gardner, M., Jones, V., Comber, S., Scrimshaw, M., Coello-Garcia, T., Cartmell, E., . . . Ellor, B. (2013). Performance of UK wastewater treatment works with respect to trace contaminants. *Science of the Total Environment*, 456-457, pp. 359-369.
- Gasperi, J., Sebastian, C., Ruban, V., Delamain, M., Percot, S., Wiest, L., . . . Gromaire, M. C. (2013). Micropollutants in urban stormwater: occurrence, concentrations, and atmospheric contributions for a wide range of contaminants in three French catchments. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(8), pp. 5267-5281.
- Geissen, V., Mol, H., Klumpp, E., Umlauf, G., Nadal, M., van der Ploeg, M., . . . Ritsema, C. J. (2015). Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. *International Soil and Water Conservation Research*, 3(1), σσ. 57-65.
- Geng, B., Jin, Z., Li, T., & Qi, X. (2009). Kinetics of hexavalent chromium removal from water by chitosan-Fe₀ nanoparticles. *Chemosphere*, 75(6), σσ. 825-830.
- Gillham, R. W., & O'Hannesin, S. F. (1994). Enhanced Degradation of Halogenated Aliphatics by Zero-Valent Iron. *Groundwater*, 32(6), σσ. 958-967.
- Girit, B., Dursun, D., Olmez-Hanci, T., & Arslan-Alaton, I. (2015). Treatment of aqueous bisphenol A using nano-sized zero-valent iron in the presence of hydrogen peroxide and persulfate oxidants. *Water Science and Technology*, 71(12), σσ. 1859-1868.

- Gogate, P. R. (2008a). Cavitation reactors for process intensification of chemical processing applications: A critical review. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 47(4), pp. 515–527.
- Gogate, P. R. (2008b). Treatment of wastewater streams containing phenolic compounds using hybrid techniques based on cavitation: a review of the current status and the way forward. *Ultrasonics Sonochemistry*, 15(1), σσ. 1–15.
- Gomes, J., Costa, R., Quinta-Ferreira, R. M., & Martins, R. C. (2017). Application of ozonation for pharmaceuticals and personal care products removal from water. *Science of The Total Environment*, 586, σσ. 265-283.
- Gomez, C. F., Constantine, L., Moen, M., Vaz, A., Wang, W., & Huggett, D. B. (2011). Ibuprofen Metabolism in the Liver and Gill of Rainbow Trout, *Oncorhynchus mykiss*. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 86(3), σσ. 247–251.
- Gros, M., Cruz-Morato, C., Marco-Urrea, E., Longrée, P., Singer, H., Sarrà, M., . . . Barceló, D. (2014). Biodegradation of the X-ray contrast agent iopromide and the fluoroquinolone antibiotic ofloxacin by the white rot fungus *Trametes versicolor* in hospital wastewaters and identification of degradation products. *Water Research*, 60, pp. 228–241.
- Guiloski, I. C., Stein Piancini, L. D., Dagostim, A. C., de Moraes Calado, S. L., Fávaro, L. F., Boschen, S. L., . . . Silva de Assis, H. C. (2017). Effects of environmentally relevant concentrations of the anti-inflammatory drug diclofenac in freshwater fish *Rhamdia quelen*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 139, σσ. 291-300.
- Guo, T., Wang, K., Zhang, G., & Wu, X. (2019). A novel α -Fe₂O₃@g-C₃N₄ catalyst: Synthesis derived from Fe-based MOF and its superior photo-Fenton performance. *Applied Surface Science*, 469, σσ. 331–339.
- Haddad, M., Oie, C., Duy, S. V., Sauvé, S., & Barbeau, B. (2019). Adsorption of micropollutants present in surface waters onto polymeric resins: Impact of resin type and water matrix on performance. *Science of The Total Environment*, 660, σσ. 1449-1458.
- Han, Y., & Yan, W. (2016). Reductive Dechlorination of Trichloroethene by Zero-valent Iron Nanoparticles: Reactivity Enhancement through Sulfidation Treatment. *Environmental Science & Technology*, 50 (23), σ. 12992–13001.
- He, Y., Sutton, N. B., Rijnaarts, H. H., & Langenhoff, A. A. (2016). Degradation of pharmaceuticals in wastewater using immobilized TiO₂ photocatalysis under simulated solar irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 182, σσ. 132-141.

- Heberer, T. (2002). Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters*, 131(1-2), σσ. 5–17.
- Hejri, Z., Hejri, M., Omidvar, M., & Morshedi, S. (2019). Synthesis of TiO₂/nZVI nanocomposite for nitrate removal from aqueous solution. *International Journal of Industrial Chemistry*, 10, σσ. 225–236.
- Holzer, P., Jovic, M., Cabré, F., & Mauléon, D. (2001). Estimation of acute flurbiprofen and ketoprofen toxicity in rat gastric mucosa at therapy-relevant doses. *Inflammation Research*, 50(12), σσ. 602-608.
- Honetschlägerová, L., Janouškovcová, P., Velimirovic, M., Kubal, M., & Bastiaens, L. (2018). Using Silica Coated Nanoscale Zerovalent Particles for the Reduction of Chlorinated Ethylenes. *Silicon*, 10(6), σσ. 2593-2601.
- Hou, M., Tang, Y., Xu, J., Pu, Y., Lin, A., Zhang, L., . . . Wan, P. (2015). Nitrate reduction in water by aluminum–iron alloy particles catalyzed by copper. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(4), σσ. 2401–2407.
- <http://www.efsa.europa.eu/en/press/news/150121>. (n.d.).
- <http://www.efsa.europa.eu/en/topics/topic/bisphenol>. (n.d.).
- <http://www.norman-network.net>. (n.d.).
- https://ec.europa.eu/growth/content/new-safety-requirements-toys-0_en. (n.d.).
- https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB4336930.htm. (n.d.).
- <https://www.epa.gov/assessing-and-managing-chemicals-under-tsca/risk-management-bisphenol-bpa>. (n.d.).
- <https://www.epa.gov/assessing-and-managing-chemicals-under-tsca/risk-management-nonylphenol-and-nonylphenol-ethoxylates>. (n.d.).
- Huang, B., Li, X., Sun, W., Ren, D., Li, X., Li, X., . . . Pan, X. (2014). Occurrence, removal, and fate of progestogens, androgens, estrogens, and phenols in six sewage treatment plants around Dianchi Lake in China. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(22), pp. 12898–12908.
- Huang, C., Abass, O., & Yu, C. (2016). Triclosan: a review on systematic risk assessment and control from the perspective of substance flow analysis. *Science of the Total Environment*, 566-567, pp. 771–785.

- Hussain, I., Li, M., Zhang, Y., Li, Y., Huang, S., Du, X., . . . Anwar, N. (2017). Insights into the mechanism of persulfate activation with nZVI/BC nanocomposite for the degradation of nonylphenol. *Chemical Engineering Journal*, 311, pp. 163–172.
- Illustrated Glossary of Organic Chemistry. (n.d.). Ανάκτηση από http://www.chem.uda.edu/~harding/IGOC/G/gc_ms.html
- Ioan, I., Wilson, S., Lundanes, E., & Neculai, A. (2007). Comparison of Fenton and sono-Fenton bisphenol A degradation. *Journal of Hazardous Materials* 142, σσ. 559–563.
- Iyer, A., Xue, J., Honda, M., Robinson, M., Kumosani, T., Abulnaja, K., & Kannan, K. (2018). Urinary levels of triclosan and triclocarban in several Asian countries, Greece and the USA: association with oxidative stress. *Environmental Research*, 160, pp. 91–96.
- Jain, B., Singh, A. K., Kim, H., Lichtfouse, E., & Sharma, V. K. (2018). Treatment of organic pollutants by homogeneous and heterogeneous Fenton reaction processes. *Environmental Chemistry Letters*, 16(3), σσ. 947–967.
- Jarošová, B., Filip, J., Hilscherová, K., Tuček, J., Šimek, Z., Giesy, J. P., . . . Bláha, L. (2015). Can zero-valent iron nanoparticles remove waterborne estrogens? *Journal of Environmental Management*, 150, σσ. 387-392.
- Jeirani, Z., Niu, C. H., & Soltan, J. (2016). Adsorption of emerging pollutants on activated carbon. *Reviews in Chemical Engineering*, 33(5).
- Jin, Q., Zhang, S., Wen, T., Wang, J., Gu, P., Zhao, G., . . . Wang, X. (2018). Simultaneous adsorption and oxidative degradation of Bisphenol A by zero-valent iron/iron carbide nanoparticles encapsulated in N-doped carbon matrix. *Environmental Pollution*, 243, pp. 218-227.
- Johnson, A., Aerni, H., Gerritsen, A., Gibert, M., Giger, W., Hylland, K., . . . Wettstein, F. (2005). Comparing steroid estrogen, and nonylphenol content across a range of European sewage plants with different treatment and management practices. *Water Research*, 39(1), σσ. 47–58.
- Kallel, M., Belaid, C., Mechichi, T., Ksibi, M., & Elleuch, B. (2009). Removal of organic load and phenolic compounds from olive mill wastewater by Fenton oxidation with zero-valent iron. *Chemical Engineering Journal*, 150(2-3), pp. 391–395.
- Karim, S., Bae, S., Greenwood, D., Hanna, K., & Singhal, N. (2017). Degradation of 17 α -ethinylestradiol by nano zero valent iron under different pH and dissolved oxygen levels. *Water Research*, 125, σσ. 32-41.
- Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R., & Guwy, A. (2008). Multiresidue methods for the analysis of pharmaceuticals, personal care products and illicit drugs in surface water and wastewater by solid-phase extraction and ultra performance liquid chromatography-

- electrospray tandem mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 391(4), σσ. 1293-1308.
- Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R., & Guwy, A. (2009). The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. *Water Research*, 43(2), σσ. 363-380.
- Khan, S. J., & Ongerth, J. E. (2002). Estimation of pharmaceutical residues in primary and secondary sewage sludge based on quantities of use and fugacity modeling. *Water Science and Technology*, 46(3), σσ. 105–113.
- Kim, E.-J., Kim, J.-H., Azad, A.-M., & Chang, Y.-S. (2011). Facile Synthesis and Characterization of Fe/FeS Nanoparticles for Environmental Applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3(5), σ. 1457–1462.
- Kim, J. K., Martinez, F., & Metcalfe, I. S. (2007). The beneficial role of use of ultrasound in heterogeneous Fenton-like system over supported copper catalysts for degradation of p-chlorophenol. *Catalysis Today*, 124(3-4), σσ. 224–231.
- Kim, S. A., Kamala-Kannan, S., Lee, K.-J., Park, Y.-J., Shea, P. J., Lee, W.-H., . . . Oh, B.-T. (2013). Removal of Pb(II) from aqueous solution by a zeolite-nanoscale zero-valent iron composite. *Chemical Engineering Journal*, 217, σσ. 54-60.
- Kitamura, S., Suzuki, T., Sanoh, S., Kohta, R., Jinno, N., Sugihara, K., . . . Ohta, S. (2005). Comparative study of the endocrine-disrupting activity of bisphenol A and 19 related compounds. *Toxicological Sciences*, 84 (2), σσ. 249–259.
- Kuang, Y., Wang, Q., Chen, Z., Megharaj, M., & Naidu, R. (2013). Heterogeneous Fenton-like oxidation of monochlorobenzene using green synthesis of iron nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 410, σσ. 67-73.
- Kumar, R., Sarmah, A. K., & Padhye, L. P. (2019). Fate of pharmaceuticals and personal care products in a wastewater treatment plant with parallel secondary wastewater treatment train. *Journal of Environmental Management*, 233, σσ. 649–659.
- Kunin, R., Meitzner, E. A., Oline, J. A., Fisher, S. A., & Frisch, N. (1962). Characterization of Amberlyst 15. Macroreticular Sulfonic Acid Cation Exchange Resin. *I&EC Product Research and Development*, 1(2), σσ. 140-144.
- Langford, K., & Lester, J. (2002). Fate and behaviour of endocrine disrupters in wastewater treatment processes. Στο J. Brikett, & J. Lester, *Endocrine disrupters in wastewater and sludge treatment processes*. Boca Raton, USA: CRC Press Inc.

- Lee, H., Lee, H.-j., Kim, H.-E., Kweon, J., Lee, B.-D., & Lee, C. (2014). Oxidant production from corrosion of nano- and microparticulate zero-valent iron in the presence of oxygen: A comparative study. *Journal of Hazardous Materials*, 265, pp. 201-207.
- Lee, Y., Bae, S., & Lee, W. (2012). Degradation of carbon tetrachloride in modified Fenton reaction. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 29(6), σσ. 769-774.
- Li, S., Wang, W., Liang, F., & Zhang, W.-x. (2017). Heavy metal removal using nanoscale zero-valent iron (nZVI): Theory and application. *Journal of Hazardous Materials*, 322, σσ. 163-171.
- Li, S., Wang, W., Yan, W., & Zhang, W.-x. (2014). Nanoscale zero-valent iron (nZVI) for the treatment of concentrated Cu(ii) wastewater: a field demonstration. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 16(3), σσ. 524-533.
- Li, X.-q., Elliott, D. W., & Zhang, W.-x. (2006). Zero-Valent Iron Nanoparticles for Abatement of Environmental Pollutants: Materials and Engineering Aspects. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 31(4), σσ. 111-122.
- Liang, B., M.H., C., Li, H., Shen, Y., Xiao, J., & Fang, Z. (2012). Nanometer Ni/Fe bimetal cacacin hydrochloride. *Journal of South China Normal University (Natural Science Edition)*, σσ. 91-95.
- Lide, D. R. (2007-2008). *CRC Handbook of Chemistry and Physics 88TH Edition*. Boca Raton, Florida 2007: CRC Press, Taylor & Francis.
- Lintelmann, J., Katayama, A., Kurihara, N., Shore, L., & Wenzel, A. (2009). Endocrine disruptors in the environment (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 75(5), σσ. 631-681.
- Liu, F., Yang, J., Zuo, J., Ma, D., Gan, L., Xie, B., . . . Yang, B. (2014). Graphene-supported nanoscale zero-valent iron: Removal of phosphorus from aqueous solution and mechanistic study. *Journal of Environmental Sciences*, 26(8), σσ. 1751-1762.
- Liu, J., Lu, G., Xie, Z., Zhang, Z., Li, S., & Yan, Z. (2015). Occurrence, bioaccumulation and risk assessment of lipophilic pharmaceutically active compounds in the downstream rivers of sewage treatment plants. *Science of The Total Environment*, 511, σσ. 54-62.
- Liu, W., Sutton, N. B., Rijnaarts, H. H., & Langenhoff, A. A. (2016). Pharmaceutical removal from water with iron- or manganese- based technologies: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 46(19-20), σσ. 1584-1621.
- Liu, W.-J., Qian, T.-T., & Jiang, H. (2014). Bimetallic Fe nanoparticles: Recent advances in synthesis and application in catalytic elimination of environmental pollutants. *Chemical Engineering Journal*, 236, σσ. 448-463.

- Liu, X., Cao, Z., Yuan, Z., Zhang, J., Guo, X., Yang, Y., . . . Xu, J. (2018). Insight into the kinetics and mechanism of removal of aqueous chlorinated nitroaromatic antibiotic chloramphenicol by nanoscale zero-valent iron. *Chemical Engineering Journal*, 334, σσ. 508-518.
- Lorenc, J., & Scheffer, G. (2003). *Alkylphenols W. Kirk–Othmer encyclopaedia of chemical technology*. John Wiley and Sons Inc.
- Lu, H.-J., Wang, J.-K., Ferguson, S., Wang, T., Bao, Y., & Hao, H.-x. (2016). Mechanism, synthesis and modification of nano zerovalent iron in water treatment. *Nanoscale*, 8(19), σσ. 9962-9975.
- Luo, Z., He, Y., Zhi, D., Luo, L., Sun, Y., Khan, E., . . . Tsang, D. C. (2019). Current progress in treatment techniques of triclosan from wastewater: A review. *Science of The Total Environment*, 696, σ. 133990.
- Ma, R., Wang, B., Lu, S., Zhang, Y., Yin, L., Huang, J., . . . Gang, Y. (2016). Characterization of pharmaceutically active compounds in Dongting Lake, China: occurrence, chiral profiling and environmental risk. *Science of the Total Environment*, 557–558, σσ. 268–275.
- Machado, S., Pacheco, J. G., Nouws, H. P., Albergaria, J. T., & Delerue-Matos, C. (2016). Green zero-valent iron nanoparticles for the degradation of amoxicillin. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 14(5), σσ. 1109–1118.
- Machado, S., Stawiński, W., Slonina, P., Pinto, A. R., Grosso, J. P., Nouws, H. P., . . . Delerue-Matos, C. (2013). Application of green zero-valent iron nanoparticles to the remediation of soils contaminated with ibuprofen. *Science of The Total Environment*, 461–462, pp. 323–329.
- Marco-Urrea, E., Perez-Trujillo, M., Vicent, T., & Caminal, G. (2009). Ability of white-rot fungi to remove selected pharmaceuticals and identification of degradation products of ibuprofen by *Trametes versicolor*. *Chemosphere*, 74(6), σσ. 765–772.
- Martin, J. E., Herzing, A. A., Yan, W., Li, X.-q., Koel, B. E., Kiely, C. J., & Zhang, W.-x. (2008). Determination of the Oxide Layer Thickness in Core–Shell Zerovalent Iron Nanoparticles. *Langmuir*, 24(8), pp. 4329-4334.
- Martín, J., Camacho-Munoz, D., Santos, J. L., Aparicio, I., & Alonso, E. (2012). Occurrence of pharmaceutical compounds in wastewater and sludge from wastewater treatment plants: Removal and ecotoxicological impact of wastewater discharges and sludge disposal. *Journal of Hazardous Materials*, 239-240, σσ. 40-47.

- Matheson, L. J., & Tratnyek, P. G. (1994). Reductive Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron Metal. *Environmental Science & Technology*, 28(12), σσ. 2045-2053.
- Metcalf, L., Eddy, H. P., & Tchobanoglous, G. (2004). *Wastewater engineering: Treatment, disposal, and reuse*. New York [etc.] : McGraw-Hill.
- Molkenthin, M., Olmez-Hanci, T., Jekel, M. R., & Arslan-Alaton, I. (2013). Photo-Fenton-like treatment of BPA: effect of UV light source and water matrix on toxicity and transformation products. *Water Research* 47, σσ. 5052–5064.
- Mondal, S. K., Saha, A. K., & Sinha, A. (2018). Removal of ciprofloxacin using modified advanced oxidation processes: Kinetics, pathways and process optimization. *Journal of Cleaner Production*, 171, σσ. 1203-1214.
- Mueller, N. C., Braun, J., Bruns, J., Černík, M., Rissing, P., Rickerby, D., & Nowack, B. (2012). Application of nanoscale zero valent iron (NZVI) for groundwater remediation in Europe . *Environmental Science and Pollution Research*, 19, σσ. 550–558.
- Müller, S., & Schlatter, C. (1998). Estrogenic potency of nonylphenol in vivo - a case study to evaluate the relevance of human non-occupational exposure. *Pure and Applied Chemistry*, 70(9), σσ. 1847–1853.
- Muller, S., & Schlatter, C. (2009). Oestrogenic potency of nonylphenol in vivo: a case study to evaluate the relevance of human non-occupational exposure. *Pure and Applied Chemistry*, 70(9), σσ. 1847–1853.
- Munz, N. A., Fu, Q., Stamm, C., & Hollender, J. (2018). Internal concentrations in gammarids reveal increased risk of organic micropollutants in wastewater-impacted streams. *Environmental Science & Technology*, 52(18), σσ. 10347-10358.
- Mystrioti, C., Sparis, D., Papasiopi, N., Xenidis, A., Dermatas, D., & Chrysochoou, M. (2015). Assessment of Polyphenol Coated Nano Zero Valent Iron for Hexavalent Chromium Removal from Contaminated Waters. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 94, pp. 302–307.
- Naidoo, V., Wolter, K., Cromarty, D., Diekmann, M., Duncan, N., Meharg, A. A., . . . Cuthbert, R. (2009). Toxicity of non-steroidal anti-inflammatory drugs to Gyps vultures: a new threat from ketoprofen. *Biology Letters*, 6(3), σσ. 339–341.
- Nakada, N., Tanishima, T., Shinohara, H., Kiri, K., & Takada, H. (2006). Pharmaceutical chemicals and endocrine disrupters in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment. *Water Research*, 40(17), σσ. 3297–3303.

- Nallani, G. C., Paulos, P. M., Constantine, L. A., Venables, B. J., & Huggett, D. B. (2011). Bioconcentration of ibuprofen in fathead minnow (*Pimephales promelas*) and channel catfish (*Ictalurus punctatus*). *Chemosphere*, *84*(10), σσ. 1371–1377.
- Neal, A. E., & Moore, P. A. (2017). Mimicking natural systems: Changes in behavior as a result of dynamic exposure to naproxen. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *135*, σσ. 347-357.
- Neyens, E., & Baeyens, J. (2003). A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, *98*(1-3), σσ. 33–50.
- NORMAN. (n.d.). Ανάκτηση από <https://www.norman-network.net/>
- Noubactep, C. (2010). Review: The fundamental mechanism of aqueous contaminant removal by metallic iron. *Water SA*, *36*(5), σσ. 663–670.
- Nurmi, J. T., Tratnyek, P. G., Sarathy, V., Baer, D. R., Amonette, J. E., Pecher, K., . . . Driessen, M. D. (2005). Characterization and Properties of Metallic Iron Nanoparticles: Spectroscopy, Electrochemistry, and Kinetics. *Environmental Science & Technology*, *39*(5), σσ. 1221–1230.
- Oaks, J. L., Gilbert, M., Virani, M. Z., Watson, R. T., Meteyer, C. U., Rideout, B. A., . . . Khan, A. A. (2004). Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan. *Nature*, *427*(6975), σσ. 630-633.
- Olmez-Hanci, T., Dursun, D., Aydin, E., Arslan-Alaton, I., Girit, B., Mita, L., . . . Guida, M. (2015). S2O8(2-)/UV-C and H2O2/UV-C treatment of Bisphenol A: assessment of toxicity, estrogenic activity, degradation products and results in real water. *Chemosphere* *119*, σσ. S115–S123.
- Pal, A., He, Y., Jekel, M., Reinhard, M., & Gin, K. Y.-H. (2014). Emerging contaminants of public health significance as water quality indicator compounds in the urban water cycle. *Environment International*, *71*, pp. 46-62.
- Patnaik, P. (2004). Preliminary Separation Methods. Στο P. Patnaik, *Dean's Analytical Chemistry Handbook, Second Edition* (σ. 1280). McGraw-Hill Education.
- Pemberton, R. M., & Hart, J. P. (1999). Electrochemical behaviour of triclosan at a screen printed carbon electrode and its voltammetric determination in toothpaste and mouth rinse products. *Analytica Chimica Acta*, *390*(1-3), σσ. 107–115.
- Pesqueira, J. F., Pereira, M. F., & Silva, A. M. (2020). Environmental impact assessment of advanced urban wastewater treatment technologies for the removal of priority substances and contaminants of emerging concern: A review. *Journal of Cleaner Production*, *261*, σ. 121078.

- Pirsaheb, M., Moradi, S., Shahlaei, M., Wang, X., & Farhadian, N. (2019). A new composite of nano zero-valent iron encapsulated in carbon dots for oxidative removal of bio-refractory antibiotics from water. *Journal of Cleaner Production*, 209, σσ. 1523-1532.
- Pookpoosa, I., Jindal, R., Morknoy, D., & Tantrakarnapa, K. (2015). Occurrence and efficacy of bisphenol A (BPA) treatment in selected municipal wastewater treatment plants, Bangkok, Thailand. *Water Science and Technology*, 72(3), σσ. 463–471.
- Poole, A., Pischel, L., Ley, C., Suh, G., Goodrich, J., Haggerty, T., . . . Parsonnet, J. (2016). Crossover control study of the effect of personal care products containing triclosan on the microbiome. *mSphere*, 1(3), pp. 1–15.
- Pothitou, P., & Voutsas, D. (2008). Endocrine disrupting compounds in municipal and industrial wastewater treatment plants in Northern Greece. *Chemosphere*, 73(11), σσ. 1716-1723.
- PubChem. (n.d.). Ανάκτηση από <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3672#section=Information-Sources>
- PubChem. (n.d.). Ανάκτηση από <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/4-nonylphenol>
- Puttamraju, P., & SenGupta, A. K. (2006). Evidence of Tunable On–Off Sorption Behaviors of Metal Oxide Nanoparticles: Role of Ion Exchanger Support. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(22), σσ. 7737-7742.
- Quesada, H., Baptista, A., Cusioli, L., Seibert, D., Bezerra, C., & Bergamasco, R. (2019). Surface water pollution by pharmaceuticals and an alternative of removal by low-cost adsorbents: a review. *Chemosphere*, 222, pp. 766-780.
- Quinn, J., Geiger, C., Clausen, C., Brooks, K., Coon, C., O’Hara, S., . . . Holdsworth, T. (2005). Field Demonstration of DNAPL Dehalogenation Using Emulsified Zero-Valent Iron . . . *Environmental Science & Technology*, 39(5), σσ. 1309–1318.
- Rajajayavel, S. R., & Ghoshal, S. (2015). Enhanced reductive dechlorination of trichloroethylene by sulfidated nanoscale zerovalent iron. *Water Research*, 78, σσ. 144–153.
- Rangasamy, B., Hemalatha, D., Shobana, C., Nataraj, B., & Ramesh, M. (2018). Developmental toxicity and biological responses of zebrafish (*Danio rerio*) exposed to anti-inflammatory drug ketoprofen. *Chemosphere*, 213, pp. 423-433.
- Rao, P., Mak, M. S., Liu, T., Lai, K. C., & Lo, I. M. (2009). Effects of humic acid on arsenic(V) removal by zero-valent iron from groundwater with special references to corrosion products analyses. *Chemosphere*, 75(2), σσ. 156-162.

- Raychoudhury, T., & Scheytt, T. (2013). Potential of zerovalent iron nanoparticles for remediation of environmental organic contaminants in water: a review. *Water Science and Technology*, 68(7), σσ. 1425–1439.
- Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Ferro-García, M. Á., Prados-Joya, G., & Ocampo-Pérez, R. (2013). Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere*, 93(7), σσ. 1268-1287.
- Roberts, P. H., & Thomas, K. V. (2006). The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower Tyne catchment. *Science of The Total Environment*, 356(1-3), σσ. 143-153.
- Rosenfeld, P. E., & Feng, L. (2011). *Risks of Hazardous Wastes* (1st ed.). William Andrew.
- Samaras, V. G., Thomaidis, N. S., Stasinakis, A. S., & Lekkas, T. D. (2011). An analytical method for the simultaneous trace determination of acidic pharmaceuticals and phenolic endocrine disrupting chemicals in wastewater and sewage sludge by gas chromatography-mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 399(7), σσ. 2549–2561.
- Samaras, V., Stasinakis, A., Mamais, D., Thomaidis, N., & Lekkas, T. (2013). Fate of selected pharmaceuticals and synthetic endocrine disrupting compounds during wastewater treatment and sludge anaerobic digestion. *Journal of Hazardous Materials*, 244-245, σσ. 259-267.
- Schwaiger, J., Ferling, H., Mallow, U., Wintermayr, H., & Negele, R. D. (2004). Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac: Part I: histopathological alterations and bioaccumulation in rainbow trout. *Aquatic Toxicology*, 68(2), σσ. 141-150.
- Shan, G., Yan, S., Tyagi, R. D., Surampalli, R. Y., & Zhang, T. C. (2009). Applications of Nanomaterials in Environmental Science and Engineering: Review. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management*, 13(2), σσ. 110-119.
- Shao, B., Hu, J., & Yang, M. (2003). Nonylphenol ethoxylates and their biodegradation intermediates in water and sludge of a sewage treatment plant. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 70(3), σσ. 527–532.
- Shao, Y., Zhao, P., Yue, Q., Wu, Y., Gao, B., & Kong, W. (2018). Preparation of wheat straw-supported Nanoscale Zero-Valent Iron and its removal performance on ciprofloxacin. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 158, pp. 100-107.
- Sheahan, D., Brighty, G., Daniel, M., Kirby, S., Hurst, M., Kennedy, J., . . . Waldock, M. (2002). Estrogenic activity measured in a sewage treatment works treating 5 industrial inputs

- containing high concentrations of alkylphenolic compounds — A case study. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 21(3), σσ. 507–514.
- Shu, H.-Y., Chang, M.-C., Chen, C.-C., & Chen, P.-E. (2010). Using resin supported nano zero-valent iron particles for decoloration of Acid Blue 113 azo dye solution. *Journal of Hazardous Materials*, 184(1-3), σσ. 499-505.
- Silva, A., Cardoso, D., Cruz, A., Lourenço, J., Mendo, S., Soares, A. M., & Loureiro, S. (2015). Ecotoxicity and genotoxicity of a binary combination of triclosan and carbendazim to *Daphnia magna*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 115, pp. 279–290.
- Singh, K. P., Singh, A. K., Gupta, S., & Rai, P. (2012). Modeling and optimization of reductive degradation of chloramphenicol in aqueous solution by zero-valent bimetallic nanoparticles. *Environmental Science and Pollution Research*, 19(6), σσ. 2063–2078.
- Sirés, I., & Brillas, E. (2012). Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A review. *Environment International*, 40, σσ. 212–229.
- Siril, P. F., Cross, H. E., & Brown, D. R. (2008). New polystyrene sulfonic acid resin catalysts with enhanced acidic and catalytic properties. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 279(1), σσ. 63–68.
- Smital, T. (2008). Acute and chronic effects of emerging contaminants. Στο D. Barceló, & M. Petrovic, *Emerging Contaminants from Industrial and Municipal Waste. The Handbook of Environmental Chemistry* (Τόμ. 5S/1, σσ. 105-142). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Soares, A., Guieysse, B., Jefferson, B., Cartmell, E., & Lester, J. (2008). Nonylphenol in the environment: A critical review on occurrence, fate, toxicity and treatment in wastewaters. *Environment International*, 34(7), σσ. 1033–1049.
- Spengler, P., Korner, W., & Metzger, J. (2001). Substances with estrogenic activity in effluents of sewage treatment plants in southwestern Germany. 1. Chemical analysis. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20(10), σσ. 2133–2141.
- Stasinakis, A., Mermigka, S., Samaras, V., Farmaki, E., & Thomaidis, N. (2012). Occurrence of endocrine disrupters and selected pharmaceuticals in Aisonas River (Greece) and environmental risk assessment using hazard indexes. *Environmental Science and Pollution Research*, 19, σσ. 1574–1583.
- Stasinakis, S. A., Petalas, A. V., Mamais, D., & Thomaidis, N. S. (2008). Application of the OECD 301F respirometric test for the biodegradability assessment of various potential endocrine disrupting chemicals. *Bioresource Technology* 99, σσ. 3458–3467.

- Stefaniuk, M., Oleszczuk, P., & Ok, Y. S. (2016). Review on nano zerovalent iron (nZVI): From synthesis to environmental applications. *Chemical Engineering Journal*, 287, pp. 618–632.
- Su, Y., Jassby, D., Song, S., Zhou, X., Zhao, H., Filip, J., . . . Zhang, Y. (2018). Enhanced Oxidative and Adsorptive Removal of Diclofenac in Heterogeneous Fenton-like Reaction with Sulfide Modified Nanoscale Zerovalent Iron. *Environmental Science & Technology*, 52(11), p. 6466–6475.
- Suanon, F., Sun, Q., Li, M., Cai, X., Zhang, Y., Yan, Y., & Yu, C.-P. (2017). Application of nanoscale zero valent iron and iron powder during sludge anaerobic digestion: Impact on methane yield and pharmaceutical and personal care products degradation. *Journal of Hazardous Materials*, 321, pp. 47-53.
- Sun, Q., Lv, M., Hu, A., Yang, X., & Yu, C.-P. (2014). Seasonal variation in the occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care products in a wastewater treatment plant in Xiamen, China. *Journal of Hazardous Materials*, 277, σσ. 69–75.
- Sun, Y.-P., Li, X.-Q., Zhang, W.-X., & Wang, H. P. (2007). A method for the preparation of stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 308(1-3), σσ. 60–66.
- Sutkar, V. S., & Gogate, P. R. (2009). Design aspects of sonochemical reactors: Techniques for understanding cavitation activity distribution and effect of operating parameters. *Chemical Engineering Journal*, 155(1-2), σσ. 26–36.
- Swan, S., Kruse, R., Liu, F., Barr, D., Drobnis, E., Redmon, J., . . . Group, S. f. (2003). Semen quality in relation to biomarkers of pesticide exposure. *Environmental Health Perspectives*, 111(12), σσ. 1478–1484.
- Świacka, K., Szaniawska, A., & Caban, M. (2019). Evaluation of bioconcentration and metabolism of diclofenac in mussels *Mytilus trossulus* - laboratory study. *Marine Pollution Bulletin*, 141, σσ. 249-255.
- Tai, C., She, J., Yin, Y., Zhao, T., & Wu, L. (2016). Degradation of 2,4,6-Trichlorophenol Using Hydrogen Peroxide Catalyzed by Nanoscale Zero-Valent Iron Supported on Ion Exchange Resin. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 16(6), σσ. 5850-5855.
- Tesh, S. J., & Scott, T. B. (2014). Nano-Composites for Water Remediation: A Review. *Advanced Materials*, 26(35), σσ. 6056–6068.
- Tiraferri, A., Chen, K. L., Sethi, R., & Elimelech, M. (2008). Reduced aggregation and sedimentation of zero-valent iron nanoparticles in the presence of guar gum. *Journal of Colloid and Interface Science*, 324(1-2), σσ. 71-79.

- Toli, A., Varouxaki, A., Mystrioti, C., Xenidis, A., & Papassiopi, N. (2018). Green Synthesis of Resin Supported Nanoiron and Evaluation of Efficiency for the Remediation of Cr(VI) Contaminated Groundwater by Batch Tests. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 101, σσ. 711–717 .
- Tong, Y., McNamara, P. J., & Mayer, B. K. (2019). Adsorption of organic micropollutants onto biochar: a review of relevant kinetics, mechanisms and equilibrium. *Environmental Science: Water Research & Technology*(5), σσ. 821-838.
- Torres, R. A., Abdelmalek, F., Combet, E., Petrier, C., & Pulgarin, C. (2007). A comparative study of ultrasonic cavitation and Fenton's reagent for bisphenol A degradation in deionised and natural waters. *Journal of Hazardous Materials* 146, σσ. 546–551.
- Tsai, W. T., Lee, M.-K., Su, T.-Y., & Chang, Y. M. (2009). Photodegradation of bisphenol-A in a batch TiO₂ suspension reactor. *Journal of Hazardous Materials* 168, σσ. 269–275.
- USEPA, (. S. (1990). *Testing consent order on 4-nonylphenol, branched*.
- USEPA, (. S. (2010). Ανάκτηση από https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/bpa_action_plan.pdf
- USEPA, (. S. (2018). Ανάκτηση από <https://www.epa.gov/assessing-and-managing-chemicals-under-tsca/risk-management-nonylphenol-and-nonylphenol-ethoxylates>
- Villacis-Garcia, M., Villalobos, M., & Gutierrez-Ruiz, M. (2015). Optimizing the use of natural and synthetic magnetites with very small amounts of coarse Fe(0) particles for reduction of aqueous Cr(VI). *Journal of Hazardous Materials*, 281, σσ. 77–86.
- Walling, C. (1975). Fenton's reagent revisited. *Accounts of Chemical Research*, 8(4), σσ. 125-131.
- Wang, C. B., & Zhang, W. X. (1997). Synthesizing Nanoscale Iron Particles for Rapid and Complete Dechlorination of TCE and PCBs. *Environmental Science & Technology* , 31(7), σσ. 2154–2156.
- Wang, J., & Wang, S. (2018). Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants. *Chemical Engineering Journal*, 334, σσ. 1502-1517.
- Wang, Q. F., Shao, Y. S., Gao, N. Y., Chu, W. H., Deng, J., Shen, X., . . . Wei, X. Y. (2016). Degradation of alachlor with zero-valent iron activating persulfate oxidation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 63, σσ. 379-385.
- Wang, Q., Kanel, S. R., Park, H., Ryu, A., & Choi, H. (2008). Controllable synthesis, characterization, and magnetic properties of nanoscale zerovalent iron with specific

- high Brunauer–Emmett–Teller surface area. *Journal of Nanoparticle Research*, 11(3), σσ. 749–755.
- Wang, T., Jin, X., Chen, Z., Megharaj, M., & Naidu, R. (2014). Green synthesis of Fe nanoparticles using eucalyptus leaf extracts for treatment of eutrophic wastewater. *Science of The Total Environment*, 466-467, σσ. 210-213.
- Wei, X., Zhu, N., Huang, X., Kang, N., Wu, P., & Dang, Z. (2020). Efficient degradation of sodium didofenac via heterogeneous Fenton reaction boosted by Pd/Fe@Fe₃O₄ nanoparticles derived from bio-recovered palladium. *Journal of Environmental Management*, 260, σ. 110072.
- Wetherill, Y., Petre, C., Monk, K., Puga, A., & Knudsen, K. (2002). The xenoestrogen bisphenol A induces inappropriate androgen receptor activation and mitogenesis in prostatic adenocarcinoma cells. *Molecular Cancer Therapeutics*, 1(7), σσ. 515–524.
- WHO, (. H. (2019). Ανάκτηση από <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/325771/WHO-MVP-EMP-IAU-2019.06-eng.pdf?ua=1>
- Wilkinson, J., Hooda, P. S., Barker, J., Barton, S., & Swinden, J. (2017). Occurrence, fate and transformation of emerging contaminants in water: An overarching review of the field. *Environmental Pollution*, 231(1), pp. 954-970.
- Wilkinson, M., Fawell, J. K., Whitehouse, P., & Sutton, A. (1997). *Proposed Environmental Quality Standards for Nonylphenol in Water*. Environment Agency.
- Wu, J., Wang, B., Blaney, L., Peng, G., Chen, P., Cui, Y., . . . Yu, G. (2019). Degradation of sulfamethazine by persulfate activated with organo-montmorillonite supported nano-zero valent iron. *Chemical Engineering Journal*, 361, σσ. 99-108.
- Wu, J., Wang, B., Cagnetta, G., Huang, J., Wang, Y., Deng, S., & Yu, G. (2020). Nanoscale zero valent iron-activated persulfate coupled with Fenton oxidation process for typical pharmaceuticals and personal care products degradation. *Separation and Purification Technology*, 239, p. 116534.
- Wu, Y., Yue, Q., Gao, Y., Ren, Z., & Gao, B. (2018). Performance of bimetallic nanoscale zero-valent iron particles for removal of oxytetracycline. *Journal of Environmental Sciences*, 69, σσ. 173-182.
- Xu, J., Chen, W., Wu, L., & Chang, A. C. (2009). Adsorption and Degradation of Ketoprofen in Soils. *Journal of Environmental Quality*, 38(3), σσ. 1177–1182.
- Xu, J., Liu, X., Cao, Z., Bai, W., Shi, Q., & Yang, Y. (2020). Fast degradation, large capacity, and high electron efficiency of chloramphenicol removal by different carbon-supported nanoscale zerovalent iron. *Journal of Hazardous Materials*, 384, σ. 121253.

- Xu, Y., Luo, F., Pal, A., Gin, K. Y.-H., & Reinhard, M. (2011). Occurrence of emerging organic contaminants in a tropical urban catchment in Singapore. *Chemosphere*, *83*(7), pp. 963-969.
- Xue, J., Wu, Q., Sakthivel, S., Pavithran, P., Vasukutty, J., & Kannan, K. (2015). Urinary levels of endocrine-disrupting chemicals, including bisphenols, bisphenol A, diglycidyl ethers, benzophenones, parabens, and triclosan in obese and non-obese Indian children. *Environmental Research*, *137*, pp. 120–128.
- Yamamoto, T., & Yasuhara, A. (1999). Quantities of bisphenol A leached from plastic waste samples. *Chemosphere*, *38*(11), σσ. 2569–2576.
- Yan, C., Yang, Y., Zhou, J., Liu, M., Nie, M., Shi, H., & Gu, L. (2013). Antibiotics in the surface water of the Yangtze Estuary: Occurrence, distribution and risk assessment. *Environmental Pollution*, *175*, σσ. 22- 29.
- Yan, W., Lien, H.-L., Koel, B. E., & Zhang, W.-x. (2013). Iron nanoparticles for environmental clean-up: recent developments and future outlook. *Environmental Science: Processes & Impacts*, *15*(1), pp. 63–77.
- Yang, Y., Fu, J., Peng, H., Hou, L., Liu, M., & Zhou, J. L. (2011). Occurrence and phase distribution of selected pharmaceuticals in the Yangtze Estuary and its coastal zone. *Journal of Hazardous Materials*, *190*(1-3), σσ. 588-596.
- Yu, H.-W., Park, M., Wu, S., Lopez, I. J., Ji, W., Scheideler, J., & Snyder, S. A. (2019). Strategies for selecting indicator compounds to assess attenuation of emerging contaminants during UV advanced oxidation processes. *Water Research*, *166*, σ. 115030.
- Yu, Y., Wu, L., & Chang, A. C. (2013). Seasonal variation of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants. *Science of the Total Environment*, *442*, σσ. 310-316.
- Zhang, X., Lin, S., Chen, Z., Megharaj, M., & Naidu, R. (2011). Kaolinite-supported nanoscale zero-valent iron for removal of Pb²⁺ from aqueous solution: Reactivity, characterization and mechanism. *Water Research*, *45*(11), σσ. 3481-3488.
- Zhao, X., Liu, W., Cai, Z., Han, B., Qian, T., & Zhao, D. (2016). An overview of preparation and applications of stabilized zero-valent iron nanoparticles for soil and groundwater remediation. *Water Research*, *100*, pp. 245-266.
- Zielinska, M., Wojnowska-Baryla, I., & Cydzik-Kwiatkowska, A. (2019). *Bisphenol A Removal from Water and Wastewater*. Springer International Publishing AG, part of Springer Nature.

Ziylan, A., Koltypin, Y., Gedanken, A., & Ince, N. H. (2013). More on sonolytic and sonocatalytic decomposition of Didofenac using zero-valent iron. *Ultrasonics Sonochemistry*, 20(1), pp. 580-586.

Βλυσίδης, Α. (2015). Ανάκτηση από https://ocw.aoc.ntua.gr/modules/document/file.php/CHEMENG110/09.Ximiki_Oxid_wsi-POMA.pdf

EUR-Lex website. (n.d.). Ανάκτηση από https://eur-lex.europa.eu/summary/chapter/environment.html?root_default=SUM_1_CODED%3D20

Θεοδωρίδης, Γ. (2015). Φασματομετρία Μάζας. Στο Γ. Θεοδωρίδης, Σ. Γηρούση, Γ. Ζαχαριάδης, Α. Ζώτου, & Β. Σαμανίδου, *Βιοαναλυτική Χημεία*. Ελληνικά Ακαδημαϊκά Ηλεκτρονικά Συγγράματα και Βοηθήματα.

Κουμάκη, Ε. (2018). *Διδακτορική διατριβή: Πειραματική προσομοίωση της τύχης των οργανικών μικρορυπαντών κατά την απολύμανση των λυμάτων και κατά τη διάθεσή τους στο υδάτινο περιβάλλον*. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Πολιτικών Μηχανικών, Αθήνα.

Σαμανίδου, Β. (2015). Τεχνικές Προκατεργασίας Βιολογικών Δειγμάτων. Στο Γ. Θεοδωρίδης, Σ. Γηρούση, Γ. Ζαχαριάδης, Α. Ζώτου, & Β. Σαμανίδου, *Βιοαναλυτική χημεία* (σσ. 81-82). Αθήνα: Σύνδεσμος Ελληνικών Ακαδημαϊκών Βιβλιοθηκών.