

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ



ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ – ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΕΠΙΣΤΗΜΗ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ»

**«Διερεύνηση της απόδοσης του στοιχειακού νανοσιδήρου στην
απομάκρυνση μικροοργανικών ρύπων από το νερό σε συστήματα
συνεχούς τροφοδοσίας»**

Καλλή Μαρία

Αθήνα, Ιούνιος 2021

**Επιβλέπων: Κωνσταντίνος Νουτσόπουλος
Αναπληρωτής Καθηγητής**

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

**ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ – ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΕΠΙΣΤΗΜΗ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ»**

**«Διερεύνηση της απόδοσης του στοιχειακού νανοσιδήρου στην
απομάκρυνση μικροοργανικών ρύπων από το νερό σε συστήματα
συνεχούς τροφοδοσίας»**

Καλλή Μαρία

Αθήνα, Ιούνιος 2021

**Επιβλέπων: Κωνσταντίνος Νουτσόπουλος
Αναπληρωτής Καθηγητής**

***“It is our collective and individual responsibility
to preserve and tend to the environment in which we all live.”***

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας (ΕΥΤ) της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, με σκοπό την ολοκλήρωση των μεταπτυχιακών μου σπουδών στη σχολή των Πολιτικών Μηχανικών.

Αρχικά, θα ήθελα να εκφράσω τις βαθύτατες ευχαριστίες μου στον επιβλέποντα της παρούσας διπλωματικής εργασίας, κ. Κωνσταντίνο Νουτσόπουλο για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα που έχει σκοπό τη προστασία του περιβάλλοντος και τη διασφάλιση της δημόσιας υγείας και επίσης, για τη καθοδήγηση του καθ' όλη τη διάρκεια.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω ολόψυχα, την υποψήφια διδάκτορα Ηλιάνα Πανάγου, για τη πολύτιμη βοήθεια, συμβολή και υποστήριξη του καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά όλο το προσωπικό του Εργαστηρίου Υγειονομικής Τεχνολογίας και ιδιαιτέρως τον Νίκο Κουρή για τη βοήθεια και στήριξη κατά τη διάρκεια της διεξαγωγής των πειραμάτων.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες και την αγάπη μου στην οικογένεια μου, για τη συνεχή στήριξη, την κατανόηση και την εμπιστοσύνη που μου έδειξαν κατά τη διάρκεια των σπουδών μου.

Περίληψη

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής διεργασίας είναι η διερεύνηση της χρήσης στοιχειακού νανοσίδηρου για την απομάκρυνση επιλεγμένων ενώσεων-στόχων, οι οποίες ανήκουν στους αναδυόμενους μικροοργανικούς ρύπους (Emerging Contaminants, ECs) από το νερό. Οι ECs είναι ουσίες που έχουν προκαλέσει μεγάλο ενδιαφέρον στην επιστημονική κοινότητα λόγω των σοβαρών τους επιπτώσεων στο περιβάλλον αλλά και στη ανθρώπινη υγεία λόγω της τοξικότητας, ανθεκτικότητας και της τάσης τους για βιοσυσσώρευση. Στους ECs ανήκουν τα φαρμακευτικά προϊόντα (Pharmaceuticals Compounds, PhACs) και οι ενδοκρινικοί διαταράκτες (Endocrine Disruptors Compounds, EDCs). Αυτές οι ενώσεις απελευθερώνονται συνεχώς στο περιβάλλον με ελαφρώς αυξανόμενο ρυθμό (προκαλώντας, τη λεγόμενη «ψευδο ανθεκτικότητα»). Η εκροή των λυμάτων από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (ΕΕΛ) είναι μία από τις κύριες πηγές των ECs στο περιβάλλον που συνήθως απελευθερώνονται σε επιφανειακά ύδατα και στη συνέχεια καταλήγουν σε ιζήματα, στο έδαφος, στα υπόγεια ύδατα αλλά και στη θάλασσα. Οι ρύποι αυτοί ανιχνεύονται στο περιβάλλον σε μικρές συγκεντρώσεις της τάξης των ng/L έως µg/L. Ο λόγος για την παρουσία των ECs εκροή των λυμάτων είναι ότι οι περισσότερες ΕΕΛ έχουν σχεδιαστεί για μείωση του οργανικού φορτίου, των παθογόνων, του αζώτου και του φωσφόρου και επομένως δεν είναι σε θέση να επεξεργάζονται τέτοιες ουσίες που βρίσκονται σε πολύ χαμηλή συγκέντρωση.

Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί διάφοροι μέθοδοι επεξεργασίας αυτών των ρύπων, και ανάμεσα τους είναι και η χρήση στοιχειακού σιδήρου σε νανοκλίμακα (nano Zero Valent Iron – nZVI). Ο nZVI έχει εφαρμοστεί επιτυχώς για την απομάκρυνση ανόργανων και οργανικών ρύπων από το υπόγειο νερό και το έδαφος. Σε σύγκριση με το στοιχειακό σίδηρο σε μικροκλίμακα, ο nZVI λόγω του μικρού του μεγέθους εμφανίζει υψηλή ειδική επιφάνεια και μεγάλη αντιδραστικότητα και επομένως χρειάζονται μικρότεροι χρόνοι επεξεργασίας. Επίσης, λόγω της μεγάλης του αναγωγικής ικανότητας, της προσροφητικής ικανότητας και της καταλυτικής του δράσης, μπορεί να δράσει μέσω διάφορων μηχανισμών για την απομάκρυνση ενός μεγάλου εύρους ρύπων. Επιπλέον, μεγάλο ενδιαφέρον στη επιστημονική κοινότητα, έχει προκαλέσει η 'πράσινη' σύνθεση του nZVI, με τη χρήση φυτικών εκχυλισμάτων, όπου αποτελεί μια φιλική και βιώσιμη προς το περιβάλλον, τεχνολογία.

Όμως, ο nZVI παρουσιάζει κάποια βασικά προβλήματα λόγω της τάσης του για συσσωμάτωση, της παθητικοποίησης εν παρουσία διαλυμένου οξυγόνου και νερού αλλά και της δυσκολίας διαχωρισμού του από το μέσο που επεξεργάζεται. Για να αντιμετωπιστούν αυτά τα προβλήματα έχουν αναπτυχθεί διάφορες τροποποιήσεις της δομής και σύνθεσης του nZVI.

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. Με τη χρήση πολυφαινόλων από εκχύλισμα πράσινου τσαγιού, ο τρισθενής σίδηρος ανάγεται σε στοιχειακό. Κατά το πρώτο πειραματικό στάδιο πραγματοποιήθηκαν δοκιμές παρτίδας σε υπερκάθαρο νερό με τη χρήση στοιχειακού νανοσίδηρου για την απομάκρυνση 3 ενδοκρινικών διαταρακτών (εννεύλοφαινόλη, δισφαινόλη-Α, τρικλοζάνη) και τεσσάρων μη στεροειδών αντιφλεγμονωδών φαρμάκων (ιβουπροφαίνη, δικλοφενάκη, ναπροξένη και κετοπροφένη), σε συγκέντρωση το καθ' ένα ίση με 1µg/L. Διερευνήθηκε η επίδραση της δόσης R-nFe για

την απομάκρυνση των ενώσεων-στόχων. Τα πειράματα διεξάχθηκαν σε pH=3 για τις δόσεις R-nFe 1,5,10 g/L και για pH=7 για τη δόση R-nFe 30 g/L. Επίσης, διερευνήθηκε η επίδραση της υποστηρικτικής ρητίνης R χωρίς εφαρμογή της σύνθεσης του nZVI χρησιμοποιώντας εκχυλίσματα πράσινου τσαγιού και πραγματοποιήθηκε σύγκριση αυτών των αποτελεσμάτων με τα αποτελέσματα του R-nFe για τις ίδιες δόσεις ρητίνης.

Κατά το δεύτερο στάδιο της πειραματικής διαδικασίας πραγματοποιήθηκαν δύο πειραματικοί κύκλοι σε ένα πιλοτικό σύστημα συνεχούς ροής. Το υλικό nZVI κατανέμεται σε τέσσερις ίδιες στήλες που λειτουργούν υπό συνεχή καθοδική ροή υπό πίεση με τη βοήθεια μιας περισταλτικής αντλίας. Το στρώμα του υλικού σε όλες τις στήλες ήταν ίδιο και ίσο με 10 cm. Οι τέσσερις στήλες προσομοιώνουν μια στήλη πάχους 40 cm. Το σύστημα αυτό, επεξεργάζεται κάθε μέρα 26 L νερού βρύσης με τις ενώσεις στόχους. Η απόδοση της μεθόδου με nZVI αξιολογήθηκε για τέσσερις διαφορετικούς χρόνους επαφής. Επιπλέον, ο πρώτος πειραματικός κύκλος πραγματοποιήθηκε με συγκέντρωση όλων των ενώσεων στόχων ίση με 1 µg/L, ενώ ο δεύτερος με συγκέντρωση ίση με 5 µg/L.

Από τα πειράματα batch, η απομάκρυνση των μη στεροειδή αντιφλεγμονωδών φαρμάκων, ιβουπροφαίνη, ναπροξένη και κετοπροφένη, φαίνεται να μην ευνοείται για μεγάλη δόση R-nFe 30 g/L και R-Na 30 g/L για pH ίσο με 7. Ενώ, για τη δικλοφενάκη, η προσθήκη του nZVI δεν βελτιώνει την απομάκρυνση της από το υδατικό διάλυμα, ανεξαρτήτως του pH. Η R-nFe 30 g/L απομάκρυνε την δισφαινόλη A κατά 66% από το υπερκάθαρο νερό, ενώ η R-Na 30 g/L κατά 77% σε pH ίσο με 7. Για τη δόση R-Na 10 g/L, pH=3 η απομάκρυνση της δισφαινόλης A είναι ίση με 47%, ενώ για R-nFe 10 g/L είναι ίση με 27%. Συνεπώς, η προσθήκη του nZVI δεν ενισχύει την απομάκρυνση της δισφαινόλης A από το υδατικό διάλυμα και η προσρόφηση στη ρητίνη ενδεχομένως διαδραματίζει σημαντικό ρόλο. Η τρικλοζάνη απομακρύνθηκε σε μεγάλο βαθμό ($\geq 89\%$) τόσο για τη δόση της ρητίνης ίση με 10 g/L και 30 g/L σε pH ίσο με 3 και 7, αντίστοιχα, εν παρουσία και απουσία nZVI. Επιπλέον, για R-nFe 10 g/L και pH 3, η παρουσία του nZVI ενίσχυσε την απομάκρυνση της ιβουπροφαίνης και της ναπροξένης από το υδατικό διάλυμα, αλλά δεν ενίσχυσε την απομάκρυνση της κετοπροφένης.

Για τα πειράματα συνεχούς ροής, παρατηρήθηκε ότι η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης των μικροοργανικών ρύπων από 1 µg/L σε 5 µg/L, οδήγησε σε μειωμένη απόδοση απομάκρυνσης, το υλικό R-nFe έχασε νωρίτερα και σε μικρότερο κανονικοποιημένο όγκο πόρων την ικανότητα να απομακρύνει τις ενώσεις αυτές. Όμως, με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης της BPA από 1 σε 5 mg/L, η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης της BPA αυξήθηκε. Επίσης, με την αύξηση του χρόνου επαφής, οι στήλες καθυστερούν να φτάσουν σε πλήρη κορεσμό. Επιπλέον, η ικανότητα απομάκρυνσης της τρικλοζάνης ήταν μεγαλύτερη σε σύγκριση με τις άλλες ενώσεις στόχους κατά τους δυο πειραματικούς κύκλους.

Abstract

The purpose of this thesis is to investigate the use of nano Zero Valent iron (nZVI) to remove selected target compounds, which belong to the emerging micro-organic pollutants (Emerging Contaminants, ECs) from the water. ECs are substances that have caused a great interest in the scientific community due to their serious effects on the environment but also on human health due to their toxicity, persistence and tendency for bioaccumulation. ECs include the Pharmaceuticals Compounds (PhACs) and Endocrine Disruptors Compounds (EDCs). These compounds are continuously released into the environment at a slightly increasing rate (causing the "pseudo-resistance"). Sewage discharge from wastewater treatment plants (WWTPs) is one of the main sources of ECs in the environment that are usually released into surface water and then end up in sediments, soil, groundwater and at sea. These pollutants are detected in the environment in small concentrations of ng/L to µg/L. The reason for the presence of ECs in the effluent is that most WWTPs are designed to reduce organic load, pathogens, nitrogen and phosphorus and therefore are not able to treat such substances at very low concentrations.

In recent years, various methods of treatment of these pollutants have been developed, including the use of nano Zero Valent Iron (nZVI). nZVI has been successfully applied to remove inorganic and organic pollutants from groundwater and soil. Compared to elemental iron on a micro scale, nZVI due to its small size has a high specific surface area and high reactivity and it reduces the time of treatment. Also, due to its high reducing capacity, adsorption capacity and catalytic action, it can act through various mechanisms to remove a wide range of pollutants. In addition, the 'green' composition of nZVI, using plant extracts, is increasingly attracting the scientific community because it is an environmentally friendly and sustainable technology.

However, nZVI has some major problems due to its tendency for agglomeration, passivation in the presence of dissolved oxygen and water and the difficulty of separating it from the processing medium. Various modifications to the structure and composition of nZVI have been developed to address these problems.

nZVI used in this 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 (R-nFe). In the first experimental step, batch tests were performed in ultra-pure water using the nZVI to remove 3 endocrine disruptors (nonylphenol, bisphenol-A, triclosan) and four non-steroidal anti-inflammatory drugs (ibuprofen, diclofenac, naproxen and ketoprofen), at a concentration of 1 µg/L each. The effect of R-nFe dose on the removal of target compounds was investigated. The experiments were performed at pH = 3 for doses of R-nFe 1, 5, 10 g/L and for doses R-nFe 30 g/L at pH=7. Also, the effect of support R resin without application of nZVI composition using green tea extracts was investigated and a comparison of these results with R-nFe results for the same resin doses was performed.

During the second stage of the experimental process, two experimental cycles were performed in a pilot continuous flow system. It consists of four identical columns made from Plexiglas. The pilot unit is operated under continuous downward flow regime, which is supported by a peristaltic pump. The nZVI material is distributed in the four columns and the layer of material in all the columns was the same and equal to 10 cm. The four columns simulate a 40 cm thick column. This system treats 26 L of tap water daily

with the target compounds. The performance of the nZVI method was evaluated for four different contact times. In addition, the first experimental cycle was performed with a concentration of all target compounds equal to 1 µg/L, while the second with a concentration equal to 5 µg/L.

From batch experiments, removal of non-steroidal anti-inflammatory drugs, ibuprofen, naproxen and ketoprofen, does not appear to favor a high dose of R-nFe 30 g/L and R-Na 30 g/L for pH 7. While, for diclofenac, the addition of nZVI does not improve its removal from the aqueous solution, regardless of the pH. R-nFe 30 g/L removed bisphenol A by 66% from ultrapure water, while R-Na 30 g/L by 77 % at a pH of 7. For the dose of R-Na 10 g / L, pH = 3 the removal of bisphenol A is equal to 47%, while for R-nFe 10 g/L is equal to 27%. Therefore, the addition of nZVI does not enhance the removal of bisphenol A from the aqueous solution and adsorption to the resin may play an important role. Triclosan was largely removed (≥89%) for both the resin dose of 10 g/L and 30 g/L at pH 3 and 7, respectively, in the presence and absence of nZVI. In addition, for R-nFe 10 g / L and pH 3, the presence of nZVI enhanced the removal of ibuprofen and naproxen from the aqueous solution, but did not enhance the removal of ketoprofen.

For continuous flow experiments, it was observed that increasing the initial concentration of target compounds from 1 µg/L to 5 µg/L, the removal efficiency decreased and the R-nFe material lost earlier and in a smaller normalized pore volume the ability to remove these compounds. However, with increasing the initial BPA concentration from 1 to 5 µg/L, the BPA removal efficiency increased. Also, with increasing contact time, the columns reached the full saturation later. Moreover, the removal efficiency of triclosan was higher compared to the other target compounds during the two experimental cycles.

I ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία χρόνια μια καινούργια κατηγορία ρύπων έχει απασχολήσει τους ερευνητές, οι οποίοι ονομάζονται αναδυόμενοι οργανικοί ρύποι (Emerging Contaminants, ECs). Μεταξύ των μεγάλων ποικιλιών των αναδυόμενων ρύπων, επισημαίνονται διάφορες κατηγορίες: φαρμακευτικά προϊόντα και προϊόντα προσωπικής φροντίδας, επιβραδυντικά πυρκαγιάς, φυτοφάρμακα, πλαστικοποιητές και επιφανειοδραστικά. Η αύξηση αυτών των προϊόντων αυτών αυξήθηκε λόγω της οικονομικής ανάπτυξης. Αναμένεται ότι η ρύπανση από αυτούς τους ρύπους θα ενταθεί λόγω της αύξησης του παγκόσμιου πληθυσμού κυρίως σε περιοχές υψηλής πυκνότητας, με αποτέλεσμα όχι μόνο την αύξηση των επιπέδων τους αλλά και αύξηση του αριθμού των ρυπασμένων οικοσυστημάτων. Στις ανεπτυγμένες χώρες η χρήση των αναδυόμενων ρύπων αυξάνεται και η πιθανή μείωση είναι σχεδόν αδύνατη, καθώς είναι απολύτως απαραίτητοι για την υγεία και τη γενική ποιότητα ζωής.

Οι ECs μπορούν να φτάσουν στο περιβάλλον μέσω διαφορετικών οδών και οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (ΕΕΛ) είναι το κύριο σημείο εισόδου στο περιβάλλον, κυρίως στα επιφανειακά ύδατα επειδή δεν απομακρύνουν ικανοποιητικά αυτούς τους ρύπους. Οι αναδυόμενοι μικρορύποι αν και συναντώνται στο περιβάλλον σε μικρές συγκεντρώσεις, η συχνή παρουσία τους όμως προκαλεί δυσμενείς επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία αλλά και στους υδρόβιους οργανισμούς. Ορισμένοι από αυτούς μπορεί να είναι δυνητικά τοξικοί ή καρκινογόνοι και πολύ ανθεκτικοί, έχοντας την τάση να βιοσυσσωρεύονται και να βιο-μεγεθύνονται.

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι να αξιολογηθεί η δυνατότητα των νανοσωματιδίων σιδήρου μηδενικού σθένους στην απομάκρυνση συγκεκριμένων αναδυόμενων οργανικών μικρορύπων και ειδικότερα τριών ενδοκρινικών διαταρακτών (της εννεύλοφαινόλης, της δισφαινόλης Α και της τρικλοζάνης) και τεσσάρων μη στεροειδών αντιφλεγμονωδών φαρμάκων (της ιβουπροφαίνης, της δικλοφενάκης, της ναπροξένης και της κετοπροφένης) από το νερό. Για τις πειραματικές διαδικασίες χρησιμοποιήθηκε στοιχειακός νανοσίδηρος που έχει παραχθεί μέσω της χρήσης πολυφαινόλων πράσινου τσαγιού ενσωματωμένος σε κατιονική ρητίνη ως υποστηρικτικό πορώδες μέσο, με τη μεθοδολογία που έχει αναπτυχθεί στο Εργαστήριο Μεταλλειολόγων Μηχανικών του ΕΜΠ (Toli, Varouxaki, Mystrioti, Xenidis, & Papassiopi, 2018).

Η παρούσα διπλωματική εργασία περιλαμβάνει τα εξής σημαντικά κεφάλαια:

Στη βιβλιογραφική ανασκόπηση γίνεται μια παρουσίαση των 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. Επιπλέον, γίνεται μια αναφορά σε συστήματα συνεχούς ροής με τη χρήση του στοιχειακού νανοσιδήρου που έχουν αναφερθεί στη διεθνή βιβλιογραφία. Επιπλέον, γίνεται μια συνοπτική περιγραφή κύριων μεθόδων απομάκρυνσης των αναδυόμενων μικρορύπων από τα λύματα.

Το τρίτο κεφάλαιο περιλαμβάνει την αναλυτική περιγραφή των batch πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν. Στη συνέχεια, περιγράφεται η λειτουργία του πιλοτικού συστήματος συνεχούς ροής. Το τέταρτο κεφάλαιο περιέχει την παρουσίαση των αποτελεσμάτων των πειραμάτων και τα

συμπεράσματα που προκύπτουν από αυτά. Στο πέμπτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα κυριότερα συμπεράσματα που εξάγονται από την παρούσα εργασία. Στο τέλος προτείνονται προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη.....	ii
Abstract	iv
I ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	vi
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ	xii
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ.....	xii
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	xvi
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	xxii
ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ.....	xxiv
II ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ	1
1 Αναδυόμενοι οργανικοί μικρορύποι (Emerging Contaminants, ECs).....	1
1.1 Σημειακές πηγές ρύπανσης	4
1.2 Μη σημειακές πηγές ρύπανσης	5
1.3 Παρουσία μικρορύπων στις ΕΕΛ	6
2 Φαρμακευτικές ουσίες	8
2.1 Δικλοφενάκη (Diclofenac, DCF)	9
2.2 Ιβουπροφαίνη (Ibuprofen, IBU)	13
2.3 Ναπροξένη (Naproxen, NPX)	17
2.4 Κετοπροφένη (Ketoprofen, KTP)	21
3 Ενδοκρινικοί διαταράκτες (Endocrine Disruptors, EDCs)	25
3.1 Εννεύλοφαινόλη (Nonylphenol, NP)	27
3.2 Δισφαινόλη Α (Bisphenol A, BPA)	32
3.3 Τρικλοζάνη (Triclosan, TCS)	41
4 Νομοθετικό πλαίσιο.....	50
5 Νανοτεχνολογία.....	53
5.1 Στοιχειακός νανοσίδηρος (nano zero Valent Iron, nZVI).....	54
6 Η τύχη των αναδυόμενων μικρορύπων κατά την επεξεργασία τους με νανοσωματίδια σιδήρου μηδενικού σθένους (nZVI)	73
6.1 Δισφαινόλη Α (BPA)	73
6.2 Εννεύλοφαινόλη (NP)	78
6.3 Τρικλοζάνη (TCS)	80
6.4 Δικλοφενάκη (DCF)	82
6.5 Ιβουπροφαίνη (IBU).....	84

6.6 Δικλοφενάκη (DCF), Ιβουπροφαίνη (IBU) και Ναπροξένη (NPX)	85
6.7 Κετοπροφένη (ΚΤΡ) και Ναπροξένη (NPX)	86
7 Συστήματα συνεχούς ροής nZVI	90
7.1 Μόλυβδος.....	90
7.2 Αρσενικό.....	91
7.3 Εξασθενές χρώμιο	92
7.4 Cr, Cu, Cd, Pb	94
7.5 Φώσφορος	95
7.6 Δικλοφενάκη	95
7.7 Ιβουπροφαίνη και Ναπροξένη	96
8 Άλλοι μέθοδοι απομάκρυνσης των αναδύμενων μικρορύπων	99
8.1 Απομάκρυνση αναδύμενων ρύπων με τη χρήση υπερδιήθησης, νανοδιήθησης και αντίστροφης ώσμωσης	99
8.2 Προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας (Advance Oxidation Process, AOPs).....	104
8.3 Προσρόφηση με χρήση νανοσωλήνων άνθρακα (Carbon Nanotubes, CNTs)	104
8.4 Προσρόφηση με ενεργό άνθρακα	105
III ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ	108
9 Πειραματικό πρωτόκολλο σύνθεσης του nZVI	108
10 Πειραματικό πρωτόκολλο των δοκιμών παρτίδας (batch tests).....	113
10.1 Πειραματικό πρωτόκολλο για pH=3, R-nFe	113
10.2 Πειραματικό πρωτόκολλο για pH=3, R-Na	114
10.3 Πειραματικό πρωτόκολλο για pH=7, R-nFe 30gr/L,	115
10.4 Πειραματικό πρωτόκολλο για pH=7, R-Na 30gr/L.....	116
11 Πιλοτικό σύστημα R-nFe σε στήλες.....	117
11.1 Χαρακτηριστικά πιλοτικού συστήματος στηλών.....	117
11.2 1 ^ο πειραματικός κύκλος.....	119
11.3 2 ^ο πειραματικός κύκλος.....	120
12 Αναλυτικές μέθοδοι.....	121
12.1 Παρασκευή διαλύματος mix 7 ουσιών συγκέντρωσης 10 ppm (10 mg/L).....	121
12.2 Δημιουργία διαλύματος εσωτερικών προτύπων (IS) συγκέντρωσης 600 ppb (600 µg/L) ...	121
12.3 Προκατεργασία υγρών δειγμάτων	122
12.4 Παραγωγή των δειγμάτων	124
12.5 Πειραματικό πρωτόκολλο αέριας χρωματογραφίας – φασματομετρίας μάζας	125

12.6 Προσδιορισμός του pH και της θερμοκρασίας.....	132
12.7 Προσδιορισμός του διαλυμένου οξυγόνου	133
IV ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....	134
13 Αποτελέσματα για κάθε ένωση στόχο για τα batch πειράματα	135
13.1 Δικλοφενάκη	135
13.2 Ιβουπροφαίνη	140
13.3 Κετοπροφένη.....	145
13.4 Ναπροξένη.....	150
13.5 Δισφαινόλη Α	155
13.6 Εννεϋλοφαινόλη	160
13.7 Τρικλοζάνη	161
13.8 Συγκριτική αξιολόγηση για τις ενώσεις –στόχους στα batch πειράματα.....	164
14 Αποτελέσματα για κάθε ένωση στόχο για τον 1^ο πειραματικό κύκλο.....	173
14.1 Δικλοφενάκη	174
14.2 Ιβουπροφαίνη	175
14.3 Κετοπροφένη.....	179
14.4 Ναπροξένη.....	183
14.5 Δισφαινόλη Α	187
14.6 Εννεϋλοφαινόλη	191
14.7 Τρικλοζάνη	193
14.8 Συγκριτική αξιολόγηση για τις ενώσεις –στόχους για τον 1 ^ο πειραματικό κύκλο.....	198
15 Αποτελέσματα για κάθε ένωση στόχο για τον 2^ο πειραματικό κύκλο.....	202
15.1 Δικλοφενάκη	203
15.2 Ιβουπροφαίνη	207
15.3 Κετοπροφένη.....	211
15.4 Ναπροξένη.....	215
15.5 Δισφαινόλη Α	219
15.6 Εννεϋλοφαινόλη	223
15.7 Τρικλοζάνη	224
15.8 Συγκριτική αξιολόγηση για τις ενώσεις –στόχους για τον 2 ^ο πειραματικό κύκλο.....	228
16 Συγκριτική αξιολόγηση των δύο πειραματικών κύκλων	234
V ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	239
VI ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ	244

VII ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	245
VIII ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	296

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 11.11: Σύστημα πιλοτικών στηλών R-nFe.....	118
Εικόνα 12.1: Φωτογραφική απεικόνιση της συσκευής κενού (Agilent Technologies), των πλαστικών συρίγγων και των φυσίγγων C18 που χρησιμοποιούνται κατά την εκχύλιση στερεής φάσης.....	123
Εικόνα 12.2: Εξάτμιση με τη χρήση αέριου αζώτου του 1 mL του οξικού αιθυλεστέρα στο φιαλίδιο κωνικού πάτου.....	124
Εικόνα 12.3: Ενδεικτικό χρωματογράφημα των εξεταζόμενων ουσιών σε SIM mode (Κουμάκη 2018).	130
Εικόνα 12.4: Φωτογραφική απεικόνιση του αέριου χρωματογράφου-φασματομέτρου μάζας (gas chromatography-mass spectrometer).....	131
Εικόνα 12.5: Πεχάμετρο τύπου 3110 της εταιρίας WTW.....	132
Εικόνα 12.6: Φορητό ψηφιακό θερμόμετρο.....	132
Εικόνα 12.7: Οξυγονόμετρο Multi 3510 IDS της εταιρίας WTW.....	133

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 13.1: Επίδραση του nZVI για την απομάκρυνση της DCF για pH=7 και δόση ρητίνης 30 g/L.....	136
Διάγραμμα 13.2: Επίδραση του nZVI για την απομάκρυνση της DCF για pH=3 και δόση ρητίνης 1 g/L.	137
Διάγραμμα 13.3: Επίδραση του nZVI για την απομάκρυνση της DCF για pH=3 και δόση ρητίνης 5 g/L.	137
Διάγραμμα 13.4: Επίδραση του nZVI για την απομάκρυνση της DCF για pH=3 και δόση ρητίνης 10 g/L.....	138
Διάγραμμα 13.5: Συγκριτικό διάγραμμα για την επίδραση του nZVI για 1, 5, 10 g/L R-nFe και pH=3. ..	138
Διάγραμμα 13.6: Συγκριτικό διάγραμμα για την επίδραση της ρητίνης στην απομάκρυνση της DCF, για δόσεις 1, 5, 10 R-Na g/L και pH=3.....	139
Διάγραμμα 13.7: Διάγραμμα του λόγου C/C ₀ συναρτήσει του χρόνου επαφής για την δικλοφενάκη που εξετάστηκε σε μικρό χρόνο επαφής (έως 180 λεπτά) εν παρουσία και απουσία nZVI για διάφορες δόσεις ρητίνης.....	139
Διάγραμμα 13.8: Επίδραση του nZVI για την απομάκρυνση της IBU για pH=7 και δόση ρητίνης 30 g/L.....	141
Διάγραμμα 13.9: Επίδραση του nZVI για την απομάκρυνση της IBU για pH=3 και δόση ρητίνης 1 g/L.	142
Διάγραμμα 13.10: Επίδραση του nZVI για την απομάκρυνση της IBU για pH=3 και δόση ρητίνης 5 g/L.....	142
Διάγραμμα 13.11: Επίδραση του nZVI για την απομάκρυνση της IBU για pH=3 και δόση ρητίνης 10 g/L.....	143
Διάγραμμα 13.12: Συγκριτικό διάγραμμα για την επίδραση του nZVI για 1, 5, 10 g/L R-nFe και pH=3 στην απομάκρυνση της IBU.....	143
Διάγραμμα 13.13: Συγκριτικό διάγραμμα για την επίδραση της ρητίνης για 1, 5, 10 g/L R-Na και pH=3 στην απομάκρυνση της IBU.....	144

Διάγραμμα 13.14: Διάγραμμα του λόγου C/C_0 συναρτήσει του χρόνου επαφής για την ιβουπροφαίνη που εξετάστηκε σε μικρό χρόνο επαφής (έως 180 λεπτά) εν παρουσία και απουσία nZVI για διάφορες δόσεις ρητίνης.	144
Διάγραμμα 13.15: Επίδραση του nZVI για την απομάκρυνση της KTP για pH=7 και δόση ρητίνης 30 g/L.	146
Διάγραμμα 13.16: Επίδραση του nZVI για την απομάκρυνση της KTP για pH=3 και δόση ρητίνης 1 g/L.	146
Διάγραμμα 13.17: Επίδραση του nZVI για την απομάκρυνση της KTP για pH=3 και δόση ρητίνης 5 g/L.	147
Διάγραμμα 13.18: Επίδραση του nZVI για την απομάκρυνση της KTP για pH=3 και δόση ρητίνης 10 g/L.	147
Διάγραμμα 13.19: Συγκριτικό διάγραμμα για την επίδραση του nZVI στην απομάκρυνση της KTP για 1, 5, 10 g/L R-nFe και pH=3.	148
Διάγραμμα 13.20: Συγκριτικό διάγραμμα για την επίδραση της ρητίνης στην απομάκρυνση της KTP για 1, 5, 10 g/L R-Na και pH=3.	148
Διάγραμμα 13.21: Διάγραμμα του λόγου C/C_0 συναρτήσει του χρόνου επαφής για τη κετοπροφένη που εξετάστηκε σε μικρό χρόνο επαφής (έως 180 λεπτά) εν παρουσία και απουσία nZVI για διάφορες δόσεις ρητίνης.	149
Διάγραμμα 13.22: Επίδραση του nZVI για την απομάκρυνση της NPX για pH=7 και δόση ρητίνης 30 g/L.	151
Διάγραμμα 13.23: Επίδραση του nZVI για την απομάκρυνση της NPX για pH=3 και δόση ρητίνης 1 g/L.	151
Διάγραμμα 13.24: Επίδραση του nZVI για την απομάκρυνση της NPX για pH=3 και δόση ρητίνης 5 g/L.	152
Διάγραμμα 13.25: Επίδραση του nZVI για την απομάκρυνση της NPX για pH=3 και δόση ρητίνης 10 g/L.	152
Διάγραμμα 13.26: Συγκριτικό διάγραμμα για την επίδραση του nZVI για 1, 5, 10 g/L R-nFe και pH=3.	153
Διάγραμμα 13.27: Συγκριτικό διάγραμμα για την επίδραση της ρητίνης στην απομάκρυνση της ναπροξένης για 1, 5, 10 g/L R-Na και pH=3.	153
Διάγραμμα 13.28: Διάγραμμα του λόγου C/C_0 συναρτήσει του χρόνου επαφής για τη ναπροξένη που εξετάστηκε σε μικρό χρόνο επαφής (έως 180 λεπτά) εν παρουσία και απουσία nZVI για διάφορες δόσεις ρητίνης.	154
Διάγραμμα 13.29: Επίδραση του nZVI για την απομάκρυνση της BPA για pH=7 και δόση ρητίνης 30 g/L.	156
Διάγραμμα 13.30: Επίδραση του nZVI για την απομάκρυνση της BPA για pH=3 και δόση ρητίνης 1 g/L.	156
Διάγραμμα 13.31: Επίδραση του nZVI για την απομάκρυνση της BPA για pH=3 και δόση ρητίνης 5 g/L.	157
Διάγραμμα 13.32: Επίδραση του nZVI για την απομάκρυνση της BPA για pH=3 και δόση ρητίνης 10 g/L.	157
Διάγραμμα 13.33: Συγκριτικό διάγραμμα για την επίδραση του nZVI για 1, 5, 10 g/L R-nFe και pH=3.	158
Διάγραμμα 13.34: Συγκριτικό διάγραμμα για την επίδραση της ρητίνης στην απομάκρυνση της BPA, για δόσεις 1, 5, 10 R-Na g/L και pH=3.	158

Διάγραμμα 13.35: Διάγραμμα του λόγου C/C_0 συναρτήσει του χρόνου επαφής για την δισφαινόλη Α που εξετάστηκε σε μικρό χρόνο επαφής (έως 180 λεπτά) εν παρουσία και απουσία nZVI για διάφορες δόσεις ρητίνης.	159
Διάγραμμα 13.36: Επίδραση του nZVI για την απομάκρυνση της TCS για pH=7 και δόση ρητίνης 30 g/L.	162
Διάγραμμα 13.37: Επίδραση του nZVI για την απομάκρυνση της TCS για pH=3 και δόση ρητίνης 10 g/L.	162
Διάγραμμα 13.38: Διάγραμμα του λόγου C/C_0 συναρτήσει του χρόνου επαφής για τη τρικλοζάνη που εξετάστηκε σε μικρό χρόνο επαφής (έως 180 λεπτά) εν παρουσία και απουσία nZVI για διάφορες δόσεις ρητίνης 10 και 30 g/L.	163
Διάγραμμα 13.39: Διάγραμμα του λόγου C/C_0 συναρτήσει του χρόνου επαφής για όλους τους οργανικούς μικρορύπους που εξετάζονται για τη ρητίνη R-nFe επεξεργασμένη με NaCl σε δόση 30 g/L και pH=7 σε παρουσία nZVI.	164
Διάγραμμα 13.40: Διάγραμμα του λόγου C/C_0 συναρτήσει του χρόνου επαφής για όλους τους οργανικούς μικρορύπους που εξετάζονται για τη ρητίνη R-Na επεξεργασμένη με NaCl σε δόση 30 g/L και pH=7 εν απουσία nZVI.	165
Διάγραμμα 13.41: Διάγραμμα του λόγου C/C_0 συναρτήσει του χρόνου επαφής για όλους τους οργανικούς μικρορύπους που εξετάζονται για τη ρητίνη R-nFe επεξεργασμένη με NaCl σε δόση 1 g/L και pH=3 σε παρουσία nZVI.	166
Διάγραμμα 13.42: Διάγραμμα του λόγου C/C_0 συναρτήσει του χρόνου επαφής για όλους τους οργανικούς μικρορύπους που εξετάζονται για τη ρητίνη R-Na επεξεργασμένη με NaCl σε δόση 1 g/L και pH=3 εν απουσία nZVI.	167
Διάγραμμα 13.43: Διάγραμμα του λόγου C/C_0 συναρτήσει του χρόνου επαφής για όλους τους οργανικούς μικρορύπους που εξετάζονται για τη ρητίνη R-nFe επεξεργασμένη με NaCl σε δόση 5 g/L και pH=3 σε παρουσία nZVI.	168
Διάγραμμα 13.44: Διάγραμμα του λόγου C/C_0 συναρτήσει του χρόνου επαφής για όλους τους οργανικούς μικρορύπους που εξετάζονται για τη ρητίνη R-Na επεξεργασμένη με NaCl σε δόση 5 g/L και pH=3 εν απουσία nZVI.	169
Διάγραμμα 13.45: Διάγραμμα του λόγου C/C_0 συναρτήσει του χρόνου επαφής για όλους τους οργανικούς μικρορύπους που εξετάζονται για τη ρητίνη R-nFe επεξεργασμένη με NaCl σε δόση 10 g/L και pH=3 σε παρουσία nZVI.	170
Διάγραμμα 13.46: Διάγραμμα του λόγου C/C_0 συναρτήσει του χρόνου επαφής για όλους τους οργανικούς μικρορύπους που εξετάζονται για τη ρητίνη R-Na επεξεργασμένη με NaCl σε δόση 10 g/L και pH=3 εν απουσία nZVI.	171
Διάγραμμα 13.47: Συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου συναρτήσει του χρόνου επαφής για όλα τα πειράματα που διεξήχθησαν.	172
Διάγραμμα 14.1: Χρονική εξέλιξη των λόγων C/C_0 κατά τον 1 ^ο πειραματικό κύκλο για την ιβουπροφαίνη.	177
Διάγραμμα 14.2: Λόγος C/C_0 σε συνάρτηση με το NPV για την ιβουπροφαίνη κατά τον 1 ^ο πειραματικό κύκλο.	177
Διάγραμμα 14.3: Χρονική εξέλιξη των λόγων C/C_0 κατά τον 1 ^ο πειραματικό κύκλο για την κετοπροφένη.	181

Διάγραμμα 14.4: Λόγος C/C_0 σε συνάρτηση με το NPV για τη κετοπροφένη κατά τον 1 ^ο πειραματικό κύκλο.	181
Διάγραμμα 14.5: Χρονική εξέλιξη των λόγων C/C_0 κατά τον 1 ^ο πειραματικό κύκλο για τη ναπροξένη...	185
Διάγραμμα 14.6: Λόγος C/C_0 σε συνάρτηση με το NPV για τη ναπροξένη κατά τον 1 ^ο πειραματικό κύκλο.	185
Διάγραμμα 14.7: Χρονική εξέλιξη των λόγων C/C_0 κατά τον 1 ^ο πειραματικό κύκλο για τη δισφαινόλη Α.	189
Διάγραμμα 14.8: Λόγος C/C_0 σε συνάρτηση με το NPV για τη δισφαινόλη Α κατά τον 1 ^ο πειραματικό κύκλο.	190
Διάγραμμα 14.9: Χρονική εξέλιξη των λόγων C/C_0 τον 1 ^ο πειραματικό κύκλο για τη τρικλοζάνη.	195
Διάγραμμα 14.10: Λόγος C/C_0 σε συνάρτηση με το NPV για τη τρικλοζάνη κατά τον 1 ^ο πειραματικό κύκλο.	196
Διάγραμμα 14. 11: Χρονική εξέλιξη των λόγων C/C_0 της 1 ^{ης} στήλης για όλες τις ενώσεις στόχους κατά τον 1 ^ο πειραματικό κύκλο.	198
Διάγραμμα 14.12: Χρονική εξέλιξη των λόγων C/C_0 της 2 ^{ης} στήλης για όλες τις ενώσεις στόχους κατά τον 1 ^ο πειραματικό κύκλο.	199
Διάγραμμα 14.13: Χρονική εξέλιξη των λόγων C/C_0 της 3 ^{ης} στήλης για όλες τις ενώσεις στόχους κατά τη τον 1 ^ο πειραματικό κύκλο.	199
Διάγραμμα 14.14: Χρονική εξέλιξη των λόγων C/C_0 της 4 ^{ης} στήλης για όλες τις ενώσεις στόχους κατά τη τον 1 ^ο πειραματικό κύκλο.	200
Διάγραμμα 14.15: Λόγος C/C_0 σε συνάρτηση με το NPV για τη τρικλοζάνη κατά τον 2 ^ο πειραματικό κύκλο.	226
Διάγραμμα 15.1: Λόγος C/C_0 σε συνάρτηση με το NPV για τη δικλοφενάκη κατά τον 2 ^ο πειραματικό κύκλο.	205
Διάγραμμα 15.2: Χρονική εξέλιξη των λόγων C/C_0 κατά τον 2 ^ο πειραματικό κύκλο για τη δικλοφενάκη.	205
Διάγραμμα 15.3: Λόγος C/C_0 σε συνάρτηση με το NPV για την ιβουπροφαίνη κατά τον 2 ^ο πειραματικό κύκλο.	208
Διάγραμμα 15.4: Χρονική εξέλιξη των λόγων C/C_0 κατά τον 2 ^ο πειραματικό κύκλο για την ιβουπροφαίνη.	209
Διάγραμμα 15.5: Λόγος C/C_0 σε συνάρτηση με το NPV για τη κετοπροφένη κατά τον 2 ^ο πειραματικό κύκλο.	213
Διάγραμμα 15.6: Χρονική εξέλιξη του λόγου C/C_0 κατά τον 2 ^ο πειραματικό κύκλο για τη κετοπροφένη.	213
Διάγραμμα 15.7: Λόγος C/C_0 σε συνάρτηση με το NPV για τη ναπροξένη κατά τον 2 ^ο πειραματικό κύκλο.	217
Διάγραμμα 15.8: Χρονική εξέλιξη των λόγων C/C_0 κατά τον 2 ^ο πειραματικό κύκλο για τη ναπροξένη. .	217
Διάγραμμα 15.9: Λόγος C/C_0 σε συνάρτηση με το NPV για τη δισφαινόλη Α κατά τον 2 ^ο πειραματικό κύκλο.	220
Διάγραμμα 15.10: Χρονική εξέλιξη των λόγων C/C_0 κατά τον 2 ^ο πειραματικό κύκλο για τη δισφαινόλη Α.	221
Διάγραμμα 15.11: Χρονική εξέλιξη των λόγων C/C_0 κατά τον 2 ^ο πειραματικό κύκλο για τη τρικλοζάνη.	226

Διάγραμμα 15.12: Λόγος C/C ₀ σε συνάρτηση του NPV για την 1 ^η στήλη για όλες τις ενώσεις στόχους κατά τον 2 ^ο πειραματικό κύκλο.....	228
Διάγραμμα 15.13: Λόγος C/C ₀ σε συνάρτηση του NPV για την 2 ^η στήλη για όλες τις ενώσεις στόχους κατά τον 2 ^ο πειραματικό κύκλο.....	229
Διάγραμμα 15.14: Λόγος C/C ₀ σε συνάρτηση του NPV για την 3 ^η στήλη για όλες τις ενώσεις στόχους κατά τον 2 ^ο πειραματικό κύκλο.....	230
Διάγραμμα 15.15: Λόγος C/C ₀ σε συνάρτηση του NPV για την 4 ^η στήλη για όλες τις ενώσεις στόχους κατά τον 2 ^ο πειραματικό κύκλο.....	231

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1: Κύριοι αναδυόμενοι μικρορύποι (Stefanakis και Becker 2015).....	2
Πίνακας 2.1: Οι φυσικοχημικές ιδιότητες της DCF (Πηγή: PubChem).....	10
Πίνακας 2.2: Μέγιστη συγκέντρωση DCF στην εισροή και εκροή των ΕΕΛ.	11
Πίνακας 2.3: Παρουσία DCF στο υδάτινο περιβάλλον.....	12
Πίνακας 2.4: Φυσικοχημικές ιδιότητες της IBU (Πηγή: PubChem).	14
Πίνακας 2.5: Παρουσία της IBU στα υδάτινα σώματα και στις ΕΕΛ.	15
Πίνακας 2.6: Φυσικοχημικές Ιδιότητες της NPX (Πηγή: PubChem & TOXNET).....	17
Πίνακας 2.7: Οι συγκεντρώσεις της NPX στο υδάτινο περιβάλλον.....	18
Πίνακας 2.8: Φυσικοχημικές ιδιότητες της KTP (Πηγή: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/).	21
Πίνακας 2.9: Παρουσία της KTP στα ανεπεξέργαστα λύματα.	23
Πίνακας 2.10: Παρουσία της KTP στα επεξεργασμένα λύματα.	23
Πίνακας 2.11: Παρουσία της KTP στα επιφανειακά ύδατα.....	24
Πίνακας 2.12: Συγκέντρωση της TCS στα επιφανειακά ύδατα.	49
Πίνακας 3.1: Φυσικοχημικές ιδιότητες της NP- NP1EO – NP2EO (Πηγή: Ahel και Giger 1993, PubChem, TOXNET).	28
Πίνακας 3.2: Συγκεντρώσεις της NP- NP1EO – NP2EO στην έξοδο ΕΕΛ.....	29
Πίνακας 3.3: Φυσικοχημικές Ιδιότητες της BPA (Πηγή: PubChem & TOXNET).	33
Πίνακας 3.4: Συγκέντρωση BPA στα επιφανειακά ύδατα.	36
Πίνακας 3.5: Συγκέντρωση της BPA στα λύματα.....	38
Πίνακας 3.6: Φυσικές και Χημικές Ιδιότητες της TCS (Πηγή: Dhillon κ.ά. 2015).....	42
Πίνακας 3.7: Απομάκρυνση τρικλοζάνης στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (Πηγή: Ying και Kookana 2007a).	45
Πίνακας 3.8: Δυνατότητα απομάκρυνσης της TCS κατά τη διαδικασία επεξεργασίας λυμάτων ανάλογα με τις διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες (Πηγή: Dhillon κ.ά. 2015).	45
Πίνακας 3.9: Συγκεντρώσεις της TCS στα λύματα.	46
Πίνακας 6. 1: Σύνοψη 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.....87

Πίνακας 7.1: Σύνοψη 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 άλλους ρύπους σε συνεχούς ροής συστήματα. 97

Πίνακας 8.1: Αποδοτικότητα απομάκρυνσης των ECs με διάφορους τρόπους επεξεργασίας.....106

Πίνακας 9.1: Βασικές ιδιότητες της ρητίνης Amberlyst 15 WET τύπου H⁺ όπως δίνονται από τον κατασκευαστή (Sigma Aldrich).....108

Πίνακας 11.1: Χαρακτηριστικά των πιλοτικών στηλών.....117

Πίνακας 11.2: Χαρακτηριστικά πλαστικού δοχείου εισροής 119

Πίνακας 12.1: Όγκος κάθε ουσίας για την παρασκευή του mix 7 ουσιών 10 ppm.....121

Πίνακας 12.2: Τα διαγνωστικά ιόντα κάθε ουσίας για τη χρωματογραφική ανάλυση (Κουμάκη 2018).130

Πίνακας 13.1: Παρουσίαση αποτελεσμάτων για R-nFe και R-Na 30 g/L, pH=7 για τη δικλοφενάκη. 135

Πίνακας 13.2: Παρουσίαση αποτελεσμάτων για R-nFe και R-Na 1 g/L, pH=3 για τη δικλοφενάκη. 135

Πίνακας 13.3: Παρουσίαση αποτελεσμάτων για R-nFe και R-Na 5 g/L, pH=3 για τη δικλοφενάκη. 136

Πίνακας 13.4: Παρουσίαση αποτελεσμάτων για R-nFe και R-Na 10 g/L, pH=3 για τη δικλοφενάκη. 136

Πίνακας 13.5: Παρουσίαση αποτελεσμάτων για R-nFe και R-Na 30 g/L, pH=7 για την ιβουπροφαίνη. 140

Πίνακας 13.6: Παρουσίαση αποτελεσμάτων για R-nFe και R-Na 1 g/L, pH=3 για την ιβουπροφαίνη. 140

Πίνακας 13.7: Παρουσίαση αποτελεσμάτων για R-nFe και R-Na 5 g/L, pH=3 για την ιβουπροφαίνη. 140

Πίνακας 13.8: Παρουσίαση αποτελεσμάτων για R-nFe και R-Na 10 g/L, pH=3 για την ιβουπροφαίνη. 141

Πίνακας 13.9: Παρουσίαση αποτελεσμάτων για R-nFe και R-Na 30 g/L, pH=7 για τη κετοπροφένη. 145

Πίνακας 13.10: Παρουσίαση αποτελεσμάτων για R-nFe και R-Na 1 g/L, pH=3 για τη κετοπροφένη. 145

Πίνακας 13.11: Παρουσίαση αποτελεσμάτων για R-nFe και R-Na 5 g/L, pH=3 για τη κετοπροφένη. 145

Πίνακας 13.12: Παρουσίαση αποτελεσμάτων για R-nFe και R-Na 10 g/L, pH=3 για τη κετοπροφένη. ... 145

Πίνακας 13.13: Παρουσίαση αποτελεσμάτων για R-nFe και R-Na 30 g/L, pH=7 για τη ναπροξένη..... 150

Πίνακας 13.14: Παρουσίαση αποτελεσμάτων για R-nFe και R-Na 1 g/L, pH=3 για τη ναπροξένη..... 150

Πίνακας 13.15: Παρουσίαση αποτελεσμάτων για R-nFe και R-Na 5 g/L, pH=3 για τη ναπροξένη..... 150

Πίνακας 13.16: Παρουσίαση αποτελεσμάτων για R-nFe και R-Na 10 g/L, pH=3 για τη ναπροξένη..... 150

Πίνακας 13.17: Παρουσίαση αποτελεσμάτων για R-nFe και R-Na 30 g/L, pH=7 για τη δισφαινόλη Α. 155

Πίνακας 13.18: Παρουσίαση αποτελεσμάτων για R-nFe και R-Na 1 g/L, pH=3 για τη δισφαινόλη Α. 155

Πίνακας 13.19: Παρουσίαση αποτελεσμάτων για R-nFe και R-Na 5 g/L, pH=3 για τη δισφαινόλη Α. 155

Πίνακας 13.20: Παρουσίαση αποτελεσμάτων για R-nFe και R-Na 10 g/L, pH=3 για τη δισφαινόλη Α. ... 155

Πίνακας 13.21: Παρουσίαση αποτελεσμάτων για R-nFe και R-Na 30 g/L, pH=7 για την εννεύλοφαινόλη. 160

..... 160

Πίνακας 13.22: Παρουσίαση αποτελεσμάτων για R-nFe και R-Na 1 g/L, pH=3 για την εννεύλοφαινόλη. 160

..... 160

Πίνακας 13.23: Παρουσίαση αποτελεσμάτων για R-nFe και R-Na 5 g/L, pH=3 για την εννεύλοφαινόλη.	160
Πίνακας 13.24: Παρουσίαση αποτελεσμάτων για R-nFe και R-Na 10 g/L, pH=3 για την εννεύλοφαινόλη.	160
Πίνακας 13.25: Παρουσίαση αποτελεσμάτων για R-nFe και R-Na 30 g/L, pH=7 για τη τρικλοζάνη.	161
Πίνακας 13.26: Παρουσίαση αποτελεσμάτων για R-nFe και R-Na 1 g/L, pH=3 για τη τρικλοζάνη.	161
Πίνακας 13.27: Παρουσίαση αποτελεσμάτων για R-nFe και R-Na 5 g/L, pH=3 για τη τρικλοζάνη.	161
Πίνακας 13.28: Παρουσίαση αποτελεσμάτων για R-nFe και R-Na 10 g/L, pH=3 για τη τρικλοζάνη.	161
Πίνακας 13.29: Λόγος C/C ₀ και το pH σε συνάρτηση του NPV κάθε στήλης για τη τρικλοζάνη κατά τον 2 ^ο πειραματικό κύκλο.	227

Πίνακας 14.01: Τιμές του κανονικοποιημένου όγκου πόρων για κάθε στήλη κατά τον 1 ^ο πειραματικό κύκλο.....	173
--	-----

Πίνακας 14.1: Αποτελέσματα για τη συγκέντρωση της δικλοφενάκης στην τροφοδοσία και στην έξοδο κάθε στήλης κατά τον 1ο πειραματικό κύκλο.	174
Πίνακας 14.2: Στατιστικά στοιχεία των δειγμάτων της τροφοδοσίας για τη δικλοφενάκη κατά τον 1ο πειραματικό κύκλο.	174
Πίνακας 14.3: Αποτελέσματα για τη συγκέντρωση της ιβουπροφαίνης στην τροφοδοσία και στην έξοδο κάθε στήλης κατά τον 1ο πειραματικό κύκλο.	175
Πίνακας 14.4: Λόγος C/C ₀ για την έξοδο κάθε στήλης για την ιβουπροφαίνη κατά τον 1ο πειραματικό κύκλο.....	175
Πίνακας 14.5: Βαθμός απομάκρυνσης κάθε στήλης για την ιβουπροφαίνη κατά τον 1ο πειραματικό κύκλο.....	176
Πίνακας 14.6: Στατιστικά στοιχεία των δειγμάτων της τροφοδοσίας για την ιβουπροφαίνη κατά τον 1ο πειραματικό κύκλο.	176
Πίνακας 14.7: Διαγράμματα λόγου C/C ₀ και του pH σε συνάρτηση του χρόνου λειτουργίας για όλες τις στήλες για την ιβουπροφαίνη κατά τον 1ο πειραματικό κύκλο.	178
Πίνακας 14.8: Αποτελέσματα για τη συγκέντρωση της κετοπροφένης στην τροφοδοσία και στην έξοδο κάθε στήλης κατά τον 1ο πειραματικό κύκλο.	179
Πίνακας 14.9: Λόγος C/C ₀ για την έξοδο κάθε στήλης για τη κετοπροφένη κατά τον 1ο πειραματικό κύκλο.	179
Πίνακας 14.10: Βαθμός απομάκρυνσης κάθε στήλης για την κετοπροφένη κατά τον 1ο πειραματικό κύκλο.....	180
Πίνακας 14.11: Στατιστικά στοιχεία των δειγμάτων της τροφοδοσίας για την κετοπροφένη κατά τον 1ο πειραματικό κύκλο.	180
Πίνακας 14.12: Χρονική εξέλιξη των λόγων C/C ₀ και του pH κάθε στήλης για τη κετοπροφένη κατά τον 1ο πειραματικό κύκλο.	182
Πίνακας 14.13: Αποτελέσματα για τη συγκέντρωση της ναπροξένης στην τροφοδοσία και στην έξοδο κάθε στήλης κατά τον 1ο πειραματικό κύκλο.	183
Πίνακας 14.14: Λόγος C/C ₀ για την έξοδο κάθε στήλης για την ναπροξένη κατά τον 1ο πειραματικό κύκλο.	183
Πίνακας 14.15: Βαθμός απομάκρυνσης κάθε στήλης για την ναπροξένη κατά τον 1ο πειραματικό κύκλο.	184

Πίνακας 14.16: Στατιστικά στοιχεία των δειγμάτων της τροφοδοσίας για τη ναπροξένη κατά τον 1ο πειραματικό κύκλο.	184
Πίνακας 14.17: Χρονική εξέλιξη των λόγων C/CO και του pH κάθε στήλης για τη ναπροξένη κατά τον 1ο πειραματικό κύκλο.	186
Πίνακας 14.18: Αποτελέσματα για τη συγκέντρωση της δισφαινόλης A στην τροφοδοσία και στην έξοδο κάθε στήλης κατά τον 1ο πειραματικό κύκλο.	187
Πίνακας 14.19: Λόγος C/CO για την έξοδο κάθε στήλης για τη δισφαινόλη A κατά τον 1ο πειραματικό κύκλο.	188
Πίνακας 14.20: Βαθμός απομάκρυνσης από κάθε στήλη για τη δισφαινόλη A κατά τον 1ο πειραματικό κύκλο.	188
Πίνακας 14.21: Στατιστικά στοιχεία των δειγμάτων της τροφοδοσίας για τη δισφαινόλη A κατά τον 1ο πειραματικό κύκλο.	189
Πίνακας 14.22: Χρονική εξέλιξη των λόγων C/CO και του pH κάθε στήλης για τη δισφαινόλη A κατά τον 1ο πειραματικό κύκλο.	190
Πίνακας 14.23: Αποτελέσματα για τη συγκέντρωση της εννεύλοφαινόλης στην τροφοδοσία και στην έξοδο κάθε στήλης κατά τον 1ο πειραματικό κύκλο.	191
Πίνακας 14.24: Λόγος C/CO για την έξοδο κάθε στήλης για την εννεύλοφαινόλη κατά τον 1ο πειραματικό κύκλο.	192
Πίνακας 14.25: Στατιστικά στοιχεία των δειγμάτων της τροφοδοσίας για την εννεύλοφαινόλη κατά τον 1ο πειραματικό κύκλο.	192
Πίνακας 14.26: Αποτελέσματα για τη συγκέντρωση της τρικλοζάνης στην τροφοδοσία και στην έξοδο κάθε στήλης κατά τον 1ο πειραματικό κύκλο.	193
Πίνακας 14.27: Λόγος C/CO για την έξοδο κάθε στήλης για τη τρικλοζάνη κατά τον 1ο πειραματικό κύκλο.	193
Πίνακας 14.28: Βαθμός απομάκρυνσης από κάθε στήλη για τη τρικλοζάνη κατά τον 1ο πειραματικό κύκλο.	194
Πίνακας 14.29: Στατιστικά στοιχεία των δειγμάτων της τροφοδοσίας για τη τρικλοζάνη κατά τον 1ο πειραματικό κύκλο.	194
Πίνακας 14.30: Στατιστικά στοιχεία των δειγμάτων της τροφοδοσίας για τη τρικλοζάνη για την περίοδο 23.10.2020-25.10.2020.	194
Πίνακας 14.31: Στατιστικά στοιχεία των δειγμάτων της τροφοδοσίας για τη τρικλοζάνη για την περίοδο 26.10.2020-4.11.2020.	195
Πίνακας 14.32: Χρονική εξέλιξη των λόγων C/CO και του pH κάθε στήλης για τη τρικλοζάνη κατά τον 1ο πειραματικό κύκλο.	197
Πίνακας 14.33: Τιμές pH εισόδου και της εξόδου της κάθε στήλης κατά τον 1ο πειραματικό κύκλο. ...	201
Πίνακας 14.34: Τιμές του διαλυμένου οξυγόνου (DO) στην είσοδο και σε όλες τις στήλες κατά τον 1ο πειραματικό κύκλο.	201
Πίνακας 14.35: Θερμοκρασία στην είσοδο και στις στήλες κατά τον 1ο πειραματικό κύκλο.	201
Πίνακας 15.1: Τιμές του κανονικοποιημένου όγκου πόρων για κάθε στήλη.	202
Πίνακας 15.2: Συνολικοί επεξεργασμένοι όγκοι κάθε στήλης.	203
Πίνακας 15.3: Αποτελέσματα για τη συγκέντρωση της δικλοφενάκης στην τροφοδοσία και στην έξοδο κάθε στήλης κατά τον 2 ^ο πειραματικό κύκλο.	203

Πίνακας 15.4: Λόγος C/C ₀ για την έξοδο κάθε στήλης για την δικλοφενάκη κατά τον 2 ^ο πειραματικό κύκλο.	204
Πίνακας 15.5: Βαθμός απομάκρυνσης από κάθε στήλη για τη δικλοφενάκη κατά τον 2 ^ο πειραματικό κύκλο.....	204
Πίνακας 15.6: Στατιστικά στοιχεία των δειγμάτων της τροφοδοσίας για τη δικλοφενάκη κατά τον 2 ^ο πειραματικό κύκλο και μέχρι τις 72 ώρες λειτουργίας του συστήματος.....	204
Πίνακας 15.7: Λόγος C/C ₀ και το pH σε συνάρτηση του NPV κάθε στήλης για τη δικλοφενάκη κατά τον 2 ^ο πειραματικό κύκλο.	206
Πίνακας 15.8: Αποτελέσματα για τη συγκέντρωση της ιβουπροφαίνης στην τροφοδοσία και στην έξοδο κάθε στήλης κατά τον 2 ^ο πειραματικό κύκλο.....	207
Πίνακας 15.9: Λόγος C/C ₀ για την έξοδο κάθε στήλης για την ιβουπροφαίνη κατά τον 2 ^ο πειραματικό κύκλο.....	207
Πίνακας 15.10: Βαθμός απομάκρυνσης από κάθε στήλη για την ιβουπροφαίνη κατά τον 2 ^ο πειραματικό κύκλο.....	208
Πίνακας 15.11: Στατιστικά στοιχεία των δειγμάτων της τροφοδοσίας για την ιβουπροφαίνη κατά τον 2 ^ο πειραματικό κύκλο.	208
Πίνακας 15.12: Λόγος C/C ₀ και το pH σε συνάρτηση του NPV κάθε στήλης για την ιβουπροφαίνη κατά τον 2 ^ο πειραματικό κύκλο.	209
Πίνακας 15.13: Αποτελέσματα για τη συγκέντρωση της κετοπροφένης στην τροφοδοσία και στην έξοδο κάθε στήλης κατά τον 2 ^ο πειραματικό κύκλο.....	211
Πίνακας 15.14: Λόγος C/C ₀ για την έξοδο κάθε στήλης για την κετοπροφένη κατά τον 2 ^ο πειραματικό κύκλο.....	211
Πίνακας 15.15: Βαθμός απομάκρυνσης κάθε στήλης για τη κετοπροφένη κατά τον 2 ^ο πειραματικό κύκλο.	212
Πίνακας 15.16: Στατιστικά στοιχεία των δειγμάτων της τροφοδοσίας για την κετοπροφένη κατά τον 2 ^ο πειραματικό κύκλο.	212
Πίνακας 15.17: Λόγος C/C ₀ και το pH σε συνάρτηση του NPV κάθε στήλης για τη κετοπροφένη κατά τον 2 ^ο πειραματικό κύκλο.	214
Πίνακας 15.18: Αποτελέσματα για τη συγκέντρωση της ναπροξένης στην τροφοδοσία και στην έξοδο κάθε στήλης κατά τον 2 ^ο πειραματικό κύκλο.....	215
Πίνακας 15.19: Λόγος C/C ₀ για την έξοδο κάθε στήλης για την ναπροξένη κατά τον 2 ^ο πειραματικό κύκλο.	215
Πίνακας 15.20: Βαθμός απομάκρυνσης κάθε στήλης για τη ναπροξένη κατά τον 2 ^ο πειραματικό κύκλο.	216
Πίνακας 15.21: Στατιστικά στοιχεία των δειγμάτων της τροφοδοσίας για τη ναπροξένη κατά τον 2 ^ο πειραματικό κύκλο.	216
Πίνακας 15.22: Λόγος C/C ₀ και το pH σε συνάρτηση του NPV κάθε στήλης για τη ναπροξένη κατά τον 2 ^ο πειραματικό κύκλο.	218
Πίνακας 15.23: Αποτελέσματα για τη συγκέντρωση της δισφαινόλης Α στην τροφοδοσία και στην έξοδο κάθε στήλης κατά τον 2 ^ο πειραματικό κύκλο.....	219
Πίνακας 15.24: Λόγος C/C ₀ για την έξοδο κάθε στήλης για τη δισφαινόλη Α κατά τον 2 ^ο πειραματικό κύκλο.....	219
Πίνακας 15.25: Βαθμός απομάκρυνσης κάθε στήλης για τη δισφαινόλη Α κατά τον 2 ^ο πειραματικό κύκλο.	220

Πίνακας 15.26: Στατιστικά στοιχεία των δειγμάτων της τροφοδοσίας για τη δισφαινόλη Α κατά τον 2 ^ο πειραματικό κύκλο.	220
Πίνακας 15.27: Λόγος C/C ₀ και το pH σε συνάρτηση του NPV κάθε στήλης για τη δισφαινόλη Α κατά τον 2 ^ο πειραματικό κύκλο.	222
Πίνακας 15.28: Αποτελέσματα για τη συγκέντρωση της εννεύλοφαινόλης στην τροφοδοσία και στην έξοδο κάθε στήλης κατά τον 2 ^ο πειραματικό κύκλο.	223
Πίνακας 15.29: Αποτελέσματα για τη συγκέντρωση της τρικλοζάνης στην τροφοδοσία και στην έξοδο κάθε στήλης κατά τον 2 ^ο πειραματικό κύκλο.	224
Πίνακας 15.30: Στατιστικά στοιχεία των δειγμάτων της τροφοδοσίας για τη τρικλοζάνη κατά τον 2 ^ο πειραματικό κύκλο.	224
Πίνακας 15.31: Λόγος C/C ₀ για την έξοδο κάθε στήλης για τη τρικλοζάνη κατά τον 2 ^ο πειραματικό κύκλο.	225
Πίνακας 15.32: Βαθμός απομάκρυνσης κάθε στήλης για τη τρικλοζάνη κατά τον 2 ^ο πειραματικό κύκλο.	225
Πίνακας 15.33: Τιμές pH εισόδου και της εξόδου της κάθε στήλης κατά τον 2 ^ο πειραματικό κύκλο.	232
Πίνακας 15.34: Τιμές του διαλυμένου οξυγόνου (DO) στην είσοδο και σε όλες τις στήλες κατά τον 2 ^ο πειραματικό κύκλο.	232
Πίνακας 15.35: Θερμοκρασία στην είσοδο και στις στήλες κατά τον 2 ^ο πειραματικό κύκλο.	233
Πίνακας 16.1: Σύγκριση των δύο πειραματικών κύκλων σε όλες τις στήλες για την IBU και για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις, C ₀ 1 μg/L και 5 μg/L.	234
Πίνακας 16.2: Σύγκριση των δύο πειραματικών κύκλων σε όλες τις στήλες για την KTP και για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις, C ₀ 1 μg/L και 5 μg/L.	235
Πίνακας 16.3: Σύγκριση των δύο πειραματικών κύκλων σε όλες τις στήλες για την NPX και για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις, C ₀ 1 μg/L και 5 μg/L.	236
Πίνακας 16.4: Σύγκριση των δύο πειραματικών κύκλων σε όλες τις στήλες για την BPA και για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις, C ₀ 1 μg/L και 5 μg/L.	237
Πίνακας 16.5: Σύγκριση των δύο πειραματικών κύκλων σε όλες τις στήλες για την TCS και για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις, C ₀ 1 μg/L και 5 μg/L.	238
Πίνακας 1: Χρονικές στιγμές όπου οι στήλες έφτασαν σε κορεσμό κατά τον 1 ^ο πειραματικό κύκλο.	241
Πίνακας 2: Χρονικές στιγμές όπου οι στήλες έφτασαν σε κορεσμό κατά τον 2 ^ο πειραματικό κύκλο.	241
Πίνακας Π.1: Τιμές pH,T και DO για R-nFe και R-Na 30 g/L pH=7.	296
Πίνακας Π.2: Τιμές pH,T και DO για R-nFe και R-Na 1 g/L, pH=3.	296
Πίνακας Π.3: Τιμές pH,T και DO για R-nFe και R-Na 5 g/L, pH=3.	296
Πίνακας Π.4: Τιμές pH,T και DO για R-nFe και R-Na 10 g/L, pH=3.	296
Πίνακας Π.5: Όγκος των κενών της ρητίνης (V _{pore}) για κάθε στήλη.	297
Πίνακας Π.6: Στάθμη στην δεξαμενή εισόδου κατά την έναρξη λειτουργίας του συστήματος.	297
Πίνακας Π.7: Υπολογισμός του Normalized Pore Volume για τις 2 ώρες λειτουργίας του συστήματος.	297
Πίνακας Π.8: Υπολογισμός του Normalized Pore Volume για τις 4 ώρες λειτουργίας του συστήματος.	297
Πίνακας Π.9: Υπολογισμός του Normalized Pore Volume για τις 6 ώρες λειτουργίας του συστήματος.	297

Πίνακας Π.10: Υπολογισμός του Normalized Pore Volume για τις 8 ώρες λειτουργίας του συστήματος.	298
Πίνακας Π.11: Υπολογισμός του Normalized Pore Volume για τις 24 ώρες λειτουργίας του συστήματος.	298
Πίνακας Π.12: Υπολογισμός του Normalized Pore Volume για τις 30 ώρες λειτουργίας του συστήματος.	298
Πίνακας Π.13: Υπολογισμός του Normalized Pore Volume για τις 48 ώρες λειτουργίας του συστήματος.	299
Πίνακας Π.14: Υπολογισμός του Normalized Pore Volume για τις 72 ώρες λειτουργίας του συστήματος.	299
Πίνακας Π.15: Υπολογισμός του Normalized Pore Volume για τις 96 ώρες λειτουργίας του συστήματος.	299
Πίνακας Π.16: Υπολογισμός του Normalized Pore Volume για τις 120 ώρες λειτουργίας του συστήματος.	299
Πίνακας Π.17: Υπολογισμός του Normalized Pore Volume για τις 144 ώρες λειτουργίας του συστήματος.	300
Πίνακας Π.18: Υπολογισμός του Normalized Pore Volume για τις 192 ώρες λειτουργίας του συστήματος.	300
Πίνακας Π.19: Υπολογισμός του Normalized Pore Volume για τις 288 ώρες λειτουργίας του συστήματος.	300
Πίνακας Π.20: Υπολογισμός του Normalized Pore Volume για τις 408 ώρες λειτουργίας του συστήματος.	300

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1: Προέλευση των αναδυόμενων ρύπων (ECs) και η πορεία τους προς το περιβάλλον (Πηγή: Rathi, Kumar, και Show 2021).	5
Σχήμα 2.1: Κύριες οδοί απελευθέρωσης των φαρμακευτικών προϊόντων στο περιβάλλον (Πηγή: www.oecd.org).8	8
Σχήμα 3.1: Κατανομή των EDCs στο περιβάλλον.	26
Σχήμα 3.2: Η εκπομπή TCS από τα καθημερινά προϊόντα στο περιβάλλον και η τοξικότητά της στους οργανισμούς (Πηγή: Dhillon κ.ά. 2015).	43
Σχήμα 5.1: Το μοντέλο πυρήνα-κελύφους νανοσωματιδίων σιδήρου μηδενικού σθένους (Πηγή: Li κ.ά. 2006b).	55
Σχήμα 5.2: Βιώσιμη πράσινη νανοτεχνολογία.	58
Σχήμα 5.3: Αναπαράσταση του μηχανισμού αναγωγής Fe(III) σε Fe(II) μέσω της πολυφαινόλης (Πηγή: Hynes και Ó Coinceannainn 2001).	61
Σχήμα 5.4: Μηχανισμοί απομάκρυνσης ρύπων (Πηγή: O'Carroll κ.ά. 2013).	62

Σχήμα 5.5: Η δομή πυρήνα-κελύφους για νανοσωματίδια σιδήρου σε υδατικό διάλυμα. Ο πυρήνας είναι κατασκευασμένος από μεταλλικό σίδηρο ενώ το κέλυφος αποτελείται κυρίως από οξειδία σιδήρου και υδροξειδία. Έτσι, τα νανοσωματίδια σιδήρου εμφανίζουν χαρακτηριστικά τόσο των οξειδίων του σιδήρου (π.χ. ως προσροφητικό) όσο και του μεταλλικού σιδήρου (π.χ. ως αναγωγικού) (Πηγή: Sun κ.ά. 2006b).	66
Σχήμα 5.6: Σύνοψη των διαφορετικών τροποποιήσεων του nZVI προκειμένου να βελτιωθούν οι ιδιότητές του.	70
Σχήμα 7.1: Διάγραμμα ιοντοανταλλακτικής ρητίνης τύπου γέλης που περιέχει νανοσωματίδια μηδενικού σθένους (C100-Fe ⁰) (Πηγή: Chantharon κ.ά. 2018).	90
Σχήμα 8.1: Διατομή απεικόνισης σύνθετων μεμβρανών RO/NF (Πηγή: Zeman και Zydney 2017).	99
Σχήμα 9.1: Σχηματική απεικόνιση σφαιριδίου ισχυρά κατιονικής ιοντοανταλλακτικής ρητίνης.	109
Σχήμα 9.2: Ανταλλαγή νατρίου στο σφαιρίδιο της ρητίνης.	109
Σχήμα 9.3: Στάδια σύνθεσης ρητίνης (Πηγή: Τόλη 2020).	113
Σχήμα 12.1: Στάδια και τρόπος εφαρμογής της Εκχύλισης Στερεάς Φάσης (SPE) (Πηγή: Σαμανίδου 2015).	122
Σχήμα 12.2: Σχηματική παρουσίαση αέριου χρωματογράφου-φασματομέτρου μάζας.	125

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

AC: Activated Carbon, Ενεργός άνθρακας

APIs: Active Pharmaceutical ingredients, Ενεργά Φαρμακευτικά Συστατικά

PAC: Powdered Activated Carbon, Ενεργός άνθρακας σε σκόνη

GAC: Granular Activated Carbon, Κοκκώδης ενεργός άνθρακας

AOPs: Advance Oxidation Process, Προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας

CNTs: Carbon Nanotubes, Νανοσωλήνες άνθρακα

ECs: Emerging Contaminants, Αναδυόμενοι μικροορύποι

EDCs: Endocrine Disrupting Compounds, Ενδοκρινικοί Διαταράκτες

NSAIDs: Non-steroidal anti-inflammatory drugs, Μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα

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, Ιβουπροφαίνη

DCF: Diclofenac, Δικλοφενάκη

NPX: Naproxen, Ναπροξένη

KTP: Ketoprofen, Κετοπροφένη

DO: Dissolved Oxygen, Διαλυμένο Οξυγόνο

T: Temperature, Θερμοκρασία

SPE: Solid Phase Extraction, Εκχύλιση Στερεάς Φάσης

LC₅₀: Μέση θανατηφόρος δόση

EC₅₀: Αποτελεσματική συγκέντρωση

TCS: Triclosan, Τρικλοζάνη

ΠΟΥ: Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας

ΕΕΛ: Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων

Kow: Συντελεστής κατανομής οκτανόλης/νερού

Koc: Συντελεστής κατανομής οργανικού άνθρακα

nZVI: Nano Zero Valent Iron, Νανοσωματίδια Σιδήρου Μηδενικού Σθένους

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

HRT: Υδραυλικός χρόνος παραμονής

SRT: Χρόνος παραμονής στερεών

NPV: Normalized Pore Volume, Κανονικοποιημένος όγκος πόρων

II ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

1 Αναδυόμενοι οργανικοί μικρορύποι (Emerging Contaminants, ECs)

Πριν την ευρεία χρήση φαρμάκων και τη μαζική παραγωγή πολλών βιομηχανικών χημικών ουσιών, η κύρια ανησυχία στην επεξεργασία νερού και λυμάτων ήταν η εξάλειψη ιογενών και βακτηριακών παθογόνων. Σήμερα μια νέα κατηγορία χημικών ενώσεων που αποτελείται από φαρμακευτικά προϊόντα, φυτοφάρμακα, βιοχημικές χημικές ουσίες, επιφανειοδραστικά και προϊόντα προσωπικής φροντίδας, παρουσιάζονται συνεχώς στα υπόγεια και επιφανειακά ύδατα, στα αστικά λύματα, στο πόσιμο νερό και σε πηγές τροφίμων. Επομένως, οι αναδυόμενοι μικρορύποι, γνωστοί ως και αναδυόμενοι οργανικοί μικρορύποι, ορίζονται ως μια ομάδα φυσικών και συνθετικών χημικών ουσιών και τα προϊόντα μετασχηματισμού τους εμφανίζονται συχνά στα υδάτινα σώματα και τα οποία έχουν την δυνατότητα να προκαλέσουν δυνητικά αρνητικές επιπτώσεις στα οικοσυστήματα αλλά και στην ανθρώπινη υγεία (Geissen κ.ά. 2015). Οι περισσότεροι από αυτούς τους ρύπους ήταν πριν τις προηγούμενες δυο δεκαετίες άγνωστοι ή απλά μη αναγνωρισμένοι και πρόσφατα εμφανίστηκαν ως ρυπαντικοί παράγοντες που σχετίζονται με πιθανούς περιβαλλοντικούς κινδύνους. Η ευρεία παρουσία των αναδυόμενων ρύπων στο υδάτινο περιβάλλον, έχει προκαλέσει μια αυξανόμενη ανησυχία λόγω των ανεπιθύμητων συνεργιστικών τους επιπτώσεων. Βραχυπρόθεσμες μελέτες τοξικότητας αποκάλυψαν ότι οι ECs δεν έχουν οξείες τοξικές επιδράσεις ή πιθανές επιδράσεις στο περιβάλλον, λόγω της χαμηλής τους συγκέντρωσης. Επομένως, σπάνια υπάρχουν νομοθετικές ρυθμίσεις σε αντίθεση με τους συμβατικούς ρύπους (Pesqueira, Pereira, και Silva 2020). Ωστόσο, η συνεχής απελευθέρωση των ECs, η ανθεκτικότητα (persistent) τους, η τάση σχηματισμού πολύπλοκων και το δυναμικό βιοσυσσώρευσης τους, μπορεί να οδηγήσει σε σοβαρές χρόνιες επιδράσεις στους υδρόβιους ζωντανούς οργανισμούς, στην υγεία των ανθρώπων και των ζώων και στο περιβάλλον σε μακροχρόνια έκθεση (Pesqueira κ.ά. 2020).

Με τον όρο «αναδυόμενες» (“emerging”) δίνεται έμφαση στο συνεχώς αυξανόμενο ενδιαφέρον για τη μελέτη των ουσιών αυτών όσον αφορά την τύχη τους στο υδάτινο περιβάλλον, εξαιτίας των τοξικολογικών και χημικών τους χαρακτηριστικών. Μπορεί να είναι βιομηχανικής προέλευσης ή μπορεί να προέρχονται από αστικά, αγροτικά, νοσοκομειακά ή εργαστηριακά λύματα. Σε μεγάλο βαθμό, οι εν λόγω ενώσεις προέρχονται από τρεις βασικές κατηγορίες, δηλαδή: Φαρμακευτικά προϊόντα (Pharmaceuticals, PhACs), Προϊόντα προσωπικής φροντίδας (Personal Care Products, PCPs) και Ενδοκρινικοί Διαταράκτες (Endocrine Disrupting Compounds EDCs).

Οι περισσότεροι ECs εμφανίζονται στις ΕΕΛ στο εύρος συγκέντρωσης μεταξύ 0.1 και 10 µg/L, με ορισμένες εξαιρέσεις όπως η ιβουπροφαίνη και η καφεΐνη με αναφερόμενες συγκεντρώσεις 3.73-603 και 50 µg/L, αντίστοιχα (Luo κ.ά. 2014). Μέχρι στιγμής, η απόθεση των λυμάτων από τις ΕΕΛ στα επιφανειακά ύδατα, θεωρείται ως η κύρια αιτία εμφάνισης των ECs στα επιφανειακά ύδατα (Kasprzyk-Hordern, Dinsdale, και Guwy 2009). Στα επιφανειακά ύδατα, λόγω της αραίωσης των ECs, οι συγκεντρώσεις των ECs είναι τουλάχιστον μία τάξη μεγέθους χαμηλότερη από ότι στην εκροή των ΕΕΛ (Gros, Petrović, και Barceló 2007). Η βροχόπτωση βοηθά στην περαιτέρω αραίωση των ECs στα επιφανειακά ύδατα, αλλά μπορεί να οδηγήσει σε υψηλές συγκεντρώσεις ECs μέσω της χημικής έκπλυσης των υλικών οδοστρώματος, των χρωμάτων κτιρίων και οροφών, υπερχειλίση υπονόμων και αυξημένη απορροή λόγω πλημμυρών (K’oreje κ.ά. 2020).

Σε αντίθεση με τα επιφανειακά ύδατα, η εμφάνιση και οι συγκεντρώσεις των ECs είναι χαμηλότερες στα υπόγεια ύδατα. Η έκπλυση των ΧΥΤΑ, η διήθηση σε εκβολές, η διήθηση από τη γεωργική γη, ο εμπλουτισμός των υπόγειων υδάτων με τη χρήση ανακτημένου νερού και ο χρόνος λειτουργίας των αποχετευτικών συστημάτων είναι οι κύριες οδοί ρύπανσης των υπόγειων υδάτων από τους ECs (Luo κ.ά. 2014a). Ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης-νερού (K_{ow}) που δηλώνει την υδρόφοβη κατανομή των ECs παίζει σημαντικό ρόλο στην ρύπανση των υπόγειων υδάτων, καθώς το έδαφος είναι η κύρια οδός μετάδοσης των ECs στα υπόγεια ύδατα. Γενικά, $\log K_{ow} < 2.5$ υποδηλώνει υψηλή υδρόφιλη κινητικότητα, $2.5 < \log K_{ow} < 4$, δηλώνει μέτρια κινητικότητα και $\log K_{ow} > 4$ υποδεικνύει χαμηλή κινητικότητα/υψηλή κατακράτηση στη μήτρα εδάφους (Rogers, Metz, και Yong 2013). Για παράδειγμα, η τριμεθοπρίμη με $\log K_{ow} < 1.5$ είναι πιο πιθανό να εμφανιστεί στα υπόγεια ύδατα σε σύγκριση με την τρικλοζάνη με $\log K_{ow} > 4$ που διατηρείται κυρίως στη μήτρα εδάφους (Petrie, Barden, και Kasprzyk-Hordern 2015).

Στην περίπτωση του πόσιμου νερού, οι περισσότεροι ECs είναι κάτω από το όριο ανίχνευσης. Όμως οι δημοσιεύσεις είναι περιορισμένες (Kleywegt κ.ά. 2011). Οι τεχνολογίες επεξεργασίας νερού έχουν σημαντικό ρόλο στη διατήρηση των επιπέδων ECs κάτω από το όριο ανίχνευσης στο πόσιμο νερό. Ωστόσο, η εμφάνιση των ECs στο πόσιμο νερό εξαρτάται από τις πηγές νερού και τις εποχιακές διακυμάνσεις (Luo κ.ά. 2014). Η πλειοψηφία των ECs στο πόσιμο νερό, εμφανίζονται σε ασφαλή επίπεδα. Ωστόσο, λόγω των πιθανών δυσμενών επιπτώσεων του μετασχηματισμού των υποπροϊόντων των ECs, η ασφάλεια του πόσιμου νερού πρέπει να υπόκειται σε τακτική παρακολούθηση και εξέταση (Luo κ.ά. 2014).

Πίνακας 1.1: Κύριοι αναδυόμενοι μικρορύποι (Stefanakis και Becker 2015).

Ομάδες Αναδυόμενων μικρορύπων	
Φαρμακευτικά	
Αντιβιοτικά	τριμεθοπρίμη, ερυθρομυκίνη, αμοξικιλίνη, λινκομυκίνη, σουλφαμεθοξαζόλη, χλωραμφενικόλη
Αναλγητικά, αντιφλεγμονώδη φάρμακα	ιβουπροφαίνη, δικλοφενάκη, παρακεταμόλη, κωδεΐνη, ακεταμινοφαίνη, ακετυλοσαλικυλικό οξύ, φαινοπροφαίνη
Ψυχιατρικά φάρμακα	διαζεπάμη, καρβαμαζεπίνη, πριμιδόνη, σαλβουταμόλη
β-blockers (β-αποκλειστών)	μετοπρολόλη, προπρανολόλη, τιμολόλη, ατενολόλη, σοταλόλη

Ρυθμιστές λιπιδίων	βεζαφιβράτη, κλοφιβρικό οξύ, φαινοϊβρικό οξύ, ετοφιμπράτη, γεμφιβροζίλη
X-ray contrasts (σκιαγραφικό)	Ιοπρωμίδιο, ιοπαμιδόλη, διατριζοϊκό
Προϊόντα Προσωπικής Φροντίδας	
Αρώματα	πολυκυκλικοί και μακροκυκλικοί μόσχοι, φθαλικοί εστέρες
Αντηλιακές κρέμες	βενζοφαινόνη, καμφορά μεθυλβενζυλιδενο
Εντομοαπωθητικά	N, N-διαιθυλοτολουαμίδιο
Ενδοκρινικοί Διαταράκτες	οκτυλοφαινόλες, εννεύλοφαινόλες, φθαλικό δι (2-αιθυλεξύλιο) (DEHP)
Ορμόνες και στεροειδή	οιστραδιόλη, οιστρόνη, οιστριόλη, διαιθυλστυλβεστρόλη (DES)
Υπερφθοριωμένες ενώσεις	σουλφονικό υπερφθοροοκτάνιο (PFO), υπερφθοροοκτανοϊκό οξύ (PFOA)
Επιφανειοδραστικά και επιφανειοδραστικοί μεταβολίτες	αιθοξυλικές αλκυλοφαινόλες, 4-εννεύλοφαινόλη, 4-οκτυλοφαινόλη, καρβοξυλικές αλκυλοφαινόλες
Επιβραδυντικά φλόγας	πολυβρωμιωμένοι διφαινυλαιθέρες (PBDEs): πολυβρωμοδιφαινυλοδιφαινύλια (PBBS) - πολυβρωμοδιβενζο-ρ-διοξίνες (PBDDs) - πολυβρωμιωμένα διβενζοφουράνια (PBDFs), Tetrabromo bisphenol A, C10-C13 chloroalkanes, Εξαβρωμοκυκλοδωδεκάνη (HBCDs)
Βιομηχανικά πρόσθετα και παράγοντες	χηλικοί παράγοντες (EDTA), αρωματικά σουλφονικά
Πρόσθετα βενζίνης	αιθέρας dialkyl, μεθυλ-τετρα-βουτυλ-αιθέρας (MTBE)
Αντισηπτικά	τρικλοζάνη, χλωροφαίνιο

1.1 Σημειακές πηγές ρύπανσης

Οι πηγές διαφέρουν τόσο στον αριθμό όσο και στη φύση. Μπορούν να ταξινομηθούν σε σημειακές και σε διάχυτες πηγές ρύπανσης (Larworth κ.ά. 2012a). Οι σημειακές πηγές περιλαμβάνουν την απέκκριση των ούρων και των περιττωμάτων του ανθρώπου και των ζώων, έκπλυση αχρησιμοποίητων φαρμάκων, οικιακών προϊόντων και των προϊόντων προσωπικής φροντίδας. Για παράδειγμα, τα φάρμακα που καταναλώνονται από τον άνθρωπο μεταβολίζονται στο σώμα και εκκρίνονται μέσω των ούρων και των περιττωμάτων και στη συνέχεια απορρίπτονται στο περιβάλλον μέσω των λυμάτων. Ομοίως, τα PCPs όπως σαμπουάν, αντηλιακά, οδοντόκρεμες κ.λπ. απορρίπτονται στο περιβάλλον μέσω της χρήσης τους από τους ανθρώπους (Yang κ.ά. 2017). Η κύρια πηγή σημειακής ρύπανσης είναι τα επεξεργασμένα αστικά και βιομηχανικά λύματα κατά την εκροή των εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων σε αστικές, βιομηχανικές και σε αγροτικές περιοχές (Larworth κ.ά. 2012a). Παρόλο που οι ΕΕΛ έχουν σχεδιαστεί για την απομάκρυνση παθογόνων και αιωρούμενων στερεών, δεν είναι σε θέση να απομακρύνουν τους μικρορύπους, όπως είναι τα φαρμακευτικά προϊόντα και τα προϊόντα προσωπικής φροντίδας (Ratola κ.ά. 2012). Λόγω της υψηλής διαλυτότητάς τους, της χαμηλής πτητικότητας και για πολλά από αυτά – η χαμηλή ικανότητα αποδόμησης, οι ECs μπορούν να διαπεράσουν τις διάφορες διαδικασίες επεξεργασίας. Οι συμβατικές εγκαταστάσεις βιολογικής επεξεργασίας λυμάτων (π.χ. συστήματα ενεργού ιλύος) και οι συνδυασμένες εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων-ομβρίων υδάτων έχουν αποδειχθεί ότι παρέχουν ανεπαρκές επίπεδο επεξεργασίας για τους περισσότερους από αυτούς τους ρύπους, πράγμα που σημαίνει ότι οι ECs εξακολουθούν να υπάρχουν σε χαμηλές συγκεντρώσεις στις εκροές αυτών των εγκαταστάσεων επεξεργασίας (Metcalf & Eddy κ.ά. 2007). Πολλές παράμετροι των ECs, συμπεριλαμβανομένης της επεξεργασιμότητας τους στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, η ανθεκτικότητα τους ή η κινητικότητά τους καθορίζονται από τις χημικές τους ιδιότητες (Clarke και Smith 2011). Άλλες σημειακές πηγές των ECs είναι βιομηχανικές εγκαταστάσεις όπως εργοστάσια παραγωγής, μονάδες επεξεργασίας τροφίμων, εξορυκτικές δραστηριότητες, χώροι υγειονομικής ταφής και διαρροές υγρών αποβλήτων από σιπητικές δεξαμενές. Το Σχήμα 1.1 περιγράφει σχηματικά την πορεία των αναδύομενων μικρορύπων στο περιβάλλον και συγκεκριμένα πως καταλήγουν τόσο στα επιφανειακά όσο και στα υπόγεια ύδατα. Γενικά, οι πηγές ECs μπορούν να συνοψιστούν ως εξής (Pal κ.ά. 2010):

- Μονάδες επεξεργασίας λυμάτων: υπολειμματικές συγκεντρώσεις που περιέχουν ορμόνες και φάρμακα.
- Βιομηχανίες παραγωγής φαρμάκων: βιομηχανικά απόβλητα που περιέχουν υπολειμματικές συγκεντρώσεις φαρμάκων και απορροές υδάτων που μεταφέρουν φάρμακα σκόνη.
- Νοσοκομεία: απόρριψη αποβλήτων και φαρμάκων που έχουν λήξει.
- Κτηνοτροφικές μονάδες: ένεση φαρμάκων και ορμονών σε πουλερικά και βοοειδή.
- Υδατοκαλλιέργεια: ορμόνες που χρησιμοποιούνται για τη διατροφή των ψαριών και η προσθήκη, αντιβιοτικών στην τροφή και στο νερό.
- Οικιακές εκροές: λύματα που περιέχουν χρησιμοποιημένα και ληγμένα φάρμακα.



Σχήμα 1.1: Προέλευση των αναδυόμενων ρύπων (ECs) και η πορεία τους προς το περιβάλλον (Πηγή: Rathi, Kumar, και Show 2021).

1.2 Μη σημειακές πηγές ρύπανσης

Οι μη σημειακές πηγές ή γνωστές ως διάχυτες πηγές ρύπανσης αναφέρονται στην ρύπανση από μη διακριτές, διάχυτες πηγές που συνήθως εμφανίζονται σε μεγάλες περιοχές. Οι διάχυτες πηγές ρύπανσης των ECs είναι δύσκολο να εντοπιστούν, δεδομένου ότι μπορούν να επεκταθούν σε μεγάλες γεωγραφικές περιοχές, το οποίο υποδηλώνει ότι ο πραγματικός ορισμός των ακριβών πηγών είναι δύσκολος (Larworth κ.ά. 2012a). Αυτή η κατηγορία περιλαμβάνει πηγές όπως: γεωργική απορροή (φυτοφάρμακα, παθογόνα και λιπάσματα), όμβρια ύδατα και αστική απορροή, διαρροή αποχέτευσης και συνδυασμένη υπερχείλιση υπονόμων και ατμοσφαιρική εναπόθεση (υγρή και ξηρή εναπόθεση ανθεκτικών οργανικών ρύπων) (Ritter κ.ά. 2002). Οι διάχυτες πηγές, συνολικά, βρίσκονται σε μικρότερες συγκεντρώσεις και πιστεύεται ότι ανταποκρίνονται περισσότερο στη διαδικασία της φυσικής εξασθένησης από ότι οι σημειακές πηγές. Οι διάχυτες πηγές είναι δύσκολο να συνδεθούν με την αρχική πηγή ρύπανσης (Larworth κ.ά. 2012a). Κατά συνέπεια, οι διάχυτες πηγές είναι δύσκολο να ελεγχθούν και να μετρηθούν οι επιπτώσεις τους στο περιβάλλον. Όμως, ο εντοπισμός πιθανών πηγών διάχυτης ρύπανσης που επηρεάζουν την ποιότητα των επιφανειακών υδάτων είναι ιδιαίτερα σημαντικός για τη βελτίωση των προσπαθειών διαχείρισης των υδάτινων πόρων για τη διατήρηση της ποιότητας των υδάτων (Tran, Gin, και Ngo 2015).

1.3 Παρουσία μικρορύπων στις ΕΕΛ

Οι μονάδες επεξεργασίας λυμάτων αποτελούνται γενικά από μια πρωτοβάθμια, μια δευτεροβάθμια και μια προαιρετική διαδικασία τριτοβάθμιας επεξεργασίας. Οι διαδικασίες τριτοβάθμιας επεξεργασίας χρησιμοποιούνται συνήθως για την παραγωγή υψηλότερης ποιότητας νερού για ορισμένους σκοπούς (π.χ. επαναχρησιμοποίηση νερού) και συνδέονται πάντα με υψηλό κόστος επεξεργασίας.

Οι διαδικασίες πρωτοβάθμιας επεξεργασίας στοχεύουν στην απομάκρυνση αιωρούμενων στερεών που εισέρχονται στις ΕΕΛ και δεν έχουν αποτελεσματικότητα στην απομάκρυνση των περισσότερων μικρορύπων (Carballa κ.ά. 2004). Οι μικρορύποι απομακρύνονται κυρίως με την ρόφηση (sorption) στην πρωτοβάθμια ιλύ, καθώς η κατανομή μιας ένωσης σε οργανική (λιπόφιλη) στιβάδα είναι ο κυρίαρχος τρόπος ρόφησης. Η πρωτοβάθμια επεξεργασία (δεξαμενές πρωτοβάθμιας καθίζησης) μπορεί επίσης να απομακρύνει μερικούς ενδοκρινικούς διαταράκτες με μέτριο βαθμό απόδοσης απομάκρυνσης που κυμαίνεται από 13% (μονοαιθοξυλική εννεύλοφαινόλη) έως 43% (δισφαινόλη Α) (Stasinakis κ.ά. 2013). Ωστόσο, η προεπεξεργασία με χρήση αεριζόμενου εξαμμητή, μπορεί να προκαλέσει σημαντική αύξηση των φαινολικών ενώσεων, όπως η δισφαινόλη Α και η εννεύλοφαινόλη, επειδή οι ενώσεις που έχουν αρχικά συνδεθεί με τους κόκκους θα μπορούσαν να ξεφλουδισθούν λόγω αναταραχής του αέρα στον αεριζόμενο εξαμμητή (Nie κ.ά. 2012). Για τα φαρμακευτικά προϊόντα και τις ορμόνες, η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης στην πρωτοβάθμια επεξεργασία κυμαινόταν μέχρι 28% (δικλοφενάκη και οιστριόλη), το οποίο υποδηλώνει ότι η προσρόφηση αυτών των ενώσεων σε σωματίδια ιλύς ήταν μάλλον περιορισμένη (Behera κ.ά. 2011). Δεν παρατηρήθηκε σημαντική μείωση για την ιβουπροφαίνη και τη ναπροξένη (Carballa κ.ά. 2004).

Στη δευτεροβάθμια επεξεργασία, οι μικρορύποι υπόκεινται σε μια σειρά διεργασιών, όπως διασπορά, αραίωση, διαχωρισμός, βιοαποικοδόμηση και αβιοτικό μετασχηματισμό. Η ολική απομάκρυνση κατά τη δευτεροβάθμια επεξεργασία γενικά αναφέρεται στην απώλεια της μητρικής ένωσης από διαφορετικούς μηχανισμούς χημικού και φυσικού μετασχηματισμού, βιοαποικοδόμησης και προσρόφησης στα στερεά (Jelic κ.ά. 2011). Κατά τη διάρκεια της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας οι μικρορύποι αποδομούνται βιολογικά, με αποτέλεσμα την ανοργανοποίηση ή την ατελή αποδόμηση (παραγωγή υποπροϊόντων). Η βιοαποικοδόμηση των ECs συμβαίνει κυρίως μέσω του μεταβολισμού και του συν-μεταβολισμού (co-metabolism) (Tran, Reinhard, και Gin 2018). Στο μεταβολισμό, οι μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν τους μικρορύπους ως υπόστρωμα για πολλαπλασιασμό των κυττάρων και σύνθεση ενζύμων για τη πραγματοποίηση μεταβολικών δραστηριοτήτων. Ωστόσο, λόγω των χαμηλότερων συγκεντρώσεων ECs, η παραγόμενη ενέργεια μέσω της αποικοδόμησής ενδέχεται να μην είναι επαρκής για την κάλυψη της μικροβιακής ανάγκης. Επιπλέον, ορισμένα ECs αναχαιτίζουν την ανάπτυξη μικροοργανισμών λόγω της τοξικής τους φύσης. Σε αυτές τις περιπτώσεις, ο συν-μεταβολισμός συμβαίνει όταν οι μικροοργανισμοί βασίζονται σε μια πρωτογενή πηγή άνθρακα για τη διατήρηση της ανάπτυξης και της σύνθεσης των ενζύμων για την αποικοδόμηση των ECs (Ahmed κ.ά. 2017). Η συν-βιοαποικοδόμηση των ECs είναι πιο συχνή από ότι η βιοαποικοδόμηση. Για παράδειγμα, στους νιτροποιητικούς μικροοργανισμούς, το ένζυμο μονοοξυγενάσης αμμωνίας καταλύει τη συν-μεταβολική αποδόμηση των ECs όπως η ιβουπροφαίνη, η αιθινυλοιστραδιόλη κ.λπ., μαζί με την απομάκρυνση της αμμωνίας (Alvarino κ.ά. 2018).

Η βιοαποικοδόμηση των φαρμακευτικών προϊόντων κατά τη δευτεροβάθμια επεξεργασία παρουσιάζει μεγάλη μεταβλητότητα ακόμη και αν οι ενώσεις συμπίπτουν στην ίδια θεραπευτική κατηγορία. Για

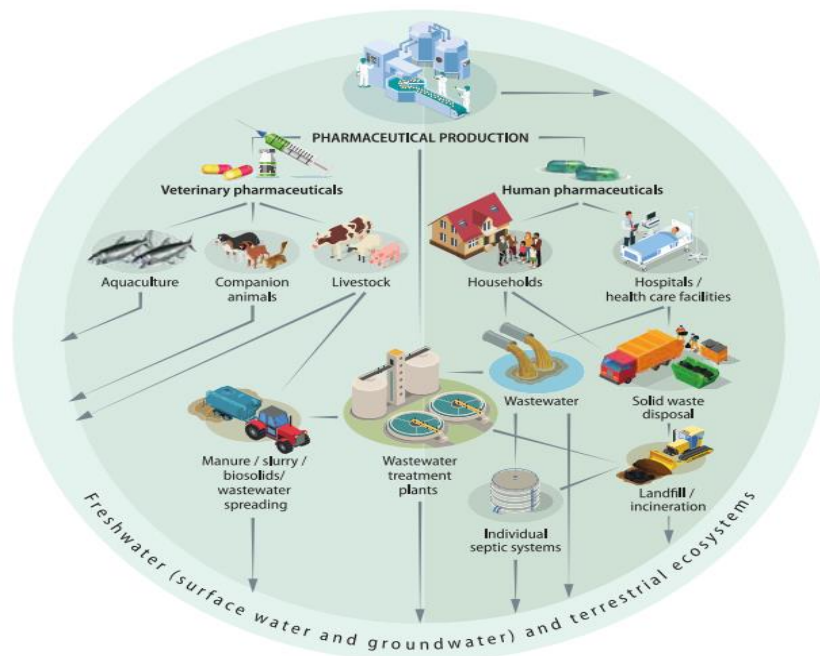
παράδειγμα, μεταξύ των NSAIDs, η δικλοφενάκη παρουσίασε χαμηλή βιοαποικοδόμηση (<25%), ενώ η ιβουπροφαίνη και η κετοπροφένη βιοαποδομήθηκαν σε πολύ υψηλότερο βαθμό (>75%) (Salgado κ.ά. 2012). Επίσης, τα αντιβιοτικά δεν είναι εύκολα βιοαποικοδομήσιμα (Verlicchi, Al Aukidy, και Zambello 2012). Η δισφαινόλη Α και η τρικλοζάνη βιοαποικοδομήθηκαν έως 85% και 81% αντίστοιχα, ενώ η εννεύλοφαινόλη μετατράπηκε βιολογικά σε μικρότερο βαθμό (έως 56%) σε δύο ΕΕΛ με συστήματα ενεργού ιλύος (Samaras κ.ά. 2013a).

Η ρόφηση των μικρορύπων συμβαίνει κυρίως με: (1) την απορρόφηση, στην οποία υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις συμβαίνουν μεταξύ των αλειφατικών και των αρωματικών ομάδων μιας ένωσης και της λιπόφιλης κυτταρικής μεμβράνης των μικροοργανισμών καθώς και των λιπαρών κλασμάτων της ιλύος και (2) της προσρόφησης, που περιλαμβάνει τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις των θετικά φορτισμένων ομάδων με τις αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες των μικροοργανισμών και της ιλύος (Ternes κ.ά. 2004). Για τις περισσότερες φαρμακευτικές ενώσεις η προσρόφηση στα στερεά είναι ασήμαντη (<5%) (Verlicchi, Al Aukidy, και Zambello 2012). Αντίθετα για την δικλοφενάκη, η προσρόφηση στα στερεά, ήταν ο κύριος τρόπος απομάκρυνσης (Salgado κ.ά. 2012). Παρατηρήθηκε, ότι η εννεύλοφαινόλη (35% έως 51%) και η τρικλοζάνη (11% έως 41%) απομακρύνθηκαν μέσω ρόφησης (sorption) στα στερεά, ενώ ορισμένες όξινες ενώσεις (π.χ. ιβουπροφαίνη) δεν μπορούσαν να απορροφηθούν λόγω των απωστικών δυνάμεων μεταξύ στερεών και ενώσεων (Samaras κ.ά. 2013a). Γενικά, οι ενώσεις που τείνουν να απορροφούνται σε στερεά αναμένεται να απομακρύνονται καλύτερα με το σύστημα ενεργού ιλύος σε σύγκριση με άλλες δευτερεύουσες επεξεργασίες χαμηλού κόστους (αναερόβιες λίμνες, wetlands) (Camacho-Muñoz κ.ά. 2012). Αυτό μπορεί να οφείλεται στην προώθηση της βιοαποικοδόμησης κάτω από αερισμό κατά τη διάρκεια των συμβατικών επεξεργασιών, μαζί με την ενισχυμένη απορρόφηση από μεγάλες ποσότητες ιλύος που παράγονται στα συμβατικά συστήματα επεξεργασίας.

Υπάρχουν όμως, περιπτώσεις αρνητικής απομάκρυνσης των ECs στις ΕΕΛ, όπου οι συγκεντρώσεις ορισμένων ECs στην εκροή είναι μεγαλύτερες από τις συγκεντρώσεις στην εισροή των ΕΕΛ. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι οι περισσότεροι ECs απεκκρίνονται μέσω των περιττωμάτων και ούρων ως μείγμα μητρικών χημικών και σύζευξης. Τα προϊόντα σύζευξης μπορούν να επανέλθουν στις μητρικές τους ενώσεις μέσω ενζυματικής διάσπασης κατά τη διάρκεια της βιολογικής επεξεργασίας, οδηγώντας έτσι στην αυξημένη συγκέντρωση ορισμένων ECs. Για παράδειγμα, η αποσυζεύξη των diclofenac acyl glucuronides (σύζευγμα δικλοφενάκης με γλυκουρονικό οξύ) κατά τη διάρκεια της βιολογικής επεξεργασίας λυμάτων οδήγησε σε υψηλότερες συγκεντρώσεις της δικλοφενάκης στην εκροή από εκείνες της εισροής (Osorio κ.ά. 2014). Επιπλέον, προϊόντα μετασχηματισμού των ECs (από βιολογικό ή χημικό μετασχηματισμό) ή υποπροϊόντα απολύμανσης ECs (από αντίδραση με αντιδραστήρια απολύμανσης όπως χλώριο, όζον κ.λπ.) μπορεί μερικές φορές να οδηγήσουν σε πιο τοξικές και επίμονες παραλλαγές από τις μητρικές τους ενώσεις (Gogoi κ.ά. 2018).

2 Φαρμακευτικές ουσίες

Οι φαρμακευτικές ουσίες είναι ένα σύνολο ενώσεων που χρησιμοποιούνται ευρέως ως μέρος της ανθρώπινης και της κτηνιατρικής αγωγής. Περιλαμβάνουν ενώσεις που προκαλούν έντονη περιβαλλοντική ανησυχία όπως αντιβιοτικά, παράνομα φάρμακα, αναλγητικά, στεροειδή, βήτα-αποκλειστές κ.λπ. (Fatta-Kassinos, Meric, και Nikolaou 2011). Στις αναπτυγμένες χώρες, η μέση κατανάλωση φαρμακευτικών προϊόντων είναι 50-150 g ανά κάτοικο (Zhang, Geißen, και Gal 2008). Περίπου 4000 δραστικά φαρμακευτικά συστατικά χορηγούνται παγκοσμίως σε συνταγογραφούμενα φάρμακα, φάρμακα χωρίς ιατρική συνταγή και κτηνιατρικά φάρμακα (Weber 2014). Στις Ηνωμένες Πολιτείες, εκτιμάται ότι περίπου το ένα τρίτο των τεσσάρων δισεκατομμυρίων συνταγογραφούμενων φαρμάκων μετατρέπεται σε απόβλητα ετησίως (Product Stewardship Council 2018). Στη Γερμανία, προβλέπεται η χρήση φαρμάκων, να αυξηθεί κατά 43-67% έως το έτος 2045 (από την έναρξη του 2015) (Civity 2017). Τα ενεργά φαρμακευτικά συστατικά μετά τη διέλευση τους από το σώμα, απεκκρίνονται είτε σε αμετάβλητη δραστική μορφή είτε ως μεταβολισμένη ουσία. Τα αστικά λύματα συλλέγουν μια ποικιλία φαρμάκων (και των μεταβολίτων τους) από τα νοικοκυριά, νοσοκομεία κ.λπ. Όπως έχει αναφερθεί παραπάνω, οι συμβατικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων δεν έχουν σχεδιαστεί με γνώμονα την απομάκρυνση των φαρμακευτικών ενώσεων, με αποτέλεσμα τα κατάλοιπα τους να απελευθερώνονται στα επιφανειακά ύδατα και στους υπόγειους υδροφορείς. Επιπλέον, τα κτηνιατρικά φάρμακα που εφαρμόζονται στην κτηνοτροφία απελευθερώνονται στο έδαφος και ακόμη μέσω της κοπριάς που χρησιμοποιείται ως λίπασμα. Με την πάροδο του χρόνου, τα κατάλοιπα από αυτά τα φάρμακα συσσωρεύονται στο έδαφος ή αποστραγγίζονται στα υπόγεια ή επιφανειακά ύδατα. Μπορούν επίσης να προσληφθούν από τα φυτά (Carter κ.ά. 2014). Στο Σχήμα 2.1 παρουσιάζονται οι κύριες οδοί απελευθέρωσης των φαρμακευτικών προϊόντων στο περιβάλλον, που χρησιμοποιούνται από τους ανθρώπους αλλά και από τη κτηνοτροφία.



Σχήμα 2.1: Κύριες οδοί απελευθέρωσης των φαρμακευτικών προϊόντων στο περιβάλλον (Πηγή: www.oecd.org).

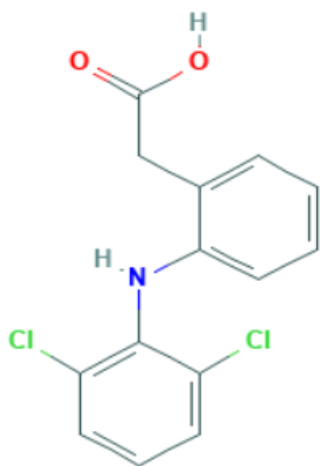
Σήμερα, τα ενεργά φαρμακευτικά συστατικά (Active Pharmaceutical ingredients, APIs) και τα προϊόντα βιομετατροπής τους, τα οποία σε μεγάλο βαθμό δεν έχουν μελετηθεί, είναι βιοσυσσωρεύσιμα και προκαλούν σημαντικές αρνητικές επιπτώσεις στα οικοσυστήματα (Arnold κ.ά. 2013). Αν και αυτές οι ενώσεις εισέρχονται στο περιβάλλον για πολλά χρόνια, η έρευνα, σχετικά με τις δυσμενείς επιπτώσεις τους στους υδρόβιους οργανισμούς ξεκίνησε μόλις πρόσφατα. Θεωρούνται ως ψευδο-ανθεκτικοί ρύποι, οι οποίοι εισέρχονται συνεχώς στο περιβάλλον σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Ένας μεγάλος αριθμός περισσότερων από 160 διαφορετικών φαρμακευτικών προϊόντων έχει ανιχνευθεί σε υδάτινα συστήματα σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις από ng/L έως μg/L (Kümmerer 2010). Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκαν τέσσερις φαρμακευτικές ενώσεις: δικλοφενάκη, ιβουπροφαίνη, κετροπροφένη, ναπροξένη.

2.1 Δικλοφενάκη (Diclofenac, DCF)

Η δικλοφενάκη (2-(2-(2,6-dichlorophenylamino)phenyl)acetic acid) είναι ένα μη στεροειδές αντιφλεγμονώδες φάρμακο (ΜΣΑΦ ή NSAID) που χρησιμοποιείται για τη θεραπεία του πόνου και των φλεγμονωδών παθήσεων όπως η αρθρίτιδα, αλλά και για τους οξείς τραυματισμούς. Λαμβάνεται από το στόμα, χρησιμοποιείται με ένεση ή εφαρμόζεται στο δέρμα (Chung 2002). Η δικλοφενάκη συχνά αναγνωρίζεται ως το «πιο δημοφιλές παυσίπονο στον κόσμο» και είναι επίσης το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο NSAID, με μερίδιο αγοράς κοντά στο αντίστοιχο των τριών πιο δημοφιλών φαρμάκων (ιβουπροφαίνη, μεφенаμικό οξύ, ναπροξένη) (McGettigan και Henry 2013). Είναι αδύνατο να υπολογιστεί η ακριβής παγκόσμια κατανάλωση της δικλοφενάκης για διάφορους λόγους, όπως η χρήση διαφορετικών εμπορικών ονομασιών για την DCF, η χρήση από τους ανθρώπους και για κτηνιατρικούς σκοπούς και επίσης επειδή το φάρμακο δίνεται χωρίς συνταγή. Παρ' όλα αυτά, οι Zhang κ.ά. 2008 εκτίμησαν ότι περίπου 940 τόνοι DCF καταναλώνονται παγκοσμίως σε ετήσια βάση από τα δεδομένα υγείας της Intercontinental Marketing Services (IMS). Περίπου 877 τόνοι diclofenac πωλήθηκαν το 2007 σε 76 μεγάλες χώρες που πιστεύεται ότι αντιπροσωπεύουν περίπου το 96% της παγκόσμιας φαρμακευτικής αγοράς της DCF (Zhang κ.ά. 2008). Μελέτες βασισμένες σε δεδομένα υγείας της IMS (που εξυπηρετούν το 82% του παγκόσμιου πληθυσμού) από 86 χώρες, εκτιμούν ότι επί του παρόντος κατά μέσο όρο 1443 ± 58 τόνοι DCF καταναλώνονται παγκοσμίως (Acuña κ.ά. 2015).

Τα δομικά χαρακτηριστικά της DCF περιλαμβάνουν δύο αρωματικούς δακτυλίους (ο ένας εκ των οποίων περιλαμβάνει το καρβοξύλιο και ο δεύτερος δύο άτομα χλωρίου) ενωμένους με μία αμινομάδα, εξασφαλίζοντας έτσι την ευκαμψία μεταξύ των επιπέδων που σχηματίζουν οι δύο δακτύλιοι. Η ουσία αυτή έχει λευκό χρώμα και παρασκευάζεται σε κρυσταλλική μορφή με μικρή διαλυτότητα στο νερό και μέτρια υδροφοβικότητα (Πίνακας 2.1).

Πίνακας 2.1: Οι φυσικοχημικές ιδιότητες της DCF (Πηγή: PubChem).

Ιδιότητες	Παράμετροι
Μοριακός Τύπος	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂ NO ₂
Μοριακή Δομή	
Μοριακό βάρος	296.16 g/mole
Σημείο τήξης	156 - 158 °C
Σταθερά διάστασης οξέος pKa	4.15
Συντελεστής Κατανομής Οκτανόλης/Νερού, log K _{ow}	4.51
Συντελεστής κατανομής οργανικού άνθρακα logK _{oc}	2.39
Διαλυτότητα στο νερό	2.37 mg/L at 25°C
Τάση ατμών	6.14 × 10 ⁻⁸ mm Hg at 25°C
Σταθερά Henry	4.79 × 10 ⁻⁷ Pa m ³ mol ⁻¹ (25 °C)
Ημιζωή	25-65 hr

2.1.1 Συγκέντρωση DCF στα λύματα

Σε αναθεωρημένες μελέτες, οι μετρούμενες μέγιστες συγκεντρώσεις DCF στα αστικά λύματα κυμαίνονται μεταξύ 0.44 και 7.1 µg/L (Πίνακας 2.2). Σύμφωνα με τους Sim κ.ά. 2011, οι μέγιστες συγκεντρώσεις DCF στα νοσοκομειακά λύματα έφτασαν τα 6.88 µg/L και στα λύματα του φαρμακευτικού εργοστασίου έφτασαν τα 203 µg/L, στη Νότια Κορέα. Οι τιμές είναι σημαντικά υψηλότερες από αυτές που συνήθως ανιχνεύονται στα αστικά λύματα. Από την άλλη πλευρά, οι Zorita, Mårtensson, και Mathiasson 2009 μέτρησαν παρόμοιες συγκεντρώσεις μέτρησαν παρόμοιες συγκεντρώσεις (περίπου 0.2 µg/L) τόσο στο νοσοκομειακά όσο και στα αστικά λύματα, στη Σουηδία. Οι συγκεντρώσεις αστικών λυμάτων αντικατοπτρίζουν την κατανάλωση DCF από τους κατοίκους στο συγκεκριμένο σύστημα αποχέτευσης. Τα ποσοστά κατανάλωσης ποικίλλουν σημαντικά μεταξύ των χωρών και επίσης εντός των χωρών. Η ετήσια κατανάλωση DCF έχει αναφερθεί ότι κυμαίνεται μεταξύ 195 και 940 mg ανά κάτοικο σε διάφορες χώρες (Carballa κ.ά. 2004; Clara, Kreuzinger, κ.ά. 2005; Khan και Ongerth 2004; Finnish Medicines Agency. 2013). Οι Joss κ.ά. 2005 παρατήρησαν την μερική απομάκρυνση (20-40%) της δικλοφενάκης κατά την βιολογική επεξεργασία λυμάτων. Αντίθετα, οι Ternes 1998 αναφέρουν ότι η

δικλοφενάκη απομακρύνθηκε σε ποσοστό μεγαλύτερο από 70%. Η απομάκρυνση της δικλοφενάκης μπορεί εν μέρει να αποδοθεί στην απομάκρυνση της λύσης κατά τη διάρκεια της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας και την αυξημένη απορρόφηση στην ιλύ κατά τη δευτεροβάθμια επεξεργασία ($\log K_d$ 2.7) με τη προσθήκη κροκιδωτικών για τη χημική κατακρήμνιση του φωσφόρου (Ternes 1998). Επίσης, παρατηρήθηκε από τους (Kimura, Hara, και Watanabe 2005; Lonappan, Pulicharla, κ.ά. 2016) ότι η απομάκρυνση της δικλοφενάκης στο συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος ήταν ίση με 75%, το οποίο αποδίδεται στην προσρόφηση της στην ιλύ. Γενικά, όμως η DCF δεν απομακρύνεται εντελώς από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων λόγω της χαμηλής αποδόμησης και των υψηλών ποσοστών κατανάλωσης της (Fatta-Kassinos, Hapeshi, κ.ά. 2011).

Πίνακας 2.2: Μέγιστη συγκέντρωση DCF στην εισροή και εκροή των ΕΕΛ.

Χώρα	Συγκέντρωση DCF Εισροής (μg/L)	Συγκέντρωση DCF Εκροής (μg/L)	Αναφορά
Αυστρία	4.1	0.78	(Clara, Strenn, κ.ά. 2005)
Κίνα	0.44	0.46	(Sui κ.ά. 2011)
Κίνα	0.34	0.17	(Duan κ.ά. 2013)
Φιλανδία	0.64	0.62	(Vieno 2007)
Γερμανία	7.1	4.7	(Heberer 2002b)
Ελλάδα	2.17	1.1	(Samaras κ.ά. 2013a)
Νότια Κορέα	0.52	1.8	(Sim κ.ά. 2011)
Ισπανία	3.60	2.2	(Gómez κ.ά. 2007)
Ισπανία	0.74	0.62	(Gracia-Lor κ.ά. 2012)
Ελβετία	0.53	0.56	(Soulet, Tauхе, και Tarradellas 2002)
USA	0.58	0.12	(Yu, Wu, και Chang 2013a)

2.1.2 Παρουσία DCF στα υδάτινα σώματα

Στα επιφανειακά υδάτινα σώματα, η DCF έχει ανιχνευθεί σε ng/L, ενώ στα λύματα, η συγκέντρωση είναι της τάξεως των μg/L. Η συγκέντρωση μειώνεται από τις φυσικές διεργασίες, όπως κατακράτηση εδάφους, βιοαποικοδόμηση και φωτο-μετασχηματισμός και επίσης με τις φυσικοχημικές διεργασίες στις ΕΕΛ. Ο Πίνακας 2.3 δείχνει τη παρουσία της DCF στο υδάτινο περιβάλλον σε διάφορες χώρες. Η DCF έχει ανιχνευθεί κυρίως σε σώματα γλυκού νερού σε όλο τον κόσμο. Αυτό συμβαίνει λόγω της διάθεσης επεξεργασμένων λυμάτων από τις ΕΕΛ στα επιφανειακά ύδατα. Στις ασιατικές χώρες, δεν υπάρχουν αυστηρά μέτρα για την παρακολούθηση της συγκέντρωσης της DCF στο υδάτινο περιβάλλον. Από τις λίγες διαθέσιμες μελέτες σε ποτάμια, είναι σαφές ότι η DCF απορρίπτεται στα επιφανειακά ύδατα χωρίς κατάλληλη επεξεργασία. Επομένως, σε αυτές τις περιοχές, το φορτίο της DCF στο υδάτινο περιβάλλον θα μπορούσε να μειωθεί με τη σωστή επεξεργασία λυμάτων. Κυρίως, αυτές οι ΕΕΛ πρέπει να παρέχουν πρωτοβάθμια, δευτεροβάθμια και τριτοβάθμια επεξεργασία για αποτελεσματική απομάκρυνση της DCF (Lonappan, Brar, κ.ά. 2016).

Πίνακας 2.3: Παρουσία DCF στο υδάτινο περιβάλλον.

Μέσο	Συγκέντρωση (ng/L)	Χώρα	Αναφορά
Ποτάμι	2-3	Φιλανδία	(Lindqvist, Tuhkanen, και Kronberg 2005)
Ποτάμι	1030	Γερμανία	(Heberer 2002a)
Πόσιμο νερό βρύσης	10	Γερμανία	(Heberer 2002b)
Ποτάμι	18-50	Καναδάς	(Metcalf κ.ά. 2003)
Ποτάμι	100-4900	Πακιστάν	(Scheurell κ.ά. 2009)
Ποτάμι	5-4	Ηνωμένο Βασίλειο	(Kasprzyk-Hordern, Dinsdale, και Guwy 2008)
Ποτάμια και λίμνες	1.1-6.8	Νότια Κορέα	(Kim κ.ά. 2007)
Ποτάμι	15	Νότια Κορέα	(Yoon κ.ά. 2010)
Ποτάμι	0.7	Γαλλία	(Rabiet κ.ά. 2006)
Ποτάμι	9-282	Σλοβενία	(Kosjek, Heath, και Krbavčič 2005)
Υδροφορέας	1.7	Ισπανία	(López-Serna κ.ά. 2013)
Δέλτα Ποταμού	29.5-380	Ισπανία	(López-Serna κ.ά. 2013)
Πόσιμο νερό	1.2	Ηνωμένες Πολιτείες	(Benotti κ.ά. 2009)
Ποτάμι	7.8-64.8	Κίνα	(Dai κ.ά. 2015)
Ποτάμι	230	Κίνα	(Ma κ.ά. 2016)
Θαλασσινό νερό	19.4	Βραζιλία	(Pereira κ.ά. 2016)

2.1.3 Τοξικότητα DCF

Διεξήχθησαν πολλές μελέτες τοξικότητας παγκοσμίως για την αξιολόγηση της τοξικότητας της DCF στους υδρόβιους οργανισμούς. Οι Cleuvers 2004 παρατήρησαν ότι η δικλοφενάκη προκαλεί αρνητικές επιπτώσεις στους υδρόβιους οργανισμούς. Στην ίδια μελέτη, οι Cleuvers (2004) επίσης αναφέρουν ότι κάτω από συνήθεις συγκεντρώσεις που παρατηρούνται στο περιβάλλον, οι ανεπιθύμητες ενέργειες ήταν είτε λιγότερο ή αμελητέες και ότι ένα μείγμα φαρμακευτικών προϊόντων μπορεί να είναι πολύ τοξικό ακόμη και σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις. Στα καρκινοειδή (*Daphnia magna* sp.), σε υψηλές συγκεντρώσεις DCF, όπως mg/L, προκάλεσε υψηλό ποσοστό θνησιμότητας. Σε διαφορετικές μελέτες για έκθεση 48 ωρών, η παρουσία της DCF προκάλεσε υψηλότερη θνησιμότητα και οι τιμές EC₅₀ αναφέρθηκαν ότι ήταν 22.4 mg/L και 39.9 mg/L (Ferrari κ.ά. 2003; Haar, Triebskorn, και Köhler 2008). Επίσης, για το *Ceriodaphnia dubia* sp., παρατηρήθηκε θνησιμότητα και η τιμή EC₅₀ ήταν 22.7 mg/L (Ferrari κ.ά. 2003).

Επίσης, η DCF είναι γνωστό ότι μπορεί να φέρει θανατηφόρα αποτελέσματα, καταστρέφοντας τον νεφρικό και γαστρεντερικό ιστό σε πολλά σπονδυλωτά, όπως τα ψάρια. Οι Letzel, Metzner, και Letzel 2009 παρατήρησαν, ότι σε συνήθεις συγκεντρώσεις στο περιβάλλον, όπως νανογραμμάρια ανά λίτρο, η DCF μπορεί να προκαλέσει χρόνιες δυσμενείς επιπτώσεις στους πληθυσμούς ψαριών. Στα ψάρια, *Japanese medaka* (*Oryzias latipes*), η DCF επηρέασε αρνητικά την ανάπτυξη στη φάση του αυγού και είχε ως αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση της εκκόλαψης (J. Lee κ.ά. 2011). Σε μια μελέτη για το zebrafish, οι Hallare, Köhler, και Triebskorn 2004 παρατήρησαν τα ίδια αποτελέσματα. Η εκκόλαψη καθυστέρησε όταν τα έμβρυα εκτέθηκαν σε συγκέντρωση DCF ίσης με 2000μg/L. Επίσης, στην καφέ πέστροφα,

συγκέντρωση της DCF ίση με 50 µg/L προκάλεσε μεγάλη βλάβη στα βράγχια, στο ήπαρ και στο νεφρό (Hoeger κ.ά. 2005). Επίσης, παρατηρήθηκε ότι η συγκέντρωση της DCF ίση με 250 ng/L προκάλεσε βλάβη στον ιστό των μυδιών (Gonzalez-Rey και Bebianno 2014). Επιπλέον, η DCF και οι μεταβολίτες της παρατηρήθηκαν στη χολή ψαριών (Kallio κ.ά. 2010). Αρκετά προϊόντα φωτο-σχηματισμού μπορεί να είναι τοξικότερα από την περιβαλλοντική συγκέντρωση της DCF (Schmitt-Jansen κ.ά. 2007).

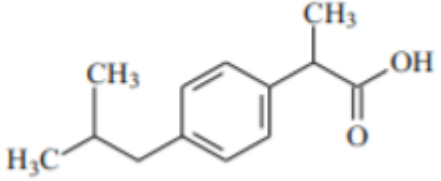
Ακόμη η χορήγηση της DCF σε ζώα, τα οποία αποτελούσαν τη τροφή γυπών, οδήγησε στην απότομη μείωση του πληθυσμού των γυπών στην Ινδία, η οποία μείωση έφτασε το 95% έως το 2003 (Oaks κ.ά. 2004) και το 99.9% έως το 2008, ενώ η κυβέρνηση της Ινδίας απαγόρευσε το 2005 τη χρήση της DCF στην κτηνιατρική. Στον άνθρωπο, η δικλοφενάκη σχετίζεται σημαντικά με τα καρδιοαγγειακά επεισόδια, αλλά και με γαστρικές, ηπατικές, νεφρικές και ψυχικές διαταραχές.

2.2 Ιβουπροφαίνη (Ibuprofen, IBU)

Είναι ένα μη στεροειδές αντιφλεγμονώδες φάρμακο (NSAID) και ανήκει στα παράγωγα προπιονικού οξέος και χρησιμοποιείται κυρίως για τη θεραπεία μικρού πόνου, πυρετού και φλεγμονής, αλλά και για την θεραπεία της ρευματοειδούς αρθρίτιδας και της οστεοαρθρίτιδας. Η ιβουπροφαίνη δρα αναστέλλοντας τη σύνθεση προσταγλανδίνης, η οποία προκαλεί φλεγμονή, παρεμβαίνοντας στο ένζυμο κυκλοοξυγάση που απαιτείται για να καταλύσει τη μετατροπή του αραχιδονικού οξέος σε προσταγλανδίνες. Καταλαμβάνει την τρίτη θέση στη κατανάλωση μη στεροειδών αντιφλεγμονωδών φαρμάκων. Σε ορισμένες χώρες όπως το Ηνωμένο Βασίλειο και τη Γερμανία καταναλώνονται 1000 τόνοι/έτος IBU (USGS U.S. Geological Survey: FY2003 MT Annual Report). Η ιβουπροφαίνη συμπεριλαμβάνεται από το Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (World Health Organization, WHO) στον κατάλογο απαραίτητων φαρμάκων τα οποία θεωρούνται απαραίτητα για την παροχή βασικών υπηρεσιών υγείας (Parolini, Binelli, και Provinini 2011). Η τοξικότητα και η παρουσία της ιβουπροφαίνης στις ΕΕΛ, αυξάνεται μέρα με τη μέρα λόγω της αυξημένης κατανάλωσης της λόγω της αύξησης του πληθυσμού. Μπορεί να έχει επικίνδυνες επιπτώσεις στο περιβάλλον λόγω της βιοδραστικής της φύσης και η παρουσία της στα υδάτινα σώματα οφείλεται στην μη αποτελεσματική απομάκρυνση της με τις συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας λυμάτων. Η υψηλή παρουσία της IBU και των μεταβολιτών της στα λύματα οφείλεται στις υψηλές θεραπευτικές της δόσεις που κυμαίνονται από 600 σε 1200 mg/day. Το ανθρώπινο σώμα απεκκρίνει μέσω των ούρων και των περιττωμάτων έως και 15% της ιβουπροφαίνης και των μεταβολιτών της, όπως ibuprofen-OH και ibuprofen-CHR, τα οποία καταλήγουν απευθείας στις ΕΕΛ (De Lange κ.ά. 2006).

Η ιβουπροφαίνη είναι υπόλευκη έως λευκή σκόνη με ελαφρά οσμή και σε ξηρή κατάσταση είναι φυσικά και χημικά σταθερή. Με βάση τις φυσικοχημικές ιδιότητες της (Πίνακας 2.4), η IBU παρουσιάζει χαμηλή διαλυτότητα στο νερό και χαρακτηρίζεται ως μέτρια υδρόφοβη υποδεικνύοντας μη σημαντική ικανότητα να προσροφάται στη σωματιδιακή ύλη σε ουδέτερο pH (Nakada κ.ά. 2007).

Πίνακας 2.4: Φυσικοχημικές ιδιότητες της IBU (Πηγή: PubChem).

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

2.2.1 Παρουσία της IBU στο περιβάλλον

Η ανθρωπογενής δραστηριότητα είναι υπεύθυνη για την αύξηση της συγκέντρωσης αυτού του φαρμάκου στο περιβάλλον. Οι μονάδες παραγωγής, οι ΕΕΛ, η κτηνοτροφία κ.λπ. είναι επίσης παράγοντες για την είσοδο της ιβουπροφαίνης στο περιβάλλον. Μετά την κατανάλωση της από τους ανθρώπους και τα ζώα, δεν μεταβολίζεται πλήρως και απεκκρίνεται. Τα ένζυμα που υπάρχουν στον άνθρωπο και στα ζώα την μεταβολίζουν σε διάφορους μεταβολίτες και το προϊόν απέκκρισης περιέχει τόσο ιβουπροφαίνη όσο και τους μεταβολίτες της, οι οποίοι είναι πιο τοξικοί από την αρχική ουσία. Μετά την απέκκριση, εισέρχεται στις ΕΕΛ, ποτάμια, λίμνες, ωκεανούς, έδαφος, υπόγεια ύδατα κ.λπ. (Πίνακας 2.5) και επομένως καταναλώνεται από τα φυτά και τους υδρόβιους οργανισμούς και επομένως εισέρχεται στην αλυσίδα τροφίμων. Η κυριότερη πηγή που μπορεί να ελεγχθεί η συγκέντρωση της είναι η ΕΕΛ (Daughton και Ternes 1999).

Η ιβουπροφαίνη έχει βρεθεί σε διαφορετικές συγκεντρώσεις σε περιβαλλοντικά δείγματα, π.χ. σε λύματα από 45 µg/L στον Καναδά (Guerra κ.ά. 2014) έως 703-1673 µg/L στο Πακιστάν, 1.38 µg/L στη Νότια Αφρική και 5.78 µg/L στο Βέλγιο (Vergeynst κ.ά. 2015), στην ιλύ από 0.009 µg/kg για τη Νότια Αφρική (Matongo κ.ά. 2015) έως 2053- 6064 µg/kg στο Πακιστάν. Παρατηρήθηκε η παρουσία της IBU σε εκροές ΕΕΛ στην Κίνα, στην Ελλάδα, στην Κορέα, στη Σουηδία, στην Ελβετία, στο Ηνωμένο Βασίλειο και στην περιοχή των Δυτικών Βαλκανίων (Βοσνία-Ερζεγοβίνη, Κροατία και Σερβία) σε εύρος συγκεντρώσεων μεταξύ 0.004 και 603 µg/L (Luo κ.ά. 2014a).

Οι (Nakada κ.ά. 2006) παρατήρησαν ότι σε δείγματα που λήφθηκαν από ΕΕΛ στην Ιαπωνία, η μέση συγκέντρωση της ιβουπροφαίνης στην είσοδο ήταν ίση με 672 ng/L και ο βαθμός απομάκρυνσης της με την συμβατική επεξεργασία της ενεργού ιλύος ήταν μεγαλύτερος από 90% και είναι σε συμφωνία με τις μελέτες των (Ternes κ.ά. 1999) και (Paxéus, Bester, και El-taliawy 2016). Ο μεγάλος βαθμός απομάκρυνσης αποδόθηκε στο μεγάλο χρόνο παραμονής στερεών ίσο με 5 ημέρες (SRT) και στον

υδραυλικό χρόνο παραμονής ίσο με 9 ώρες. Μελέτες έχουν δείξει ότι η πλειονότητα της απομάκρυνσης της ιβουπροφαίνης συμβαίνει κατά την δευτεροβάθμια επεξεργασία μέσω βιοαποικοδόμησης, ενώ η προσρόφηση της ιβουπροφαίνης σε σωματίδια και στην ιλύ φαίνεται είναι αμελητέα. Μεγαλύτερο από το 95% της ιβουπροφαίνης παρατηρήθηκε ότι απομακρύνθηκε στη δεξαμενή αερισμού, με τον κυρίαρχο μηχανισμό της αερόβιας βιοαποικοδόμησης (Smook, Zho, και Zytner 2008). Ακόμη, η πτητικοποίηση της ιβουπροφαίνης έχει επίσης αποδειχθεί αμελητέα (Joss κ.ά. 2006). Γενικά στα επεξεργασμένα λύματα, οι συγκεντρώσεις της ιβουπροφαίνης είναι της τάξης των μερικών ng/L λόγω της αποτελεσματικής απομάκρυνσης (>80%) της στις συμβατικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (Behera κ.ά. 2011; Evgenidou, Konstantinou, και Lambropoulou 2015; Ferrando-Climent κ.ά. 2012; Martín κ.ά. 2012). Η μεγάλη απομάκρυνση της οφείλεται στην υψηλή της βιοδιασπασιμότητα (Ziyhan και Ince 2011). Ωστόσο, από μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί προκύπτει ότι ο βαθμός απόδοσης των ΕΕΛ εξαρτάται από τις λειτουργικές παραμέτρους της εκάστοτε εγκατάστασης και από τις εποχικές εναλλαγές που ενδέχεται να μεταβάλλουν τα φορτία εισόδου της ιβουπροφαίνης (Buser, Poiger, και Müller 1999; Quintana, Weiss, και Reemtsma 2005; Tran, Urase, και Kusakabe 2009; Kosma, Lambropoulou, και Albanis 2014; Lindholm-Lehto κ.ά. 2016).

Στο έδαφος, οι συγκεντρώσεις της ιβουπροφαίνης έχουν ανιχνευθεί σε εύρος από 321-610 µg/ kg (Ashfaq κ.ά. 2017) έως 0.213 µg/L για εδάφη που αρδεύονται με λύματα που περιέχουν φαρμακευτικά κατάλοιπα (Vazquez-Roig κ.ά. 2012). Στα επιφανειακά ύδατα η ιβουπροφαίνη έχει ανιχνευθεί σε μέση συγκέντρωση ίση με 0.98 µg/L στο Καναδά, 1.0-67 µg/L στην Ελλάδα, < 15-414 µg/L στην Κορέα, 5.0-280 µg/L στο Ταϊβάν, 0 – 8.0 µg/L στην Γαλλία και 0- 1417 µg/L στην Κίνα (Almeida κ.ά. 2013). Σύμφωνα με τους Luo κ.ά. 2014 η μέση συγκέντρωση της IBU στα υπόγεια ύδατα για την Ευρώπη είναι 3 ng/L, και η μέγιστη συγκέντρωση 395 ng/L.

Πίνακας 2.5: Παρουσία της IBU στα υδάτινα σώματα και στις ΕΕΛ.

Τοποθεσία	Συγκέντρωση	Αναφορά
Νότια Αφρική	19.2 µg/L	(Madikizela και Chimuka 2017)
Macherey& Nagel, Düren, Germany	3.5 µg/L	(Huppert, Würtele, και Hahn 1998)
River Mississippi, USA	34 ng/L	(Zhang κ.ά. 2007)
Lake Erie basin, North Ohio, USA	1.2 µg/L	(Wu κ.ά. 2009)
Tula Valley, Mexico	1406 ng/L	(Gibson κ.ά. 2010)
River Mankyung, South Korea	414 ng/L	(Kim και Zoh 2016)
Pearl River Delta in South China	1417 ng/L	(Peng κ.ά. 2008)
6 ΕΕΛ	7800-8600 ng/L	(Guerra κ.ά. 2014)
Εκροή ΕΕΛ, Γαλλία, Ιταλία, Σουηδία	0.02-7.11 µg/L	(Andreozzi, Raffaele, και Nicklas 2003)
Εκροή ΕΕΛ, Ελβετία	0.100-1.5 µg/L	(Andreozzi κ.ά. 2003)
Εκροή ΕΕΛ, Ρουμανία	0.061-0.115 µg/L	(Moldovan 2006)
Εισροή ΕΕΛ, (Ιταλία, Γαλλία)	0.17-83.5 µg/L	(Marchese κ.ά. 2003; Miège κ.ά. 2009)
Εισροή ΕΕΛ, (Ιταλία, Γαλλία)	0.002-95 µg/L	(Marchese κ.ά. 2003; Miège κ.ά. 2009)
Εισροή ΕΕΛ, Γερμανία	0.03 µg/L	(Wiegel κ.ά. 2004)
Εκροή ΕΕΛ, Γερμανία	0.07 µg/L	(Wiegel κ.ά. 2004)

2.2.2 Τοξικότητα ιβουπροφαίνης

Η μελέτη τοξικότητάς της ιβουπροφαίνης διεξάγεται κυρίως σε δάφνια και ψάρια για τον προσδιορισμό της οξείας και χρόνιας τοξικής επίδρασης της. Ο εκτιμώμενος λόγος πραγματικού κινδύνου της ιβουπροφαίνης ήταν ≤ 1 , κάτι που υποδηλώνει ότι είναι μια ουσία επικίνδυνη για το περιβάλλον (Bouissou-Schurtz κ.ά. 2014). Επιπλέον, παρατηρήθηκαν οι επιπτώσεις της στον ρυθμό ανάπτυξης, στην αναπαραγωγή και στην συμπεριφορά που προκύπτουν από τις αλλαγές στο βιοχημικό επίπεδο.

Η τοξική της επίδραση έχει βρεθεί για πολλούς υδρόβιους οργανισμούς όπως: *Asterias rubens*, *Psammechinus miliaris*, *Arenicola marina*, *Allivibrio fischeri*, *Navicula sp.*, *Chlorella vulgaris*, *Acutodesmus obliquus*, *Chlamydomonas reinhardtii*, *Nannochloropsis limnetica*, *Daphnia magna*, *Oryzias latipes*, *Oncorhynchus mykiss*, *Neocaridina denticulata*, *Scenedesmus subspicatus*, *Daphnia magna*, *Pseudokirchneriella subcapitata*, *Danio rerio*, *Pimephales notatus*, *Daphnia longispina*, *Menidia beryllina*, *Oreochromis niloticus* and *Mytilus galloprovincialis* (Chopra και Kumar 2020). Μειώνει επίσης την ωοτοκία των ψαριών και ταυτόχρονα αύξησε τον αριθμό των αυγών στους *Oryzias latipes* (ρυζόψαρο) (Flippin, Huggett, και Foran 2007). Προκάλεσε επίσης την ενδοκρινική διαταραχή στο *Mytilus galloprovincialis* (μύδι) σε παρουσία χαμηλής συγκέντρωσης (250 ng/L). Επιπλέον, η παρουσία της προκάλεσε αντιοξειδωτικό στρες και παρατηρήθηκε η βλάβη της μεμβράνης στον πεπτικό αδένα και στο επίπεδο υπεροξειδωσίας των λιπιδίων στα μύδια (Gonzalez-Rey και Bebianno 2012).

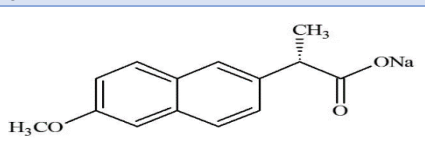
Οι (Parolini κ.ά. 2011) απέδειξαν ότι η χρόνια η έκθεση σε περιβαλλοντικά σχετικά συγκεντρώσεις ιβουπροφαίνης (0.2, 2.0 και 8.0 μg/L) προκάλεσε μέτρια γενετική και κυτταρική βλάβη στο μύδι ζέβρας, το *Dreissena polymorpha*. Ακόμη, παρατηρήθηκε ότι η ιβουπροφαίνη προκαλεί οξειδωτικό στρες, λόγω της ανισορροπίας των ενζύμων που εμπλέκονται στις διαδικασίες οξειδωσης. Πολλοί ερευνητές παρατήρησαν ότι στο τέλος της έκθεσης στην υψηλότερη συγκέντρωση IBU (8 μg/L), η δραστηριότητα αυτών των ενζύμων επέστρεψε στα αρχικά στάδια. Αυτό το γεγονός μπορεί να πραγματοποιήθηκε, επειδή πιθανόν επιτεύχθηκε ισορροπία της οξειδωτικής κατάστασης ή το *Dreissena polymorpha* προσαρμόστηκε στις μεταβαλλόμενες συνθήκες έκθεσης. Οι (De Lange κ.ά. 2006) αναφέρουν ότι η ιβουπροφαίνη σε συγκέντρωση μεταξύ 1 και 100 ng/L μειώνει τη δραστηριότητα των καρκινοειδών αμφίποδων *Gammarus pulex*. Επίσης, οι (Wang κ.ά. 2016) διερεύνησαν την επίδραση της IBU σε συγκεντρώσεις που εντοπίστηκαν στο περιβάλλον στην έκφραση τριών γονιδίων που εμπλέκονται σε διαδικασίες αποτοξίνωσης στο *D. Magna* (μικρό καρκινοειδές πλαγκτόν) και παρατηρήθηκε ότι η συνολική ποσότητα των αυγών και το μήκος του σώματος μειώθηκαν μετά την έκθεση στην ιβουπροφαίνη. Παρατηρήθηκαν ακόμη και μεταβολές στις παραμέτρους του αίματος και στα αιμοκύτταρα μετά από έκθεση σε IBU για τα *Ruditapes philippinarum* (κυδώνι της Ιαπωνίας, μύδι) (Aguirre-Martínez κ.ά. 2013) και για τα *D. Polymorpha* (μύδι) (Parolini και Binelli 2012). Οι (Mohd Zanuri, Bentley, και Caldwell 2017) διερεύνησαν την επίδραση της ιβουπροφαίνης στην γονιμοποίηση των μακροσπόνδυλων benthos, δύο εχινόδερμα *Asterias rubens* και *Psammechinus miliaris* και ένα είδος σκουληκιών πολυχαιτών, *Arenicola marina*. Οι συγκεντρώσεις της ιβουπροφαίνης που εντοπίστηκαν σε θαλασσινό νερό ήταν μεταξύ 0.01 και 2317 ng/L. Όπως φαίνεται στα ληφθέντα αποτελέσματα, η ιβουπροφαίνη σε αυτές τις συγκεντρώσεις ήταν υπεύθυνη για τη σημαντική μείωση της επιτυχίας της γονιμοποίησης του *P. miliaris*, ενώ δεν υπήρξαν επιδράσεις της έκθεσης σε ιβουπροφαίνη στα ωκύτταρα *A. marina* και *A. rubens*.

2.3 Ναπροξένη (Naproxen, NPX)

Η ναπροξένη είναι ένα παράγωγο δικυκλικού προπιονικού οξέος, είναι ένα ευρέως γνωστό φάρμακο από την ομάδα των μη επιλεκτικών, μη στεροειδών αντιφλεγμονωδών φαρμάκων (Dzionaek κ.ά. 2018). Ο μηχανισμός δράσης της βασίζεται στην αναστολή και των δύο ισομορφών κυκλοοξυγενάσης που εμπλέκονται στη σύνθεση προσταγλανδινών, προστακυκλίνης και θρομβοξάνης από το αραχιδονικό οξύ (Angiolillo και Weisman 2017). Τα πλεονεκτήματα της ναπροξένης είναι η ταχεία απορρόφηση και η μακρά διάρκεια δράσης της, η οποία προκύπτει από τη μακρά βιολογική ημιζωή της (περίπου 13 ώρες) και την ικανότητα της να δεσμεύεται στις πρωτεΐνες του πλάσματος. Ένα άλλο πλεονέκτημα είναι επίσης η διάχυση της στο αρθρικό υγρό. Είναι το προτιμώμενο φάρμακο για τη θεραπεία της οστεοαρθρίτιδας σε ασθενείς που διατρέχουν υψηλό καρδιαγγειακό κίνδυνο επειδή, σε αντίθεση με τη δικλοφενάκη και άλλα μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα (NSAIDs), όταν χρησιμοποιείται σε υψηλές δόσεις, έχει χαμηλότερο αγγειακό κίνδυνο (Barcella κ.ά. 2019). Χρησιμοποιείται για τη θεραπεία του πόνου, των κραμπών της εμμήνου ρύσεως, των φλεγμονωδών παθήσεων όπως η ρευματοειδής αρθρίτιδα και του πυρετού. Αυτά τα πλεονεκτήματα μαζί με το γεγονός ότι η ναπροξένη μπορεί να αγοραστεί χωρίς ιατρική συνταγή συνεπάγει την προτίμηση του ως φαρμακευτικό προϊόν. Για περισσότερα από 40 χρόνια, κατείχε μια ισχυρή θέση σε σύγκριση με άλλα NSAIDs (Aguilar κ.ά. 2019). Το 2003, σχεδόν 3000 τόνοι ναπροξένης παρήχθησαν στον κόσμο (Li κ.ά. 2016). Σύμφωνα με την ClinCalc (2019), είχε συνταγογραφηθεί 11.470.076 φορές στις ΗΠΑ το 2016. Η δημοτικότητα της ναπροξένης στη θεραπεία του πόνου είχε ως αποτέλεσμα την εμφάνισή της στο περιβάλλον (Χυ κ.ά. 2019). Επίσης, η ναπροξένη χρησιμοποιείται και στην κτηνιατρική. Στο σώμα, η ναπροξένη μεταβολίζεται σε δύο βασικά προϊόντα: O-desmethylnaproxen και naproxen glucuronide (Addison κ.ά. 2000). Επομένως, η ναπροξένη καταλήγει και στα λύματα (Shanmugam, Sampath, κ.ά. 2014).

Η ναπροξένη είναι άοσμη, με λευκό ή υπόλευκο χρώμα που παρασκευάζεται σε μορφή κρυσταλλικής σκόνης. Βάσει των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών της (Πίνακας 2.6) πρόκειται για μια ουσία μέτριας υδροφοβικότητας υποδεικνύοντας μη σημαντική ικανότητα να προσροφάται στη σωματιδιακή ύλη, με μικρή διαλυτότητα στο νερό, αλλά υψηλή διαλυτότητα σε οργανικούς διαλύτες (Nakada κ.ά. 2007).

Πίνακας 2.6: Φυσικοχημικές Ιδιότητες της NPX (Πηγή: PubChem & TOXNET)

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

2.3.1 Παρουσία της NPX στο υδάτινο περιβάλλον

Μέχρι σήμερα οι έρευνες έδειξαν ότι σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, η ναπροξένη δεν υφίσταται πλήρη ανοργανοποίηση και παρά τον σχετικά υψηλό βαθμό μετασχηματισμού καταλήγει στο περιβάλλον μαζί με την εκροή από μια μονάδα επεξεργασίας λυμάτων (Grenni κ.ά. 2014). Η απομάκρυνση της ναπροξένης στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων είναι σημαντικά διαφορετική και κυμαίνεται από την σχεδόν πλήρη απομάκρυνση της έως μόνο ένα επίπεδο αποδόμησης, ίσο με 40% (Marco-Urrea κ.ά. 2010). Ακόμη, είχε παρατηρηθεί ότι η συγκέντρωση της ναπροξένης στην εκροή των εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων κυμαίνεται μεταξύ 25 ng/L και 33.9 µg/L (Marotta κ.ά. 2013). Επιπλέον, οι (Suzuki κ.ά. 2014) έδειξαν ότι οι εκροές των εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων επίσης περιέχουν τον κύριο μεταβολίτη της: 6-O-desmethylnaproxen σε συγκέντρωση 0.56 µg /L. Λόγω της ατελής αποδόμησης, η ναπροξένη συναντάται στα υπόγεια νερά, στα επιφανειακά νερά και επίσης στο πόσιμο νερό (Benotti κ.ά. 2009). Βρέθηκε κατά 69% σε περισσότερα από 100 δείγματα νερού από ευρωπαϊκά ποτάμια σε συγκέντρωση έως 2.027 µg/L (Ding κ.ά. 2017). Επιπλέον, έρευνες έδειξαν για τα ύδατα της Ευρωπαϊκής Ένωσης ότι η συγκέντρωση της ναπροξένης σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων και στα επιφανειακά νερά υπερβαίνει τη συνιστώμενη συγκέντρωση από τον Ευρωπαϊκό Οργανισμό Φαρμάκων από 10 έως 500 φορές (Grenni κ.ά. 2013). Στον Πίνακα 2.7 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις της ναπροξένης που εντοπίστηκαν στο υδάτινο περιβάλλον.

Πίνακας 2.7: Οι συγκεντρώσεις της NPX στο υδάτινο περιβάλλον.

Μέσο	Χώρα	Συγκέντρωση (µg/L)	Αναφορές
Εκβολή ποταμού Seine River	Γαλλία	έως 0.275	Shanmugam κ.ά. 2014
Ποτάμια	Γερμανία	έως 0.39	Vulava κ.ά. 2016
Λίμνη Seine River	Ελβετία	0.003–0.010	Straub και Stewart 2007
Λίμνη Haaraajarvi	Φιλανδία	0.040–0.2	Brozinski κ.ά. 2013
Ποτάμι	Νότια Κορέα	0.326	Ji κ.ά. 2013
Λεκάνη μαρίνας	Σιγκαπούρη	0.008–0.108	Shanmugam κ.ά. 2014
Ποταμός Ebro	Ισπανία	έως 0.109	Shanmugam κ.ά. 2014
Ποταμός Elbe	Γερμανία	έως 0.032	Straub και Stewart 2007
Ποταμός Fyris	Σουηδία	0.447	Shanmugam κ.ά. 2014
Ποταμός Glatt	Ελβετία	0.004-0.36	Straub και Stewart 2007
Ποταμός Han	Νότια Κορέα	0.005-0.1	Shanmugam κ.ά. 2014
Ποταμός Ladysmith	Νότια Αφρική	2.77	(Madikizela, Mdluli, και Chimuka 2017)
Ποταμός Loran	Ουκρανία	0.2–0.264	Shanmugam κ.ά. 2014
Ποταμός Malir	Πακιστάν	11.4–32.00	Shanmugam κ.ά. 2014
Ποταμός Mbokodweni	Νότια Αφρική	1.0–3.8	(Amos Sibeko κ.ά. 2019)
Ποταμός Pearl	Κίνα	έως 0.328	Shanmugam κ.ά. 2014
Ποταμός Ρήνος	Γερμανία και Ελβετία	έως 0.028	Straub και Stewart 2007
Ποταμός Sindian	Ταϊβάν	0.035–0.27	Shanmugam κ.ά. 2014
Ποταμός Τίβερης	Ιταλία	0.24–0.27	Grenni κ.ά. 2014

Ποτάμια	Καναδάς	έως 4.5	Shanmugam κ.ά. 2014
Ποτάμια	Ιαπωνία	έως 0.24	Shanmugam κ.ά. 2014
Ποτάμια	Πολωνία	έως 0.753	Shanmugam κ.ά. 2014
Ποτάμια	Σλοβενία	έως 0.08	Shanmugam κ.ά. 2014
Θαλασσινό νερό	Πορτογαλία	0.178	Jallouli κ.ά. 2016
Ιζήματα στον Δούναβη	Ευρώπη	7–57 µg/kg	Lucero κ.ά. 2015
Υδατικές πηγές Mexico City	Μεξικό	0.052–0.186	Lucero κ.ά. 2015

Η συγκέντρωση της ναπροξένης στο περιβάλλον εξαρτάται από τις φυσικοχημικές της ιδιότητες, όπως η διαλυτότητα και η χημική σταθερότητα καθώς και οι περιβαλλοντικές ιδιότητες, ενώ η κινητικότητά της στο περιβάλλον σχετίζεται με τις χημικές ιδιότητες όπως η σταθερά διαχωρισμού και η τιμή του συντελεστή κατανομής οκτανόλης νερού ($\log K_{ow}$) (Kim και Zoh 2016). Η τιμή αυτού του συντελεστή για τη ναπροξένη είναι ίση με 3.2 και δείχνει ότι αυτή η ένωση είναι υδρόφοβη (Vulava κ.ά. 2016). Η τύχη της ναπροξένης στο περιβάλλον επηρεάζεται από δύο φαινόμενα: την απορρόφηση (sorption) και την αποδόμηση (Liu, Nielsen, και Vollertsen 2019). Η διαδικασία της απορρόφησης εξαρτάται αυστηρά και αντιστρόφως από το pH. Επειδή η ναπροξένη έχει ομάδα καρβοξυλικού οξέος που αποπρωτονιώνεται σε περιβάλλοντα με βασικό pH (5-8), εμφανίζεται στο περιβάλλον κυρίως σε ανιονική μορφή. Σε αυτήν τη μορφή, μπορεί να συζευχθεί με τις βασικές μορφές στα ύδατα και εδάφη. Από την άλλη πλευρά, οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις της ναπροξένης με αρνητικά φορτισμένες φυσικές οργανικές ύλες και ορυκτές επιφάνειες από άργιλο είναι δύσκολες (Liu κ.ά. 2019).

Οι βασικές αλλαγές που υφίσταται η ναπροξένη στο επιφανειακό νερό είναι μέσω της άμεσης φωτοχημικής αποδόμησης και των έμμεσων φωτοχημικών οδών (Packer κ.ά. 2003). Η ένταση της φωτοαποικοδόμησης επηρεάζεται από την ένταση του φωτός και την παρουσία μη οργανικών ιόντων όπως ανθρακικά, νιτρικά, ιόντα σιδήρου και σιδήρου καθώς και οργανική ύλη, π.χ. χουμικά οξέα.

Η άμεση φωτοχημική αποικοδόμηση της ναπροξένης είναι δυνατή επειδή το φάσμα απορρόφησης υπεριώδους ακτινοβολίας επικαλύπτεται με το ηλιακό φάσμα \rightarrow 290 nm (Sokół, Borowska, και Karpińska 2017). Η έμμεση φωτοχημική αποδόμηση της συμβαίνει όταν η διαλυμένη οργανική ύλη απορροφά το φως του ήλιου, το οποίο παράγει αντιδραστικά είδη οξυγόνου όπως απλό οξυγόνο, ρίζες υδροξυλίου ή ιόντα υπεροξειδίων και άλλα δραστικά είδη (Aguilar κ.ά. 2019). Δυστυχώς, αυτές οι διεργασίες οδηγούν στο σχηματισμό προϊόντων που μπορεί να είναι ανθεκτικότερα και τοξικότερα (Vulava κ.ά. 2016).

Επιπροσθέτως, όπως και με την ιβουπροφαίνη, έτσι και η ναπροξένη παρουσιάζει διακυμάνσεις στις μετρούμενες συγκεντρώσεις στα υδάτινα σώματα, με μεγαλύτερες τιμές να καταγράφονται κατά τους χειμερινούς μήνες συγκριτικά με τους θερινούς μήνες (Nam κ.ά. 2014).

Στα υπόγεια νερά, μελέτες δείχνουν ότι η ουσία ανιχνεύεται σε σημαντικά μικρότερο ποσοστό. Συγκεκριμένα, σε μια πανευρωπαϊκή μελέτη παρουσιάστηκε ότι η NPX δεν ανιχνεύτηκε σε κανένα από τα δείγματα που ελήφθησαν (Loos κ.ά. 2010), ενώ σε αντίστοιχη μελέτη για τα υπόγεια νερά στην Ισπανία το ποσοστό των θετικών δειγμάτων ήταν εξαιρετικά χαμηλό (3.8%) με εύρος συγκέντρωσης 145-263 ng/L (Teijon κ.ά. 2010).

2.3.2 Τοξικότητα Ναπροξένης

Η ναπροξένη μπορεί να επηρεάσει τους οργανισμούς που ζουν σε ένα οικοσύστημα λόγω της τοξικότητας της ή λόγω της τοξικότητας των μεταβολιτών της. Τα φωτο-παράγωγα της ναπροξένης έχουν αναφερθεί ότι είναι τοξικότερα από την ίδια την μητρική ένωση στους *Brachionus calyciflorus*, *Thamnocephalus platyurus*, *Ceriodaphnia dubia*, *Vibrio fischeri* και *Daphnia magna* (Jallouli κ.ά. 2016). Οι DellaGreca κ.ά. 2003 έδειξαν ότι τα φωτο-παράγωγα της ναπροξένης με χαμηλότερο μοριακό βάρος όπως τα παράγωγα αιθυλίου, καρβινόλης, κετόνης και ολεφίνης είναι πιο δραστικά έναντι των βακτηρίων από τα διμερή φωτοπροϊόντα. Η τοξικότητά της πιθανώς να συνδέεται με την απώλεια των χημικών τμημάτων της ναπροξένης με αποτέλεσμα την στερική επίδραση και την ευκολότερη διείσδυση στα κύτταρα του *Vibrio fischeri* (Ma κ.ά. 2014). Ωστόσο, αποδείχθηκε επίσης ότι η ηλιακή φωτοκατάλυση της ναπροξένης μειώνει εν μέρει την οξεία τοξικότητά της (Jallouli κ.ά. 2016).

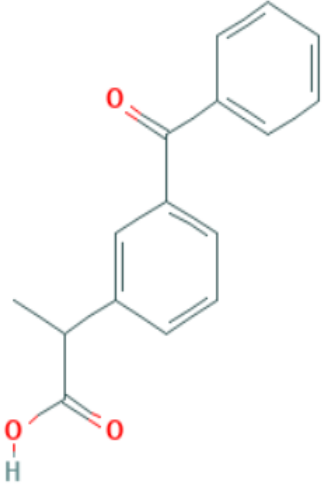
Σημαντικό είναι ότι πολλές μελέτες έχουν δείξει τις αρνητικές επιπτώσεις της ναπροξένης στα υδρόβια ασπόνδυλα και σπονδυλωτά. Αποδείχθηκε ότι η ναπροξένη μπορεί να συσσωρευτεί στη χολή των ψαριών, όπου η συγκέντρωσή της ήταν 1000 φορές υψηλότερη από αυτήν που εντοπίστηκε σε δείγματα της λίμνης (Brozinski κ.ά. 2013). Η βιοσυσσώρευση της ναπροξένης μπορεί να είναι λόγω της αναχαίτησης της δραστικότητας του ενζύμου μεταβολισμού (Xu κ.ά. 2019). Επίσης, παρατηρήθηκε ότι, η ναπροξένη σε περιβαλλοντικές συγκεντρώσεις μπορεί να επηρεάσει την έκφραση του mRNA και να προκαλέσει γαστρεντερικές και νεφρικές επιδράσεις στο ψάρι ζέβρα (*zebrafish*) (Ding κ.ά. 2017). Μια έκθεση στη ναπροξένη ίση 10 μg/L, για 14 ημέρες είχε ως αποτέλεσμα μια αλλοιωμένη γονιδιακή έκφραση στον βραγχικό ιστό του *zebrafish* (Li κ.ά. 2016). Παρατηρήθηκε, ακόμη, ότι τα έμβρυα *zebrafish* (LC₅₀ = 115.2 mg/L) ήταν πιο ευαίσθητα στη ναπροξένη από τις προνύμφες (LC₅₀ = 147.6 mg/L) (Li κ.ά. 2016). Παρατηρήθηκε επίσης, ότι το συκώτι των προνυμφών *zebrafish* ήταν ιδιαίτερα ευαίσθητο στη ναπροξένη. Οι ηπατικές αντιδράσεις στο φάρμακο περιλάμβαναν την διόγκωση των ηπατικών κυττάρων και εκφυλισμό των ηπατοκυτταρικών κενοκυττάρων. Αυτές οι αντιδράσεις στα ψάρια μπορεί να συνδέονται με μια τροποποίηση της δομής των οργανιδίων και ένα αυξημένο επίπεδο στρες και θα μπορούσαν να είναι ένα σημάδι της κινητοποίησης ενός οργανισμού στην αποτοξίνωση. Έχει επίσης αποδειχθεί, ότι η ναπροξένη μπορεί να προκαλέσει διαταραχή του θυρεοειδούς στο *zebrafish* λόγω του σχετικά υψηλού βαθμού ομοιότητας του άξονα του θυρεοειδούς μεταξύ ανθρώπων και ψαριών. Οι Xu et al. (2019) παρατήρησαν μείωση των επιπέδων της θυρεοειδικής ορμόνης στο ψάρι ζέβρα μετά από έκθεση σε ναπροξένη. Υποστήριξαν ότι, αυτό το φαινόμενο προέκυψε από διαταραχή της αντιγραφής του γονιδίου κατά μήκος του άξονα υποθαλάμου-υπόφυσης-θυρεοειδούς (hypothalamic-pituitary-thyroid axis) και μιας σημαντικής μείωσης στο επίπεδο της τρανσυρετίνης (Xu κ.ά. 2019). Επιπλέον, παρατηρήθηκε μείωση στη γονιμοποίηση ωαρίων του *Jordanella floridae* σε έναν πλήρη κύκλο ζωής που συνέβη 121 ημέρες μετά την έκθεση σε 0.1 μg/L ναπροξένης. Μια χαμηλή συγκέντρωση ναπροξένης μπορεί επίσης να εμποδίσει την ανάπτυξη καρκινοειδών όπως το *Ceriodaphnia dubia* μετά από 7 ημέρες έκθεσης (Li κ.ά. 2016). Οι Ding κ.ά. 2017 έδειξαν ότι η τοξικότητα της ναπροξένης σε δύο είδη φυκιών, *Cymbella* και *Scenedesmus quadricauda*, εξαρτάται από τη συγκέντρωση και τη διάρκεια της επώασης. Η αναχαίτηση της ανάπτυξης αυξήθηκε μαζί με τη συγκέντρωση της ναπροξένης και μειώθηκε καθώς η διάρκεια της έκθεσης αυξήθηκε.

2.4 Κετοπροφένη (Ketoprofen, KTP)

Η κετοπροφένη (ketoprofen), επίσης γνωστή ως [(RS)-2-(3-benzoylphenyl)-proprionic acid] ανήκει στην ομάδα των μη στεροειδών αντιφλεγμονωδών παραγώγων του προπιονικού οξέος. Είναι μια υπόλευκη, άοσμη, μη υγροσκοπική λεπτή έως κοκκώδης σκόνη και αποτελεί όξινη φαρμακευτική ουσία με μια καρβοξυλική ομάδα στη χημική της δομή. Χρησιμοποιείται σε μεγάλο βαθμό και έχει αντιφλεγμονώδη και αναλγητική δράση λόγω της ικανότητάς της να αναστέλλει τα ένζυμα κυκλοοξυγενάσης που δημιουργούν τη φλεγμονή (Hashim και Khan 2011). Χρησιμοποιείται για την αντιμετώπιση του μέτριου και σοβαρού πόνου, για την ρευματοειδή αρθρίτιδα, την οστεοαρθρίτιδα και για άλλες φλεγμονώδεις διαταραχές και έχει καλύτερα κλινικά αποτελέσματα από άλλα κοινά NSAIDs (Sarzi-Puttini κ.ά. 2013). Επιπλέον, η ταχεία απορρόφηση, ο απλός μεταβολισμός και η ταχύτερη διέλευση των φραγμών του αίματος στον εγκέφαλο είναι επίσης τα χαρακτηριστικά που είναι υπεύθυνα για την υψηλή χρήση και τη δημοτικότητα της κετοπροφένης (Chawla*, Ranjan, και Siddiqui 2016). Επίσης, διατίθεται σε διάφορες μορφές, όπως κάψουλα, δίσκιο, υπόθετο ή τοπικό παρασκεύασμα δέρματος. Στον άνθρωπο ο μεταβολισμός του φαρμάκου γίνεται εξολοκλήρου στο ήπαρ και περίπου το 80% της χορηγούμενης δόσης αποβάλλεται μέσω του ουροποιητικού συστήματος, κυρίως ως γλυκουρονικός μεταβολίτης, σε χρονικό διάστημα 24 ωρών (Wishart κ.ά. 2006). Επιπλέον, πολλές φορές χρησιμοποιείται και στην κτηνιατρική (Palomeg κ.ά. 2002).

Τα δομικά χαρακτηριστικά της KTP περιλαμβάνουν δύο φαινολικούς δακτυλίους ενωμένους σε ένα κεντρικό μόριο άνθρακα ενώ ως ομάδες υποκατάστασης έχει ένα μεθύλιο, ένα υδρογόνο και ένα καρβοξύλιο. Είναι ευδιάλυτη στην αιθανόλη, το χλωροφόρμιο, την ακετόνη και τον αιθέρα, αλλά με μικρή διαλυτότητα στο νερό και μέτρια υδροφοβικότητα (Dhillon κ.ά. 2015). (Πίνακας 2.8).

Πίνακας 2.8: Φυσικοχημικές ιδιότητες της KTP (Πηγή: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/>).

Ιδιότητες	Παράμετροι
Μοριακός τύπος	C ₁₆ H ₁₄ O ₃
Μοριακή δομή	
Μοριακό βάρος	254.28056 g mole ⁻¹
Διαλυτότητα στο νερό	51 mg L ⁻¹ at 25°
Σημείο τήξεως	93 - 96 °C
Τάση ατμών	3.32 × 10 ⁻⁸ mm Hg at 25°C

Σταθερά Henry	$2.12 \times 10^{-11} \text{ atm}\cdot\text{m}^3 \text{ mole}^{-1}$
pKa	4.45
Log K _{ow}	3.12
Log K _{oc}	0.2

2.4.1 Παρουσία KTP στα λύματα

Έχει παρατηρηθεί ότι η κετοπροφένη εμφανίζεται συχνά σε μεγάλες συγκεντρώσεις στα ανεπεξέργαστα λύματα λόγω της μεγάλης κατανάλωσης της. Στο Πίνακα 2.9 και Πίνακα 2.10 καταγράφονται οι μέγιστες συγκεντρώσεις της κετοπροφένης που παρατηρήθηκαν στα ανεπεξέργαστα και επεξεργασμένα λύματα, αντίστοιχα, σε διάφορες χώρες. Η μέγιστη συγκέντρωση που παρατηρήθηκε είναι ίση με 16.2 μg/L, στην Ινδία. Αλλά και σε πολλές χώρες, όπως η Ιταλία, Πορτογαλία, Σιγκαπούρη, Ισπανία, η συγκέντρωση είναι μεγαλύτερη από 1 μg/L. Σημαντικό είναι ακόμη, ότι τα απόβλητα νοσοκομείου είναι 5-15 φορές τοξικότερα από ότι τα κλασικά αστικά λύματα. Επιπλέον, τα νοσοκομειακά απόβλητα απορρίπτονται συνήθως απευθείας στο δίκτυο αποχέτευσης, χωρίς να έχουν υποστεί κάποια επεξεργασία. Στην Ισπανία παρατηρήθηκε ότι η συγκέντρωση της κετοπροφένης στα απόβλητα από ένα μεσαίου μεγέθους νοσοκομείου ήταν μεταξύ 1455 και 4233 ng/L (Mendoza κ.ά. 2015). Στη Πορτογαλία η συγκέντρωση της KTP στα αστικά λύματα ήταν 289-589 ng/L (μέση τιμή 485 ng/L, ενώ στα απόβλητα από ένα γενικό νοσοκομείο ήταν ίση με 3250 ng/L (μέση τιμή 1107 ng/L) (Santos κ.ά. 2013). Στην Ιταλία βρέθηκε ότι η κετοπροφένη στα νοσοκομειακά απόβλητα ήταν πολύ μεγαλύτερη (0.83-9.8 μg/L) από ότι στα αστικά λύματα (0.13-0.19 μg/L) (Verlicchi, Al Aukidy, Galletti, κ.ά. 2012). Στα ανεπεξέργαστα λύματα η κετοπροφένη εμφανίζεται κυρίως το χειμώνα και κατά τις υγρές περιόδους γιατί αυτές τις περιόδους προκαλείται η ρευματοειδής αρθρίτιδα και η οστεοαρθρίτιδα (Camacho-Muñoz κ.ά. 2014).

Η κετοπροφένη πιστεύεται ότι γενικά απομακρύνεται με ένα ενδιάμεσο ποσοστό περίπου της τάξης 50-70% στις συμβατικές ΕΕΛ (Fatta-Kassinos, MERIC, κ.ά. 2011). Οι βιολογικές διεργασίες (Sim, Lee, και Oh 2010) και η μικροβιακή αποδόμηση (Singer κ.ά. 2010) μπορούν να μειώσουν το επίπεδο της KTP στα λύματα. Όμως, η κετοπροφένη μπορεί να εμφανιστεί ως ιόν σε ουδέτερο ή βασικό pH και δεν προσροφάται εύκολα σε σωματιδιακό υλικό, έτσι παραμένει στην υδατική φάση. Όπως παρατηρείται στο Πίνακα 2.10, η συγκέντρωση της κετοπροφένης στα επεξεργασμένα λύματα είναι χαμηλότερη από ότι στα ανεπεξέργαστα. Όμως μετρήθηκαν και υψηλές συγκεντρώσεις, για παράδειγμα στην Ελλάδα ίση με 1574 ng/L (Stasinakis κ.ά. 2012a) και στην Ισπανία ίση με 1940 ng/L (Camacho-Muñoz κ.ά. 2014). Επομένως, οι ΕΕΛ αδυνατούν να απομακρύνουν πλήρως το ρύπο αυτόν από τα λύματα. Στη συνέχεια, τα φαρμακευτικά κατάλοιπα στα επεξεργασμένα λύματα θα εισέρχονται συνεχώς στους επιφανειακούς υδάτινους αποδέκτες. Το υψηλότερο επίπεδο των 10 mg/L βρέθηκε στα επιφανειακά νερά της Κόστα Ρίκα (ΗΠΑ) (Srongberg κ.ά. 2011). Το δεύτερο υψηλότερο επίπεδο 2.71 mg/L βρέθηκε στον ποταμό Llobregat (Ισπανία) από τους (Ginebreda κ.ά. 2010).

Πίνακας 2.9: Παρουσία της KTP στα ανεπεξέργαστα λύματα.

Χώρα	Μέγιστη συγκέντρωση	Αναφορά
Κίνα	526 ng/L	(X. F. Zhou κ.ά. 2011)
Ελλάδα	793 ng/L	(Papageorgiou, Kosma, και Lambropoulou 2016)
Ελλάδα	229 ng/L	(Dasenaki και Thomaidis 2015)
Ινδία	16200 ng/L	(Singh κ.ά. 2014)
Ιταλία	190-9800 ng/L	(Verlicchi, Al Aukidy, Galletti, κ.ά. 2012)
Ιαπωνία	48.3 ng/L	(Nishi, Kawakami, και Onodera 2015)
Κορέα	226 ng/L	(Sim κ.ά. 2010)
Πορτογαλία	14275 ng/L	(Salgado κ.ά. 2010)
Σιγκαπούρη	7221 ng/L	(Tran, Hu, και Ong 2013)
Ισπανία	410-1170 ng/L	(Gracia-Lor κ.ά. 2012)
Ισπανία	4233 ng/L	(Mendoza κ.ά. 2015)
Βιετνάμ	6.5 ng/L	(Kuroda κ.ά. 2015)
Σερβία	247 ng/L	(Petrović κ.ά. 2014)0

Πίνακας 2.10: Παρουσία της KTP στα επεξεργασμένα λύματα.

Χώρα	Μέγιστη συγκέντρωση	Αναφορά
Κίνα	134 ng/L	(X. F. Zhou κ.ά. 2011)
Ελλάδα	220 ng/L	(Papageorgiou κ.ά. 2016)
Ελλάδα	73.7 ng/L	(Dasenaki και Thomaidis 2015)
Ελλάδα	1574 ng/L	(Stasinakis κ.ά. 2012a)
Ινδία	23.4 ng/L	(Subedi κ.ά. 2014)
Ιταλία	110 ng/L	(Verlicchi, Al Aukidy, Galletti, κ.ά. 2012)
Κορέα	35 ng/L	(Sim κ.ά. 2010)
Πορτογαλία	160 ng/L	(Salgado κ.ά. 2010)
Ισπανία	420-620 ng/L	(Gracia-Lor κ.ά. 2012)
Ισπανία	940 ng/L	(Martín κ.ά. 2012)
Ισπανία	1940 ng/L	(Camacho-Muñoz κ.ά. 2014)
Βιετνάμ	1005 ng/L	(Kuroda κ.ά. 2015)
Τσεχία	1.26 ng/L	(Lacina, Mravcová, και Vánrová 2013)

Πίνακας 2.11: Παρουσία της KTP στα επιφανειακά ύδατα.

Χώρα	Μέγιστη συγκέντρωση	Αναφορά
Κίνα	509 ng/L	(Dai κ.ά. 2015)
Κίνα	89.3 ng/L	(Wen κ.ά. 2014)
Τσεχία	306.3 ng/L	(Lacina κ.ά. 2013)
Ελλάδα	395 ng/L	(Stasinakis κ.ά. 2012a)
Ουγγαρία	77 ng/L	(Helenkár κ.ά. 2010)
Ινδία	100 ng/L	(Shanmugam, Sampath, κ.ά. 2014)
Ιαπωνία	63 ng/L	(Komori κ.ά. 2013)
Πορτογαλία	89.7 ng/L	(Lolić κ.ά. 2015)
Σερβία	45 ng/L	(Petrović κ.ά. 2014)
Σιγκαπούρη	105 ng/L	(Tran κ.ά. 2013)
Ισπανία	1567 ng/L	(Valcárcel κ.ά. 2011)
Ισπανία	1060 ng/L	(Silva κ.ά. 2011)
Ισπανία	2710	(Ginebreda κ.ά. 2010)
Σουηδία	364 ng/L	(Daneshvar κ.ά. 2012)
Βιετνάμ	nd	(Kuroda κ.ά. 2015)
USA	9808 ng/L	(Spongberg κ.ά. 2011)

nd: Not detected

2.4.2 Τοξικότητα KTP

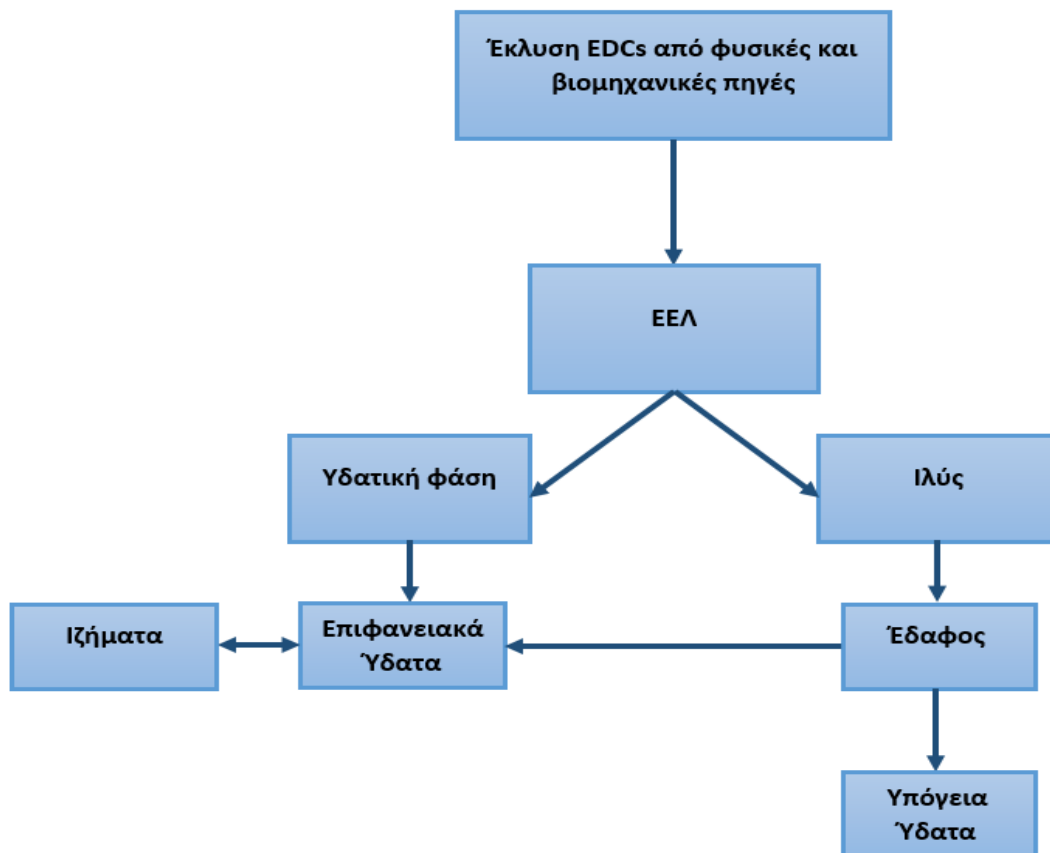
Η μεγάλη κατανάλωση της κετοπροφένης οδηγεί την εμφάνιση της στο φυσικό περιβάλλον και επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τους ζώντες οργανισμούς. Έχει αποδειχθεί ότι είναι τοξική για τους γύπες *Gyps* μετά από κτηνιατρική χρήση αλλά και μετά από έκθεση μέσω της διατροφής τους. Παρατηρήθηκαν σημάδια κατάθλιψης, κοιλιακή ουρική αρθρίτιδα και γέριμο της κεφαλής (Fourie κ.ά. 2015). Ακόμη, έχει παρατηρηθεί ότι τα κατάλοιπα κετοπροφένης στο υδάτινο περιβάλλον προκαλούν πιθανό κίνδυνο στα υδρόβια είδη. Κάτω από πειραματικές συνθήκες, για υποχρόνια έκθεση σε συγκέντρωση κετοπροφένης ίση με 0.003 mg/L, η οποία επιλέχθηκε με βάση τη συγκέντρωση που παρατηρείται στα ποτάμια, παρατηρήθηκε αρνητική επίδραση στην ανάπτυξη εμβρύων και προνυμφών κυπρίνου (ψάρι γλυκού νερού). Μετά από έξι ημέρες έκθεσης παρατηρήθηκε επιβράδυνση της ανάπτυξης και μετά από 30 μέρες, τα ψάρια είχαν μικρότερο συνολικό μήκος και μικρότερο σωματικό βάρος (Praskova κ.ά. 2013). Επιπλέον, αποδείχθηκε ότι η κετοπροφένη προκάλεσε οξεία τοξικότητα στα εμβρυακά στάδια των *zebrafish* (Praskova κ.ά. 2011). Σημαντικό, είναι ακόμη, ότι η κετοπροφένη στο νερό και κάτω από την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας μπορεί να μετατραπεί σε φωτοπροϊόντα, όπως 3-ethylbenzophenone και η τοξικότητα της αυξάνεται περίπου κατά 12 φορές, υποδεικνύοντας ότι δημιουργεί τοξικά φωτοπροϊόντα (Hanamoto κ.ά. 2016).

3 Ενδοκρινικοί διαταράκτες (Endocrine Disruptors, EDCs)

Το ενδοκρινικό σύστημα είναι γνωστό ως ένα από τα τρία κύρια συστήματα μετάδοσης πληροφοριών των ανθρώπων και παίζει βασικό ρόλο στη ρύθμιση των διαφόρων λειτουργιών του σώματος και στη διατήρηση της σχετικής σταθερότητας του εσωτερικού περιβάλλοντος (Marty κ.ά. 2018). Διαταραχές του ενδοκρινικού συστήματος μπορεί να προκαλέσουν σοβαρές ασθένειες. Πολλές φυσικές και συνθετικές ενώσεις, ενδοκρινικοί διαταράκτες (EDCs), μπορούν να αλλάξουν τη φυσιολογική ενδοκρινική λειτουργία αφαιρώντας ή δεσμεύοντας τους ενδογενείς υποδοχείς ορμονών, αλλάζοντας διαδικασίες όπως σύνθεση, αποθήκευση, απελευθέρωση, μεταβολισμό και μεταφορά (Kabir, Rahman, και Rahman 2015). Αυτοί οι λεγόμενοι EDCs είναι μια μεγάλη ομάδα αναδυόμενων ρύπων που βρίσκονται στο υδάτινο περιβάλλον και στην εκροή των ΕΕΛ σε χαμηλές συγκεντρώσεις (Saragaran κ.ά. 2017). Σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (ΠΟΥ), «ένας ενδοκρινικός διαταράκτης είναι μια εξωγενής ουσία ή ένα μείγμα που μπορεί να μεταβάλει τις φυσιολογικές ορμονικές λειτουργίες σε ανθρώπους και ζώα, και κατά συνέπεια επηρεάζει το ενδοκρινικό σύστημα ζωντανών οργανισμών». Αυτοί οι ρύποι έχουν διαφορετικές ταξινομήσεις λόγω της χρήσης ή της προέλευσής τους και των επιπτώσεών τους. Οι EDCs προέρχονται κυρίως από: (1) φαρμακευτικά προϊόντα, (2) προϊόντα προσωπικής φροντίδας, (3) φυτοφάρμακα όπως ζιζανιοκτόνα, δικοφόλη, διχλωροδιφαινυλτριχλωροαιθάνιο (DDT) και ο μεταβολίτης του (4) πλαστικά και συντηρητικά τροφίμων (5) ορμονικοί παράγοντες και φυτοοιστρογόνα (phytoestrogens) κ.λπ. Αναφέρθηκε ότι υπάρχουν δύο τυπικοί EDCs στο υδάτινο περιβάλλον: η πρώτη κατηγορία είναι τα οιστρογόνα και η δεύτερη είναι οι φαινολικές ενώσεις που διαταράσσουν το ενδοκρινικό σύστημα (Li κ.ά. 2013). Το οιστρογόνο βρίσκεται σε χαμηλές συγκεντρώσεις στα λύματα (ng/L) αλλά έχει υψηλή δραστηριότητα οιστρογόνων, συμπεριλαμβανομένων των φυσικών στεροειδών οιστρογόνων όπως η 17β-οιστραδιόλη (E2) και το συνθετικό αντισυλληπτικό 17α-αιθυνολοιστραδιόλη (EE2) (Ternes κ.ά. 1999). Όσον αφορά τις φαινολικές ενώσεις που διαταράσσουν το ενδοκρινικό σύστημα, όπως η εννεύλοφαινόλη (NP) και η δισφαινόλη Α (BPA), έχουν τα χαρακτηριστικά χαμηλής οιστρογονικής δραστηριότητας, αλλά η συγκέντρωσή τους στα λύματα είναι σχετικά υψηλή, φτάνοντας τα μικρογραμμάρια ανά λίτρο (Balabanič κ.ά. 2017).

Φυσικά και κατασκευασμένα EDCs απορρίπτονται στο περιβάλλον από ανθρώπινες δραστηριότητες και βιομηχανίες. Φτάνουν στο έδαφος, στα επιφανειακά ύδατα και στα υπόγεια νερά μέσω των εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων. Οι EDCs υπάρχουν σε εξαιρετικά χαμηλές συγκεντρώσεις (ng/L ή μg/L) στα λύματα. Οι ενδοκρινικοί διαταράκτες μπορούν να προκαλέσουν αρνητικές επιπτώσεις ακόμη και σε συγκεντρώσεις επιπέδου ιχθών (<1 μg/L) (Snyder κ.ά. 2003). Σε κάποιες περιοχές, οι επιστήμονες έχουν εντοπίσει διαφορετικές συγκεντρώσεις EDCs σε ποτάμια, λίμνες και άλλα φυσικά νερά και διαπίστωσαν ότι αυτοί οι EDCs οδήγησαν σε θηλυκοποίηση και σε ανδρογενείς ανωμαλίες σε υδρόβιους οργανισμούς (Gross-Sorokin, Roast, και Brighty 2006). Οι ενδοκρινικοί διαταράκτες είναι τοξικά χημικά και έχουν σύνθετες χημικές δομές, οι οποίες είναι δύσκολο να απομακρυνθούν από το περιβάλλον. Οι EDCs μπορούν να προκαλέσουν βλάβη στους ανθρώπους όπως: να μειώσουν τις αναπαραγωγικές και αναπτυξιακές λειτουργίες, να μειώσουν την ανθρώπινη ανοσία και να προκαλέσουν ορισμένα είδη καρκίνου, διαταραχές του θυροειδούς αδένος και νευρολογικές διαταραχές. Ακόμη, μπορεί να προκαλέσουν μαθησιακές δυσκολίες, προβλήματα ανάπτυξης εγκεφάλου και παραμορφώσεις του σώματος (Kabir κ.ά. 2015; Balabanič, Rupnik, και Klemenčič 2011; Hatch κ.ά. 2010). Επομένως, η απομάκρυνση των EDCs από το περιβάλλον είναι ένα επείγον πρόβλημα που πρέπει να επιλυθεί. Στην

παρούσα διπλωματική εργασία, εξετάστηκαν τρεις ενδοκρινικοί διαταράκτες, η δισφαινόλη Α, η εννεϋλοφαινόλη και η τρικλοζάνη, οι οποίοι αναλύονται στη συνέχεια.



Σχήμα 3.1: Κατανομή των EDCs στο περιβάλλον.

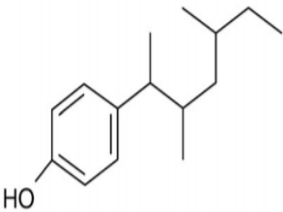
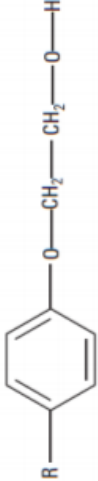
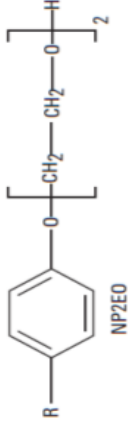
3.1 Εννεύλοφαινόλη (Nonylphenol, NP)

Οι πολυαιθοξυλικές εννεύλοφαινόλες (NPnEOs) είναι μια κατηγορία των ευρύτερα χρησιμοποιούμενων μη ιονικών επιφανειοδραστικών. Η εννεύλοφαινόλη έχει περιορισμένη χρήση, αλλά είναι ένα συστατικό στη παρασκευή μιας ευρείας ποικιλίας αλκυλιωμένων προϊόντων που περιγράφονται ευρέως ως αιθοξυλιωμένες εννεύλοφαινόλες (NPEO). Η NP και οι NPEO χρησιμοποιούνται ευρέως σε βιομηχανικά, εμπορικά και οικιακά προϊόντα. Υπάρχουν πολλά προϊόντα που περιέχουν τους ενδοκρινικούς διαταράκτες της εννεύλοφαινόλης που χρησιμοποιούνται στην καθημερινή ζωή, συμπεριλαμβανομένων κυρίως απορρυπαντικών, προϊόντων προσωπικής φροντίδας και εντομοκτόνων, και προϊόντων που χρησιμοποιούνται συνήθως στη βιομηχανία, όπως λιπαντικά, αποαφριστικά, γαλακτωματοποιητές και χρώματα. Η NP χρησιμοποιείται επίσης στις βιομηχανίες κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων και μετάλλων (Caliman και Gavrilescu 2009). Η ευρεία χρήση των προϊόντων που περιέχουν NPnEOs έκανε αυτές τις ενώσεις να ανιχνεύονται συχνά στο περιβάλλον. Το 60% των NPnEOs εισέρχεται στο υδάτινο περιβάλλον μέσω διάφορων οδών, όπως απορρίψεις αστικών λυμάτων και βιομηχανικών αποβλήτων (Soares κ.ά. 2008). Τα NPnEOs μετατρέπονται μερικώς σε πιο ανθεκτικούς και τοξικούς μεταβολίτες, όπως η εννεύλοφαινόλη (NP), οι αιθοξυλιωμένες εννεύλοφαινόλες βραχείας αλυσίδας (δηλ. NP1EO, NP2EO, NP3EO), και ως εκ τούτου, αυτές οι ενώσεις συνυπάρχουν συχνά στα επιφανειακά νερά ως αποτέλεσμα απορρίψεων από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, οι οποίες δεν απομακρύνουν αποτελεσματικά τις εννεύλοφαινολικές ενώσεις (Venkatesan και Halden 2013).

Η NP είναι ένα ανοιχτό κίτρινο παχύρευστο υγρό, 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 (Πίνακας 3.1).

Οι πολυαιθοξυλιωμένες εννεύλοφαινόλες (NPnEOs) αποτελούνται από την εννεύλοφαινόλη και το αιθοξυλιωμένο τμήμα. 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 (AheI και Giger 1993). Η NP είναι ανθεκτική, λιπόφιλη και τείνει να συσσωρεύεται περισσότερο από τις μητρικές ενώσεις και είναι ιδιαίτερα τοξική για τους υδρόβιους οργανισμούς (AheI και Giger 1993). 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.

Πίνακας 3.1: Φυσικοχημικές ιδιότητες της NP- NP1EO – NP2EO (Πηγή: Ahel και Giger 1993, PubChem, TOXNET).

Ιδιότητες	NP	NP1EO	NP2EO
Μοριακός Τύπος	C ₁₅ H ₂₄ O	C ₁₇ H ₂₈ O ₂	C ₁₉ H ₃₂ O ₃
Μοριακή Δομή			
Μοριακό βάρος (g mole⁻¹)	220.35046	264.40302	308.4556
Διαλυτότητα στο νερό (mg L⁻¹ at 25°C)	4.9 – 6.4	3.02	3.38
Σημείο βρασμού (°C)	293 - 297	385	436
Τάση ατμών (mm Hg at 25°C)	9.4×10 ⁻⁵ - 8.175×10 ⁻⁴	1.27×10 ⁻⁶	9.14×10 ⁻⁹ - 2.23×10 ⁻⁸
Σταθερά Henry atm·m³ mole⁻¹	5.6 × 10 ⁻⁶ - 3.4 × 10 ⁻⁵	-	-
pKa	10.25-10.7	-	-
Log K_{ow}	4.48 - 5.76	4.17±0.15	4.21±0.12
Log K_{oc}	4-4.7	2.4	2.5

3.1.1 Παρουσία των NP και NPnEOs στις ΕΕΛ

Λόγω της ευρείας χρήσης των NPnEOs σε πολλά προϊόντα της καθημερινότητας οι ουσίες εντοπίζονται σε μεγάλο ποσοστό στα ανεπεξέργαστα λύματα των ΕΕΛ. Στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, οι NPnEOs υφίστανται μια σειρά ταχείων μετασχηματισμών, όπου οι αλυσίδες πολυαιθοξυλικού διαλύονται και δημιουργούν τις εννεύλοφαινόλες βραχείας αλυσίδας που περιλαμβάνουν εννεύλοφαινόλη (NP), μονοαιθοξυλική εννεύλοφαινόλη (NP1EO) και την διαιθοξυλική εννεύλοφαινόλη (NP2EO). Η αποδόμηση των NPnEOs γίνεται κυρίως λόγω της μετατροπής τους από τους μικροοργανισμούς. Η βιομετατροπή αρχίζει από το υδρόφιλο κομμάτι των ενώσεων και ως εκ τούτου

γίνεται μέσω μείωσης του μεγέθους της αιθοξυλιωμένης αλυσίδας των πρόδρομων ουσιών μέχρι να σχηματιστούν NP1EO, NP2EO και NP. Τα προϊόντα αυτά είναι περισσότερο τοξικά και ανθεκτικά και αντιστέκονται στην βιολογική αποδόμηση (Planas κ.ά. 2002). Η απομάκρυνση των εννεύλοφαινολικών ενώσεων από τα λύματα εξαρτάται από τη φύση των διεργασιών και από παράγοντες όπως ο πληθυσμός που εξυπηρετείται από το σύστημα αποχέτευσης, την σύνθεση των λυμάτων, τον υδραυλικό χρόνο παραμονής (HRT), τη συγκέντρωση της βιομάζας (εκφραζόμενη ως MLSS), το χρόνο παραμονής στερεών (SRT), το pH και τη θερμοκρασία (Ho και Watanabe 2017). Στις περισσότερες περιπτώσεις η αποδοτικότητα των συμβατικών ΕΕΛ είναι μεγαλύτερη του 70%.

Οι Samaras κ.ά. 2013 αναφέρουν ότι οι συγκεντρώσεις των NP, NP1EO και NP2EO στα ανεπεξέργαστα λύματα της Ψυττάλειας είναι 2.45 ± 0.88 , 2.12 ± 0.62 , 1.31 ± 0.75 , αντίστοιχα. Το ποσοστό απομάκρυνσης των NP, NP1EO και NP2EO από τα ανεπεξέργαστα λύματα ήταν αντιστοίχως $78 \pm 10\%$, $92 \pm 5\%$ και $90 \pm 11\%$. Οι NP, NP1EO και NP2EO είναι μερικές από τις οργανικές ενώσεις με σημαντική τάση να συσσωρεύονται στην ιλύ των λυμάτων. Στην ίδια μελέτη, στην αφυδατωμένη ιλύ οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν ήταν 6.48 ± 2.61 , $1,86 \pm 0.58$ και 1.32 ± 0.55 mg/Kg για την NP, NP1EO και NP2EO, αντίστοιχα.

Πίνακας 3.2: Συγκεντρώσεις της NP- NP1EO – NP2EO στην έξοδο ΕΕΛ.

Χώρα	NP (μg/ L)	NP1EO (μg/L)	NP2EO (μg/ L)	Πηγή
Γερμανία	0.32			(Melcer κ.ά. 2006)
Δανία	0.33		2.01	(Melcer κ.ά. 2006)
Ελβετία	10-200	10-620	10-620	(Melcer κ.ά. 2006)
Ελλάδα	0.786 ± 0.794	0.154 ± 0.242	0.087 ± 0.078	(Pothitou και Voutsas 2008)
Ελλάδα	0.47 ± 0.12	0.14 ± 0.07	0.08 ± 0.04	(Samaras κ.ά. 2013b)
ΗΠΑ	0.009			(Yu, Wu, και Chang 2013b)
Ιαπωνία	0.1	0.05		(Melcer κ.ά. 2006)
Καναδάς	1-2	1-13	1-13	(Melcer κ.ά. 2006)
Κίνα	0.0257	0.239	0.238	(Huang κ.ά. 2014a)

3.1.2 Παρουσία NP στο υδάτινο περιβάλλον

Η παρουσία των NPnEOs και των προϊόντων μετασχηματισμού τους στο υδάτινο περιβάλλον είναι αποτέλεσμα των ανθρώπινων προϊόντων. Μεταφέρονται στο υδάτινο περιβάλλον μέσω των εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων, είτε μέσω της απορροής, η οποία μπορεί να περιέχει φυτοφάρμακα (Ying και Kookana 2003). Έχει παρατηρηθεί ότι η συγκέντρωση της NP στους υδάτινους αποδέκτες είναι υψηλότερη απ' ό,τι στην εκροή των ΕΕΛ. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι η NP είναι το τελευταίο προϊόν αποδόμησης των NPnEOs (Hale 2003). Λόγω της υδροφοβικότητας της,

η NP προσροφάτε στα σωματιδιακά ιζήματα (Brig κ.ά. 2010). Οι αναφερθείσες ιζηματικές συγκεντρώσεις της NP ήταν από μερικά $\mu\text{g}/\text{kg}$ ξηρού βάρους (dw) έως αρκετές εκατοντάδες mg/kg dw. Το πιο ρυπασμένο ίζημα βρέθηκε στη λίμνη Donghu της Κίνας το 2003 (Xue κ.ά. 2008). Η NP βρέθηκε στην υψηλότερη συγκέντρωση στα 119.100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ dw. Ακόμη και στον ποταμό Δούναβη, οι μέγιστες συγκεντρώσεις ιζημάτων ήταν 2.830 $\mu\text{g}/\text{kg}$ dw για την εννεύλοφαινόλη (Micić και Hofmann 2009).

Οι (Kolrip κ.ά. 2002) παρατήρησαν ότι στα ποτάμια των ΗΠΑ η NP, NP1EO και NP2EO ανιχνεύθηκαν περίπου στο 50% των δειγμάτων, ενώ οι μέσες και μέγιστες συγκεντρώσεις των ουσιών ήταν στα 1 $\mu\text{g}/\text{L}$ και 20-40 $\mu\text{g}/\text{L}$, αντίστοιχα. Σε αντίστοιχη μελέτη που πραγματοποιήθηκε σε ποτάμια της ΕΕ, η NP ανιχνεύτηκε σε αρκετά μικρότερες μέσες και μέγιστες συγκεντρώσεις της τάξης των 0.1 $\mu\text{g}/\text{L}$ και 4.5 $\mu\text{g}/\text{L}$, αντίστοιχα (Loos κ.ά. 2009). Στην Ελλάδα, σε μελέτες που έγιναν σε ποταμούς της Αικατερίνης και της Θεσσαλονίκης, οι NPnEOs εντοπίστηκαν σε μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων. Συγκεκριμένα, στην Αικατερίνη οι συγκεντρώσεις της NP και των NP1EO-NP2EO κυμάνθηκαν από 0.152 έως 13.6 $\mu\text{g}/\text{L}$, ενώ στη Θεσσαλονίκη από 0.015 έως 50.1 $\mu\text{g}/\text{L}$ (Arditsoglou και Voutsas 2010; Stasinakis κ.ά. 2012a). Οι υψηλές συγκεντρώσεις οφείλονται στα χαρακτηριστικά ροής των ποταμών και των ρεμάτων. Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις που ανιχνεύονται στα υδάτινα σώματα με μικρότερες ροές είναι λόγω της μικρής αραίωσης των ουσιών (Chen και Yeh 2009).

Στα υπόγεια νερά, παρότι η συχνότητα ανίχνευσης των NPnEOs είναι μικρή, παρόλα αυτά οι συγκεντρώσεις είναι αρκετά υψηλές και ξεπερνούν τα ευρωπαϊκά πρότυπα ποιότητας των υπόγειων νερών για τα φυτοφάρμακα που είναι στα 0.1 $\mu\text{g}/\text{L}$ (Directive 2006/118/EC). Συγκεκριμένα, σε μελέτη που έγινε σε 164 δείγματα υπόγειων νερών στην ΕΕ, η NP ανιχνεύθηκε με συχνότητα 11% και μέγιστη συγκέντρωση 3.9 $\mu\text{g}/\text{L}$ (Loos κ.ά. 2010).

3.1.3 Τοξικότητα

Έχει επιβεβαιωθεί ότι η NP και τα πολυαιθοξυλικά της έχουν αντιανδρογόνο δράση, δηλαδή, διαταράσσουν την ορμή λειτουργία των ανδρογόνων που είναι απαραίτητα για την κανονική ανάπτυξη των αρσενικών και των αναπαραγωγικών τους συστημάτων τόσο για είδη θαλασσινού και γλυκού νερού (Lee και Lee 1996; Goto κ.ά. 2004). Πολλές από τις επιδράσεις της εννεύλοφαινόλης στους υδρόβιους οργανισμούς αποδίδονται στην οιστρογονική δράση της, αλλά προκαλεί επίσης τοξικές επιδράσεις που δεν σχετίζονται προφανώς με την οιστρογονική δράση της, όπως οι επιδράσεις σχετικά με την ανάπτυξη, τη συμπεριφορά, την αναπνοή και την οσμωτική ρύθμιση. Η εννεύλοφαινόλη έχει ισχυρή οξεία τοξικότητα στο φυτοπλαγκτόν, το ζωοπλαγκτόν, τα αμφίβια, τα ασπόνδυλα και τα ψάρια. Οι Staples κ.ά. 2004 αποκάλυψαν ότι το 50% της μέσης θανατηφόρας συγκέντρωσης (LC_{50}) ή το 50% της αποτελεσματικής συγκέντρωσης (EC_{50}) της εννεύλοφαινόλης σε μικροφύκη, ασπόνδυλα και ψάρια ήταν 27–2500 $\mu\text{g}/\text{L}$, 21–3000 $\mu\text{g}/\text{L}$ και 17–3000 $\mu\text{g}/\text{L}$, αντίστοιχα. Οι TenEysck και Markee 2007 εισήγαγαν τρεις φαινολικές ενώσεις, την εννεύλοφαινόλη, τη μονοαιθοξυλική εννεύλοφαινόλη και τη διαιθοξυλική εννεύλοφαινόλη, για να αξιολογήσουν την τοξικότητά τους στα είδη γλυκού νερού *Pimephales promelas* και *Ceriodaphnia dubia*, και διαπίστωσαν ότι η LC_{50} των 96 ωρών για το *Pimephales promelas* του και για το *Ceriodaphnia dubia* της εννεύλοφαινόλης ήταν 136 και 92.6 $\mu\text{g}/\text{L}$, αντίστοιχα.

Η εννεύλοφαινόλη μπορεί να επηρεάσει το ενδοκρινικό σύστημα και να εμποδίσει την ανάπτυξη και ανάπτυξη οργανισμών, εκδηλώνεται με το μικρότερο μέγεθος σώματος ή ελαφρύτερο σωματικό βάρος.

Η εννεύλοφαινόλη μέσω της τοξικότητας της μπορεί να επηρεάσει την εμβρυϊκή ανάπτυξη των αμφίβιων και ψαριών (Chaube, Gautam, και Joy 2013). Οι Sone κ.ά. 2004 αναφέρουν, ότι η εννεύλοφαινόλη επηρέασε κυρίως την ανάπτυξη των εμβρύων *Xenopus laevis*, με αποτέλεσμα τα κοντά σώματα, τα μικρά κεφάλια, την καμπυλότητα της σπονδυλικής στήλης, την κοιλιακή διεύρυνση και την περιτύλιξη του πεπτικού συστήματος. Οι (Kinch, Kurrasch, και Habibi 2016) αναφέρουν ότι η εννεύλοφαινόλη σε συγκέντρωση 6.8 ημολ/L μείωσε σημαντικά το μήκος του σώματος των εμβρύων *Danio rerio* και επίσης μείωσε το μήκος της ουράς και το πλάτος της κεφαλής τους.

Η εννεύλοφαινόλη έχει παρόμοια χημική δομή με αυτήν του οιστρογόνου, η οποία έχει αποδειχθεί ότι είναι ένας τύπος μιμητικής ουσίας οιστρογόνου που μπορεί να επηρεάσει το αναπαραγωγικό σύστημα των οργανισμών. Η εννεύλοφαινόλη μπορεί να προκαλέσει το σχηματισμό της βιτελογενίνης, τον εκφυλισμό των όρχεων, το σχηματισμό ωαρίου και όρχεων σε αμφοτερικά όργανα, τη θηλυκοποίηση των αρσενικών και τη μείωση της ικανότητας εκκόλαψης των γονιμοποιημένων αυγών (Kobayashi κ.ά. 2005).

Η εννεύλοφαινόλη έχει οιστρογόνο δράση και τοξικές αναπαραγωγικές επιδράσεις στα αναπαραγωγικά κύτταρα των υδρόβιων οργανισμών, στη σεξουαλική διαφοροποίηση, στη δομή των γοναδικών ιστών, στη γονοτοξικότητα του ενδοκρινικού συστήματος που σχετίζεται με την αναπαραγωγή κ.λπ. (Giesy κ.ά. 2000). Οι Gray και Metcalfe 1997 διαπίστωσαν ότι οι *Oryzias latipes* (ρυζόψαρο) που εκτέθηκαν σε 100 μg/L εννεύλοφαινόλης, αύξηθηκε η απόπτωση των σπερματοκυττάρων τους, των κυττάρων Sertoli και των στρωματικών κυττάρων τους κατά έξι φορές σε σύγκριση με εκείνη της ομάδας ελέγχου.

Σε σχετικά υψηλή διαλυτότητα στο νερό, οι NPnEOs, και ειδικά οι μικροί μεταβολίτες τους που έχουν σχετικά μεγαλύτερη λιποφιλικότητα, παρουσιάζουν σημαντικούς παράγοντες βιοσυσώρευσης (BCF). Οι εκτιμώμενοι παράγοντες βιοσυσώρευσης στους ιστούς των ψαριών κυμαίνονται από 13–410 για NP, 3–300 για NP1EO και 3–330 για NP2EO. Παρατηρήθηκε, ότι υψηλές συγκεντρώσεις NP, NP1EO και NP2EO εμφανίζονται σε μακροφυτικά φύκια, ιδιαίτερα στα *Cladophora glomerata*, με παράγοντες βιοσυγκέντρωσης της NP έως 10.000 (Ahel, McEvoy, και Giger 1993).

Η έκθεση του ανθρώπου στην εννεύλοφαινόλη είναι δύσκολο να εκτιμηθεί, αλλά αναμένεται να συμβεί μετά από επαφή με μολυσμένο πόσιμο νερό και τρόφιμα όπως φυτικές καλλιέργειες, γάλα και κρέας ή κατά την επαγγελματική έκθεση (Swan κ.ά. 2003). Η εννεύλοφαινόλη έχει βρεθεί ότι είναι παρούσα στα τρόφιμα με συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 0.1 έως 19.4 μg/kg, με εκτιμώμενη ημερήσια πρόσληψη 7.5 μg/ημέρα για έναν ενήλικα (Guenther κ.ά. 2002). Η άμεση επαφή με την εννεύλοφαινόλη προκαλεί ερεθισμούς στο δέρμα και στα μάτια. Ακόμη, αυξάνει τον κίνδυνο εμφάνισης της φλεγμονώδους νόσου του εντέρου ή και ακόμη να επιφέρει πολλαπλασιασμό των κυττάρων όγκων του μαστού. Επίσης, τα έμβρυα είναι ιδιαίτερα ευάλωτα στη παρουσία της NP και ακόμη σε χαμηλές συγκεντρώσεις μπορεί να επηρεαστεί η ανάπτυξη τους (Soares κ.ά. 2008). Ένας μεγάλος αριθμός μελετών αποκάλυψε ότι η συχνή εμφάνιση καρκινικών όγκων, η παχυσαρκία και η διαταραχή της αναπαραγωγικής λειτουργίας στους ανθρώπους μπορεί να οφείλονται στην κατανάλωση νερού μολυσμένου με εννεύλοφαινόλη (Chen κ.ά. 2013; Michałowicz 2014).

Με βάση την νομοθεσία στην ΕΕ, η NP και οι NPnEOs χαρακτηρίστηκαν ως ρύποι προτεραιότητας στην Οδηγία 2000/60/ΕΚ βάσει της Απόφασης 2455/2001/ΕΚ, ενώ, δύο χρόνια αργότερα με την Οδηγία 2003/53/ΕΚ περιορίσθηκε η διάθεσή τους σε χρήσεις οι οποίες έχουν ως συνέπεια απορρίψεις ή διαρροές τους στο περιβάλλον. Σε συνέχεια αυτών, με την Οδηγία 2013/39/ΕΕ θεσπίστηκαν πρότυπα ποιότητας περιβάλλοντος με μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση στα επιφανειακά νερά ίση με 2 μg/L.

3.2 Διοσφαινόλη Α (Bisphenol A, BPA)

Η BPA συντέθηκε για πρώτη φορά από τον Aleksandr P. Dianin το 1891 και διερευνήθηκε για πιθανή εμπορική χρήση τη δεκαετία του 1930 κατά τη διάρκεια αναζήτησης για συνθετικά οιστρογόνα. Στη δεκαετία του 1940 και του 50, οι χρήσεις για τη BPA εντοπίστηκαν στη βιομηχανία πλαστικών. Οι πηγές ρύπανσης από την BPA στο περιβάλλον περιλαμβάνουν όχι μόνο τυχαίες διαρροές και βιομηχανικά απόβλητα και αστικά λύματα, αλλά και πολλές διάχυτες πηγές, συμπεριλαμβανομένων πολλών κοινών και οικιακών προϊόντων. Οι συγκεντρώσεις της BPA είναι γενικά χαμηλότερες από 1 μg/L στα υδάτινα περιβάλλοντα. Ωστόσο, είναι συχνά δύο έως τρεις τάξεις μεγέθους υψηλότερες στα βιομηχανικά απόβλητα. Η έκθεση στην BPA έχει συσχετιστεί με διάφορες αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία, συμπεριλαμβανομένων επιπτώσεων στην αναπαραγωγή και την ανάπτυξη, αν και η τοξικότητα σε χαμηλής δόση εξακολουθεί να είναι αμφιλεγόμενη.

Η BPA είναι μια χημική ένωση που χρησιμοποιείται σε τεράστιες ποσότητες στην παραγωγή συνθετικών πολυμερών. Οι εποξικές ρητίνες που χρησιμοποιούν BPA συντέθηκαν για πρώτη φορά από χημικούς στις Ηνωμένες Πολιτείες και την Ελβετία στις αρχές της δεκαετίας του 1950. Η παγκόσμια κατανάλωση BPA εκτιμάται σε 7.7 εκατομμύρια μετρικούς τόνους το 2015 και προβλέπεται να φθάσει τα 10.6 εκατομμύρια μετρικούς τόνους έως το 2022 (Bisphenol A, A Global Market Overview, 2016).

Η BPA χρησιμοποιείται στη βιομηχανία ως σημαντικό ενδιάμεσο στην παραγωγή των ακόλουθων ρητινών και πολυμερών: πολυανθρακικό (polycarbonate, PC), εποξική ρητίνη (epoxy resin), πολυσουλφόνη (polysulphone, PSU), πολυακρυλικό, πολυαιθεριμίδιο (polyetherimide, PEI), ακόρεστο πολυεστέρα (unsaturated polyester) και φαινολικές ουσίες (phenolic substances). Η BPA δίνει επιθυμητά χαρακτηριστικά σε αυτά τα προϊόντα, και έτσι χρησιμοποιείται ευρέως. Η χρήση της BPA μπορεί να χωριστεί σε δύο κατηγορίες: μία όπου η χημική δομή της BPA τροποποιείται ή πολυμερίζεται και μια άλλη όπου η BPA χρησιμοποιείται ως πρόσθετο (Geens, Goeyens, και Covaci 2011). Η μεγαλύτερη ποσότητα BPA πολυμερίζεται για να σχηματίσει πολυανθρακικό (PC) και εποξική ρητίνη. Το πολυανθρακικό είναι ένα θερμοπλαστικό πολυμερές, που συντίθεται συνήθως με τη συμπύκνωση BPA και φωσγενίου. Λόγω των πλεονεκτικών ιδιοτήτων του, το PC χρησιμοποιείται σε οπτικά μέσα, υλικά κατασκευής και στις βιομηχανίες ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών. Ένα μικρό κλάσμα του PC χρησιμοποιείται για μπουκάλια και άλλες εφαρμογές που έρχονται σε επαφή με τρόφιμα (3%) και για ιατρικές και υγειονομικές εφαρμογές (3%). Επομένως, όλα αυτά τα κοινά προϊόντα είναι πιθανές πηγές ρύπανσης από την BPA. Οι πιο κοινές εποξικές ρητίνες σχηματίζονται από αντίδραση μεταξύ επιχλωρυδρίνης και BPA. Λόγω των επιθυμητών ιδιοτήτων των εποξικών ρητινών, αυτές χρησιμοποιούνται ως επιστρώσεις για καταναλωτικές και βιομηχανικές εφαρμογές, προστατευτικά επιχρίσματα για αυτοκινητοβιομηχανίες και θαλάσσιες χρήσεις, ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά φύλλα, κόλλες και εφαρμογές επίστρωσης (US EPA 1998b). Γενικά, η BPA μπορεί να βρεθεί σε μια μεγάλη ποικιλία υλικών και προϊόντων με τα οποία έρχονται σε επαφή οι άνθρωποι σε καθημερινή βάση (π.χ. μπουκάλια, επιστρώσεις, σωλήνες, οδοντικά σφραγιστικά, συσκευασίες τροφίμων, βερνίκια νυχιών και επιβραδυντικά φλόγας, δίσκους CD/DVD).

Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από τους (Nam, Seo, και Kim 2010) αξιολόγησαν τον ρυθμό μεταφοράς της BPA από νέα και επαναλαμβανόμενα χρησιμοποιημένα πολυανθρακικά μπιμπερό για βρέφη. Έδειξαν ότι η αυξημένη θερμοκρασία και ιδιαίτερα η παρατεταμένη χρήση μπουκαλιών, αύξησαν την υδρόλυση του πολυμερούς προκαλώντας εντονότερη μεταφορά της BPA στο νερό. Αποδείχθηκε ότι η BPA απελευθερώθηκε από νέα μπιμπερό σε μέσες συγκεντρώσεις 0.03 και 0.13 μg/dm³ στους 40 και 95°C, αντίστοιχα. Μετά από 6 μήνες χρήσης των μπιμπερών, οι συγκεντρώσεις της BPA στο νερό


αυξήθηκαν έως 0.18 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ και έως 18.47 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ στους 40 και 95°C, αντίστοιχα. Η Ευρωπαϊκή Ένωση απαγόρευσε τη χρήση BPA σε πλαστικά μπιμπερό για βρέφη (οδηγία 2011/8 / ΕΕ 2011 της Επιτροπής).

Τυχόν υπολειπόμενη BPA παραμένει σε πολυανθρακικά προϊόντα και εποξικές ρητίνες και μπορεί να εκπλυθεί στα τρόφιμα ή στο περιβάλλον. Το πολυανθρακικό είναι γενικά σταθερό, αλλά κάποια ποσότητα από την BPA μπορεί να απελευθερωθεί από το πολυανθρακικό όταν εκτίθεται σε έντονα βασικές συνθήκες, υπεριώδες φως ή υψηλή θερμότητα. Οι εποξικές ρητίνες που κατασκευάζονται με την BPA είναι σταθερές. Μόνο υπολειπόμενη BPA αναμένεται να απελευθερωθεί από αυτές (Flint κ.ά. 2012).

3.2.1 Φυσικές, Χημικές και Βιολογικές Ιδιότητες Δισφαινόλης Α

Η BPA (Chemical Abstracts Service [CAS] number 80-05-7) κατασκευάζεται με συμπύκνωση 2 mol φαινόλης με 1 mol ακετόνη παρουσία ενός καταλύτη οξέος όπως το υδροχλώριο (O'Neil 2006). Οι φυσικές, χημικές και βιολογικές ιδιότητες της BPA παρέχουν βασικές πληροφορίες σχετικά με τα χαρακτηριστικά της, δίνουν τις απαραίτητες πληροφορίες για να περιγράψουν τις δυνατότητες περιβαλλοντικής απελευθέρωσης BPA, της έκθεσης σε BPA, και να δώσουν πληροφορίες σχετικά με τη δυνατότητά της να προκαλέσει δυσμενείς τοξικολογικές επιπτώσεις (Πίνακας 3.3)

Πίνακας 3.3: Φυσικοχημικές Ιδιότητες της BPA (Πηγή: PubChem & TOXNET).

Ιδιότητες	Παράμετροι
Μοριακός Τύπος	$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$ or $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$
Μοριακή Δομή	
Μοριακό βάρος	228.287 g/mole
Σημείο βρασμού	360.5°C at 760 mm Hg
Σημείο τήξης	150-155 °C (εύρος στερεοποίησης)
Σταθερά διάστασης οξέος pKa	9.6
Συντελεστής Κατανομής Οκτανόλης/Νερού, Log K _{ow}	3.32
Συντελεστής κατανομής οργανικού άνθρακα LogK _{oc}	2.9
Διαλυτότητα στο νερό	300 mg/L at 25°C
Τάση ατμών	4.0 10 ⁻⁸ mm Hg at 25°C
Σταθερά Henry	4.0 × 10 ⁻¹¹ atm·m ³ mole ⁻¹
Χρώμα και μορφή	Λευκοί κρύσταλλοι ή νιφάδες
Οσμή	Ήπια φαινολική οσμή
Θερμοκρασία αποσύνθεσης	>200 °C
Ημιζωή, μέρες	38 (νερό), 75 (έδαφος), 340 (ιζήματα) και 0.2 (αέρας)

Η υδατοδιαλυτότητα της BPA παρέχει μια ένδειξη της κατανομής της μεταξύ των περιβαλλοντικών μέσων, του δυναμικού περιβαλλοντικής έκθεσης μέσω της απελευθέρωσής της σε υδάτινα σώματα και της πιθανότητας έκθεσης του ανθρώπου μέσω της κατάποσης πόσιμου νερού. Η BPA έχει μέτρια υψηλή διαλυτότητα στο νερό από 120 έως 300 mg/L. Η διαλυτότητα της BPA προκαλεί ανησυχία, επειδή είναι υψηλότερη από 1×10^{-5} g/L, και ουσίες με διαλυτότητα πάνω από αυτό το επίπεδο έχουν περισσότερες δυσμενείς επιπτώσεις και μεγαλύτερο κίνδυνο πιθανής έκθεσης σε υδρόβιους και γενικούς πληθυσμούς λόγω της υψηλής βιοδιαθεσιμότητας. Η σταθερά διαχωρισμού (pK_a) καθορίζει εάν μια χημική ουσία θα ιονιστεί υπό περιβαλλοντικές συνθήκες. Αυτή η σταθερά παρέχει την ποσότητα των ιονισμένων και μη ιονισμένων μορφών στο νερό. Η BPA έχει pK_a μεταξύ 9.59 και 11.30, και συνεπώς δεν ιονίζεται αισθητά σε περιβαλλοντικά επίπεδα pH που είναι γενικά ίσα με 7 και χαμηλότερα (Staples κ.ά. 1998).

Η σταθερά του νόμου του Henry παρέχει μια ένδειξη της πτητικότητας (volatility) της BPA στο νερό. Στις περιβαλλοντικές εκτιμήσεις, η σταθερά του νόμου του Henry καθορίζεται συνήθως για μια ουσία στο νερό στους 25 ° C. Για την BPA, αυτή η σταθερά υπολογίστηκε ως 4.0×10^{-11} atm·m³·mole⁻¹ (HSDB 2000). Η σταθερά του νόμου του Henry προτείνει ότι μόνο ασήμαντες ποσότητες BPA θα εξατμιστούν από όλα τα υδάτινα σώματα. Με βάση την τιμή του συντελεστή κατανομής οργανικού άνθρακα/νερού (K_{oc}), αναμένεται σημαντική προσρόφηση της BPA στο έδαφος και στα ιζήματα (Fent κ.ά. 2003).

Μία από τις πιο χρήσιμες ιδιότητες για την εκτίμηση επικινδυνότητας μιας ουσίας είναι ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης/νερού, που συνήθως εκφράζεται ως η λογαριθμική του τιμή (δηλ. $\log K_{ow}$). Η τιμή $\log K_{ow}$ της BPA κυμαίνεται από 2.2 έως 3.84. Επειδή το $\log K_{ow}$ μικρότερο από 1 υποδεικνύει υδρόφιλες ιδιότητες και το $\log K_{ow}$ μεγαλύτερο από 4 υποδηλώνει υδρόφοβες ιδιότητες, η BPA δεν έχει ισχυρή συγγένεια για καμία φάση, αλλά αντ' αυτού βρίσκεται σε διάφορα υγρά και στερεά περιβαλλοντικά μητρώα. Με βάση τον συντελεστή κατανομής οκτανόλης/νερού, K_{ow} , η BPA έχει μέτρια ικανότητα βιοσυσσώρευσης, η οποία εμφανίζεται μόνο σε υψηλές δόσεις (Roberts, Higgins, και McCray 2014).

Η BPA μπορεί να απελευθερωθεί στο περιβάλλον κατά τη διάρκεια της παραγωγής και της μεταφοράς, από πολλά προϊόντα κατά τη χρήση τους ή μετά τη διάθεσή τους σε χώρους υγειονομικής ταφής, μέσω των λυμάτων από εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων και από την ιλύ των λυμάτων που χρησιμοποιείται στη γεωργία.

3.2.2 Παρουσία της BPA στα υπόγεια ύδατα

Οι ποταμοί, οι λίμνες και οι εκβολές ποταμών περιέχουν σημαντικές ποσότητες BPA. Αυτά τα επιφανειακά ύδατα συσσωρεύουν την BPA, η οποία εκπλένεται από πλαστικά υπολείμματα και απόβλητα υγειονομικής ταφής, μαζί και με λύματα που περιέχουν BPA. Η BPA ήταν μια από τις πιο σχετικές ενώσεις που εντοπίστηκαν στα υπόγεια ύδατα της Ευρώπης, δηλαδή όσον αφορά τη συχνότητα ανίχνευσης (40%) και τα μέγιστα επίπεδα συγκέντρωσης (2.3 mg/L). Η Αμερικανική Γεωλογική Έρευνα (U.S. Geological Survey) συνέλεξε δείγματα από 47 περιοχές υπόγειων υδάτων σε 18 πολιτείες και τα ανέλυσε για 65 ρύπους οργανικών λυμάτων. Η BPA ανιχνεύθηκε στο 29.8% των δειγμάτων υπόγειων υδάτων, με μέση ανιχνεύσιμη συγκέντρωση 1.78 µg/L και εύρος 1.06-2.55 µg/L και ήταν μεταξύ των πέντε πιο συχνά ανιχνευόμενων οργανικών ενώσεων (Barnes, Kolpin, Focazio, κ.ά. 2008; Barnes, Kolpin, Furlong, κ.ά. 2008). Μια μελέτη υπόγειων υδάτων στην Αυστρία το 2000 έδειξε ότι οι κυρίαρχες βιομηχανικές χημικές ουσίες που βρέθηκαν στα δείγματα των υπόγειων υδάτων ήταν η BPA και η NP με μέγιστες συγκεντρώσεις 930 ng/L και 1500 ng /L, αντίστοιχα (Hohenblum κ.ά. 2004). Στα υπόγεια ύδατα, τα επίπεδα BPA και NP ήταν > 1 mg/L σε πολλά μέρη και ήταν υψηλότερα από τις συγκεντρώσεις στο νερό του ποταμού (Reinstorf κ.ά. 2008). Πιθανός λόγος για αυτό μπορεί να είναι η αποτελεσματική απομάκρυνση του BPA (> 80%) κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας λυμάτων (Clara, Kreuzinger, κ.ά. 2005). Επίσης παρατηρήθηκε ότι η BPA είναι ανθεκτική, κάτω από αναερόβιες συνθήκες στα υπόγεια ύδατα.

3.2.3 Παρουσία της BPA στα επιφανειακά ύδατα

Οι συγκεντρώσεις της BPA στα επιφανειακά ύδατα διαφέρουν σημαντικά ανάλογα με την τοποθεσία και την περίοδο δειγματοληψίας (Πίνακας 3.4). Τα περισσότερα από τα αποτελέσματα περιβαλλοντικής παρακολούθησης δείχνουν ότι οι συγκεντρώσεις της BPA στα επιφανειακά υδάτινα σώματα είναι χαμηλότερες από 1 µg/L, κυρίως λόγω του διαχωρισμού και της βιοαποικοδόμησης της (Tsai 2006). Η BPA ανιχνεύθηκε σε μια μέση συγκέντρωση 0.14 µg/L και μια μέγιστη συγκέντρωση 12 µg/L στο 41.2% των 85 δειγμάτων που συλλέχθηκαν από τις ροές των ΗΠΑ το 1999 και το 2000. Η μέγιστη συγκέντρωση των 12 µg/L μπορεί να είναι μια ακραία τιμή (Kolpin κ.ά. 2002). Στη Βαλτική Θάλασσα, η BPA στα δείγματα των επιφανειακών υδάτων ήταν ίση με 193 ng/L (Staniszewska κ.ά. 2014). Μελέτες παρακολούθησης της BPA διαπίστωσαν ότι από τις 26 μελέτες στη Βόρεια Αμερική (2 στον Καναδά και 24 στις ΗΠΑ), 80% (852 στα 1068) δείγματα επιφανειακών υδάτων είχαν συγκεντρώσεις BPA κάτω από το όριο ανίχνευσης. Η μέση συγκέντρωση που αναφέρθηκε ήταν 0.081 µg/L και η συγκέντρωση 95^{ου} εκατοστημορίου ήταν 0.47 µg/L (Klečka κ.ά. 2009). Παρόλο που η διαλυμένη BPA στα επιφανειακά ύδατα έχει μικρό χρόνο ημιζωής λόγω φωτο-αποδόμησης και μικροβιακής αποδόμησης, οι μεταβολίτες της ενδέχεται να είναι ανθεκτικοί (Crain κ.ά. 2007). Ελαφρώς χαμηλότερα επίπεδα BPA αναφέρθηκαν σε 291 δείγματα πόσιμου νερού βρύσης (Colin et al 014) με μέση και μέγιστη στάθμη 14 ng/L και 1.3 µg/L, αντίστοιχα (Colin κ.ά. 2014).

Οι συγκεντρώσεις BPA που παρατηρήθηκαν στους ωκεανούς και τις εκβολές είναι σχετικά χαμηλές σε σύγκριση με κάποια συστήματα γλυκού νερού (Πίνακας 3.4). Ωστόσο, η έκπλυση της BPA θα μπορούσε να προκαλέσει ανησυχία σε θαλάσσια περιβάλλοντα, όπου έχουν συσσωρευτεί πλαστικά απόβλητα, καθώς η BPA εκπλένεται πιο γρήγορα στη θάλασσα, από ό,τι σε συστήματα γλυκού νερού (Crain κ.ά.

2007; Sajiki και Yonekubo 2003), και η μικροβιακή αποδόμηση μπορεί να συμβεί πιο αργά (Kang και Kondo 2005). Επιπλέον, το διαθέσιμο κλάσμα της διαλυμένης BPA μπορεί να αυξηθεί με την αλατότητα (Hu κ.ά. 2006).

Πίνακας 3.4: Συγκέντρωση BPA στα επιφανειακά ύδατα.

Χώρα	Μέγιστη συγκέντρωση BPA (μg/L)	Δείγμα	Βιβλιογραφία
Ιαπωνία	19	Ποτάμι	(Crain κ.ά. 2007)
USA	12	Ποτάμι	(Kolpin κ.ά. 2002)
Πορτογαλία	4.0	Ποτάμι	(Azevedo κ.ά. 2001)
Ιαπωνία	0.33	Ποτάμι	(Azevedo κ.ά. 2001)
Ολλανδία	0.320	Θαλάσσια ύδατα	(Belfroid κ.ά. 2002)
Κίνα	0.262	Ποτάμι	(Fu, Li, και Gao 2007)
Ιταλία	0.207	Ποτάμι	(Urbatzka κ.ά. 2007)
USA	0.147	Ποτάμι	(Zhang κ.ά. 2007)
Κίνα	0.0925	Εκβολή ποταμού	(Fu κ.ά. 2007)
Γερμανία	0.014	Ποτάμι	(Kuch και Ballschmiter 2001)
Γερμανία	0.002	Πόσιμο νερό	(Kuch και Ballschmiter 2001)
Ολλανδία	0.012	Εκβολή ποταμού	(Belfroid κ.ά. 2002)

3.2.4 Παρουσία της BPA στα λύματα

Σημαντική πηγή της BPA είναι τα λύματα (Melcer και Klečka 2011). Τα λύματα που περιέχουν BPA, όπως το νερό πλύσης των εφαρμοζόμενων προϊόντων και τα στραγγίδια υγειονομικής ταφής αποβλήτων, απορρίπτονται στο σύστημα αποχέτευσης και καταλήγουν στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Μελέτες αναφέρουν, ότι τα επίπεδα BPA στα λύματα εισροής και εκροής, κυμαίνονται από 100 έως 100.000 ng/L και από 1 έως 100 ng / L, αντίστοιχα. Οι συγκεντρώσεις στα βιοστερεά κυμαίνονται από 100 έως 10.000 ng/g (Melcer και Klečka 2011). Αυτές οι μελέτες αναφέρουν ότι η BPA είναι βιοαποικοδομήσιμη κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας και απορροφάτε μέτρια στα βιοστερεά λόγω της υδροφοβικότητας της ($\log K_{ow}$ 4). Η αποδοτικότητα των συμβατικών εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων για την απομάκρυνση της BPA είναι σχετικά υψηλή και υπολογίζεται περίπου στο $82 \pm 12\%$ (Luo κ.ά. 2014c). Ωστόσο, η υπολειπόμενη BPA απορρίπτεται στο υδάτινο περιβάλλον, το οποίο χρησιμοποιείται συχνά ως πηγή γλυκού νερού και πόσιμο νερό (Kleywegt κ.ά. 2011). Ομοίως, τα βιοστερεά που περιέχουν BPA και εφαρμόζονται στη γεωργική γη ως λίπασμα, η BPA οποία μπορεί να είναι μια πιθανή πηγή μόλυνσης των εδαφών και των υπόγειων υδάτων (Flint κ.ά. 2012). Ως εκ τούτου, η αποτελεσματική απομάκρυνση από τα λύματα θα μειώσει την πιθανή απελευθέρωση της BPA στο περιβάλλον.

Πολλοί παράγοντες, όπως είναι το είδος των λυμάτων, οι διαδικασίες επεξεργασίας, οι συνθήκες λειτουργίας (π.χ. χρόνος παραμονής στερεών (SRT), υδραυλικός χρόνος κατακράτησης (HRT), θερμοκρασία κ.λπ.) μπορεί να επηρεάσουν την απομάκρυνση της BPA από τις ΕΕΛ. Μεταξύ των

διαφορετικών διαδικασιών επεξεργασίας, η διαδικασία πρωτοβάθμιας επεξεργασίας έχει τη μικρότερη απομάκρυνση για την BPA με μέση αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης ίση με 25.4%, ακολουθούμενη από διαδικασίες επεξεργασίας αεριζόμενων λιμνών (lagoons) με μέση απόδοση απομάκρυνσης ίση με 58.3%, στη συνέχεια ακολουθεί το βιολογικό αεριζόμενο φίλτρο (biological aerated filter) με μέση απόδοση απομάκρυνσης ίση με 66.0%. Η διαδικασία της ενεργού ιλύος έχει την καλύτερη απομάκρυνση με μέση απόδοση απομάκρυνσης ίση με 74.7%. Η πρωτοβάθμια επεξεργασία αναφέρεται κυρίως στη χημική κατακρήμνιση και η απομάκρυνση της BPA κατά τη διεργασία πρέπει κυρίως να αποδοθεί στην προσρόφηση και η απόδοση της απομάκρυνσης είναι σύμφωνη και με άλλες οιστρογονικές ενώσεις (Liu, Kanjo, και Mizutani 2009). Οι απομακρύνσεις της BPA στις βιολογικές διεργασίες επεξεργασίας είναι όλες καλύτερες από εκείνες της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας, οι οποίες υποδηλώνουν ότι η βιοαποικοδόμηση παίζει σημαντικό ρόλο στην απομάκρυνση της BPA. Η απομάκρυνση της BPA στη διαδικασία της ενεργού ιλύος είναι καλύτερη από εκείνη του βιολογικού αεριζόμενου φίλτρου, το οποίο υποδηλώνει ότι ο μεγαλύτερος HRT θα ευνοούσε την απομάκρυνση της BPA (Liu κ.ά. 2015). Εκτός από τη συμβατική διεργασία ενεργού ιλύος, υπάρχουν πολλές τροποποιημένες διεργασίες, όπως αναερόβιες ή ανοξικές διεργασίες, οι οποίες σχεδιάστηκαν κυρίως για ταυτόχρονη απομάκρυνση οργανικών, αζώτου και φωσφόρου. Οι απομακρύνσεις της BPA σε αυτές τις διεργασίες, είναι ελαφρώς χαμηλότερες από εκείνες της συμβατικής ενεργού ιλύος. Ο πιθανός λόγος είναι ότι η βιοαποικοδόμηση της BPA υπό αναερόβιες συνθήκες είναι χαμηλότερη από αυτήν στις αερόβιες (Zhou κ.ά. 2012).

Έχει αναφερθεί ότι η απομάκρυνση της BPA εξαρτάται από τη θερμοκρασία, δηλαδή η υψηλή θερμοκρασία ευνοεί την βιοαποικοδόμηση (Thompson, Zhang, και Zhang 2011; Yu κ.ά. 2013a). Για παράδειγμα, το 44% της BPA απομακρύνθηκε το χειμώνα, ενώ το 99% το καλοκαίρι (Nie κ.ά. 2012). Στις βιολογικές διεργασίες, ο SRT και ο HRT μπορούν επίσης να επηρεάσουν την απομάκρυνση της BPA. Οι Clara, Kreuzinger, κ.ά. 2005; Clara, Strenn, κ.ά. 2005 διαπίστωσαν ότι οι ΕΕΛ με SRT πάνω από 20 ημέρες έχουν καλύτερες απομακρύνσεις της BPA από αυτές με πάνω από 10 ημέρες. Αυτό έρχεται σε συμφωνία και με άλλες μελέτες (Jonkers κ.ά. 2009; Nie κ.ά. 2012; Wu κ.ά. 2017).

Ωστόσο, οι Guerra κ.ά. 2015 διαπίστωσαν ότι ο SRT είχε καλύτερη συσχέτιση με την απομάκρυνση της BPA σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από 15 °C, ενώ δεν παρατηρήθηκε συσχέτιση σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Ο μεγαλύτερος HRT υποδηλώνει μεγαλύτερο χρόνο αποικοδόμησης και είναι ευνοϊκότερο για την απομάκρυνση της BPA, η οποία έχει αποδειχθεί από το γεγονός ότι η διαδικασία της ενεργού ιλύος έδειξε καλύτερη απομάκρυνση BPA από αυτή του βιολογικού αεριζόμενου φίλτρου.

Πίνακας 3.5: Συγκέντρωση της BPA στα λύματα.

Χώρα	Μέγιστη Συγκέντρωση (µg/L)	Δείγμα	Σχόλιο	Αναφορά
Καναδάς	1.054	Εκροή ΕΕΛ	Πολλαπλές ΕΕΛ	(Fernandez, Ikonomidou, και Buchanan 2007)
USA	0.01	Εισροή ΕΕΛ	Αστικά λύματα	(Yu και Chu 2009)
Ιταλία	0.005	Εκροή ΕΕΛ	Αστικά λύματα	(Loos κ.ά. 2007)
Αυστραλία	23.02	Εισροή ΕΕΛ	Συνδυασμός αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων	(Al-Rifai, Gabelish, και Schäfer 2007)
Αυστρία	0.72	Εισροή λυμάτων	Οικιακά λύματα	(Clara, Kreuzinger, κ.ά. 2005)
Αυστρία	0.125	Εκροή λυμάτων	Οικιακά λύματα	(Clara, Kreuzinger, κ.ά. 2005)
Κίνα	1.684	Εισροή ΕΕΛ	Οικιακά Λύματα	(Huang κ.ά. 2014b)
Γαλλία	0.2391	Εισροή ΕΕΛ	Οικιακά Λύματα	(Stavrakakis κ.ά. 2008)
Γαλλία	0.1623	Εκροή ΕΕΛ	Οικιακά Λύματα	(Stavrakakis κ.ά. 2008)
Ελλάδα	0.79	Εκροή ΕΕΛ	Συνδυασμός Αστικών και Βιομηχανικών Λυμάτων	(Stasinakis κ.ά. 2012b)
Ελλάδα	2.358	Εκροή ΕΕΛ	Αστικά και Βιομηχανικά λύματα	(Arditsoglou και Voutsas 2010)
Ελλάδα	1.59	Εισροή ΕΕΛ	80% Αστικά λύματα και 20% Βιομηχανικά λύματα	(Samaras κ.ά. 2013a)
Ελλάδα	0.09	Εκροή ΕΕΛ	80% Αστικά λύματα και 20% Βιομηχανικά λύματα	(Samaras κ.ά. 2013)
Ελλάδα	0.99	Εισροή ΕΕΛ	Οικιακά Λύματα	(Samaras κ.ά. 2013)
Ελλάδα	0.28	Εκροή ΕΕΛ	Οικιακά Λύματα	(Samaras κ.ά. 2013)

Οι συγκεντρώσεις της BPA που συναντιούνται στην ιλύ διαφέρουν ανά χώρα και κυμαίνονται από μερικά µg/kg έως μερικά mg/Kg. Στις ΗΠΑ η BPA στην ιλύ από ΕΕΛ βρέθηκε σε συγκεντρώσεις μεταξύ 1090 και 14.400 µg/kg BPA (διάμεση τιμή 4690 µg /kg) (Kinney κ.ά. 2008). Μια έρευνα που πραγματοποιήθηκε σε μια ΕΕΛ στην Καλιφόρνια έδειξε ότι η συγκέντρωση της BPA στην επεξεργασμένη ιλύ ήταν κατά μέσο όρο 111 µg/kg. Οι Huang κ.ά. 2014a αναφέρουν ότι η συγκέντρωση ήταν της τάξης 197.9 µg/ kg. Σε ΕΕΛ στην Ελλάδα η συγκέντρωση της ουσίας μετρήθηκε (620-530 µg /Kg) (Stasinakis κ.ά. 2008).

3.2.5 Τοξικότητα της BPA

Η BPA είναι ένας χημικός ρύπος που προκαλεί μεγάλη ανησυχία λόγω της τοξικότητάς της στο περιβάλλον και των κινδύνων που προκαλεί για την ανθρώπινη υγεία. Η περιβαλλοντική ανησυχία συνίσταται στην είσοδο της BPA στα υδάτινα οικοσυστήματα λόγω οξείας και χρόνιας τοξικότητας στους ασπόνδυλους και τα σπονδυλωτούς οργανισμούς.

Τα ασπόνδυλα χρησιμοποιούνται συχνά ως βιοδείκτες σε μελέτες ενδοκρινικών διαταρακών τόσο in situ όσο και σε εργαστηριακές μελέτες. Η έρευνα δείχνει ότι ορισμένα ασπόνδυλα φαίνεται να είναι αρκετά

ευαίσθητα στην BPA και τα αποτελέσματα έχουν τεκμηριωθεί σε περιβαλλοντικά σχετικές συγκεντρώσεις (Oehlmann κ.ά. 2009). Τόσο οι προνύμφες midge (*Chironomus riparius*) όσο και το θαλάσσιο copepod *Tigriopus japonicus* παρουσίασαν αναχαίτηση της ανάπτυξης σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις BPA (0.08 και 0.1 mg/L αντίστοιχα) (Marcial, Hagiwara, και Snell 2003; Watts, Pascoe, και Carroll 2003). Ωστόσο, δεν είναι σαφές εάν αυτά τα αποτελέσματα έχουν μακροπρόθεσμες επιπτώσεις. Εξαιρετικά υψηλές εκθέσεις σε BPA (10.000 µg/kg- 1.000.000 µg/kg εδάφους) οδήγησαν στην μειωμένη συνολική ανάπτυξη του επίγειου ισόποδου *Porcellio scaber* (Lemos, van Gestel, και Soares 2009, 2010). Επίσης, η έκθεση σε BPA για 30 λεπτά (300 µg/L) στον αχνό *Paracentrotus lividus*, μείωσε την γονιμοποίηση του περίπου κατά 42% και αύξησε τις παραμορφώσεις στις προνύμφες όπου εκτέθηκαν στην BPA (Özlem και Hatice 2008).

Η έκθεση στην BPA έχει επίσης βρεθεί ότι προκαλεί αναπαραγωγικές επιπτώσεις στα ψάρια, ακόμη και σε περιβαλλοντικές συγκεντρώσεις. Δομικές μεταβολές των γονάδων στον αρσενικό κυπρίνο και αύξηση της ατρησίας των ωαρίων στον θηλυκό κυπρίνο έχουν τεκμηριωθεί μετά από έκθεση 1 µg/L BPA (Mandich κ.ά. 2007). Οι (Lahnsteiner κ.ά. 2005) παρατήρησαν μειωμένη ποιότητα σπέρματος και καθυστερημένη ωορρηξία σε καφέ πέστροφα (*Salmo trutta f. fario*) μετά από έκθεση σε BPA (1.75 µg/L), ενώ παρατηρήθηκε πλήρης αναστολή της ωορρηξίας στα 5 µg/L BPA. Σε συγκεντρώσεις της BPA πάνω από τα περιβαλλοντικά συναφή επίπεδα (274 µg/L), τα αρσενικά ψάρια γκάμπυ (*Poecilia reticulata*) είχαν μειωμένο αριθμό σπερματοζωαρίων (Haubruge, Petit, και Gage 2000). Τα υψηλότερα επίπεδα BPA (837 και 1000 µg/L) προκάλεσαν ενδοεξάρτηση στο ρυζόψαρο και τον κυπρίνο (Kang και Kondo 2005; Mandich κ.ά. 2007). Επίσης, η έκθεση στη BPA επιβραδύνει την ανάπτυξη των ωαρίων και μειώνει τα επίπεδα των οιστρογόνων στο *Olezius melast* (είδος ρυζόψαρου) (Huang κ.ά. 2017). Παρόμοιο φαινόμενο βρέθηκε σε θηλυκά γένους *Oryzias latipes* (Shioda και Wakabayashi 2000). Η έκθεση στη BPA για 164 ημέρες επιβράδυνε την ανάπτυξη των γονάδων και μείωσε την ωορρηξία στις θηλυκές *Pimephales promelas* (Sohoni κ.ά. 2001).

Η δισφαινόλη A είναι επίσης γνωστό ότι έχει επιγενετικές επιδράσεις, όπως αλλοιωμένα πρότυπα γονιδιακής έκφρασης σε οδούς σηματοδότησης οιστρογόνων, τα οποία έχουν αναφερθεί σε ψάρια, συμπεριλαμβανομένων των κυπρίνων και των killifish *Kryptolebias marmoratus* (Lee κ.ά. 2007). Οι (Gentilcore κ.ά. 2013) στη μελέτη τους για τα *zebrafish* παρατήρησαν ότι η BPA σε χαμηλές δόσεις (10^{-9} M) επηρέασε τα θυρεοειδή θυλακοειδή κύτταρα με έκφραση των γονιδίων που εμπλέκονται στη σύνθεση θυρεοειδικών ορμονών και αλλοίωσε τους ειδικούς μεταγραφικούς παράγοντες του θυρεοειδούς.

Η BPA, είναι ένας ενδοκρινικός διαταράκτης όπου μπορεί να μιμηθεί τις ορμόνες του σώματος. Μπορεί να διαταράξει τη φυσιολογική λειτουργία των κυττάρων ενεργώντας ως μιμητής οιστρογόνων καθώς και ως ανταγωνιστής ανδρογόνων μετά την είσοδο στο ανθρώπινο σώμα (Flint κ.ά. 2012; Rochester 2013). Η BPA μπορεί να επηρεάσει την ανθρώπινη υγεία στην αναπαραγωγή, στην ανάπτυξη και να προκαλέσει και άλλες επιπτώσεις στην υγεία, όπως θυρεοειδείς και ανοσολογικές λειτουργίες, λευκωματουρία, επιγενετική και γονιδιακή έκφραση (Rochester 2013). Για παράδειγμα, έχει υποθεθεί ότι αυτές οι επιδράσεις μπορεί να οδηγήσουν σε αλλοίωση της γονιμότητας, όπως μείωση του αριθμού των σπερματοζωαρίων και της δραστηριότητας του σπέρματος, να είναι τοξική για το ήπαρ και μπορεί ενδεχομένως να συνδέεται με την παχυσαρκία και με διαταραχή της δραστηριότητας των λιποκυττάρων (European Food Safety Authority 2007; Huang κ.ά. 2012). Επίσης, η BPA μπορεί να επηρεάσει την ανθρώπινη ανάπτυξη καθ' όλη τη διάρκεια της εμβρυϊκής περιόδου (Huang κ.ά. 2012; Rubin και Soto 2009).

Δεδομένου ότι το σωματικό βάρος των ενηλίκων μπορεί να καθοριστεί κατά τη διάρκεια της πρώιμης ζωής, αυτά τα αποτελέσματα είναι αξιοσημείωτα όσον αφορά την παιδική παχυσαρκία και τη δράση των ενδοκρινικών διαταραχών ως καθοριστικών παραγόντων της παχυσαρκίας (Somn κ.ά. 2009).

Η έκθεση στην BPA φαίνεται να έχει εκτεταμένο αντίκτυπο καθώς έχει επίσης συνδεθεί από διάφορους ερευνητές και μελέτες σε όλο τον κόσμο με ένα πλήθος άλλων προβλημάτων υγείας, όπως μεταβολικό σύνδρομο, παχυσαρκία, σακχαρώδη διαβήτη, αλλεργίες και άσθμα, ADHD, αυτισμός, γνωστική μείωση, εξασθένηση της μνήμης, κατάθλιψη και άγχος (Genuis κ.ά. 2012).

Άλλες επαγγελματικές ρυθμίσεις δείχνουν ότι η BPA μπορεί να διαταράξει τη λειτουργία του καρδιαγγειακού συστήματος. Μια έρευνα από την NHANES (National Health and Nutritional Examination Survey), που πραγματοποιήθηκε από το 2005 έως το 2006 σε 1493 ενήλικες των ΗΠΑ ηλικίας 18-74 ετών έδειξε ότι υπήρχε συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων BPA στα ούρα και της στεφανιαίας νόσου (Melzer κ.ά. 2010).

Το επίπεδο έκθεσής της σε ανθρώπους προέρχεται τόσο από την έκπλυση από δοχεία τροφίμων, όπως δοχεία και πλαστικά μπουκάλια όσο και από τη μόλυνση των τροφίμων πριν από την αποθήκευσή τους σε αυτά τα δοχεία. Ωστόσο, η έρευνα που πραγματοποιήθηκε από τους Kang, Kondo, και Katayama 2006 αναφέρει ότι μια οδός μόλυνσης για τον άνθρωπο μπορεί να είναι από την πρόσληψη ψαριών τα οποία έχουν μολυνθεί από την BPA. Αυτή η μελέτη εντόπισε μια πολύ υψηλή ποσότητα μόλυνσης από τη BPA στα θαλασσινά είδη που πωλούνται στα σουπερμάρκετ, συμπεριλαμβανομένων γαρίδων, καβουριών, κυδωνιών, λευκών μαλακίων, καλαμαριού και ψαριού, η οποία κυμαινόταν μεταξύ 13.3 έως 213.1 ng/g υγρού βάρους. Η ανίχνευση των επιπέδων BPA στα ψάρια γλυκού νερού που ζουν σε μια περιοχή χωρίς μόλυνση από BPA (<0.18 ng/mL) είναι πολύ χαμηλότερη από τα επίπεδα ανίχνευσης για τα ψάρια θαλασσινού νερού. Για τα ψάρια θαλασσινού νερού, το επίπεδο κυμαίνεται μεταξύ 1 και 6 ng/g ξηρού βάρους. Ωστόσο, το επίπεδο μόλυνσης μπορεί να αυξηθεί έως 104 έως 106, όταν τα ψάρια ζουν κοντά σε μονάδα επεξεργασίας λυμάτων. Ο πιθανός λόγος για την υψηλότερη συγκέντρωση της BPA στα θαλασσινά είναι επειδή η BPA είναι πιο ανθεκτική στο θαλασσινό νερό από το γλυκό νερό και έτσι μπορεί να αναμένεται υψηλότερη ποσότητα μόλυνσης στα τρόφιμα (Kang κ.ά. 2006).

Τα αποτελέσματα πολλών μελετών έχουν δείξει ότι η BPA μπορεί να απελευθερωθεί από πολυανθρακικά και εποξικές ρητίνες στα τρόφιμα και στο πόσιμο νερό. Η BPA έχει ανιχνευθεί σε σημαντικές συγκεντρώσεις σε προϊόντα κρέατος (0.49-56 μg/kg) (Shao κ.ά. 2007), ψαριών (7.1-102.7 μg/kg) (Munguía-López κ.ά. 2005), λαχανικών και φρούτων (11.0-95.3 μg/kg) (Yoshida κ.ά. 2001) και δημητριακών (1.0-3.8 μg/kg) (Niu κ.ά. 2012).

3.3 Τρικλοζάνη (Triclosan, TCS)

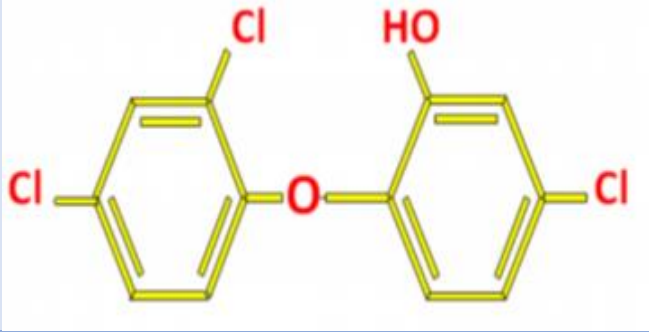
Η τρικλοζάνη (5-chloro-2 (2, 4-dichlorophenoxy) phenol) είναι ένας αντιμικροβιακός/αντιβακτηριακός παράγοντας που χρησιμοποιείται σε φαρμακευτικά προϊόντα και προϊόντα φροντίδας, σε βιοκτόνα προϊόντα (σαπούνι, οδοντόκρεμα, στοματικά διαλύματα, αποσμητικά, αντισηπτικά κ.λπ.). Η τρικλοζάνη χρησιμοποιείται ακόμη σε νοσοκομεία και ιατρικά προϊόντα για τον έλεγχο των βακτηρίων και της εξάπλωσης των ασθενειών (Singer κ.ά. 2002a). Είναι ένα συνθετικό, μη ιονικό, λιποδιαλυτό ευρέως φάσματος αντιμικροβιακό που είναι αποτελεσματικό ενάντια στα Gram-negative και Gram-positive βακτήρια (Fang κ.ά. 2010, Bhargava και Leonard 1996), ενάντια σε κάποια είδη μυκήτων, παρασίτων και πρωτόζωων (Patel και Coogan 2008). Στην Ευρώπη το 85% της συνολικής ποσότητας τρικλοζάνης χρησιμοποιείται στα προϊόντα προσωπικής φροντίδας, το 10% στα πλαστικά προϊόντα και σε υλικά που έρχονται σε επαφή με τρόφιμα, και το 5% στα υφάσματα (SCCP/1192/08, 2009). Εγγέεται επίσης σε οικιακά προϊόντα, παπούτσια και παιχνίδια. Η τρικλοζάνη έχει επιβεβαιωθεί ως χημική ουσία που προκαλεί ενδοκρινικές διαταραχές στον άνθρωπο και στα ζώα (Feng κ.ά. 2016). Η ετήσια παραγωγή TCS υπερβαίνει τους 1500 τόνους και η παραγωγή και κατανάλωση TCS συνεχίζει να αυξάνεται ραγδαία σε ορισμένες περιοχές σε όλο τον κόσμο (Xue κ.ά. 2015). Η κύρια απελευθέρωση της TCS στο περιβάλλον οφείλεται στα προϊόντα προσωπικής φροντίδας που περιέχουν περίπου 0.1% έως 0.3% (w/w) TCS (Singer κ.ά. 2002b). Τέτοια προϊόντα εφαρμόζονται εξωτερικά στο ανθρώπινο σώμα, επομένως η TCS γενικά δεν υπόκειται σε μεταβολική αλλοίωση. Επιπλέον, συνήθως απελευθερώνεται στα αστικά λύματα, καταλήγοντας έτσι σε τοπικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Εκτιμάται, ότι, 1.1×10^5 kg/έτος TCS έχουν απελευθερωθεί στα λύματα των Ηνωμένων Πολιτειών (Heidler και Halden 2007). Με την εκτεταμένη χρήση της TCS, η πλειοψηφία της απορρίπτεται στο περιβάλλον λόγω της κακής της αποσύνθεσης στα ζώα και στο ανθρώπινο σώμα (Martins κ.ά. 2017). Η χαμηλή διαλυτότητα και η υψηλή προσρόφηση της TCS στα στερεά οδηγεί στην απομάκρυνσή της από τα λύματα στις ΕΕΛ έως και 99% (Bock κ.ά. 2010; Sabaliunas κ.ά. 2003). Η υψηλή τιμή $\log K_{ow}$ 4.76 της τρικλοζάνης υποδηλώνει υψηλό δυναμικό προσρόφησης και προσροφάται στην ιλύ που έχει καθιζάνει (Bester 2003; ICON 2001) και η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε γεωργικά εδάφη (McAnoy κ.ά. 2002; Fuchsman κ.ά. 2010). Επομένως, οι σημαντικότερες πηγές TCS στο περιβάλλον είναι η χρήση βιοστερεών ως λιπάσματα (T. E. Chalew και Halden 2009). Οι χημικές ιδιότητες της TCS υποδηλώνουν την πιθανή βιοσυσσώρευση και την περαιτέρω περιβαλλοντική ανθεκτικότητα της (Πίνακας 3.6).

Όταν οι άνθρωποι και τα ζώα καταναλώνουν και πίνουν νερό ρυπασμένο με TCS για μεγάλο χρονικό διάστημα, μπορεί να προκληθούν σοβαρά προβλήματα υγείας (Dhillon κ.ά. 2015a; Huang, Abass, και Yu 2016). Για παράδειγμα, η TCS μπορεί να προκαλέσει πολλούς πιθανούς κινδύνους για την ανθρώπινη υγεία, συμπεριλαμβανομένης της αντοχής στα αντιβιοτικά, της ενδοκρινικής διαταραχής, των αυξανόμενων ποσοστών αλλεργιών, των ερεθισμών του δέρματος και του σχηματισμού καρκινογόνων υποπροϊόντων (Poole κ.ά. 2016; Silva κ.ά. 2015). Η TCS έχει βρεθεί σε δείγματα μητρικού γάλακτος σε συγκεντρώσεις τόσο υψηλές όσο 2100 μg/kg λιπιδίου (Dayan 2007). Έχει αναφερθεί ετήσια απόρριψη 18 τόνων TCS στα επιφανειακά ύδατα των ΗΠΑ, με περισσότερο από το ήμισυ αυτού του όγκου να προέρχεται από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (Halden και Paull 2005).

Εκτός από τις βασικές φυσικές και χημικές ιδιότητες που φαίνονται στον Πίνακα 3.6, η TCS εμφανίζει επίσης εξαιρετική πητικότητα, ισχυρή θερμική σταθερότητα και καλή διαλυτότητα στο νερό και σε διάφορους οργανικούς διαλύτες, γεγονός που μπορεί να οδηγήσει στην ευρεία και μακροπρόθεσμη ύπαρξή της στο περιβάλλον (Etzal κ.ά. 2017).

Η TCS είναι σταθερή στην υδρόλυση. Εργαστηριακές μελέτες έδειξαν ότι ήταν σταθερή σε pH 4, 7 και 9 (US EPA 2008b). Η TCS δεν αναμένεται να πητικοποιηθεί σημαντικά δεδομένης της χαμηλής τάσης ατμών ίση με 4×10^{-6} mm Hg στους 20 °C, ωστόσο υφίσταται βιοαποικοδόμηση, φωτόλυση και φωτοχημικές αντιδράσεις, οι οποίες είναι διαδικασίες που θεωρούνται υπεύθυνες για την αναγωγή της στα φυσικά ύδατα.

Πίνακας 3.6: Φυσικές και Χημικές Ιδιότητες της TCS (Πηγή: Dhillon κ.ά. 2015).

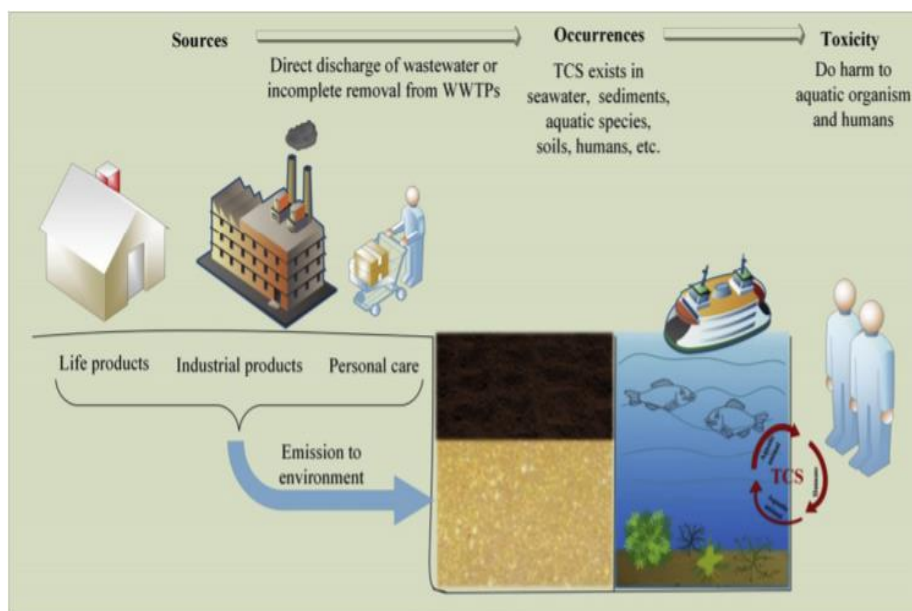
Ιδιότητες	Παράμετροι
Μοριακός τύπος	C ₁₂ H ₇ Cl ₃ O ₂
Μοριακό βάρος	289.5
Μοριακή Δομή	
pK _a	8.14
λ _{max}	282 nm
log K _{ow}	4.76
Συντελεστής προσρόφησης (K _{oc})	18408
Διαλυτότητα	12 mg/L (στο νερό, 25 °C, 5.3 × 10 ⁻⁴ Pa)
Σημείο τήξης	56–58 °C
Σημείο βρασμού	120 °C
Σταθερά Henry (H _c) (atm mol ⁻¹ · m ⁻³)	1.5 × 10 ⁻⁷ (25 °C)
Φωτοαποδόμηση (χρόνος ημιζωής σε υδατικό διάλυμα)	41 λεπτά
Βιοαποικοδόμηση (χρόνος ημιζωής στο αερόβιο έδαφος)	18 μέρες
Βιοαποικοδόμηση (αναερόβιες συνθήκες)	Δεν παρατηρείται εντός 70 ημερών
Προϊόντα αποικοδόμησης της TCS	Methyl-TCS, διοξίνες, χλωροφαινόλες, χλωροφόρμιο
Τιμές τοξικότητας ^a	Ποντίκι: LD ₅₀ = 3750–5000 mg/kg Σκύλος: LD ₅₀ > 5000 mg/kg Ψάρια: LC ₅₀ = 0.0034-0.35 mg / L, EC ₅₀ = 0.35 mg/L Δαφνίδιο: LC ₅₀ = 0.469 mg / L, EC ₅₀ = 0.39 mg/L Πράσινα φύκια: EC ₅₀ = 0.756 mg/L

^aLD₅₀: η μέση θανατηφόρα δόση, LC₅₀: η μέση θανατηφόρα συγκέντρωση, EC₅₀: διάμεσος τιμή αποτελεσματικής συγκέντρωσης

Η TCS είναι μια χλωριωμένη φαινοξυφαινόλη (chlorinated phenoxyphenol) με pK_a 8.1 και είναι φωτοαποικοδομήσιμη στη φωτοσταθερή φαινολική μορφή. Η φαινολική τρικλοζάνη κυριαρχεί όταν το pH του φυσικού νερού > 8.1 και μετατρέπεται στην ουδέτερη φαινολική της μορφή εάν το pH του νερού είναι χαμηλότερο από 7.9. Εκτός από το pH, η συνύπαρξη διαλυμένων ενώσεων όπως μέταλλα και οργανική ύλη μπορεί πιθανώς να επηρεάσει τη φωτοευαισθησία της TCS.

3.3.1 Παρουσία της TCS στις ΕΕΛ

Σημαντικές ποσότητες TCS έχουν απορριφθεί σε περιβάλλον νερού από τις ΕΕΛ μέσω του ακόλουθου σεναρίου: (Σχήμα 3.2) 1) Οι συμβατικές μέθοδοι όπως η διεργασία της ενεργού ιλύος στις ΕΕΛ δεν έχει σχεδιαστεί για την επεξεργασία λυμάτων που περιέχουν πολικούς ρύπους, και έτσι η τρικλοζάνη μπορεί να απορρίπτεται στους υδάτινους αποδέκτες. 2) Ενδέχεται να υπάρχει διαρροή λυμάτων που περιέχουν TCS από τα παλιά δίκτυα αγωγών στα συστήματα συλλογής. 3) Η τρικλοζάνη προσροφάτε από την ενεργό ιλύ και μπορεί να εισέλθει στο περιβάλλον με την εδαφική χρήση της ιλύος και εν τέλει να καταλήξει στα φυσικά ύδατα μέσω της απορροής. Περισσότερο από το 90% των προϊόντων που περιέχουν TCS έχουν φτάσει στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων μετά τη χρήση (Lyndall κ.ά. 2017). Η τρικλοζάνη έχει ανιχνευθεί στην εισροή των ΕΕΛ σε συγκεντρώσεις από ng/L σε μg/L (Πίνακας 3.9).



Σχήμα 3.2: Η εκπομπή TCS από τα καθημερινά προϊόντα στο περιβάλλον και η τοξικότητά της στους οργανισμούς (Πηγή: Dhillon κ.ά. 2015).

Στις συμβατικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας, σημαντική ποσότητα της τρικλοζάνης απομακρύνεται από τα λύματα (Πίνακας 3.9), αλλά προηγμένες διεργασίες επεξεργασίας όπως οζόνωση, φωτόλυση και μικροδιήθηση/νανοδιήθηση με αντίστροφη ώσμωση (διαδικασίες μεμβρανών) έχουν επιτύχει σχεδόν ολική απομάκρυνση των φαρμακευτικών προϊόντων (Watkinson, Murby, και Costanzo 2007).

Η απομάκρυνση οργανικών ουσιών όπως η τρικλοζάνη μετά την απελευθέρωση της στο περιβάλλον, εξαρτάται από διάφορες φυσικοχημικές ιδιότητες της ένωσης. Για παράδειγμα, η απορρόφηση των οργανικών ενώσεων στην ιλύ κατά την διάρκεια των διεργασιών της επεξεργασίας των λυμάτων παίζουν σημαντικό ρόλο. Ανάλογα με τις τιμές $\log K_{ow}$, οι υδρόφοβες ουσίες μπορεί να προσροφηθούν στη ιλύ κατά τη διάρκεια της πρωτοβάθμιας καθίζησης. Τα διαφορετικά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της τρικλοζάνης επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα απομάκρυνσής της στις συμβατικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας ενεργού ιλύος (Πίνακας 3.8). Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 3.8, το δυναμικό προσρόφησης της TCS είναι υψηλό λόγω του υψηλού $\log K_{ow}$. Η υψηλή τιμή K_{ow} της TCS είναι επίσης ένδειξη του δυναμικού βιοσυσσώρευσης. Μια άλλη σημαντική ιδιότητα που διέπει την απομάκρυνση των οργανικών ουσιών είναι η πτητικότητα τους. Η τρικλοζάνη είναι επίσης μη πτητική (5.3×10^{-4} Pa στους 20°C) και είναι μέτρια διαλυτή στο νερό (10 mg/L στους 20°C). Επιπλέον, δεν υδρολύεται εύκολα (Aranami και Readman 2007). Κανονικά, οι ουσίες με σταθερά Henry (H_c) $\geq 10^{-3} \text{ atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ απομακρύνονται εύκολα με την πτητικοποίηση. Ως εκ τούτου, οι απώλειες πτητικοποίησης συγκεκριμένων ουσιών κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας λυμάτων, μπορούν να προβλεφθούν βάσει της σταθεράς του Henry και του λόγου $H_c/\log K_{ow}$ (ICON 2001). Η αναλογία $H_c/\log K_{ow}$ της τρικλοζάνης είναι ίση με 8.67×10^{14} .

Οι τρόποι εξάλειψης της τρικλοζάνης στις ΕΕΛ περιλαμβάνουν την ανοργανοποίηση (mineralization), τον μετασχηματισμό με οξειδωση ή τη αναγωγή και την προσρόφηση στην ιλύ (Latch κ.ά. 2003) (Bester 2005). Στις περισσότερες περιπτώσεις, η αποδοτικότητα των συμβατικών εγκαταστάσεων στην απομάκρυνση της TCS είναι μεγαλύτερη του 90%. Τόσο η βιοαποικοδόμηση, όσο και προσρόφηση στην ενεργό ιλύ μπορεί να εξηγήσει την απομάκρυνση της τρικλοζάνης από τις ΕΕΛ.

Αν και η τρικλοζάνη είναι μια βακτηριοκτόνος ένωση για πολλά βακτήρια ή μύκητες, ορισμένοι μικροοργανισμοί είναι ανθεκτικοί στην τρικλοζάνη και μπορούν ακόμη, να τη χρησιμοποιήσουν ως μοναδική πηγή άνθρακα. Σε μια μελέτη συνεχούς συστήματος ενεργού ιλύος, στην οποία το επίπεδο εισροής της τρικλοζάνης αυξήθηκε από 40 mg/L σε 2000 mg/L , η απομάκρυνση της τρικλοζάνης ξεπέρασε το 98.5% (Federle, Kaiser, και Nuck 2002). Ομοίως, οι Stasinakis κ.ά. 2007 έχουν αναφέρει ότι παρατηρήθηκε απομάκρυνση της τρικλοζάνης μεγαλύτερη από 90% σε δύο συστήματα ενεργού ιλύος συνεχούς ροής με συγκέντρωση τρικλοζάνης ίσης με $500\text{-}2000 \text{ mg/L}$. Τα αυξανόμενα επίπεδα συγκέντρωσης τρικλοζάνης δεν προκάλεσαν κάποια σημαντική δυσλειτουργία στη διαδικασία επεξεργασίας λυμάτων, συμπεριλαμβανομένων της χημικής ζήτησης οξυγόνου (COD), της βιολογικής ζήτησης οξυγόνου (BOD) και της απομάκρυνσης αμμωνίας (Federle κ.ά. 2002). Στις ΕΕΛ περίπου το 30-50% της τρικλοζάνης που βρίσκεται στα ανεπεξέργαστα λύματα καθιζάνει στην ιλύ, καθώς η τρικλοζάνη είναι σχετικά λιπόφιλη με υψηλό συντελεστή κατανομής οκτανόλης νερού, $\log K_{ow} = 4.2\text{-}4.8$ και $\log K_{oc} = 4.3$ (Bester 2003). Η υπολειμματική συγκέντρωση της TCS έχει βρεθεί ακόμη και μετά την αναερόβια χώνευση της ιλύος (T. E. A. Chalew και Halden 2009). Επίσης, η λιποφιλικότητα δηλώνει, ότι η μεγαλύτερη απομάκρυνση συμβαίνει λόγω των διαδικασιών βιοαποικοδόμησης (Heidler και Halden 2007).

Λόγω της ατελούς απομάκρυνσης, η τρικλοζάνη έχει επίσης βρεθεί στα λύματα σε συγκεντρώσεις 11-1117 ng/L, ενώ οι τυπικές συγκεντρώσεις τρικλοζάνης στην ιλύ ήταν 0.5-30 ng/g ξηρού βάρους (Πίνακας 3.9).

Έχει παρατηρηθεί, ότι σε ΕΕΛ που λειτουργούν με μεγάλο χρόνο παραμονής (>15 ώρες), όπως το σύστημα ενεργού ιλύος, η τρικλοζάνη απομακρύνθηκε σε μεγάλο βαθμό. Ενώ, σε σύστημα επεξεργασίας λυμάτων όπου λειτουργεί σε χαμηλό υδραυλικό χρόνο παραμονής (1-4 ώρες), όπως τα χαλικοδιωλιστήρια, η τρικλοζάνη απομακρύνθηκε σε μικρότερο βαθμό και σε ποικίλες διακυμάνσεις (58-86%) (Kanda κ.ά. 2003).

Πίνακας 3.7: Απομάκρυνση τρικλοζάνης στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (Πηγή: Ying και Kookana 2007a).

Επίπεδο Επεξεργασίας	Βαθμός απομάκρυνσης (%)
Πρωτοβάθμια Επεξεργασία	2-96
Δευτεροβάθμια Επεξεργασία	
1. Χαλικοδιωλιστήρια (Trickling filters)	58-96
2. Ενεργός ιλύς	55-99
3. Ενεργός ιλύς (Απλή επεξεργασία)	61-72
Τριτοβάθμια επεξεργασία	87-99

Πίνακας 3.8: Δυνατότητα απομάκρυνσης της TCS κατά τη διαδικασία επεξεργασίας λυμάτων ανάλογα με τις διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες (Πηγή: Dhillon κ.ά. 2015).

Φυσικοχημικές Παράμετροι	Δυναμικό απομάκρυνσης TCS
$\text{Log } K_{ow} \leq 2.5$	Χαμηλή προσρόφηση
$2.5 < \text{Log } K_{ow} < 4$	Μέση προσρόφηση
$\text{Log } K_{ow} \leq 4$	Υψηλή προσρόφηση ^{TCS}
Δυναμικό Πτητικοποίησης	
$H_c > 1 \times 10^4$ & $H_c/\text{Log } K_{ow} > 1 \times 10^9$	Υψηλή πτητικοποίηση
$H_c < 1 \times 10^4$ & $H_c/\text{Log } K_{ow} < 1 \times 10^9$	Χαμηλή πτητικοποίηση

Πίνακας 3.9: Συγκεντρώσεις της TCS στα λύματα.

Χώρα	Συγκέντρωση Εισροής (ng/L)	Συγκέντρωση εκροής (μg/L)	Ιλύς (ng/g DW)	Βαθμός απομάκρυνσης	Βιβλιογραφία
USA	670-5115	40-1117		79-97%	(Thompson κ.ά. 2005)
	4700±1600	70±60	30000±11000	98±1%	(Heidler και Halden 2007)
	3800-16600	200-2700	500-15600	96%	(McAnoy κ.ά. 2002)
	18850	1036	515	95%	(Kumar κ.ά. 2010)
	13703	180	566	99%	(Kumar κ.ά. 2010)
	86161	5370	1611	94%	(Kumar κ.ά. 2010)
	32639	274	795	99%	(Kumar κ.ά. 2010)
	453-4530	36-212	-	92-97%	(Buth κ.ά. 2011)
Κίνα	142±16.5	22.5±1.4	-	84%	(Wu κ.ά. 2007)
Γερμανία	1200±80	51±8	1200±130	95-96%	(Bester 2003)
	7300±1500	300±100	-	>95%	(Bester 2005)
	4800±550	620±1500	-	87%	(Bester 2005)
Ιαπωνία	2680	262	19496	90%	(Nakada κ.ά. 2010)
	11890	269	-	98%	(Nakada κ.ά. 2010)
Ελβετία	600-1300	11-98	-	94%	(Singer κ.ά. 2002b)
	500-1300	70-650	-	44-92%	(Lindström κ.ά. 2002)
Αυστραλία	586-805	23-434	90-16790	72-93%	(Ying και Kookana 2007a)

3.3.2 Προϊόντα μετασηματισμού/αποικοδόμησης και μεταβολίτες της Τρικλοζάνης

Η τρικλοζάνη μπορεί να μετασηματιστεί σε πολλά άλλα στοιχεία, μέσω βιοτικών και αβιοτικών διαδικασιών και μηχανισμούς εντός των οργανισμών στις ΕΕΛ ή και στο περιβάλλον. Η τρικλοζάνη μπορεί να δημιουργήσει παράγωγα που μπορεί να είναι πιο ανθεκτικά και πιο τοξικά από τη μητρική ένωση. Αυτές μπορούν να περιλαμβάνουν διάφορες συζευγμένες, προϊόντα φωτόλυσης, χλωριωμένα παράγωγα και μερικούς μεταβολίτες. Μερικές κοινές ανιχνεύσιμες ενώσεις που συσχετίζονται με την τρικλοζάνη είναι η μεθυλ τρικλοζάνη (Triclosan methyl (MTCS)), γλυκουρονιδιωμένη τρικλοζάνη (glucuronidated triclosan TCS-gluc) και θειική τρικλοζάνη (triclosan sulfate (TCS-SO₄)), αρκετές από τις οποίες έχει αποδειχθεί ότι επανέρχονται σε TCS (James, Marth, και Rowland-Faux 2012) (Abbott και Eskicioglu 2020) (Fu κ.ά. 2018).

Περίπου το 5% της TCS μετασηματίζεται σε MTCS, μέσω της βιομεθυλίωσης (biomethylation) κατά τη διάρκεια αερόβιων και ανοξικών διαδικασιών στις ΕΕΛ (Bester 2003). Η MTCS δεν απομακρύνεται από τις βιολογικές διεργασίες κατά την επεξεργασία των λυμάτων και έχει αναφερθεί, ότι, έχει μεγαλύτερη περιβαλλοντική ανθεκτικότητα και αυξημένη λιποφιλικότητα με αποτέλεσμα την βιοσυσσώρευση της στους υδρόβιους οργανισμούς λόγω του υψηλότερου συντελεστή $\log k_{ow}$ (5.0-5.1) και της χαμηλότερης υδατικής διαλυτότητας (0.4 mg/L) σε σύγκριση με την TCS (Larworth κ.ά. 2012b). Επίσης είναι λιγότερο ευαίσθητη στη φωτο-αποδόμηση στο περιβάλλον από ότι η μητρική της ένωση. Κατά συνέπεια, και οι δύο TCS και MTCS υπήρχαν στη λεκάνη απορροής γλυκού νερού σε συγκεντρώσεις έως 5.16 μg / L και 310 ng/L, αντίστοιχα (Pintado-Herrera, González-Mazo, και Lara-Martín 2014; Ramaswamy κ.ά. 2011). Οι συγκεντρώσεις της TCS κυμαίνονταν από 0.73 έως 50 ng / g στα ψάρια *Gibelion catia* (Chen κ.ά. 2011; Dann και Hontela 2011; Shanmugam, Ramasamy, κ.ά. 2014) και οι συγκεντρώσεις της MTCS κυμαίνονταν από 4 έως 365 ng/g στα ψάρια στην Ελβετία (Balmer κ.ά. 2004). Οι συγκεντρώσεις της MTCS με βάση λιπίδια που ανιχνεύθηκαν σε ψάρια ήταν σημαντικά υψηλότερες από τις συγκεντρώσεις στο νερό της λίμνης, υποδεικνύοντας σημαντική βιοσυσσώρευση της ένωσης. Οι (James κ.ά. 2012) απέδειξαν ότι η απομεθυλίωση της MTCS ήταν βραδύτερη από τη σύζευξη της TCS σε ψάρια. Η βιοσυσσώρευση και η αργή μετατροπή του μεθυλικού TCS σε καταναλωτές χαμηλότερου επιπέδου θα μπορούσαν να χρησιμεύσουν ως πιθανοί φορείς τρικλοζάνης από το περιβάλλον σε καταναλωτές υψηλότερου επιπέδου στην τροφική αλυσίδα.

Το παραπροϊόν TCS-gluc έχει αποδειχθεί ότι παράγεται εντός οργανισμών και έχει βρεθεί στο αίμα, ήπαρ και σε έντερα σε ζώα ή ανθρώπους (James κ.ά. 2012; Sacco και James 2005; Wu κ.ά. 2012). Η TCS-gluc είναι λιγότερο λιποφιλική ($\log k_{ow}=2.82$) και περισσότερο πολική και διαλυτή στο νερό (11.58 mg/L στους 25°C) (Wu κ.ά. 2012).

3.3.3 Παρουσία της TCS στο υδάτινο περιβάλλον

Αν και οι ΕΕΛ είναι γενικά πολύ αποτελεσματικές στην απομάκρυνση της TCS από τα λύματα, ένα μικρό ποσοστό του αντιμικροβιακού αποβάλλεται συνήθως με την εκροή στους υδάτινους αποδέκτες. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων πεδίου από μια ελβετική ΕΕΛ έδειξαν ότι κατά τη διάρκεια της διαδικασίας απομάκρυνσης: το 79% της TCS αποδομήθηκε βιολογικά, το 15% προσροφήθηκε στην ιλύ και το 6% έφτασε στην εκροή των λυμάτων σε συγκέντρωση 42 ng/L (Singer κ.ά. 2002). Αυτά τα αποτελέσματα είναι σύμφωνα με μελέτες που διεξήχθησαν σε διάφορες ΕΕΛ στη Γερμανία, όπου το 4%

-10% της τρικλοζάνης παρέμεινε διαλυμένο στα λύματα (Bester 2003). Κυρίως, οι συγκεντρώσεις εισροής ΕΕΛ της TCS κυμαίνονται από 1.86 έως 26.8 $\mu\text{g}/\text{L}$ με συγκεντρώσεις εκροών που κυμαίνονται από 0.027 έως 2.7 $\mu\text{g}/\text{L}$ (Morrall κ.ά. 2004; Nakada κ.ά. 2010).

Οι συγκεντρώσεις της TCS στο υδάτινο περιβάλλον διέπονται από διάφορους παράγοντες, όπως το φορτίο TCS στην εκροή, τις φυσικές και χημικές ιδιότητες της TCS, τα χαρακτηριστικά του υδάτινου οικοσυστήματος (pH, πυκνότητα ιζημάτων και περιεχόμενο οργανικής ύλης, ροή νερού και ταχύτητα, βάθος), ακόμη και από την εποχή και την ένταση του ηλιακού φωτός (Lyndall κ.ά. 2010; Reiss κ.ά. 2002; Tixier κ.ά. 2002). Όταν η TCS απορρίπτεται στο υδάτινο περιβάλλον από τις ΕΕΛ χωρίς κατάλληλη ή επαρκή επεξεργασία, μπορεί να προκαλέσει μεγάλες πιθανές απειλές στα υδάτινα οικοσυστήματα (Fu κ.ά. 2016).

Η TCS είναι εξαιρετικά τοξική για τα άλλα και προκαλεί αναπαραγωγικές και αναπτυξιακές δυσμενείς επιπτώσεις στα ψάρια (Dann και Hontela 2011; Ishibashi κ.ά. 2004; Tatarazako κ.ά. 2004). Για τους υδρόβιους οργανισμούς, οι πιθανοί μηχανισμοί πρόσληψης λιπόφιλων ρύπων είναι η άμεση πρόσληψη από το νερό μέσω εκτεθειμένων επιφανειών, κυρίως μέσω των βράγχιων (βιοσυγκέντρωση), καθώς και μέσω της κατανάλωσης τροφής (βιομαγνητισμός) (Latch κ.ά. 2003). Λόγω του υψηλού συντελεστή οκτανόλης νερού ($\log Kow = 4.76$) νερού η TCS έχει τη δυνατότητα να βιοσυσσωρεύεται σε λιπώδεις ιστούς.

Οι Ornos κ.ά. 2002 διαπίστωσαν ότι για 48 ώρες η EC_{50} για την τρικλοζάνη, για τα καρκινοειδές πλαγκτόν *Daphnia magna* ήταν 0.39 mg/L και για 96 ώρες η LC_{50} για τα δύο είδη ψαριών γλυκού νερού, το *Pimephales promelas* και το *Lepomis macirus* ήταν 0.26 και 0.37 mg/L , αντίστοιχα. Οι Tamura κ.ά. 2013 επισήμαναν ότι για 96 ώρες η LC_{50} της TCS για το ρυζόψαρο *Oryzias latipes* ήταν 210 $\mu\text{g}/\text{L}$. Επιπλέον, οι Gao κ.ά. 2015 αποκάλυψαν ότι η TCS μπορεί να εμποδίσει την ανάπτυξη ενός ευκαρυωτικού μονοκύτταρου *Tetrahymena thermophila* (24 ώρες $EC_{50}=1063 \mu\text{g}/\text{L}$) και προκαλεί μια σημαντική αύξηση της βλάβης στο DNA. Αναφέρθηκε επίσης, ότι η TCS μπορεί να αλλάξει την ταχύτητα κολύμβησης των *Oryzias latipes* (Nassef κ.ά. 2010). Επιπλέον, ο μεταβολίτης της TCS μπορεί να είναι μια ασθενής οιστρογονική ένωση με τη δυνατότητα να προκαλεί λεκιθογενίνη (vitellogenin) σε αρσενικά *O. latipes*, και ειδικά έδειξε υψηλή τοξικότητα στα στάδια πρώιμης ζωής του *O. Latipe* (Ishibashi κ.ά. 2004). Επιπλέον, η TCS είναι επίσης εξαιρετικά τοξική για την παραγωγή αλγών (*Closterium ehrenbergii*) με EC_{50} 0.62 mg/L και προκαλεί ακόμη και γονιδοτοξικές επιδράσεις στο *C. Ehrenbergii* (Ciniglia κ.ά. 2005). Ακόμη, η τρικλοζάνη σε συγκέντρωση ίση με 200 ng/L , είναι η πιο τοξική αντιβακτηριακή ένωση για τα μικρά άλλα γλυκού νερού *Pseudokirchneriella subcapitata* (Yang κ.ά. 2008).

Συγκεντρώσεις TCS έως 276.3 $\mu\text{mol}/\text{kg}$ έχουν βρεθεί στη χολή των ψαριών *Abramis brama* (Houtman κ.ά. 2004). Οι κοινότητες μικροαλγών είναι ιδιαίτερα ευαίσθητες στην TCS σε συγκεντρώσεις περίπου 0.035 nM (Wilson κ.ά. 2009). Επίσης, μεταξύ των βενθικών μικροβιακών κοινοτήτων, η TCS βρέθηκε να δρα ως επιλεκτικός παράγοντας που ευνοεί την ανάπτυξη κυανοβακτηρίων έναντι των αλγών (Drury κ.ά. 2013).

Πίνακας 2.12: Συγκέντρωση της TCS στα επιφανειακά ύδατα.

Δείγμα	Χώρα	Συγκέντρωση μg/L	Βιβλιογραφία
Φυσικά ρεύματα/ ποτάμια	USA	έως 2.3	(Kolpin κ.ά. 2002)
	Ελβετία	0.074	(Okumura και Nishikawa 1996)
	Γερμανία	0.01	(Bester 2005)
	Αυστραλία	0.075	(Ying και Kookana 2007)
	Ιαπωνία	0.0006–0.0059	(Coogan και La Point 2008)
	Κίνα	0.011–0.478	(Zhao κ.ά. 2010)
	Ινδία	5.16	(Ramaswamy κ.ά. 2011)
Ρεύματα με εισροές ανεπεξεργαστων λυμάτων	Ελβετία	0.011–0.098	(Singer κ.ά. 2002)
	USA	1.6	(Halden και Paull 2005)
Εκβολές ποταμών	USA	0.0075	(SHEA 2009)

4 Νομοθετικό πλαίσιο

Για την διασφάλιση της προστασίας του περιβάλλοντος και της ανθρώπινης υγείας είναι η απαραίτητη η εφαρμογή κανονισμών για τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των επεξεργασμένων λυμάτων κατά τη διάθεση τους αλλά και κατά την επαναχρησιμοποίησή τους. Στο παρόν κεφάλαιο γίνεται μία συνοπτική ανασκόπηση των ευρωπαϊκών οδηγιών για την προστασία των υδάτων και της ενσωμάτωσής τους στην εθνική νομοθεσία αλλά και μερικών καινοτόμων πρακτικών από κάποιες ευρωπαϊκές χώρες, που αποσκοπούν στην μείωση της χρήσης φαρμακευτικών προϊόντων.

Η σημαντικότερη οδηγία από την ΕΕ που έχει ως σκοπό την αναβάθμιση και προστασία της ποιότητας των υδατικών πόρων είναι η οδηγία **91/271/ΕΟΚ** (1991). Η οδηγία αυτή αποσκοπεί στην προστασία του περιβάλλοντος από τις αρνητικές επιπτώσεις της διάθεσης των αστικών λυμάτων αλλά και των βιομηχανικών αποβλήτων. Με βάση τον ισοδύναμο πληθυσμό των πόλεων ή οικισμών καθώς και το είδος του αποδέκτη (κανονικός, ευαίσθητος, λιγότερο ευαίσθητος) των επεξεργασμένων λυμάτων, καθορίζεται ο βαθμός επεξεργασίας που απαιτείται. Επίσης, η οδηγία καθορίζει τα ανώτατα όρια των ποιοτικών χαρακτηριστικών των επεξεργασμένων λυμάτων. Το 1998, η επιτροπή εξέδωσε την οδηγία **98/15/ΕΚ** για την τροποποίηση της οδηγίας **91/271/ΕΟΚ**, προκειμένου να διευκρινιστούν οι απαιτήσεις της οδηγίας σχετικά με την διάθεση των επεξεργασμένων λυμάτων από εγκαταστάσεις επεξεργασίας σε ευαίσθητες περιοχές που υπόκεινται σε ευτροφισμό.

Δυο χρόνια αργότερα θεσπίζεται η οδηγία **2000/60/ΕΚ**, γνωστή ως και οδηγία Πλαίσιο για τα Νερά, όπου ο σκοπός της είναι μια βιώσιμη πολιτική των υδάτων στην Ευρωπαϊκή Ένωση. Αποσκοπεί στην προστασία των επιφανειακών (ποτάμια, λιμναία, μεταβατικά και παράκτια) αλλά και υπογείων υδάτων. Διά μέσου αυτού του πλαισίου, αποτρέπεται η επιδείνωση των υδατινών οικοσυστημάτων, ενώ παρέχεται ποιοτική και ποσοτική προστασία των κοινοτικών υδάτων. Επίσης, υποστηρίζεται η προστασία των διαθέσιμων υδατικών πόρων, η οποία προέρχεται από τη συνετή και ορθολογική χρησιμοποίησή τους, καθώς και η διατήρηση και βελτίωση του υδατινού περιβάλλοντος στην κοινότητα. Η Οδηγία συμβάλει ακόμη στην προοδευτική μείωση της εκπομπής επικίνδυνων ουσιών στο νερό και τη βαθμιαία εξάλειψη και τελικώς κατάργηση των “επικίνδυνων ουσιών προτεραιότητας”. Τέλος, αναφέρεται στην προστασία και διαχείριση των υπογείων υδάτων και στην εξάλειψη της ρύπανσης αυτών ή επιδείνωση της ρύπανσής τους, καθώς επίσης και στην αντιμετώπιση επιπτώσεων από πλημμύρες και ξηρασίες. Η οδηγία **2000/60/ΕΚ** καθορίζει ότι τα κράτη μέλη θα πρέπει να εφαρμόζουν τα αναγκαία μέτρα για την μείωση της ρύπανσης από τις επικίνδυνες ουσίες και την παύση ή τη σταδιακή εξάλειψη των εκπομπών, των απορρίψεων και των διαρροών τους εντός 20 ετών από την έγκρισή τους σε κοινοτικό επίπεδο. Έχει σκοπό την προστασία των θαλάσσιων υδάτων μέσω σχετικών διεθνών συμφωνιών για την παύση ή την σταδιακή εξάλειψη των απορρίψεων, εκπομπών και διαρροών επικίνδυνων ουσιών προτεραιότητας, με απώτατο στόχο να επιτευχθούν συγκεντρώσεις στο θαλάσσιο περιβάλλον οι οποίες, για μεν τις φυσικώς απαντώμενες ουσίες να πλησιάζουν το φυσικό βασικό επίπεδο, για δε τις τεχνητές συνθετικές ουσίες να είναι σχεδόν μηδενικές.

Με την Απόφαση αριθ. **2455/2001/ΕΚ** του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου θεσπίστηκε ο κατάλογος ουσιών προτεραιότητας στον τομέα της πολιτικής των υδάτων και τροποποιήθηκε η οδηγία **2000/60/ΕΚ**. Καταρτίστηκε ένας πρώτος κατάλογος 33 ουσιών ή ομάδων ουσιών προτεραιότητας. Οι ενώσεις αυτές περιλαμβάνουν φθαλικούς εστέρες, φυτοφάρμακα, διοξίνες, αλκυλοφαινόλες, υδρογονάνθρακες, δισφαινόλες κ.λπ. ενώ, μετά το 2001 εκδόθηκαν πολυάριθμες νομοθετικές πράξεις

της ΕΕ που συνιστούν έλεγχο των εκπομπών για επιμέρους ουσίες προτεραιότητας και έχουν ως κύριο αντικείμενο τον εμπλουτισμό και την επικαιροποίηση του καταλόγου των επικίνδυνων ουσιών.

Η Ευρωπαϊκή Ένωση με την Οδηγία **2013/39/ΕΕ** έχει κατηγοριοποιήσει 45 ουσίες προτεραιότητας που αποτελούν απειλή για το περιβάλλον. Στις ουσίες αυτές περιλαμβάνονται οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, φυτοπροστατευτικά προϊόντα όπως είναι τα εντομοκτόνα, μέταλλα και ενδοκρινικοί διαταράκτες. Η οδηγία αυτή αναφέρει ότι η δικλοφενάκη περιλαμβάνεται στον πρώτο κατάλογο παρακολούθησης για τη συλλογή στοιχείων παρακολούθησης προκειμένου να διευκολυνθεί ο καθορισμός των κατάλληλων μέτρων για την αντιμετώπιση του κινδύνου που δημιουργεί η εν λόγω ουσία. Επιπλέον, με την Οδηγία **2015/495/ΕΕ**, 17 αναδυόμενοι ρύποι, ανάμεσά τους και πέντε φαρμακευτικές ουσίες, έχουν συμπεριληφθεί στον κατάλογο ουσιών για παρακολούθηση.

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.

Επιπλέον, σύμφωνα με τον τελευταίο κανονισμό της ΕΕ για την επαναχρησιμοποίηση των υδάτων **2020/741/ΕΕ**, δεν υπάρχει αναφορά για τα μέγιστα αποδεκτά όρια συγκέντρωσης των φαρμακευτικών ενώσεων και των ενδοκρινικών διαταρακτών για τη ποιότητα του επαναχρησιμοποιημένου νερού που χρησιμοποιείται στη γεωργία. Αναφέρεται μόνο ότι τα φαρμακευτικά προϊόντα και άλλες ενώσεις που προκαλούν ανησυχία, συμπεριλαμβανομένων των μικρορύπων και των μικροπλαστικών, θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη σε ορισμένες μεμονωμένες περιπτώσεις, αφού εκτιμηθούν οι κίνδυνοι που απορρέουν από τη χρήση επαναχρησιμοποιημένου νερού για την προστασία του περιβάλλοντος και της υγείας του ανθρώπου και των ζώων.

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. Συγκεκριμένα, για την παρουσία της εννεύλοφαινόλης στα 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 (Κοινή Υπουργική Απόφαση οικ. 170766/2016).

Η Σουηδία διαθέτει μια «Σοφή λίστα» προτεινόμενων φαρμάκων για τη θεραπεία κοινών ασθενειών που λαμβάνει υπόψη τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις κατά τη σύγκριση φαρμάκων που είναι εξίσου ασφαλή και εξίσου κατάλληλα για ιατρικούς σκοπούς.

Το 2018, η Σουηδική Ένωση Φαρμακείων συμφώνησε ότι όλα τα φαρμακεία πρέπει να αρχίσουν να ενημερώνουν τους καταναλωτές για τις δυσμενείς επιπτώσεις της δικλοφενάκης στο περιβάλλον. Ενημερωτικές πινακίδες ενημερώνουν τους καταναλωτές ότι η ουσία έχει αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον και πρέπει να χρησιμοποιείται με προβληματισμό. Πολλά σουηδικά δημοτικά συμβούλια έχουν αφαιρέσει την δικλοφενάκη από τους προτεινόμενους καταλόγους συνταγογραφούμενων φαρμάκων λόγω των περιβαλλοντικών επιπτώσεών της.

Η Ελβετία έχει ως σκοπό την απομάκρυνση του 80% των αναδυόμενων μικρορύπων από τα λύματα. Το πρότυπο ισχύει μόνο για τις ΕΕΛ που πληρούν ένα από τα ακόλουθα τρία κριτήρια επιλογής, τα οποία στοχεύουν στην επίτευξη περιβαλλοντικών βελτιώσεων με αποδεκτό κόστος:

- Μεγάλες ΕΕΛ με εξυπηρέτηση ισοδύναμου πληθυσμού >80000.
- Μεσαίου μεγέθους ΕΕΛ (240000-80000 Ι.Π) που διαθέτουν τα επεξεργασμένα λύματα σε μικρά ποτάμια με χαμηλή δυνατότητα αραίωσης.
- Μεσαίου μεγέθους ΕΕΛ (24000-80000 Ι.Π) που διαθέτουν τα επεξεργασμένα λύματα σε υδάτινα σώματα που χρησιμοποιούνται για πόσιμο νερό.

Ο συνδυασμός της οζόνωσης και του ενεργού άνθρακα, έδειξε τη καλύτερη εφαρμογή για την απομάκρυνση του 80% των ανιχνευόμενων αναδυόμενων μικρορύπων στα λύματα.

Η Γερμανία έχει αναπτύξει μια περιβαλλοντική λίστα ελέγχου για κτηνιάτρους και αγρότες με στόχο τη μείωση της χρήσης και της απελευθέρωσης κτηνιατρικών φαρμακευτικών προϊόντων στο περιβάλλον. Με αυτή τη δράση η κατανάλωση των αντιβιοτικών για την κτηνοτροφία μειώθηκε κατά περισσότερο από 32% μεταξύ του 2014 και 2017 (BMEL 2019).

Το Ηνωμένο Βασίλειο, στοχεύει στη διασφάλιση της βιώσιμης χρήσης αντιβιοτικών μέσω της τροφικής αλυσίδας, με μείωση του αριθμού των πτηνών που λαμβάνουν θεραπεία. Πιο συγκεκριμένα συμφωνήθηκε: i) να σταματήσει η προληπτική χρήση αντιβιοτικών. ii) να περιοριστεί η χρήση των αντιβιοτικών που χαρακτηρίζονται ως εξαιρετικά σημαντικά από τον ΠΟΥ και iii) απαγόρευση της χρήσης κεφαλοσπορινών τρίτης και τέταρτης γενιάς (κατηγορία αντιβιοτικών). Ως αποτέλεσμα αυτού του μέτρου, κατά την περίοδο 2012-2017, η συνολική χρήση αντιβιοτικών στη βρετανική βιομηχανία πουλερικών μειώθηκε κατά 82% και η χρήση των φθοροκινολονών (ένα εξαιρετικά σημαντικό αντιβιοτικό για την ανθρώπινη υγεία) μειώθηκε κατά 91%. Κατά την ίδια περίοδο, η παραγωγή κρέατος πουλερικών αυξήθηκε κατά 10% (British Poultry Council 2018).

5 Νανοτεχνολογία

Η νανοτεχνολογία είναι ένας από τους ταχύτερα αναπτυσσόμενους τομείς της επιστημονικής έρευνας και είναι υποσχόμενη για την αποτελεσματική αποκατάσταση ρυπασμένων υδάτων και εδαφών (Mueller και Nowack 2010). Η νανοτεχνολογία αναφέρεται γενικά στον χειρισμό της ύλης σε ατομική ή μοριακή κλίμακα και στη χρήση υλικών και δομών με διαστάσεις νανοσωματιδίων, συνήθως κυμαινόμενες από 1 έως 100 νανόμετρα (nm) (Klefenz 2004). Τα μοναδικά και ειδικά χαρακτηριστικά των διαφορετικών νανοϋλικών καθορίζουν τη χρήση και τις εφαρμογές τους σε μηχανήματα, στην ενέργεια, στα καλλυντικά, στα οπτικά, στα ηλεκτρονικά, στην διανομή φαρμάκων και στην ιατρική (Li, Elliott, και Zhang 2006a; Wiesner κ.ά. 2006). Τα νανο-μέταλλα που χρησιμοποιούνται συνήθως περιλαμβάνουν σίδηρο (Fe^0), μαγνήσιο (Mg^0), παλλάδιο (Pd^0) και άργυρο (Ag^0), με το στοιχειακό νανοσίδηρο να χρησιμοποιείται περισσότερο (Köber κ.ά. 2002).

Έρευνες έχουν δείξει ότι τα νανοσωματίδια μπορούν να λειτουργήσουν ως αναγωγικά μέσα και καταλύτες στην αποτοξίνωση ενός μεγάλου αριθμού περιβαλλοντικών ρύπων όπως διαλύτες, φυτοφάρμακα που περιέχουν χλώριο, βαρέα μέταλλα και φαρμακευτικά υπολείμματα. Τα νανοσωματίδια είναι αποτελεσματικά και διαθέτουν εύκολη κατανομή στην επιφάνεια. Εν τω μεταξύ, η μεγάλη ειδική επιφάνεια τους οδηγεί σε μεγάλη αντιδραστικότητα και ταχεία αποικοδόμηση των μολυσματικών ουσιών (Roco 1999; James κ.ά. 2012; Xu κ.ά. 2012). Τα νανοϋλικά έχουν αποδειχθεί ότι διαθέτουν μοναδικές χημικές, καταλυτικές, ηλεκτρονικές, μαγνητικές, μηχανικές και οπτικές ιδιότητες λόγω του μικρού τους μεγέθους (Jortner και Rao 2002). Καθώς το μέγεθος των σωματιδίων μειώνεται, αυξάνεται το ποσοστό των ατόμων στην επιφάνεια, αυξάνοντας την τάση για προσρόφηση, αλληλεπίδραση και αντίδραση με άλλα άτομα, μόρια και σύμπλοκα για να επιτευχθεί σταθεροποίηση φορτίου (Mukherjee κ.ά. 2016). Οι βασικές ιδιότητες που είναι απαραίτητες για τη χρήση οποιουδήποτε κατασκευασμένου νανοσωματιδίου για επί τόπου (*in situ*) αποκατάσταση περιλαμβάνει: (α) υψηλή αντιδραστικότητα για την απομάκρυνση ρύπων, (β) επαρκή κινητικότητα εντός πορωδών μέσων, (γ) επαρκή αντιδραστική μακροζωία και (δ) χαμηλή τοξικότητα. Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι η σχετική τεχνολογία έχει λογικό κόστος και είναι ανταγωνιστική με άλλες υπάρχουσες τεχνολογίες (Zhang 2003; Crane και Scott 2012).

Μεταξύ των μετάλλων, ο στοιχειακός σίδηρος λαμβάνει τη μεγαλύτερη προτεραιότητα στην αποδόμηση των ρυπαντικών ουσιών λόγω της φθηνότητας του και της έλλειψης τοξικότητας, της ταχείας αντιδραστικότητας και υψηλής απόδοσης του (Morsi κ.ά. 2017). Το 2000 πραγματοποιήθηκε, η πρώτη δοκιμή πεδίου με στοιχειακό νανοσίδηρο (nano Zero Valent Iron, nZVI) για την απομάκρυνση του τριχλωροαιθυλενίου στα υπόγεια ύδατα σε μια βιομηχανική περιοχή στο Trenton, New Jersey των ΗΠΑ (Bardos κ.ά. 2014). Η προσαρμογή του nZVI παρέχει πολλά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τη μικροκλίμακα ZVI, η οποία περιλαμβάνει: (α) την αύξηση του ρυθμού αντίδρασης αναγωγικής αποδόμησης, (β) μείωση της δόσης του αναγωγικού παράγοντα, (γ) τον έλεγχο κινδύνου δημιουργίας τοξικών ενδιάμεσων προϊόντων και (δ) τη δημιουργία ενός μη τοξικού τελικού προϊόντος (Mukherjee κ.ά. 2016). Τα σωματίδια σιδήρου νανοκλίμακας έχουν αποδειχθεί ότι είναι αρκετά αποτελεσματικά στην αναγωγή και κατάλυση μια ευρείας ποικιλίας κοινών περιβαλλοντικών ρύπων, συμπεριλαμβανομένων χλωριωμένων οργανικών ενώσεων και μεταλλικών ιόντων (Lien και Zhang 2001). Επίσης, έρευνες έχουν δείξει ότι ο nZVI έχει την ικανότητα να απομακρύνει ένα εύρος ρύπων όπως, το εξασθενές χρώμιο, το αρσενικό, την BPA, χρωστικές ουσίες (βαφές), αντιβιοτικά κ.λπ. (Mukherjee κ.ά. 2016).

5.1 Στοιχειακός νανοσίδηρος (nano zero Valent Iron, nZVI)

Ο σίδηρος είναι το περισσότερο ευρέως μεταβατικό μέταλλο και το τέταρτο πιο άφθονο στοιχείο στο φλοιό της γης. Είναι ένα μη τοξικό και φθινό στοιχείο και έχει σχετικά υψηλό δυναμικό αναγωγής ($E^{\circ} = -0.44V$). Επιπλέον, κατέχει μαγνητικές ιδιότητες, οι οποίες του επιτρέπουν να διαχωρίζεται εύκολα με ένα εξωτερικό μαγνήτη από το μέσο που επεξεργάζεται. Κατά τις τελευταίες δύο δεκαετίες, ο στοιχειακός σίδηρος (ZVI) έχει προσελκύσει σημαντική προσοχή ως ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για την απομάκρυνση διαφόρων περιβαλλοντικών ρύπων από τα λύματα και τα υπόγεια ύδατα λόγω της υψηλής αναγωγικής ικανότητας, της φιλικότητας προς το περιβάλλον του σιδήρου και της παραγωγής μη τοξικών οξειδίων σιδήρου μετά την επεξεργασία των ρύπων. Ο ZVI είναι ένα πολύ ευπροσάρμοστο υλικό και μπορεί να λειτουργήσει ως αναγωγικό για τους περιβαλλοντικούς ρύπους, προσροφητικό για άλλα μέταλλα και πηκτικό (coagulant) για διάφορα ανιόντα που βρίσκονται στα λύματα και στα υπόγεια ύδατα (Sun κ.ά. 2016). Όμως, όταν χρησιμοποιείται ο ZVI στο εύρος της ναοκλίμακας τα πλεονεκτήματα αυξάνονται. Τα νανοσωματίδια έχουν εμφανείς ιδιότητες όπως μαγνητικά, οπτικά, ηλεκτρικά και χημικά χαρακτηριστικά, τα οποία έχουν συμβάλει στην προοδευτική εφαρμογή τους στην επεξεργασία περιβαλλοντικών ρύπων (Nurmi κ.ά. 2005; Xu κ.ά. 2012). Ο nZVI έχει υψηλή ειδική επιφάνεια και μεγάλη αντιδραστικότητα λόγω του μικρού του μεγέθους. Η διάμετρος του nZVI κυμαίνεται μεταξύ 10 και 100 nm. Συγκεκριμένα, όταν το μέγεθος των σωματιδίων μειώνεται από 1 μm σε 50 nm, η ειδική επιφάνεια αυξάνεται 20 φορές ($0.76 \text{ m}^2/\text{g}$ σε $15 \text{ m}^2/\text{g}$) (Wang κ.ά. 2009). Η υψηλή ειδική επιφάνεια επιτρέπει στο nZVI να είναι 10 έως 1000 φορές αντιδραστικότερος από τον κοκκώδες ZVI και η ικανότητα προσρόφησης είναι επίσης πολύ υψηλότερη, δημιουργώντας έτσι μεγαλύτερη αναγωγική ικανότητα ανά γραμμάριο (Li, Elliott, και Zhang 2006b). Έτσι, χρειάζονται μικρότερες ποσότητες nZVI για την επεξεργασία ρύπων, το οποίο συνεπάγεται με μείωση του κόστους. Τα κύρια οφέλη του nZVI είναι η ταχύτητα της αποικοδόμησης των μολυσματικών ουσιών λόγω της υψηλής ειδικής επιφάνειας και της αντιδραστικότητας του που μειώνει το χρόνο επεξεργασίας (Jamei, Khosravi, και Anvaripour 2013).

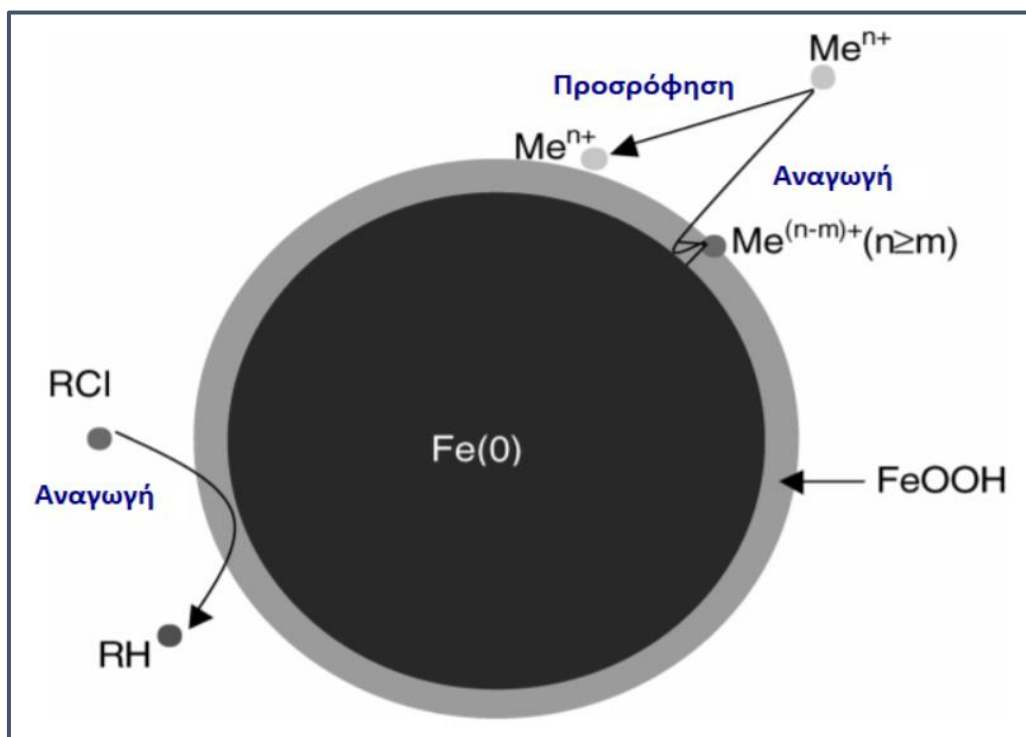
Οι μορφές οξειδίου του σιδήρου είναι χημικά σταθερές, ενώ ο nZVI εμφανίζει υψηλή χημική αντιδραστικότητα και μπορεί εύκολα να οξειδωθεί σε παρουσία οξυγόνου. Η παρουσία σωματιδίων μεταλλικού σιδήρου στη δομή πλέγματος του nZVI επιτρέπει τη μετατροπή διαφορετικών ρύπων σε λιγότερο τοξικές μορφές (Sulaiman και Shahwan 2017).

Ο nZVI έχει μια χαρακτηριστική δομή πυρήνα-κελύφους, όπου ο πυρήνας αποτελείται από μεταλλικό σίδηρο ή μηδενικό (Fe^0), ενώ το κέλυφος αποτελείται από μείγμα διαφορετικών οξειδίων σιδήρου [$\text{Fe}(\text{II})$ και $\text{Fe}(\text{III})$], ως αποτέλεσμα της οξείδωσης των νανοσωματιδίων Fe^0 . Οι προηγούμενες μελέτες έδειξαν ότι ο nZVI έχει ειδικές ιδιότητες δότη ηλεκτρονίων, καθιστώντας τον ιδανικό υλικό για την επεξεργασία ρύπων (Wang κ.ά. 2009). Ο προτεινόμενος μηχανισμός υποδηλώνει ότι ο nZVI χρησιμοποιεί τη χαρακτηριστική δομή του κεντρικού κελύφους για την απομάκρυνση των οργανικών ρύπων μέσω της προσρόφησης που οδηγεί στη διαδικασία οξειδοαναγωγής. Ο πυρήνας των σωματιδίων nZVI δρα ως πηγή ηλεκτρονίων για τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, ενώ το κέλυφος οξειδίου παρέχει θέσεις προορισμού για τους χημικά προσροφημένους οργανικούς και ανόργανους ρύπους (Sulaiman και Shahwan 2017).

Τις τελευταίες δεκαετίες, ο στοιχειακός σίδηρος νανοκλίμακας (nZVI) χρησιμοποιείται ευρέως σε περιβαλλοντικές εφαρμογές, και θεωρείται ως ένα από τα πιο πολλά υποσχόμενα υλικά για την εξάλειψη των ρύπων, συμπεριλαμβανομένων των νιτρικών, των ιόντων βαρέων μετάλλων και των οργανικών ρύπων (Song και Carraway 2005; Song κ.ά. 2013; Shi, Zhang, και Chen 2011; Diao, Xu, Jiang, κ.ά. 2016; Wang κ.ά. 2017). Ωστόσο, ο nZVI τείνει εύκολα να συσσωματωθεί, επομένως η δραστηριότητα του μειώνεται σημαντικά (Oh, Seo, και Ryu 2016; Shi κ.ά. 2011; Stefaniuk, Oleszczuk, και Ok 2016). Για να ξεπεραστεί αυτό το μειονέκτημα, έχουν χρησιμοποιηθεί αρκετά υλικά για τη σταθεροποίηση του nZVI, όπως ζεόλιθος (Kim και Zoh 2016), καολινίτης (Zhang κ.ά. 2011), ενεργός άνθρακας (Chang, Lian, και Zhu 2011), μπεντονίτης (Shi κ.ά. 2011; Diao, Xu, Chen, κ.ά. 2016; Diao, Xu, Jiang, κ.ά. 2016), biochar (C.-M. Liu κ.ά. 2018).

5.1.1 Δομή σωματιδίων nZVI

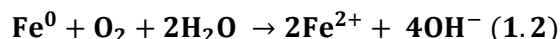
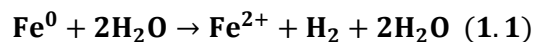
Ο nZVI, εμφανίζει μια τυπική δομή κελύφους – πυρήνα, όπου ο πυρήνας αποτελείται από στοιχειακό ή μεταλλικό σίδηρο. Το κέλυφος αποτελείται από οξειδία του σθένους των Fe(II) και Fe(III) και σχηματίζεται ως αποτέλεσμα της οξείδωσης του κελύφους του πυρήνα (Σχήμα 5.1) (Yan κ.ά. 2010). Έτσι, ο ZVI είναι στην πραγματικότητα ένα κατασκευασμένο υλικό που δεν βρίσκεται φυσικά όπως το Fe(II) και το Fe(III). Ο nZVI είναι αρκετά αντιδραστικός στο νερό και διαθέτει εξαιρετικές ιδιότητες δότη ηλεκτρονίων, γεγονός που τον καθιστά ένα ευέλικτο υλικό αποκατάστασης ρύπανσης (Stumm και Morgan 2005).



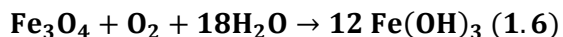
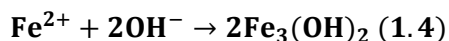
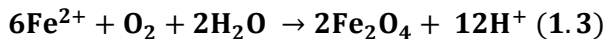
Σχήμα 5.1: Το μοντέλο πυρήνα-κελύφους νανοσωματιδίων σιδήρου μηδενικού σθένους (Πηγή: Li κ.ά. 2006b).

Ο πυρήνας παρέχει την αναγωγική ισχύ (πηγή ηλεκτρονίων) για τις αντιδράσεις, ενώ το κέλυφος παρέχει τη θέση για τις αντιδράσεις χημικών συμπλόκων (χημικές προσροφήσεις) και των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων. Η δομή του κελύφους του πυρήνα έχει σημαντικές επιπτώσεις στις χημικές ιδιότητες του nZVI. Η ελλιπής και άτακτη φύση του κελύφους οξειδίου το καθιστά δυνητικά πιο αντιδραστικό σε σύγκριση με ένα απλό παθητικό στρώμα οξειδίου που σχηματίζεται σε υλικό χύδην σιδήρου (Wang κ.ά. 2009). Όταν τα νανοσωματίδια συσσωματώνονται, έχουν ένα συνεχές κέλυφος οξειδίου, αλλά οι μεταλλικοί πυρήνες διαχωρίζονται από ένα λεπτότερο στρώμα διεπιφανειακού οξειδίου (~ 1 nm). Το στρώμα οξειδίου είναι άμορφο και διαταραγμένο (disordered), λόγω των εξαιρετικά μικρών ακτίνων των νανοσωματιδίων, τα οποία εμποδίζουν τον κρυσταλλικό σχηματισμό (Mukherjee κ.ά. 2016). Το στρώμα οξειδίου έχει επίσης ιδιότητες ημιαγωγών (Wang κ.ά. 2009) και έτσι η μεταφορά φορτίου είναι σχετικά ευέλικτη λόγω του μικρού πάχους και της παρουσίας ελαττωματικών θέσεων (defective sites) και επιτρέπει την πραγματοποίηση αναγωγής των ρύπων. Εκτός από την αναγωγική αποαλογόνωση οργανικών ενώσεων και ανόργανων προσμείξεων, ο nZVI είναι ικανός να εφαρμοστεί σε ένα ευρύτερο φάσμα ρυπαντικών ουσιών μέσω της αναγωγής, προσρόφηση επιφανείας, καθίζηση, ή και συνδυασμούς αυτών. Το κέλυφος οξειδίου μικτού σθένους είναι σε μεγάλο βαθμό αδιάλυτο υπό ουδέτερο pH και έτσι προστατεύει τον πυρήνα από την ταχεία οξείδωση. Η σύνθεση του κελύφους οξειδίου (oxide shell) εξαρτάται από τη διαδικασία σύνθεσης και τις περιβαλλοντικές συνθήκες (Li κ.ά. 2006a).

Λαμβάνοντας υπόψη την υψηλή αντιδραστικότητα του στοιχειακού σιδήρου, η οξείδωση του πυρήνα είναι αναπόφευκτη όταν ο nZVI εκτίθεται στον αέρα ή στο νερό, όταν χρησιμοποιείται για περιβαλλοντικές εφαρμογές. Ο nZVI υφίστανται οξείδωση (διάβρωση), με την οποία παράγεται Fe²⁺ (ferrous iron) (Sun κ.ά. 2006a; L. Zhao κ.ά. 2016) με βάση τις παρακάτω αντιδράσεις:



Οι επακόλουθες αντιδράσεις του Fe²⁺ θα ακολουθήσουν την παραγωγή Fe₃O₄, υδροξειδίου του σιδήρου Fe(OH)₂ και υδροξειδίου του σιδήρου Fe(OH)₃, δεδομένης της οξειδωτικής-αναγωγικής κατάστασης και του pH του περιβάλλοντος.



Επομένως, τα νανοσωματίδια σιδήρου μπορεί να εμφανίζουν ταυτόχρονα χαρακτηριστικά σιδήρου και οξειδίου του σιδήρου. Ο μεταλλικός σίδηρος μπορεί να λειτουργήσει ως ισχυρό αναγωγικό μέσο (δότης ηλεκτρονίων), ενώ το στρώμα οξειδίου του σιδήρου μπορεί να λειτουργήσει ως προσροφητικό για ρυπαντικούς παράγοντες μέσω ηλεκτροστατικών αντιδράσεων ή για το σχηματισμών σύνθετων διεργασιών (Nidheesh κ.ά. 2018; Reddy και Lee 2013; Sahu κ.ά. 2019).

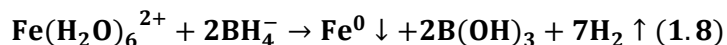
5.1.2 Σύνθεση nZVI

Ο στοιχειακός νανοσίδηρος (nZVI) μπορεί να ληφθεί με διάφορες μεθόδους. Αρχικά, χρησιμοποιήθηκαν φυσικές μέθοδοι, όπως λείανση, τριβή, καθώς και λιθογραφία (Shan κ.ά. 2009). Πιο δημοφιλής επί του παρόντος είναι μέσω πυρήνωσης από ομοιογενή διαλύματα ή αέρια, διαχωρισμός φάσεων ή ανόπτηση σε υψηλές θερμοκρασίες (Shan κ.ά. 2009). Η χημική αναγωγή είναι η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδος σύνθεσης του nZVI, κυρίως λόγω της απλότητάς της. Επιπλέον, το προϊόν που λαμβάνεται χαρακτηρίζεται από μια ομοιογενή δομή που εμφανίζει υψηλή αντιδραστικότητα (Jamei κ.ά. 2013).

Άλλες μέθοδοι σύνθεσης περιλαμβάνουν άλεση ακριβείας (precision milling), καρβοθερμική μείωση (carbothermal reduction), παραγωγή υπερήχων (ultrasound-assisted production), ηλεκτροχημική παραγωγή (electrochemical generation) και πράσινη σύνθεση (green synthesis).

5.1.2.1 Χημική σύνθεση nZVI

Αυτή η μέθοδος περιλαμβάνει την χημική αναγωγή του Fe^{2+} ή του Fe^{3+} με τη προσθήκη βοροϋδρίδιο του νατρίου (NaBH_4) ως αναγωγικό μέσον, για τη σύνθεση νανοσωματιδίων σύμφωνα με τις (αντιδράσεις 1.7-1.8).



Αυτή η μέθοδος περιλαμβάνει την προσθήκη υδατικού διαλύματος βοροϋδρίδιο του νατρίου σε διάλυμα Fe^{2+} ή Fe^{3+} κάτω από συνθήκες έντονης μίξης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και πίεσης. Γίνεται προσθήκη του βοροϋδρίδιο του νατρίου σε αναλογία μεγαλύτερη από την στοιχειομετρική ώστε να ληφθούν τα νανοσωματίδια (Han κ.ά. 2015). Τα νανοσωματίδια ξεπλένονται με απιονισμένο νερό αρκετές φορές έτσι ώστε να απομακρυνθεί το παραμένον βοροϋδρίδιο του νατρίου και αποθηκεύονται σε αιώρηση με αιθανόλη και νερό ή διηθούνται με αντλία κενού και αποθηκεύονται στην αιθανόλη. Τα νανοσωματίδια που παράγονται με αυτή τη μέθοδο είναι μικρότερα και η ειδική επιφάνεια είναι μεγαλύτερη, σε σύγκριση με άλλες μεθόδους σύνθεσης. Επίσης, τα νανοσωματίδια έχουν κανονικό και λείο σχήμα και ο μεταλλικός σίδηρος στον πυρήνα είναι άμορφος (Liu και Lowry 2006). Το εξωτερικό κέλυφος αποτελείται από υδροξείδια του σιδήρου. Όμως, η σύνθεση του nZVI έχει υψηλό κόστος λόγω του βοροϋδρίδιο του νατρίου και της εργαστηριακής διαδικασίας που απαιτείται (Li, Yan, και Zhang 2009). Το εκτιμώμενο κόστος της διεργασίας είναι \$200 ανά kg nZVI (Yan κ.ά. 2012a). Επιπλέον, λόγω της μεγάλης ποσότητας υδρογόνου που παράγεται και των πολλαπλών σταδίων διαχωρισμού, είναι δύσκολο να εφαρμοστεί σε βιομηχανική κλίμακα (Crane και Scott 2012).

5.1.2.2 « Πράσινη » σύνθεση nZVI

Οι φυσικές και χημικές μέθοδοι χρησιμοποιούνται εκτενώς για την παραγωγή νανοσωματιδίων μετάλλων και οξειδίων μετάλλων. Ωστόσο, οι χημικές μέθοδοι απαιτούν τη χρήση πολύ αντιδραστικών και τοξικών αναγωγικών παραγόντων όπως το βοροϋδρίδιο του νατρίου, που προκαλούν ανεπιθύμητες επιζήμιες επιπτώσεις στο περιβάλλον, στα φυτά και στα ζώα. Οι ερευνητές συνεχίζουν τις προσπάθειές τους να αναπτύξουν εύκολες, αποτελεσματικές και αξιόπιστες διαδικασίες πράσινης χημείας για την παραγωγή νανοϋλικών. Επομένως, είναι ζωτικής σημασίας να διερευνηθεί μια πιο αξιόπιστη και βιώσιμη διαδικασία για τη σύνθεση νανοϋλικών. Η οικονομική βιωσιμότητα, η περιβαλλοντική βιωσιμότητα και η κοινωνική προσαρμοστικότητα καθώς και η διαθεσιμότητα των τοπικών πόρων αποτελούν θέμα ανησυχίας στην παραγωγή νανοϋλικών (Σχήμα 5.2). Οι διαδικασίες παραγωγής με βάση την πράσινη νανοτεχνολογία λειτουργούν υπό πράσινες συνθήκες χωρίς την παρέμβαση τοξικών χημικών.



Σχήμα 5.2: Βιώσιμη πράσινη νανοτεχνολογία.

Σύμφωνα με τους (Kalaiarasi, Jayalakshmi, και Venkatachalam 2010), η πράσινη σύνθεση μεταλλικών νανοσωματιδίων από διάφορα μέρη φυτών όπως φύλλα, βλαστοκύτταρα, σπόρος και από τις ρίζες, είναι μια απλή, οικονομική και παραγωγική προσέγγιση. Τα φυτά παράγουν σταθερά μεταλλικά νανοσωματίδια και έχουν αποδειχθεί ότι είναι οι καλύτεροι υποψήφιοι για την εφαρμογή σε μεγάλη κλίμακα (Igravani 2011). Η προτίμηση για τα φυτά και τα παράγωγά τους για την παραγωγή νανοϋλικών έγκειται στη φυσική σύνθεση διάφορων οργανικών αναγωγικών ενώσεων, οι οποίες προσαρμόζονται εύκολα στη σύνθεση των νανοσωματιδίων (Mukunthan και Balaji 2012). Οι διαδικασίες παραγωγής των νανοσωματιδίων μπορούν να πραγματοποιηθούν χωρίς την δημιουργία σημαντικής ρύπανσης του περιβάλλοντος, θέτοντας έτσι νέα πρότυπα σε εξαιρετικά βιώσιμες και οικονομικά πράσινες τεχνολογίες.

Πρόσφατα, αρκετές έρευνες έχουν δείξει ότι η χρήση φυτικών εκχυλισμάτων ως αναγωγικά μέσα έχει τη δυνατότητα να παράγει τη σταθερή διασπορά νανοσωματιδίων σιδήρου (Hoag κ.ά. 2009). Η χρήση φυτικών εκχυλισμάτων είναι φιλική προς το περιβάλλον και δεν παράγει τοξικά προϊόντα. Τα φυτικά εκχυλίσματα είναι πλούσια σε πολυφαινόλες οι οποίες είναι εξαιρετικά σημαντικό συστατικό για τα φυτά λόγω των αντιμικροβιακών, αντικικών και αντιφλεγμονωδών ιδιοτήτων τους, καθώς και της αντιοξειδωτικής τους δράσης (Ignat, Volf, και Pora 2011). Αυτή η τελευταία ιδιότητα είναι απαραίτητη στη διαδικασία παραγωγής nZVI επειδή οι αντιοξειδωτικές ενώσεις μπορούν να μειώσουν τα ιόντα σιδήρου Fe^{3+} , παράγοντας στοιχειακό σίδηρο. Φαινόλες είναι οι ενώσεις που περιέχουν μία τουλάχιστον φαινολική ομάδα, δηλαδή έναν βενζολικό δακτύλιο με μια ή περισσότερες υδροξυλομάδες (OH⁻). Ανάλογα με τον αριθμό των φαινολικών ομάδων χαρακτηρίζονται ως μονοφαινόλες, διφαινόλες ή πολυφαινόλες.

Αυτές οι βιοδραστικές πολυφαινόλες έχουν εξαχθεί από φύλλα, μίσχους, ρίζες, άνθη, φρούτα, φλούδες φρούτων, σπόρους (Yew κ.ά. 2020). Ένα από τα κύρια μειονεκτήματα της χρήσης φυτικών πόρων για τη σύνθεση νανοσωματιδίων είναι η καταστροφή φυτών και των τμημάτων τους. Ένας πιθανός τρόπος για να αποφευχθεί αυτό είναι η χρήση αγρό-αποβλήτων π.χ. απόβλητα από φύλλα ευκαλύπτου (T. Wang κ.ά. 2014) ή εκχυλίσματα από διάφορα υπολείμματα φρούτων όπως λεμόνια, μανταρίνια, λάιμ, πορτοκάλια ή αμπέλι (Machado, Pinto, κ.ά. 2013). Μεταξύ αυτών, τα εκχυλίσματα πράσινου τσαγιού είναι οι περισσότερο κατάλληλοι παράγοντες στην πράσινη σύνθεση, επειδή περιέχουν σημαντικές ποσότητες πολυφαινόλων και καφεΐνης. Το πράσινο τσάι περιέχει 30 έως 42% πολυφαινόλες επί ξηρού βάρους (Lorenzo και Munekata 2016).

Η συσσωμάτωση (agglomeration) είναι το κύριο πρόβλημα στη χημική σύνθεση των νανοσωματιδίων, όμως οι τεχνικές πράσινης σύνθεσης έχουν περιορίσει σημαντικά αυτή την πτυχή. Ειδικά για τη σύνθεση μέσω φυτικών εκχυλισμάτων η περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες και σε φυσικές πρωτεΐνες δρα ως παράγοντας σταθεροποίησης και επικάλυψης (capping) περιορίζοντας τη συσσωμάτωση. Τα περισσότερα από τα παρασκευασμένα νανοσωματίδια μέσω τεχνικών πράσινης σύνθεσης, αποθηκεύονται σε υδατική μορφή σε καθορισμένο pH για να παρέχουν σταθερότητα και ομοιόμορφο μέγεθος σωματιδίων (Bolade, Williams, και Benson 2020). Επίσης, τα φυτικά εκχυλίσματα συμβάλλουν στην ελαχιστοποίηση της οξείδωσης του nZVI (Smuleac κ.ά. 2011a).

Οι Hoag κ.ά. 2009 πραγματοποίησαν σύνθεση nZVI χρησιμοποιώντας εκχύλισμα πράσινου τσαγιού (*Camellia sinensis*) που περιέχει μια σειρά πολυφαινόλων. Χωρίς την προσθήκη οποιουδήποτε επιφανειοδραστικού ή πολυμερούς, τα σταθερά νανοσωματίδια λήφθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου. Χρησιμοποιήθηκε πράσινο τσάι (20 g/L) για την παρασκευή εκχυλίσματος. Διάλυμα 0.1 M $FeCl_3$ προστέθηκε σε (20 g/L) εκχυλίσματος πράσινου τσαγιού σε αναλογία όγκου 2:1 με αποτέλεσμα την παραγωγή σφαιρικών νανοσωματιδίων με διάμετρο 5-10 nm.

Σε μια άλλη μελέτη, οι Shahwan κ.ά. 2011 υιοθέτησαν την ίδια διαδικασία για τη σύνθεση νανοσωματιδίων σιδήρου με μια μικρή τροποποίηση. Χρησιμοποίησαν διάλυμα χλωριούχου σιδήρου 0.10 M σε αναλογία όγκου με το πράσινο τσάι 2:3. Στη συνέχεια, προστέθηκε διάλυμα 0.1 M NaOH έως ότου το pH να γίνει ίσο με 6.0 και ο σχηματισμός νανοσωματιδίων χαρακτηρίστηκε από την εμφάνιση έντονου μαύρου ιζήματος. Τα σωματίδια σιδήρου συλλέχθηκαν με την εξάτμιση του νερού από το διάλυμα. Τα λαμβανόμενα νανοσωματίδια (40-60 nm) στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκαν ως καταλύτης για την αποικοδόμηση βαφών.

Επιπλέον, οι Markova κ.ά. 2014 πραγματοποίησαν σύνθεση νανοσωματιδίων σιδήρου διαμέτρου 70 nm με τη προσθήκη $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ σε εκχύλισμα πράσινου τσαγιού. Τα νανοσωματίδια με βάση το Fe παρασκευάστηκαν εισάγοντας 0.5 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ σε εκχύλισμα πράσινου τσαγιού σε αναλογία όγκου 1: 5, υπό τη παρουσία αέριου αζώτου. Η παραγωγή νανοσιδήρου σε διάφορα μεγέθη εξαρτάται από την διαδικασία σύνθεσης και την αναλογία φυτικού εκχυλίσματος και διαλύματος σιδήρου.

Οι Machado, Pinto, κ.ά. 2013 αξιολόγησαν τη χρήση πολλών φύλλων δέντρων για τη παραγωγή nZVI. Επιπλέον, εκτίμησαν επίσης την αντιοξειδωτική ικανότητα των εκχυλισμάτων των φύλλων. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα αποξηραμένα φύλλα παράγουν εκχυλίσματα με υψηλότερη αντιοξειδωτική ικανότητα από τα μη αποξηραμένα φύλλα. Τα φύλλα βελανιδιάς, ροδιού και πράσινου τσαγιού παράγαν τα πλουσιότερα εκχυλίσματα και η ανάλυση TEM επιβεβαίωσε ότι ο nZVI ($d = 10\text{-}20\text{ nm}$) μπορεί να παραχθεί χρησιμοποιώντας αυτούς τους φυτικούς πόρους. Η χρήση νερού ως διαλύτη για την παρασκευή του εκχυλίσματος θεωρείται η φθηνότερη και η πιο πράσινη μέθοδος παραγωγής νανοσωματιδίων.

Οι Mystrioti, Xenidis, και Papassiopi 2015; Mystrioti, Papassiopi, κ.ά. 2015 ανέφεραν σε δύο διαφορετικές μελέτες, την προετοιμασία του nZVI σε κολλοειδές εναιώρημα χρησιμοποιώντας εκχύλισμα πράσινου τσαγιού με επικάλυψη πολυφαινόλης. Μελετήθηκε η αποτελεσματικότητα του nZVI για την απομάκρυνση χρωμίου στα υπόγεια ύδατα. Η μέση διάμετρος σωματιδίων του nZVI βρέθηκε να είναι 5-10 nm και ήταν αποτελεσματική στην απομάκρυνση του Cr(VI) από τα υπόγεια ύδατα που διέρχονταν από διαπερατή στρώση εδάφους. Η πολυφαινολική επικάλυψη λειτούργησε ως παράγοντας αναγωγής και κάλυψης για το παρασκευασμένο nZVI.

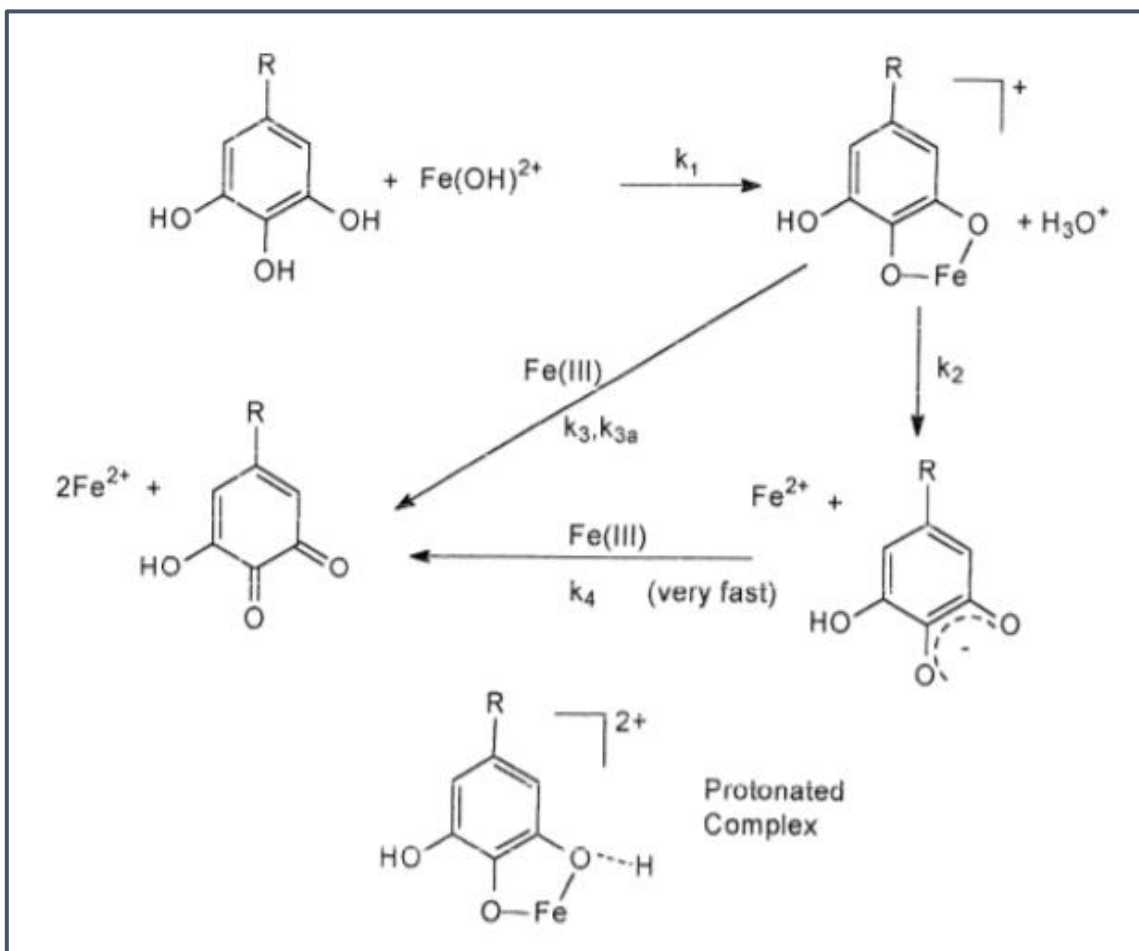
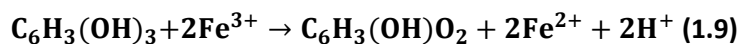
Οι Manquian-Cerda κ.ά. 2017 χρησιμοποίησαν βατόμουρα ως πηγή πράσινης σύνθεσης του nZVI. Λήφθηκε μια συσσωματωμένη μορφή με μέση διάμετρο σωματιδίων 52.4 nm. Η αντιοξειδωτική ισχύς που ανάγει τον σίδηρο μαζί με τη συνολική φαινολική περιεκτικότητα του παρασκευασμένου εκχυλίσματος φρούτων, έδειξε την ικανότητα σχηματισμού καλύτερων σταθεροποιημένων νανοσωματιδίων σιδήρου. Η επιφάνεια του νανοσωματιδίου που συντέθηκε βρέθηκε να είναι $70.7\text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Τα νανοσωματίδια χρησιμοποιήθηκαν για την απομάκρυνση του As(V) και βρέθηκε να έχουν ικανότητα προσρόφησης ίση με $52.23 \pm 6.06\text{ mg g}^{-1}$.

Μια άλλη μέθοδος σύνθεσης χρησιμοποιήθηκε από τους Kiruba Daniel κ.ά. 2012 όπου το εκχύλισμα φύλλων *Dodonaea viscosa* χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση νανοσωματιδίων σιδήρου. Κατά τη διάρκεια του πειράματος 5 mL εκχυλίσματος προστέθηκαν σε 10 mL διαλύματος 10 mM FeCl_3 . Η άμεση αλλαγή χρώματος έδειξε τον σχηματισμό νανοσωματιδίων nZVI. Τα νανοσωματίδια βρέθηκαν να έχουν σφαιρικό σχήμα με μέση διάμετρο 50-60 nm. Η πλούσια περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες, όπως τανίνες, σαντίνες, και σαπωνίνες σε εκχύλισμα φύλλων *Dodonaea viscosa* βρέθηκε χρήσιμη στη σύνθεση νανοσωματιδίων με σταθεροποιημένη επικάλυψη (capping).

5.1.2.2.1 Αναγωγή Fe(III) από τις πολυφαινόλες

Οι Hynes και Ó Coinceanaínn 2001 μελέτησαν την αναγωγή του Fe(III) σε Fe(II) από τις πολυφαινόλες και μια σχηματική αναπαράσταση παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.3. Αρχικά, δημιουργείται ένα σύμπλοκο φαινόλης με τον Fe(III) και στη συνέχεια μεταφέρεται ένα ηλεκτρόνιο από τον αρωματικό δακτύλιο προς τον Fe(III) και επομένως ανάγεται σε Fe(II) και δημιουργείται μια ελεύθερη ρίζα ημι-κίνησης, η οποία ανάγει ταχύτατα ένα δεύτερο κατιόν Fe(III) σε Fe(II) με ταυτόχρονη δημιουργία μιας κίνησης. Η

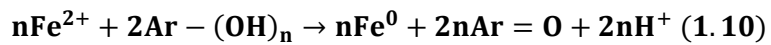
αντίδραση αυτή λαμβάνει χώρα σε όξινα κυρίως pH και πολύ λιγότερο σε ουδέτερα ή αλκαλικά. Η στοιχειομετρία της οξειδοαναγωγής περιγράφεται από την παρακάτω αντίδραση:



Σχήμα 5.3: Αναπαράσταση του μηχανισμού αναγωγής Fe(III) σε Fe(II) μέσω της πολυφαινόλης (Πηγή: Hynes και Ó Coinceanainn 2001).

Αν και δεν υπάρχει σαφής εξήγηση για το σχηματισμό του Fe^{0+} , οι Smuleac κ.ά. 2011b αναφέρουν ότι η πιο κοινή πολυφαινόλη είναι η επικατεχίνη (epicatechin) ή οι εστέρες της όπου σχηματίζονται με γαλλικό οξύ (gallic acid). Για παράδειγμα, το δυναμικό αναγωγής της επικατεχίνης είναι 0.57V, επαρκές για την αναγωγή των Fe^{2+} σε Fe^0 (-0.44V).

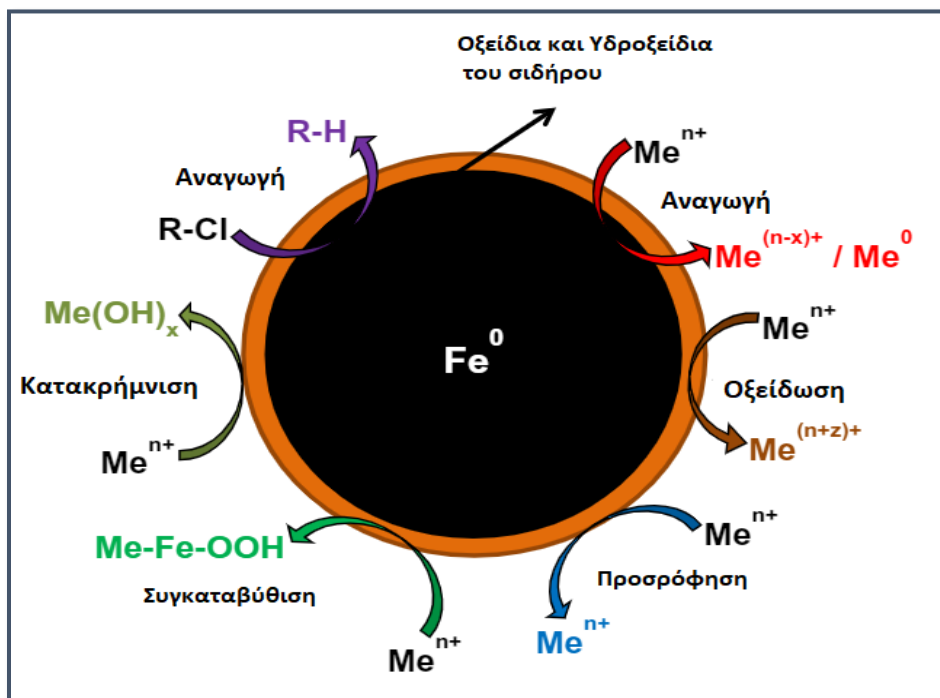
Μια γενική αντίδραση μπορεί να γραφτεί ως:



Όπου το Ar είναι η φαινυλομάδα και το n είναι ο αριθμός των υδροξυλομάδων που οξειδώνονται από Fe^{2+} . Τα παραπάνω είναι ένας προτεινόμενος μηχανισμός.

5.2 Μηχανισμός δράσης nZVI

Ο μηχανισμός δράσης nZVI δεν είναι μόνο ένας και ο κάθε ρύπος απομακρύνεται με διαφορετικό τρόπο. Ανάλογα με το είδος του ρύπου ενεργοποιείται διαφορετικός μηχανισμός δράσης ή συνδυασμός αυτών (Σχήμα 5.3). Στην συνέχεια αναλύονται οι βασικοί μηχανισμοί διεργασιών του nZVI κατά την απομάκρυνση ρύπων.



Σχήμα 5.4: Μηχανισμοί απομάκρυνσης ρύπων (Πηγή: O'Carroll κ.ά. 2013).

5.2.1 Φυσικοχημικές διεργασίες απομάκρυνσης του nZVI

5.2.1.1 Κροκίδωση και Πήξη

Κατά την κροκίδωση και την πήξη, οι διαλυτές ή κolloειδείς ενώσεις λαμβάνονται από το διάλυμα ή το εναίωρημα με τη μορφή κροκίδων ή νιφάδων χρησιμοποιώντας χημικά κροκιδωτικά ή πηκτικά. Στη συνέχεια, τα σωματίδια που σχηματίζονται καθιζάνουν. Η κροκίδωση είναι η συσσώρευση σωματιδίων,

ενώ η πήξη είναι μια φυσικοχημική αποσταθεροποίηση του κolloειδούς συστήματος (Desmond F. Lawler 2013). Αυτά τα κροκιδωτικά και πηκτικά μπορούν να είναι οργανικά πολυμερή, μεταλλικά άλατα όπως FeCl_3 , και προ-υδρολυμένα μεταλλικά άλατα όπως θειικό πολυφωσφορικό (polyferric sulfate, PFS) (Desmond F. Lawler 2013). Τα άλατα σιδήρου, συμπεριλαμβανομένων των FeCl_3 και $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, χρησιμοποιούνται συνήθως σε διαδικασίες κροκίδωσης και πήξης για την απομάκρυνση οργανικών υλικών από το πόσιμο νερό και τα λύματα (Budd κ.ά. 2004; Matilainen, Versäläinen, και Sillanpää 2010; C. Liu κ.ά. 2013). Η περίσσεια τρισθενούς σιδήρου Fe(III) που παράγεται από το σύστημα $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ βελτιώνει την κροκίδωση και την πήξη των οργανικών ρύπων (Neyens και Baeyens 2003; Kallel κ.ά. 2009).

5.2.1.2 Προσρόφηση

Ο σίδηρος και τα οξειδία του μπορούν να χρησιμοποιήσουν ως προσροφητικά, κυρίως όταν είναι με τη μορφή νανοσωματιδίων με μέγεθος μεταξύ 10 και 100 nm. Κατά τη διάρκεια της προσρόφησης, ο ρύπος απομακρύνεται από την υδατική φάση επειδή μεταφέρεται στην επιφάνεια του προσροφητή. Ο nZVI λόγω του μικρού μεγέθους και της μεγάλης ειδικής επιφάνειας, έχει την ικανότητα να απομακρύνει αποτελεσματικά τις φαρμακευτικές ενώσεις μέσω του μηχανισμού της προσρόφησης (Khin κ.ά. 2012). Για παράδειγμα, ο nZVI μπορεί να απομακρύνει μέσω της προσρόφησης την καρβαμαζεπίνη (Shirazi, Torabian, και Nabi-Bidhendi 2013), την αμοξικιλίνη, την αμπικιλίνη (Ghauch, Tuqan, και Assi 2009) και την τετρακυκλίνη (Guler 2017). Επίσης, μπορεί να απομακρύνει μέσω του μηχανισμού της προσρόφησης και ενδοκρινικούς διαταράκτες όπως είναι η δισφαινόλη A (Dehghani κ.ά. 2020). Υποστηρικτικά υλικά όπως πολυαιθυλενογλυκόλη (polyethylene glycol, PEG), ζεόλιθος, χιτοζάνη χρησιμοποιούνται για τη βελτίωση της απόδοσης του nZVI ως προσροφητικό (Ghauch κ.ά. 2009; Dehghani κ.ά. 2020).

5.2.1.3 Συγκαταβύθιση

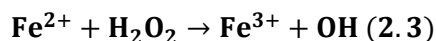
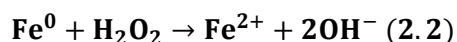
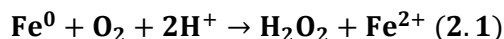
Η συγκαταβύθιση (Co-precipitation) είναι η διαδικασία κατά την οποία οι διαλυτές ενώσεις απομακρύνονται μέσω της απόσυρσης τους αφού κατακρημνιστούν (Noubacter 2010). Οι Ghauch κ.ά. 2009 παρατήρησαν την απομάκρυνση των αντιβιοτικών, της αμοξιλικίνης και της αμπικιλίνης από το νερό με τη χρήση του nZVI και της πολυαιθυλενογλυκόλης ως υποστηρικτικό υλικό. Απέδωσαν την απομάκρυνση των αντιβιοτικών μέσω της συγκαταβύθισης των προϊόντων αποσύνθεσης με προϊόντα διάβρωσης του σιδήρου. Επίσης, η τριαζόλη, η πρώτη ύλη για την παραγωγή αντιμυκητικών φαρμάκων όπως η τερκοναζόλη, απομακρύνεται με το στοιχειακό σίδηρο (ZVI) με συγκαταβύθιση (Jia, Aagaard, και Breedveld 2007; Noubacter 2008a).

5.2.2 Χημικές διεργασίες απομάκρυνσης του nZVI

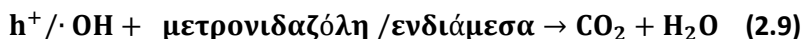
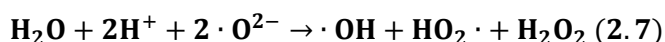
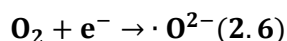
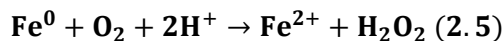
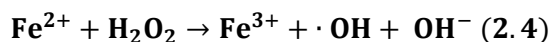
5.2.2.1 Χημική οξείδωση

Η οξείδωση είναι ένας σημαντικός μηχανισμός απομάκρυνσης των οργανικών ρύπων. Για παράδειγμα στο σύστημα nZVI/ H_2O_2 , οι αντιδράσεις Fenton πραγματοποιούνται με την παρουσία οξυγόνου και με τη

παραγωγή αρκετά ισχυρών οξειδωτικών ριζών υδροξυλίου (αντιδράσεις 2.1-2.3). Οι Zhang κ.ά. 2017 παρατήρησαν την αύξηση της απομάκρυνσης ενός αντιβιοτικού, της νορφλοξασίνης (Norfloxacin) με την αύξηση της δόσης του nZVI και του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H₂O₂). Όμως σε ένα συνηθισμένο σύστημα αντίδρασης, τα αντιβιοτικά απομακρύνονται δύσκολα από το σύστημα nZVI μέσω των αντιδράσεων οξείδωσης (Zhou κ.ά. 2019).



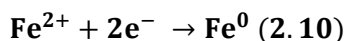
Οι Wang κ.ά. 2018 ανέπτυξαν ένα νέο τριτογενές νανοσύνθετο με βάση τον nZVI και νανοσύρματα γραφενίου-TiO₂ (Fe@GNW), το οποίο αναπτύχθηκε για την αναγωγή-προσρόφηση και την φωτοκατάλυση του αντιβιοτικού της μετρονιδαζόλης (metronidazole). Οι αντιδράσεις Fenton που πραγματοποιήθηκαν στο σύστημα Fe⁰/H₂O με την ύπαρξη οξυγόνου και του Fe²⁺, διαμορφώθηκαν κατά τη διάβρωση του nZVI. Το σύστημα Fe@GNW μπορεί να είναι αποτελεσματικό ως οξειδωτική ουσία photo-Fenton μαζί με την ακτινοβολία UV, TiO₂ και με το διαλυμένο οξυγόνο στο υδατικό διάλυμα. Σύμφωνα με τη μελέτη των Wang κ.ά. 2018, το H₂O₂ θα μπορούσε να παραχθεί στις ακόλουθες διαδικασίες: (1) η αντίδραση photo-Fenton στο σύστημα TiO₂ / Fe⁰ / H₂O / O₂/UV για τη δημιουργία ισχυρών οξειδωτικών ριζών όπως ·OH [Εξ. (2.4) και (2.5)]. (2) Αναγωγή μέσω του φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων για την δημιουργία O²⁻ (εξ. 2.5), το οποίο μπορεί να ενωθεί με το H₂O για τον σχηματισμό H₂O₂ (εξ. 2.7). Ως δέκτης ηλεκτρονίων το H₂O₂, θα απομονωθεί στις ρίζες ·OH από την αντίδραση Fe²⁺ και e⁻ (εξ. 2.8). Με αυτόν τον τρόπο, αυξάνεται η ποσότητα των ισχυρών οξειδωτικών όπως το h⁺ και ·OH στο διάλυμα μετρονιδαζόλης. Τα ενδιάμεσα παραπροϊόντα που παρήχθησαν από τη διαδικασία αναγωγής και η υπόλοιπη μετρονιδαζόλη μετατράπηκαν σε CO₂ και H₂O (εξ.2.9). Στη συνέχεια, η επιφάνεια του καταλύτη Fe@GNW θα προσροφά κυκλικά τα μόρια μετρονιδαζόλης που κατανέμονται στο εναιώρημα. Προφανώς, με την παραγωγή διαφόρων ενδιάμεσων, το Fe⁰ μπορεί να ενισχύσει την οξειδωτική ικανότητα για την απομάκρυνση οργανικών ρύπων.



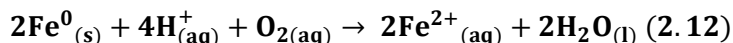
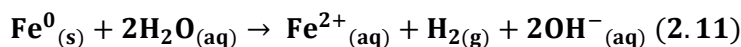
5.2.2.2 Χημική Αναγωγή

Η αναγωγή των οργανικών ρύπων από τον nZVI είναι πολύπλευρη διεργασία στην οποία τα σωματίδια nZVI έχουν τη δυνατότητα να παρέχουν τα ηλεκτρόνια (X. Liu κ.ά. 2018). Η χημική αναγωγή χρησιμοποιείται πολύ συχνά στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων (Villacís-García, Villalobos, και Gutiérrez-Ruiz 2015) και νιτρικών (Hou κ.ά. 2015).

Ο Fe^0 έχει ένα τυπικό δυναμικό αναγωγής (E°) ίσο με -0.44 V για τη μισή αντίδραση μεταξύ του ζεύγους $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$ (2.10), το οποίο υποδηλώνει ότι είναι ένας αποτελεσματικός δότης ηλεκτρονίων ανεξάρτητα από το μέγεθος των σωματιδίων. Το δυναμικό αναγωγής χαρακτηρίζει την πιθανότητα αναγωγή ενός χημικού είδους. Επομένως, ένα υψηλότερο δυναμικό αναγωγής σημαίνει ότι υπάρχει μεγαλύτερη πιθανότητα αναγωγής του χημικού είδους. Αυτό υποδηλώνει, ότι ο nZVI μπορεί να προκαλέσει την αναγωγή οποιουδήποτε ρύπου όπου έχει δυναμικό αναγωγής μεγαλύτερο από -0.44 V (Zhang κ.ά. 2010).

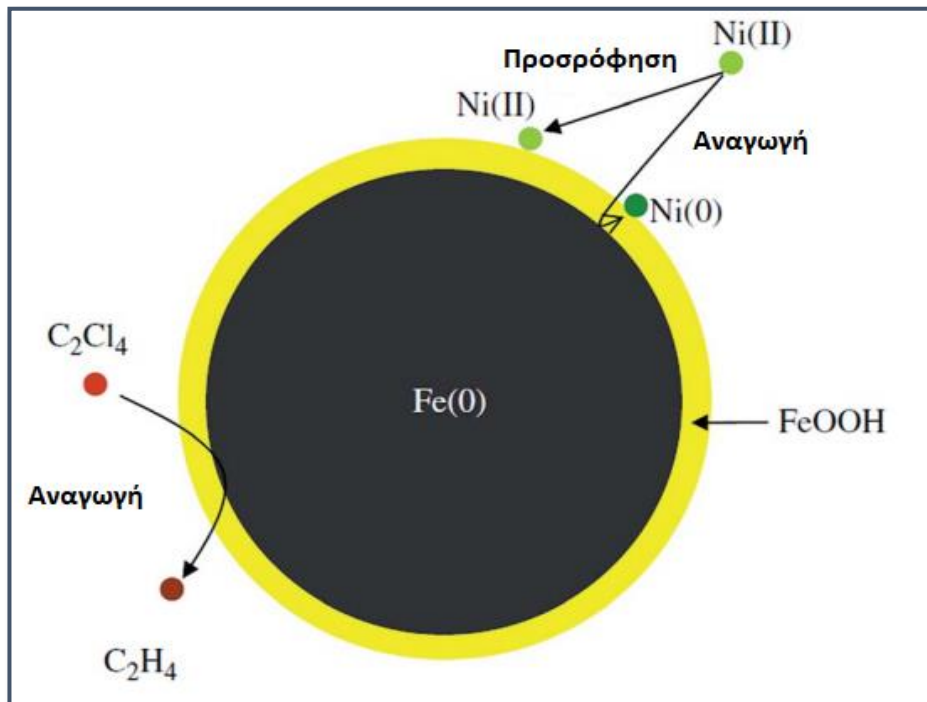


Στο υδάτινο περιβάλλον, οι δέκτες ηλεκτρονίων είναι το νερό και σε κάποιο βαθμό το παραμένον διαλυμένο οξυγόνο, όπου περιγράφεται από τις αντιδράσεις 2.11 και 2.12.



Δεδομένου ότι η οξείδωση του Fe^0 καταναλώνει H^+ και παράγει ιόντα OH^- (εξ. 2.11 και 2.12), υπάρχει μια αύξηση του pH του διαλύματος και μια σχετική μείωση του δυναμικού αναγωγής (E°). Η υψηλή επιφανειακή ελεύθερη ενέργεια του nZVI σε συνδυασμό με την διαχωριστική προσρόφηση του νερού στην επιφάνεια του σιδήρου οδηγεί στον σχηματισμό δεσμευμένων ειδών υδροξυλίου (surfacebound hydroxyl species). Επομένως, πριν από την αντίδραση με τους ρύπους στόχους, ο nZVI αντιδρά γρήγορα με το νερό ή και με το οξυγόνο που υπάρχει στην γύρω του κατάσταση, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό παθητικών στιβάδων οξείδωσης (X. Wang, Yang, και Zhu 2014).

Η δομή του νανοσωματιδίου αποτελείται από ένα εσωτερικό πυρήνα (inner core) που παρουσιάζει τα χαρακτηριστικά ενός μεταλλικού σιδήρου (αναγωγικός παράγοντας) και από ένα οξειδωμένο κέλυφος σιδήρου (oxidized shell) με χαρακτηριστικά του οξειδίου του σιδήρου (sorbent) (Sun κ.ά. 2006b).



Σχήμα 5.5: Η δομή πυρήνα-κελύφους για νανοσωματίδια σιδήρου σε υδατικό διάλυμα. Ο πυρήνας είναι κατασκευασμένος από μεταλλικό σίδηρο ενώ το κέλυφος αποτελείται κυρίως από οξείδια σιδήρου και υδροξείδια. Έτσι, τα νανοσωματίδια σιδήρου εμφανίζουν χαρακτηριστικά τόσο των οξειδίων του σιδήρου (π.χ. ως προσροφητικό) όσο και του μεταλλικού σιδήρου (π.χ. ως αναγωγικού) (Πηγή: Sun κ.ά. 2006b).

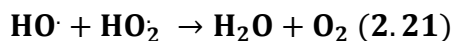
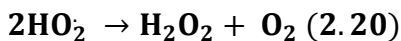
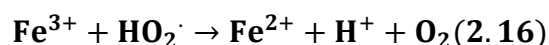
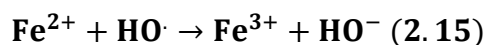
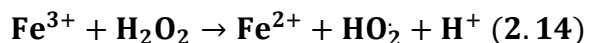
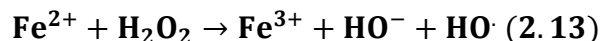
Κατά την χημική αναγωγή οι φαρμακευτικές ενώσεις δέχονται ηλεκτρόνια από άλλα χημικά συστατικά. Για παράδειγμα ο nZVI μπορεί να προκαλέσει την αναγωγή των φαρμακευτικών ενώσεων με αποτέλεσμα την οξείδωση του Fe. Η χημική αναγωγή μπορεί να είναι ο μόνος μηχανισμός απομάκρυνσης που πραγματοποιείται ή μπορεί να είναι σε συνδυασμό με άλλες διεργασίες απομάκρυνσης, όπως είναι η προσρόφηση (Noubacter 2008b; Ghauch κ.ά. 2009; Raychoudhury και Scheytt 2013; Shirazi κ.ά. 2013; Zhou κ.ά. 2014). Προηγούμενες μελέτες έδειξαν ότι οι φαρμακευτικές ενώσεις με ορισμένες λειτουργικές ομάδες (όπως C-N, N= D , nitro ή halogens) μπορεί να αναχθούν από τον nZVI μέσω της χημικής αναγωγής (Raychoudhury και Scheytt 2013). Οι Ghauch κ.ά. 2009 παρατήρησαν την γρήγορη αναγωγή της αμοξικιλίνης και της αμπικιλίνης, ενώ λιγότερο από το 12.6% της καρβαμαζεπίνης απομακρύνθηκε.

5.2.2.3 Κατάλυση

Τα είδη Fe ή ενώσεις που περιέχουν Fe μπορούν να λειτουργήσουν ως καταλύτες στις αντιδράσεις του Fenton. Σε αυτές τις διαδικασίες, τα φαρμακευτικά προϊόντα και άλλοι μικρορύποι μπορούν να

απομακρυνθούν μέσω οξείδωσης (Correia de Velosa και Puro Nogueira 2013; Segura, Martínez, και Melero 2014; Shirazi κ.ά. 2013). Για παράδειγμα, το ZVI και το nZVI χρησιμοποιούνται ως καταλύτες στην αντίδραση Fenton με το H₂O₂ για την απομάκρυνση φαρμακευτικών προϊόντων (Segura κ.ά. 2014; Shirazi κ.ά. 2013) και άλλων ρύπων (Segura κ.ά. 2015).

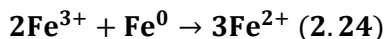
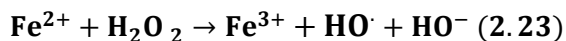
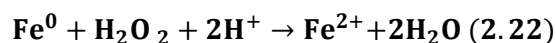
Ανάμεσα στις Προχωρημένες διεργασίες οξείδωσης (AOPs), η οξείδωση Fenton εφαρμόζεται σε μεγάλο βαθμό για την επεξεργασία οργανικών ρύπων λόγω της απλότητας της και επειδή χρησιμοποιεί αντιδραστήρια τα οποία χειρίζονται εύκολα και επίσης δεν προκαλούν κάποιο περιβαλλοντικό πρόβλημα (Baburonusami και Muthukumar 2014a). Το αντιδραστήριο Fenton αποτελείται από διασθενή σίδηρο (Fe²⁺) και υπεροξείδιο του υδρογόνου, τα οποία αντιδρούν κάτω από όξινες συνθήκες, περίπου σε pH ίσο με 3 για την αποφυγή της καθίζησης των οξυϋδροξειδίων του σιδήρου που μπορούν να αναχαιτίσουν τη διαδικασία. Κάτω από αυτές τις συνθήκες παράγονται υψηλά αντιδραστικές ρίζες υδροξυλίου. Οι τυπικές αποδεκτές αντιδράσεις που εμπλέκονται στις διεργασίες Fenton σύμφωνα με τον πρώτο μηχανισμό αλυσίδας παρουσιάζονται παρακάτω. Αυτές οι εξισώσεις (2.13-2.17) εμφανίζουν αντιδράσεις των Fe²⁺ και Fe³⁺ με H₂O₂ και των επακόλουθων ενδιάμεσων εν απουσία άλλων ιόντων και/ ή οργανικών ουσιών. Η αντίδραση (2.13), γνωστή ως η κλασική αντίδραση Fenton, είναι το αρχικό βήμα που παράγει την ισχυρή οξειδωτική ρίζα HO·. Στη διαδικασία, το H₂O₂ καταναλώνεται συνεχώς κατά τη διάρκεια της αντίδρασης και ο σίδηρος που προστίθεται σε μικρές ποσότητες χρησιμεύει ως καταλύτης (Baburonusami και Muthukumar 2014a). Η αναγέννηση του Fe²⁺ μπορεί να επιτευχθεί με συνεχή προσθήκη H₂O₂ στο σύστημα, όπου υπάρχουν ιόντα Fe³⁺ (2.14). Οι εξισώσεις (2.13-2.17) είναι τα βήματα περιορισμού του ρυθμού στη χημεία Fenton, δεδομένου ότι το H₂O₂ καταναλώνεται και το Fe²⁺ αναγεννάται από το Fe³⁺ μέσω αυτών των αντιδράσεων. Οι αντιδράσεις (2.18-2.21) προτείνονται επίσης ότι συμβαίνουν στις διεργασίες Fenton. Οι ρίζες υδροϋπεροξυλίου, HO₂· μπορούν να αντιδράσουν με οργανικές ενώσεις, αλλά είναι λιγότερο ευαίσθητες από το HO· (Litter και Slodowicz 2017).



Η διαδικασία Fenton εμπεριέχει πολλούς περιορισμούς. Καταρχήν, απαιτούνται μεγάλες ποσότητες αλάτων σιδήρου για την απόκτηση υψηλής αποτελεσματικότητας αποδόμησης και απελευθερώνονται στο νερό αυξημένες ποσότητες διαλυμένου σιδήρου. Επίσης, η αντίδραση Fenton απαιτεί όξινο pH το οποίο αυξάνει το κόστος επεξεργασίας (Moon, Park, και Park 2011). Ακόμη, ο σχηματισμός μιας στερεής ιλύς λόγω της καθίζησης των οξειδίων του σιδήρου και η σπατάλη του H₂O₂ αντιπροσωπεύουν δύο σημαντικά μειονεκτήματα σε αυτήν την επεξεργασία (Baburohpusami και Muthukumar 2014a). Λόγω του γεγονότος ότι η σταθερά ρυθμού της αντίδρασης 2.13 είναι πολύ υψηλότερη από αυτής της 2.14, η κατανάλωση Fe²⁺ είναι ταχύτερη από την αναγέννησή τους. Μεγάλη ποσότητα υδροξειδίου του σιδήρου σχηματίζεται ως ιλύς κατά τη διάρκεια της διαδικασίας, δημιουργώντας πρόσθετα προβλήματα διαχωρισμού και απόρριψης, ειδικά στην επεξεργασία μεγάλων όγκων νερού (Litter και Slodowicz 2017).

Η ετερογενής Fenton οξείδωση, η οποία απαιτεί ένα στερεό καταλύτη αντί για διασθενή σίδηρο, είναι μια εναλλακτική διεργασία για την ομογενής Fenton οξείδωση. Η ετερογενής Fenton οξείδωση πραγματοποιείται και σε υψηλότερα pH γιατί τα είδη Fe³⁺ σε αυτούς τους καταλύτες είναι ενσωματωμένα με τη δομή του καταλύτη (Garrido-Ramírez, Theng, και Mora 2010). Επίσης, ένα πλεονέκτημα είναι ότι οι καταλύτες μπορούν εύκολα να ανακτηθούν με την επεξεργασία.

Τα τελευταία χρόνια, ετερογενείς καταλύτες για την αντίδραση Fenton έχουν αναπτυχθεί όλο και περισσότερο. Μέταλλα στοιχειακής κατάστασης, όπως Fe⁰, Zn⁰, Sn⁰ και το Al⁰ είναι γνωστά για αρκετά χρόνια για την αποτελεσματικότητά τους στην αποκατάσταση ρυπασμένων υπόγειων υδάτων (Litter και Slodowicz 2017). Ο nZVI είναι μια υποσχόμενη λύση για την ετερογενής διεργασία Fenton. Τα νανοσωματίδια μηδενικού σθένους (nZVI) έχουν ήδη χρησιμοποιηθεί σε σύστημα τύπου Fenton και έχουν αποδειχθεί ότι είναι ένα ευέλικτο υλικό, ικανό για την αναγωγή/προσρόφηση ανιονικών ανόργανων ενώσεων, βαρέων μετάλλων και οργανικών ενώσεων, λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας, της υψηλής χημικής αντιδραστικότητας και της ικανότητας παραγωγής ενεργών ειδών οξυγόνου σε υδατικά μέσα (Vilardi κ.ά. 2018). Δεδομένου ότι ο nZVI μπορεί να χρησιμεύσει ως πηγή αργής απελευθέρωσης του διαλυμένου Fe²⁺, το οποίο θα ενεργοποιεί το H₂O₂ για την παραγωγή ελεύθερων ριζών υδροξυλίου στο σύστημα Fenton, ο nZVI μπορεί να χρησιμεύσει ως ο ετερογενής καταλύτης για την οξείδωση τύπου Fenton οργανικών προσμειξέων. Αυτό συμβαίνει επειδή ο nZVI διαβρώνεται σε όξινο διάλυμα και παράγει σιδηρούχα ιόντα, οδηγώντας στην οξείδωση Fenton οργανικών ρύπων εν παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου όπως περιγράφεται από τις αντιδράσεις (2.22-2.24) (Zha κ.ά. 2014).



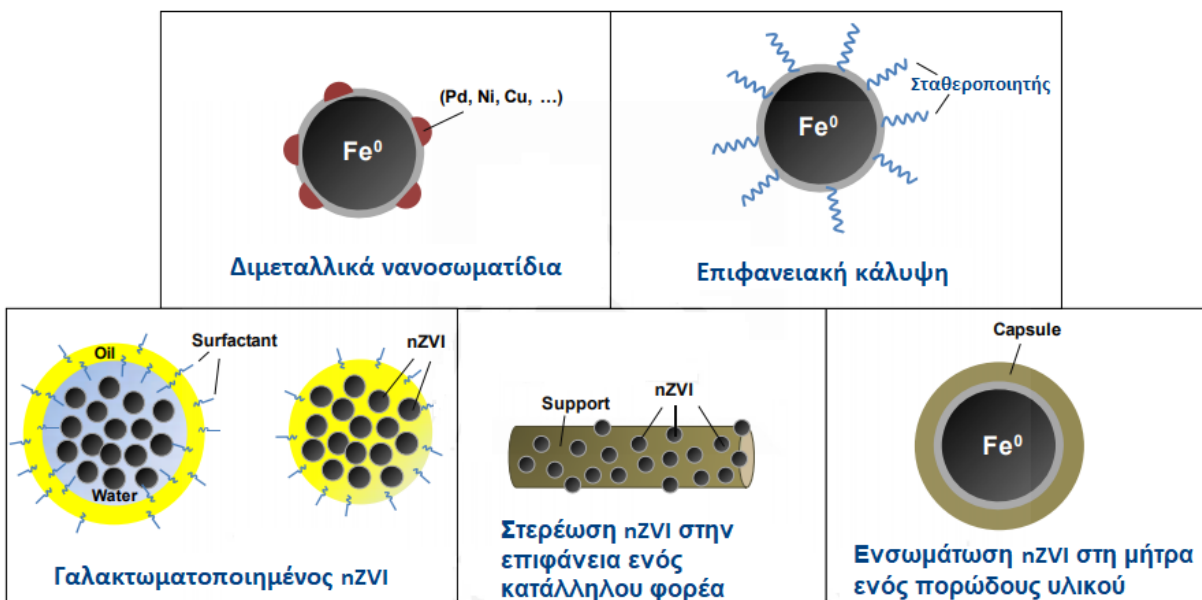
Επιπλέον, η οξείδωση nZVI-Fenton ενσωματώνει την αναγωγή nZVI και την οξείδωση Fenton και θεωρείται ως μια αποτελεσματική διαδικασία για την αποικοδόμηση των οργανικών ρύπων, όπου προηγείται συνήθως μια διαδικασία αναγωγής του nZVI. Στη συνέχεια, το H₂O₂ αντιδρά με το Fe²⁺ που δημιουργείται από την αναγωγή nZVI για να σχηματίσει ρίζες υδροξυλίου, οι οποίες πυροδοτούν την οξείδωση του οργανικού ρύπου και τα αποικοδομημένα προϊόντα του από την αναγωγή.

Αρκετές έρευνες έχουν χρησιμοποιήσει το nZVI ως τον ετερογενή καταλύτη στην οξείδωση Fenton για την οξείδωση οργανικών ρύπων. Το αντιβιοτικό μετρονιδαζόλη (MNZ) σε υδατικό διάλυμα (80 mg/L) απομακρύνθηκε ταχέως με τη χρήση nZVI εντός 5 λεπτών στο αρχικό διάλυμα με pH ίσο με 5 (Fang κ.ά. 2011). Ο nZVI που συντέθηκε από τα εκχυλίσματα σταφυλιών, μαύρου τσαγιού και φύλλων αμπέλου χρησιμοποιήθηκαν για την αποικοδόμηση της ιβουπροφαίνης σε υδατικά διαλύματα και αμμώδη εδάφη τα οποία ήταν ρυπασμένα με ιβουπροφαίνη και η αποδοτικότητα της αποδόμησης αυξήθηκε σε ποσοστό άνω του 95% με την καταλυόμενη αντίδραση τύπου nZVI-Fenton (Machado, Stawiński, κ.ά. 2013). Οι Zha κ.ά. 2014 μελέτησαν την ετερογενή οξείδωση τύπου Fenton της αμοξυκιλλίνης χρησιμοποιώντας τον nZVI. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο nZVI που χρησιμοποιείται ως καταλύτης για την ετερογενή οξειδωτική αποικοδόμηση της αμοξυκιλλίνης με την οξείδωση Fenton είναι μια καλή εναλλακτική στρατηγική. Συγκεκριμένα, με μια αρχική συγκέντρωση H_2O_2 ίση με 6.6 mM, nZVI 500 mg/L, και pH ίσο με 3 και θερμοκρασία 30°C αποδομήθηκε περισσότερο από το 86.5% της αμοξυκιλλίνης από τα λύματα χρησιμοποιώντας nZVI/ H_2O_2 αφού το Fe^{2+}/Fe^{3+} εκπλύθηκε από nZVI και τα οξείδια σιδήρου, στη συνέχεια αντέδρασαν με το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) για την δημιουργία πολύ αντιδραστικών ριζών υδροξυλίου ($\cdot OH$), οι οποίες μπορούσαν να οξειδώσουν γρήγορα την αμοξυκιλλίνη εντός 21 λεπτών.

5.3 Τροποποίηση nZVI

Αν και ο κοινός nZVI, έχει αποδειχθεί ότι είναι αποτελεσματικός για την απομάκρυνση ρύπων, παρουσιάζει όμως κάποια μειονεκτήματα. Η χρήση του nZVI για την περιβαλλοντική αποκατάσταση είναι περιορισμένη λόγω της έλλειψης σταθερότητας και της συσσωμάτωσης του σε μικρό κροκίδες, τα οποία μειώνουν την δραστηριότητα και την αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης (Jiang κ.ά. 2011). Η συσσωμάτωση του nZVI πραγματοποιείται μέσω των δυνάμεων Van der Waals και των μαγνητικών ηλεκτρικών διπολικών αλληλεπιδράσεων (X. Zhao κ.ά. 2016). Η συσσωμάτωση του nZVI έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της ειδικής επιφάνειας των νανοσωματιδίων και συνεπώς την μείωση της αντιδραστικότητας του. Επίσης, εν παρουσία διαλυμένου οξυγόνου και νερού, επιταχύνεται η παθητικοποίηση των νανοσωματιδίων και συνεπώς μείωση της αντιδραστικότητας τους (X. Zhao κ.ά. 2016). Επιπλέον, ένα ακόμη πρόβλημα που προκύπτει από την εφαρμογή της άμεσης χρήσης του nZVI, είναι η δυσκολία διαχωρισμού του από το μέσο που έχει επεξεργαστεί (Fu, Dionysiou, και Liu 2014).

Για να εμποδιστεί η συσσωμάτωση του nZVI και η βελτίωση των ιδιοτήτων του nZVI για την αποτελεσματική του χρήση στην περιβαλλοντική αποκατάσταση περιβαλλοντικών υδάτων και εδαφών, έχουν αναπτυχθεί διάφορες τροποποιήσεις της δομής και σύνθεσης του. Ο nZVI μπορεί να τροποποιηθεί με ένα εύρος υλικών και φορέων έτσι ώστε να αυξηθεί η σταθερότητα του και η αντιδραστικότητά του. Οι πιο συχνές μέθοδοι τροποποίησης του nZVI περιλαμβάνουν μίγματα άλλων μετάλλων σε nZVI (BnZVI), επικάλυψη της επιφάνειας του nZVI, γαλακτωματοποίηση του nZVI (EZVI), υποστήριξη του nZVI σε έναν φορέα ή παγίδευση του nZVI σε μια μήτρα. Μια απεικόνιση των μεθόδων τροποποίησης του στοιχειακού νανοσιδήρου παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.6.



Σχήμα 5.6: Σύνοψη των διαφορετικών τροποποιήσεων του nZVI προκειμένου να βελτιωθούν οι ιδιότητές του.

5.3.1 Διμεταλλικά νανοσωματίδια

Μια μέθοδος που έχει ευρέως χρησιμοποιηθεί για την αύξηση της δραστικότητας του στοιχειακού νανοσιδήρου είναι η προσθήκη στον νανοσίδηρο ενός άλλου ευγενέστερου μετάλλου (Pd, Pt, Ag, Ni, Cu, κλπ.) Δηλαδή, δημιουργείται στην επιφάνεια του νανοσωματιδίου ένα κράμα σιδήρου-περισσότερο ευγενούς μετάλλου. Η σύνθεση των διμεταλλικών σωματιδίων λαμβάνει χώρα αναμιγνύοντας τα σωματίδια nZVI με ένα διάλυμα του ευγενέστερου μετάλλου. Τα μέταλλα αυτά λειτουργούν ως καταλύτες. Τα διμεταλλικά σωματίδια μειώνουν την εναπόθεση προϊόντων διάβρωσης στην επιφάνεια των σωματιδίων και προστατεύουν την επιφάνεια του nZVI από την παθητικοποίηση (Yan κ.ά. 2012a). Σε αυτά τα ηλεκτροχημικά ζεύγη, ο nZVI θεωρείται ότι συμπεριφέρεται ως άνοδος, και οξειδώνεται για τη προστασία του ευγενούς μετάλλου. Η χημική αναγωγή των απορροφούμενων ρύπων στη διμεταλλική επιφάνεια του nZVI θεωρείται ότι πραγματοποιείται μέσω της απευθείας μεταφοράς ηλεκτρονίων με το ευγενές μέταλλο είτε μέσω της αντίδρασης με το υδρογόνο που παράγεται από την οξείδωση του Fe(0). Στα διμεταλλικά συστήματα με βάση το σίδηρο, ο σχηματισμός γαλβανικών στοιχείων μεταξύ σιδήρου και καταλυτικών μετάλλων ενισχύει τη μεταφορά ηλεκτρονίων από το Fe⁰ σε ρυπαντικούς παράγοντες. Επίσης, τα καταλυτικά πρόσθετα μετάλλων επιταχύνουν το σχηματισμό ενεργού υδρογόνου στην επιφάνεια των σωματιδίων και αλλάζουν τις ηλεκτρονικές ιδιότητες του σιδήρου, προωθώντας την απομάκρυνση των ρύπων (Liu, Qian, και Jiang 2014).

Έχουν πραγματοποιηθεί πολλές έρευνες για το διμεταλλικό nZVI (bimetallic nZVI) για την αποκατάσταση ρύπανσης, συμπεριλαμβανομένων των Fe/Pd, Fe/Pt, Fe/Ag και Fe/Ni (Hanay και TÜRK 2019). Το παλλάδιο (Pd) έχει αποδειχθεί ότι είναι το πιο αποτελεσματικό ανάμεσα στα μέταλλα λόγω της βέλτιστης δομής του και των χημικών του ιδιοτήτων για την παραγωγή ενεργών ειδών υδρογόνου (X. Zhao κ.ά. 2016). Οι Schrick κ.ά. 2002 αναφέρουν ότι οι ρυθμοί αντίδρασης με τα νανοσωματίδια Fe/Pd ήταν υψηλότεροι από τον κοινό nZVI για την αποικοδόμηση του τριχλωροαιθυλενίου.

5.3.2 Επιφανειακή κάλυψη nZVI

Τα «γυμνά» νανοσωματίδια ZVI παρουσιάζουν δύο σημαντικά προβλήματα: α) εν παρουσία υδάτινου περιβάλλοντος, διαβρώνονται και οξειδώνονται γρήγορα και επομένως μειώνεται η δραστηριότητά τους. β) συσσωματώνονται λόγω των δυνάμεων Van der Waals και της μαγνητικής έλξης με συνέπεια την μείωση της κινητικότητάς τους δια μέσου των πόρων του υδροφόρου στρώματος, όταν χρησιμοποιούνται με έγχυση για τον καθαρισμό των υπόγειων νερών.

Η τροποποίηση των επιφανειακών ιδιοτήτων ήταν μια από τις κύριες προσεγγίσεις με στόχο την αύξηση της διασποράς nZVI σε υδατικά μέσα και της κινητικότητας σε πορώδη μέσα. Η επιφανειακή επικάλυψη προκαλεί αλλαγή της επιφανειακής φόρτισης του nZVI, η οποία αποτρέπει την ηλεκτροστατική έλξη μορίων και μειώνει τη συσσωμάτωσή τους (Tesh και Scott 2014). Οι υδροφοβικές ουσίες ενσωματώνονται στην επιφάνεια του nZVI, δημιουργώντας απωστικές δυνάμεις και ενισχύοντας την διασπορά των νανοσωματιδίων. Έχουν δοκιμαστεί, φυσικά και τροποποιημένα πολυμερή, ανιονικοί επιφανειοδραστικοί παράγοντες και άλλες οργανικές επικαλύψεις (Tosco κ.ά. 2014). Ενδιαφέρον είναι η εφαρμογή των βιοπολυμερών λόγω της διαθεσιμότητας, του χαμηλού τους κόστους, αλλά και της φιλικότητας τους ως προς το περιβάλλον (Xiong, Zhao, και Pan 2007). Μεταξύ των βιοπολυμερών, αποδείχτηκε ιδιαίτερα επιτυχής η χρήση αμύλου, καρβοξυμεθυλοκυτταρίνης (Carboxymethyl cellulose CMC) και κόμμεος γκούαρ (Tiraferrri κ.ά. 2008).

Οι Xiong κ.ά. 2007 μελέτησαν την ικανότητα μείωσης της περιεκτικότητας σε υπερχλωρικά άλατα σε υδατικό μέσο. Τα υπερχλωρικά είναι πλήρως διαλυτά στο νερό, το οποίο αποτελεί σοβαρό πρόβλημα για την απομάκρυνσή τους. Τα νανοσωματίδια σταθεροποιημένα με άμυλο ή CMC απομάκρυναν τα υπερχλωρικά άλατα από δείγματα νερού 1.8 και 3.3 φορές ταχύτερα, αντίστοιχα, σε σύγκριση με τα μη τροποποιημένα nZVI. Οι Qiu κ.ά. 2012 κατά τη διάρκεια του καθαρισμού των υδάτων ποταμού μολυσμένων με Cr(VI), χρησιμοποιώντας nZVI σταθεροποιημένο με CMC (0.5% κατά βάρος), παρατήρησαν μια αποτελεσματική απομάκρυνση του χρωμίου. Ο nZVI τροποποιημένος με CMC παρουσίασε μια χαμηλή συσσωμάτωση και απουσία τοξικότητας έναντι μικροοργανισμών.

5.3.3 Γαλακτωματοποιημένος nZVI

Η γαλακτωματοποίηση του nZVI αποτελείται από το σχηματισμό του τύπου γαλακτώματος νερού/ελαίου γαλακτώματος που προστατεύει την επιφάνεια του nZVI, αποτρέπει την συσσωμάτωση και βελτιώνει την αποδόμηση μη πολικών ουσιών (Berge και Ramsburg 2010). Υπάρχουν δύο είδη γαλακτωμάτων του τύπου νερό-σε έλαιο-σε νερό (W/O/W) ή έλαιο σε νερό (O/W). Στην περίπτωση παραγωγής W/O/W, σχηματίζεται μια υδρόφοβη μεμβράνη (φιλμ λαδιού), που διαχωρίζει τα σωματίδια nZVI που περιέχονται σε σταγονίδια νερού με μεγέθη 10-20 μm από το υπόλοιπο μέσο (Quinn κ.ά. 2005).

Ο τύπος γαλακτώματος O/W, συνίσταται στην τοποθέτηση του nZVI σε μια μη πολική ουσία, π.χ. σογιέλαιο, το οποίο επιτυγχάνει μείωση της συσσωμάτωσης και προστατεύει τον nZVI από τη συσσωμάτωση. Τα αποτελέσματα της μελέτης των Berge και Ramsburg 2009 έδειξαν ότι τα σταγονίδια λαδιού (1- 2 μm) που περιέχουν νανοσωματίδια σιδήρου μεταφέρονται εύκολα από αμμόδη μέσα και συμμετέχουν ενεργά στην αντίδραση της αποχλωρίωσης.

5.3.4 Στερέωση nZVI στην επιφάνεια ενός κατάλληλου φορέα και ενσωμάτωση στη μήτρα ενός πορώδους υλικού

Ένα από τα κύρια προβλήματα που προκύπτουν από την εφαρμογή της άμεσης χρήσης των νανοσωματιδίων ZVI, είναι η δυσκολία διαχωρισμού του από το μέσο μετά από επεξεργασία. Αυτό το πρόβλημα μπορεί να αντιμετωπιστεί μέσω της χρήσης υποστηρικτικών υλικών, όπως σίλικα, ενεργός άνθρακας, ζέολιθος, σεπιόλιθος, biochar ή μέσω της διασποράς νανοσωματιδίων μέσα στη μήτρα ενός πορώδους υλικού όπως κοκκώδεις ενεργός άνθρακας, χιτοζάνη ή ρητίνη (Toli κ.ά. 2018). Τα υλικά αυτά εκτός από την ακινητοποίηση του nZVI, μπορούν να επηρεάσουν και τις φυσικοχημικές του ιδιότητες (Yan κ.ά. 2012b; Tesh και Scott 2014). Η ακινητοποίηση του nZVI από τους παραπάνω φορείς μπορεί να επιτευχθεί μέσω της στερέωσης του nZVI στην επιφάνειά τους ή παγιδεύοντας μέσα στους πόρους τους.

Ανάλογα με τα χαρακτηριστικά του κάθε φορέα, τα χαρακτηριστικά προσρόφησης του nZVI μπορούν να βελτιωθούν (Yan κ.ά. 2012a). Πολλές έρευνες έχουν δείξει ότι, ακινητοποιώντας τα σωματίδια nZVI σε σταθερούς φορείς, παρέχεται μια εύκολη διαχείριση του υλικού (Ling κ.ά. 2012). Το κύριο πρόβλημα της τροποποίησης αυτής είναι, ότι τα νανοσωματίδια εκτεθειμένα στην επιφάνεια του φορέα, έρχονται σε επαφή με τον αέρα και οξειδώνονται γρήγορα. Επομένως, η ενσωμάτωση του nZVI είναι προτιμότερο να ενισχύει τη σταθερότητα του nZVI χωρίς να θυσιάζει την αποτελεσματικότητά του για την απομάκρυνση ρύπων (H. Liu κ.ά. 2010).

Μια άλλη μέθοδος ακινητοποίησης του nZVI είναι η «παγίδευση» του σε μια μήτρα. Για παράδειγμα, «παγίδευση» σε αλγινικό ασβέστιο (Ravikumar κ.ά. 2016), χιτοζάνη (T. Liu κ.ά. 2010) και αραβικό κόμμι (Arabic gum) (Long και Ramsburg 2011). Η ενσωμάτωση σε νανο ή μικροσφαιρίδια άνθρακα είναι η πιο υποσχόμενη. Η ενσωμάτωση του nZVI σε προστατευτικές κάψουλες άνθρακα οδηγεί σε μοναδικό πυρήνα-κελύφους του νανοϋλικού όπου εμφανίζουν τις προσροφητικές ιδιότητες του άνθρακα και τις αναγωγικές ιδιότητες του nZVI (Sun κ.ά. 2012; Kharison κ.ά. 2012).

Μια υποστηρικτική πορώδης μήτρα πρέπει να έχει τις ακόλουθες ιδιότητες: (α) να ευνοεί όχι μόνο τη χημική αλλά και τη φυσική σύνδεση με τα νανοσωματίδια σιδήρου χωρίς να επηρεάζει την αντιδραστικότητά τους, (β) να είναι χημικά αδρανής και (γ) να επιτρέπει την πρόσβαση των ρύπων στο nZVI (Baburohnusami και Muthukumar 2014b). Οι ρητίνες που έχουν την δυνατότητα κατιονικής ανταλλαγής, είναι ένα ενδιαφέρον πορώδες υλικό για την υποστήριξη του nZVI, που συνδυάζει όλες τις παραπάνω ιδιότητες με ένα επιπλέον χαρακτηριστικό, την ικανότητα προσρόφησης των υποπροϊόντων (Toli κ.ά. 2018).

5.4 Τοξικότητα nZVI

Οι τροποποιήσεις του nZVI αυξάνουν τη σταθερότητα, την αντιδραστικότητα, την κινητικότητα και μειώνουν την συσσωμάτωση και τη παθητικοποίηση του nZVI. Ωστόσο, οι τροποποιήσεις του nZVI μπορεί να οδηγήσουν στη δημιουργία υλικών που όχι μόνο απομακρύνουν τους ρύπους πιο αποτελεσματικά, αλλά επίσης συσσωρεύονται σε ζωντανούς οργανισμούς, μεταναστεύουν σε μεγάλες αποστάσεις, ή γίνονται φορείς άλλων μολυσματικών ουσιών. Μελέτες έχουν δείξει ότι τα αποτελέσματα τοξικότητας του nZVI είναι περιορισμένα σε σύγκριση με άλλα νανοσωματίδια (Reijnders 2006).

Η τοξικότητα των νανοσωματιδίων μπορεί να προκληθεί από διάφορους παράγοντες και σε μεγάλο βαθμό ευθύνεται η υψηλή αντιδραστικότητά τους. Ο nZVI προκαλεί κυρίως επιπτώσεις στους μικροοργανισμούς και σε μικρότερο βαθμό, στα καρκινοειδή, στις προνύμφες των ψαριών, στα αρθρόποδα, στα ενελίδια, στα φυτά και περιστασιακά στα κύτταρα των θηλαστικών. Μελέτες δείχνουν ότι ο nZVI μπορεί να προσροφηθεί σε κυτταρικές μεμβράνες βακτηρίων ή να διεισδύσει μέσω αυτών, γεγονός που συχνά οδηγεί σε διαταραχές στη λειτουργία του κυττάρου (Auffan κ.ά. 2008). Τα νανοσωματίδια που προσροφώνται στις κυτταρικές μεμβράνες μπορούν να μπλοκάρουν τους κυτταρικούς αγωγούς, να προκαλέσουν δομικές αλλαγές στις μεμβράνες, ή να αναστείλουν την κινητικότητα και την πρόσληψη θρεπτικών ουσιών και να οδηγήσουν στο θάνατο των βακτηρίων. Οι έρευνες δείχνουν ότι οι τροποποιήσεις της επιφάνειας nZVI μπορούν να βελτιώσουν τη σταθεροποίηση του, τη μείωση της συσσωμάτωσης και τη μείωση της τοξικότητας (Keller κ.ά. 2012).

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

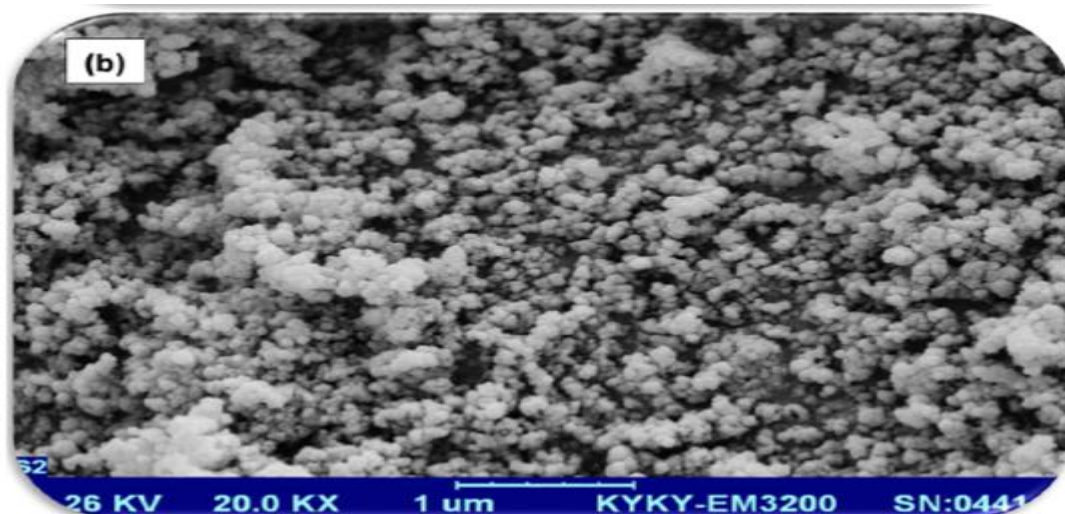
Στο υποκεφάλαιο αυτό αναφέρονται έρευνες από την διεθνή βιβλιογραφία που έχουν καταγραφεί για τη χρήση των νανοσωματιδίων σιδήρου μηδενικού σθένους με σκοπό την απομάκρυνση των ενδοκρινικών διαταρακτών και των μη στεροειδών αντιφλεγμονωδών φαρμάκων, δίνοντας ιδιαίτερη έμφαση στις ουσίες που μελετώνται και πειραματικά στο 2^ο μέρος της παρούσας διπλωματικής. Από την βιβλιογραφική ανασκόπηση προέκυψε ότι για την εννεϋλοφαινόλη, τη δισφαινόλη A, την τρικλοζάνη, την ιβουπροφαίνη και τη δικλοφενάκη υπάρχουν αρκετές έρευνες για την αποδόμησή τους με το nZVI και την περιγραφή των μηχανισμών που αναπτύσσονται κατά την απομάκρυνσή τους. Ωστόσο, για ουσίες όπως η κετοπροφένη και η ναπροξένη, η ερευνητική δραστηριότητα για την απομάκρυνσή τους με τη χρήση του nZVI είναι ακόμα περιορισμένη. Στο τέλος του κεφαλαίου παρουσιάζονται 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 (Πίνακας 6. 1).

6.1 Δισφαινόλη A (BPA)

Ο στοιχειακός σίδηρος έχει χρησιμοποιηθεί σε ενεργά διαπερατά φράγματα (active permeable barriers) για την επεξεργασία υπόγειων υδάτων ρυπασμένων με BPA. Στις αναπτυσσόμενες χώρες, χρησιμοποιείται επίσης σε φίλτρα οικιακής χρήσης για την απομάκρυνση της BPA (Elhaz κ.ά. 2013; Park κ.ά. 2015; Koduru κ.ά. 2016). Η απομάκρυνση της BPA με τη σκόνη στοιχειακού σιδήρου έχει αρκετά πλεονεκτήματα: i) ο σίδηρος μηδενικού σθένους είναι φθηνός και διατίθεται εύκολα σε διάφορες μορφές. ii) σε απόκριση στη διάβρωση (οξειδωση) σιδήρου, παράγονται υδροξείδια του σιδήρου που προσροφούν σε μεγάλο βαθμό την BPA. iii) περιορισμένα ενδιάμεσα προϊόντα παράγονται κατά τη διάρκεια διάβρωσης στοιχειακού σιδήρου σε αεριζόμενα ύδατα (Park κ.ά. 2015; Koduru κ.ά. 2016).

Οι Dehghani κ.ά. 2020 μελέτησαν την σύνθεση στοιχειακού νανοσιδήρου ενσωματωμένου σε χιτοζάνη (nZVI-chitosan) για την διεύρυνση του ως προσροφητικού υλικού για την απομάκρυνση της BPA σε πραγματικά φαρμακευτικά λύματα, όπου είναι εμπλουτισμένα με BPA. Μελέτησαν, ακόμη μέσω

πειραμάτων την επίδραση ιόντων (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+}), όπου υπάρχουν στα λύματα και όπου μπορούν να επηρεάσουν την αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης της BPA. Επίσης, διερεύνησαν την αναγέννηση του προσροφητικού υλικού. Το προσροφητικό υλικό nZVI-χιτοζάνη συντίθεται με την αναγωγή Fe^{3+} με NaBH_4 , εν παρουσία της χιτοζάνης ως σταθεροποιητή.



Εικόνα 6.1: nZVI-chitosan (Πηγή: Dehghani κ.ά. 2020)

Μελέτησαν ένα εύρος μεταβλητών μέσω πειραμάτων batch: χρόνος επαφής (5-100 min), pH (3-11), δόση (nZVI- χιτοζάνης) και αρχική συγκέντρωση BPA (3.5-6.5 mg/L). Η διαδικασία προσρόφησης είναι πολύ γρήγορη και η απόδοση απομάκρυνσης έφτασε τη μέγιστη τιμή μέσα σε μία ώρα. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι με την επιμήκυνση του χρόνου επαφής, η έκταση της προσρόφησης αυξάνεται μέχρι να φτάσει στο μέγιστο. Η προσρόφηση της BPA αυξάνεται και δεν παρατηρείται περαιτέρω βελτίωση μετά από μία ώρα, κάτι που μπορεί να οφείλεται στη μειωμένη αρχική συγκέντρωση της BPA και στη μείωση των ενεργών σημείων στην προσροφητική επιφάνεια. Γενικά, η ικανότητα προσρόφησης αυξάνεται με το χρόνο επαφής και γίνεται σταθερή σε μια συγκεκριμένη χρονική στιγμή, μετά την οποία η έκταση της απομάκρυνσης παραμένει σταθερή.

Με την αύξηση της προσροφητικής δοσολογίας, αυξάνεται επίσης η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης. Με την αύξηση της προσροφητικής δοσολογίας από 0.15 σε 1.5 g/L, επιτεύχθηκε η μέγιστη απόδοση 97.23%, στα 1.0 g/L. Για μια σταθερή αρχική συγκέντρωση, η αύξηση της προσροφητικής δοσολογίας θα παρέχει μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια, και επομένως περισσότερες θέσεις προσρόφησης, οδηγώντας έτσι σε αυξημένη αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης.

Παρατήρησαν, ακόμη ότι με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης BPA από 2 σε 6 mg/L, η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης της BPA αυξήθηκε επίσης από 84% σε 90%. Η αύξηση της αποτελεσματικότητας απομάκρυνσης με την αύξηση της συγκέντρωσης ρυπαντικού παράγοντα μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης μολυσματικών ουσιών, περισσότερα μόρια ρυπαντικού παράγοντα μπορούν να απομακρυνθούν από τη διαθέσιμη επιφάνεια των

νανοσωματιδίων. Όμως, φυσικά, η επιφάνεια των νανοσωματιδίων είναι περιορισμένη, και ως εκ τούτου η μέγιστη απόδοση απομάκρυνσης μπορεί να επιτευχθεί με τη βέλτιστη αρχική συγκέντρωση.

Γενικά, η μέγιστη προσρόφηση λαμβάνει χώρα σε εύρος pH 3 έως 4.5. Σε αυτή τη μελέτη, η μέγιστη προσρόφηση λήφθηκε σε pH ίσο με 3, με αρχική συγκέντρωση BPA 5 mg/L. Η αύξηση του pH από 3 σε 4.5, είχε αποτέλεσμα τη μείωση της αποτελεσματικότητας απομάκρυνσης της BPA από 97% σε 90%. Υπό αλκαλικές συνθήκες, η BPA φορτίζεται αρνητικά λόγω της αύξησης των συγκεντρώσεων ιόντων υδροξειδίου. Επομένως, η προσρόφηση της BPA μειώνεται λόγω της ηλεκτροστατικής απωθήσεως καθώς και του ανταγωνισμού μεταξύ ιόντων υδροξειδίου και των οξυανιόντων BPA στις ενεργές θέσεις προσρόφησης. Είναι ενδιαφέρον ότι η απομάκρυνση της BPA από φαρμακευτικά λύματα λήφθηκε ίση με 93.8% για αρχική συγκέντρωση BPA ίση με 6 mg/L, δόση προσροφητικού 1.5 g/L, σε pH διαλύματος 3 και χρόνο επαφής 1 ώρα. Για τα συνθετικά λύματα, η αποδοτικότητα απομάκρυνσης της BPA που αποκτήθηκε ήταν 95% για τις ίδιες συνθήκες διεργασίας με εκείνες που χρησιμοποιήθηκαν για τα φαρμακευτικά λύματα. Η μικρή διακύμανση μπορεί να οφείλεται στην παρουσία άλλων ρύπων που ανταγωνίζονται την BPA για την προσρόφηση στις ενεργές θέσεις στην επιφάνεια nZVI-χιτοζάνης. Επίσης, οι υψηλότερες τιμές θερμοκρασίας αύξησαν την προσρόφηση της BPA στο σύνθετο υλικό nZVI-χιτοζάνη (20-60°C). Τα αποτελέσματα αναχαίτησης των συνυπαρχόντων ιόντων στην προσρόφηση της BPA ακολούθησαν τη σειρά των $Mn^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Fe^{2+}$ για τα κατιόντα και $SO_4^{2-} > NO_3^- > Cl^-$ για τα ανιόντα.

Για την επεξεργασία βιομηχανικών λυμάτων μεγάλης κλίμακας, η προσρόφηση είναι δύσκολο να εφαρμοστεί λόγω της ανάγκης για τεράστια ποσότητα προσροφητικών, γεγονός που αυξάνει το κόστος λειτουργίας. Για να μειωθεί, το κόστος λειτουργίας, το προσροφητικό θα πρέπει να χρησιμοποιείται πολλές φορές. Οι Dehghani κ.ά. 2020 αναγέννησαν το υλικό nZVI-χιτοζάνη χρησιμοποιώντας ένα διάλυμα μεθανόλης. Τα προσροφημένα BPA νανοσωματίδια ξηράθηκαν στον ήλιο και στη συνέχεια προστέθηκαν σε διάλυμα μεθανόλης. Το διάλυμα αναδεύθηκε σε 150 rpm για 48 ώρες, διηθήθηκε και πλύθηκε με απιονισμένο νερό μέχρι η τιμή του pH να φτάσει στο ουδέτερο. Το αναγεννημένο προσροφητικό χρησιμοποιήθηκε ξανά για την απομάκρυνση της BPA σε 4 κύκλους. Παρατηρήθηκε ότι η αποτελεσματικότητα προσρόφησης ήταν 95, 85, 65 και 40% στον 1^ο, 2^ο, 3^ο και 4^ο κύκλο, αντίστοιχα.

Οι (C.-M. Liu κ.ά. 2018) μελέτησαν μέσω batch πειραμάτων, την ταυτόχρονη απομάκρυνση Cu^{2+} και BPA σε συνδυασμό από το Biochar-nZVI (BC-nZVI) με ένα σύστημα υπερθειικών (BC-nZVI/PS). Το BC-nZVI συντέθηκε από κέναφ και εκχύλισμα πράσινου τσαγιού. Η ταυτόχρονη παρουσία βαρέων μετάλλων και οργανικών ρύπων εμφανίζεται πολύ συχνά στα πραγματικά λύματα (Diao, Xu, Jiang, κ.ά. 2016; Deng κ.ά. 2017). Απέδειξαν, ότι μια χαμηλή συγκέντρωση Cu^{2+} ευνοεί την απομάκρυνση της BPA με τη χρήση του συστήματος (BC-nZVI/PS). Παρατηρήθηκε υψηλή αντιδραστικότητα προς την ταυτόχρονη απομάκρυνση Cu^{2+} και BPA από το σύστημα (BC-nZVI/PS). Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε 90 και 98% απομάκρυνση της BPA σε παρουσία 2.5 και 5 mg/L Cu^{2+} , αντίστοιχα. Όμως, όταν η παρουσία του Cu^{2+} αυξήθηκε από 5 mg/L σε 10 mg/L, η απομάκρυνση της BPA μειώθηκε από 98% σε 62.5%. Αυτό πραγματοποιήθηκε για δυο λόγους, μια χαμηλή συγκέντρωση Cu^{2+} μπορεί να επιταχύνει τη διάβρωση του nZVI, οδηγώντας στην απελευθέρωση Fe^{2+} από το σύστημα B-nZVI, όπου ήταν ευνοϊκό για την αποσύνθεση των PS (persulfate). Από την άλλη πλευρά έχει αναφερθεί ότι το PS θα μπορούσε να ενεργοποιηθεί από το Cu^{2+} για τη δημιουργία $SO_4^{\cdot-}$ (θειικές ρίζες) (Liu et al., 2012), το οποίο θα μπορούσε να λάβει μέρος στην απομάκρυνση της BPA. Ωστόσο, βρέθηκε αρνητική επίδραση στην απομάκρυνση της BPA, όταν η συγκέντρωση του Cu^{2+} ήταν μεγαλύτερη από 5 mg/L. Ο μηχανισμός αντίδρασης για την ταυτόχρονη

απομάκρυνση Cu^{2+} και BPA από το σύστημα BC-nZVI/PC, περιελάμβανε μια συνεργιστική επίδραση μεταξύ της αναγωγής Cu^{2+} και της οξειδωσης της BPA. Για τη διαδικασία απομάκρυνσης του Cu^+ , τα είδη Cu^0 θα μπορούσαν πρώτα να απορροφηθούν στην επιφάνεια BC-nZVI και οι λειτουργικές ομάδες όπως το καρβοξύλιο και το υδροξύλιο στην επιφάνεια BC-nZVI μπορούσαν να αντιδράσουν με είδη Cu^{2+} μέσω διαδικασιών συν-καταβύθισης και συμπλοκοποίησης. Στη συνέχεια, τα προσροφημένα είδη Cu^{2+} μπορούσαν να αναχθούν σε είδη Cu^+ και Cu^0 μέσω μιας διεργασίας αναγωγής των ηλεκτρονίων. Για τη διαδικασία απομάκρυνσης της BPA, η BPA μπορούσε επίσης να προσροφηθεί στην επιφάνεια BC-nZVI. Εν τω μεταξύ, το Fe^{2+} απελευθερώθηκε από το υλικό BC-nZVI υπό όξινες συνθήκες. Στη συνέχεια, το Fe^{2+} αντιδρά με το διαλυμένο οξυγόνο για τη δημιουργία H_2O_2 , το οποίο επιτρέπει την αντίδραση τύπου Fenton. Επίσης παράχθηκαν και ελεύθερες ρίζες σουπεροξειδίου ($\cdot\text{O}_2^-$) οι οποίες ενεργοποιούν το PS για τη δημιουργία $\text{SO}_4^{\cdot-}$ (θειικό ριζικό ανιόν). Επιπλέον, το PS μπορούσε επίσης να ενεργοποιηθεί από το Cu^{2+} για τη δημιουργία $\text{SO}_4^{\cdot-}$. Τόσο το $\text{HO}\cdot$ όσο και το $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ήταν δύο κύρια αντιδραστικά είδη στο σύστημα BC-nZVI/PS και το $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ήταν η πρωτογενής ρίζα υπεύθυνη για την αποδόμηση της BPA. Στη συνέχεια, η BPA μπορούσε να αποδομηθεί σε μια σειρά προϊόντων όπως: P-isopropenyl phenol, 4-ισοπροπυλοφαινόλη (4-isopropylphenol), 4 υδροξυακετοφαινόνη, (4-hydroxyacetophenone), p-υδροκινόνη (p-hydroquinone), φουμαρικό οξύ (fumaric acid) και 2-υδροξυπροπιονικό οξύ (hydroxypropionic acid). Τα παραπάνω προϊόντα, τελικά ανοργανοποιήθηκαν σε ανόργανα προϊόντα, συμπεριλαμβανομένων των CO_2 και H_2O . Επίσης, παρατήρησαν την μεγαλύτερη απομάκρυνση BPA και Cu^{2+} σε pH=3 ίση με 98.8% και 97%, αντίστοιχα. Αυτό συνέβη λόγω της μεγαλύτερης αντιδραστικότητας του BC-nZVI κάτω από όξινες συνθήκες, λόγω της επιταχυνόμενης διάβρωσης του nZVI. Επιπλέον, οι όξινες συνθήκες ήταν ευνοϊκότερες για την παραγωγή $\text{SO}_4^{\cdot-}$. Αυτή η έρευνα έδειξε ότι το σύστημα BC-nZVI/PS με μια ισχυρή απόδοση ανάγωγης και οξειδωσης μπορεί να είναι κατάλληλο για την επεξεργασία λυμάτων σε πραγματικό χρόνο που διαθέτουν τους ίδιους ρυπαντικούς παράγοντες όπως ελήφθησαν σε αυτήν την έρευνα.

Οι Xi κ.ά. 2014 χρησιμοποίησαν ένα σύνθετο υλικό nZVI/palygorskite, όπου παρασκευάστηκε με μεθόδους εξάτμισης και φυγοκέντρησης, για την απομάκρυνση της BPA από υδατικό μέσον. Το palygorskite είναι ένα ορυκτό αργίλου που χαρακτηρίζεται από μια μικροϊνώδη μορφολογία, χαμηλό επιφανειακό φορτίο, υψηλή περιεκτικότητα σε μαγνήσιο και μεγάλη ειδική επιφάνεια (Singer 2002). Παρατήρησαν, ότι ο στοιχειακός σίδηρος είχε μικρή επίδραση στην αποδόμηση της BPA. Σε σύγκριση με το πρωτόγονο nZVI και την εμπορική σκόνη σιδήρου, τα σύνθετα υλικά nZVI/palygorskite, είχαν πολύ μεγαλύτερη αντιδραστικότητα έναντι της BPA. Επίσης, παρατήρησαν μέσω των πειραμάτων batch με τη προσθήκη φυσαλίδων αέρα, ότι η απομάκρυνση της BPA ήταν μεγαλύτερη. Η αυξημένη αποδόμηση της BPA πραγματοποιήθηκε λόγω της παρουσίας O_2 στο διάλυμα, όπου ενισχύει την οξειδωση ριζών (organo-radicals), όπου οι ρίζες μπορούν να αντιδράσουν με το διαλυμένο O_2 μέσω γρήγορων αντιδράσεων. Επίσης, ο Fe^0 μπορεί να αντιδράσει με το O_2 σε όξινες συνθήκες για τη δημιουργία H_2O_2 .

Σε αυτή τη μελέτη, η επίδραση του αρχικού pH στην απομάκρυνση της BPA από τα σύνθετα υλικά nZVI/palygorskite εξετάστηκαν στους 25°C με τιμές pH κυμαινόμενες από 2 έως 5.36. Δεν μελετήθηκε υψηλότερο pH, διότι σε υψηλότερο pH θα σχηματιστεί υδροξείδιο του σιδήρου και το H_2O_2 αποσυντίθεται γρήγορα σε οξυγόνο και νερό, μειώνοντας έτσι την αποτελεσματικότητα της αντίδρασης Fenton. Σε pH ίσο με 2.36 παρατηρήθηκε η μεγαλύτερη απομάκρυνση, μεγαλύτερη από 99%. Σε χαμηλό pH, οι επικαλύψεις οξειδίων στα σωματίδια ZVI διαλύονται και ενισχύεται επομένως η προσβασιμότητα

της BPA σε νέες θέσεις αντιδραστικότητας στον Fe^0 . Παρατήρησαν, ότι για τα σύνθετα υλικά nZVI/palygorskite που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας μεθόδους εξάτμισης και φυγοκέντρησης, λήφθηκαν παρόμοια εξαιρετικά αποτελέσματα (περίπου 99% απομάκρυνση) ακόμη και όταν προστέθηκαν μόνο 0.1 mL H_2O_2 . Αντίθετα, όταν χρησιμοποιήθηκε μόνο ο nZVI, το ποσοστό απομάκρυνσης BPA αυξήθηκε από 8% (όταν χρησιμοποιήθηκε 0.1 mL H_2O_2) σε 31% (0.2 mL H_2O_2) και τελικά σε 99% (όταν χρησιμοποιήθηκαν ≥ 0.5 mL ή H_2O_2). Η υψηλή απόδοση αυτών των σύνθετων υλικών αποδίδεται στα καλά κατανεμημένα μεμονωμένα σφαιρικά νανοσωματίδια ZVI στην επιφάνεια της αργίλου. Οι μελέτες SEM και TEM έδειξαν μια πολύ καλή κατανομή των σωματιδίων Fe^0 στην επιφάνεια του palygorskite.

Οι (Bao κ.ά. 2020) μελέτησαν την απομάκρυνση της BPA από τεχνητά υδατικά διαλύματα χρησιμοποιώντας νανοσωματίδια σιδήρου μηδενικού σθένους ενσωματωμένα σε μπετονίτη (nZVI@betonite). Ο μπετονίτης έχει εξαιρετικές φυσικοχημικές ιδιότητες και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υποστηρικτικό υλικό για τους καταλύτες. Η ανάλυση TEM έδειξε ότι ο μπετονίτης έχει λεία επιφάνεια και στρωματοποιημένη δομή που μπορεί να περιέχει θέσεις στήριξης για τα νανοσωματίδια nZVI. Παρατήρησαν καλή διασπορά και χαμηλή συσσώματωση όταν ο nZVI ενσωματώθηκε στα νανο-φύλα του μπετονίτη. Επίσης, έγινε σύγκριση του συστήματος nZVI@betonite με το μη τροποποιημένο nZVI. Η προσρόφηση σε συνδυασμό με την αντίδραση τύπου Fenton ήταν υπεύθυνη για την αποδόμηση της BPA από το σύστημα nZVI@betonite.

Σε διάλυμα BPA προστέθηκε υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) και η απομάκρυνση της BPA ήταν ίση με 9.3%. Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το H_2O_2 δεν μπορεί να δράσει αποτελεσματικά χωρίς τη προσθήκη καταλύτη. Παρατήρησαν ακόμη, ότι η προσρόφηση της BPA από τον μπετονίτη ήταν ίση με 20.68% και επομένως δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μόνο μέσο για την απομάκρυνση της BPA. Ο μη τροποποιημένος nZVI μπορεί να απομακρύνει την BPA έως 30.59%, καθιστώντας το αδύνατο να απομακρύνει την BPA από τα λύματα. Η απομάκρυνση της BPA με το σύνθετο υλικό nZVI@betonite ήταν ίση με 56.72%, μεγαλύτερη επομένως από τον μπετονίτη και τον nZVI. Τα πειράματα αυτά, υποδηλώνουν, ότι η προσρόφηση χωρίς καμιά καταλυτική αντίδραση δεν μπορεί να απομακρύνει αποτελεσματικά την BPA. Με την προσθήκη H_2O_2 στο μπετονίτη σε διάλυμα που περιείχε BPA, η απομάκρυνση της BPA παρέμεινε χαμηλή και ίση με 28.33%, κυρίως γιατί ο μπετονίτης περιέχει μικρό ποσοστό Fe_2O_3 και παράγει επομένως λίγες ρίζες $\cdot\text{OH}$. Ενώ, η προσθήκη H_2O_2 στον nZVI, σε διάλυμα που περιέχει BPA είχε ως αποτέλεσμα την υψηλή απομάκρυνση της, ίση με 99.56%. Η πλήρης απομάκρυνση της BPA (100%) παρατηρήθηκε όταν το H_2O_2 προστέθηκε στο σύστημα nZVI@betonite. Επομένως, τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η προσθήκη του υπεροξειδίου του υδρογόνου ήταν απαραίτητη έτσι ώστε μέσω της αντίδρασης τύπου Fenton να επιτευχθεί υψηλή απομάκρυνση της BPA.

Σε αυτή την έρευνα, παρατηρήθηκε ακόμη ότι εν παρουσία του nZVI@betonite, όταν το pH του διαλύματος αυξήθηκε από 2 σε 3, η αποικοδόμηση της BPA αυξήθηκε από 99.9% σε 100%. Όμως, όταν το pH αυξήθηκε από 4 σε 11, η αποικοδόμηση της BPA μειώθηκε από 99.5% σε 52.2%. Παρόμοια αποτελέσματα λήφθηκαν και με τη χρήση του μη τροποποιημένου nZVI. Επομένως, το βέλτιστο pH για την απομάκρυνση της BPA από το nZVI και το nZVI@Betonite είναι το 3. Η αποδόμηση της BPA αυξήθηκε με την αύξηση του pH από 2 σε 3, λόγω της διάλυσης των οξειδωτικών επιστρώσεων των νανοσωματιδίων του nZVI, όπου είναι ενσωματωμένα στον nZVI@Betonite, με αποτέλεσμα την παραγωγή ριζών $\cdot\text{OH}$, όπου είναι κρίσιμες για την αποδόμηση οργανικών ουσιών. Με την αύξηση του

pH, το H_2O_2 μετατρέπεται σε H_2O και O_2 και επομένως μειώθηκε η αποικοδόμηση της BPA και στα δύο συστήματα.

6.2 Εννεύλοφαινόλη (NP)

Οι Hussain κ.ά. 2017 χρησιμοποίησαν ένα νανοσύνθετο υλικό αποτελούμενο από nZVI ενσωματωμένο σε βιοξυανθράκωμα (biochar, BC) το οποίο ενεργοποιεί το υπερθειικό (PS) για τη δημιουργία θειικών ριζών (SO_4^-) οι οποίες συμβάλλουν στην αποδόμηση της εννεύλοφαινόλης σε τεχνητά υδατικά διαλύματα. Παρατήρησαν ότι η προσρόφηση της από το BC, ήταν ίση με 10.9% και από το μη τροποποιημένο nZVI ίση με 16.87%. Η απόδοση της απομάκρυνσης αυξήθηκε από 23.5% σε 38.52% με την αύξηση της αναλογίας του nZVI/BC από 1:1 σε 1:3. Αυτό οφείλεται στο γεγονός, ότι το biochar αυξάνει τη διασπορά των σωματιδίων του nZVI μέσω της πρόσφυσης του nZVI στην τραχεία και πορώδη επιφάνεια του biochar. Η απόδοση απομάκρυνσης της NP αυξήθηκε λόγω της διαθεσιμότητας περισσότερων ενεργών θέσεων. Όμως, με περαιτέρω αύξηση της αναλογίας από 1:3 σε 1:4, η απόδοση της αποτελεσματικότητας μειώθηκε στο 33.3%. Σε υψηλότερη αναλογία nZVI/BC, τα σωματίδια nZVI ενδέχεται να περικλείονται από την ποσότητα περίσσειας του BC σε σύγκριση με τη βέλτιστη δόση, εμποδίζοντας συνεπώς την άμεση επαφή nZVI με την NP στο υδατικό διάλυμα που είχε ως αποτέλεσμα την μειωμένη απόδοση απομάκρυνσης της NP. Όταν είχε προστεθεί το υπερθειικό στο διάλυμα nZVI, η αποδόμηση της NP ήταν ίση με 61.72%. Επίσης, η αποδόμηση της NP, ήταν ίση με 68.4%, 78.31%, 96.2% και 88.63% για την αναλογία μάζας 1:1, 1:2, 1:3 και 1:4 nZVI/BC, αντίστοιχα όταν είχε προστεθεί το PS. Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν, ότι οι καταλύτες nZVI και nZVI/BC μπορούν αποτελεσματικά να ενεργοποιήσουν το PS για τη παραγωγή θειικών ριζών (SO_4^-) και στη συνέχεια παράγονται ρίζες υδροξυλίου ($\cdot\text{OH}$) από την αντίδραση θειικών ριζών και νερού. Οι ρίζες SO_4^- και $\cdot\text{OH}$ είναι υπεύθυνες για την αποδόμηση της NP. Τα νανοσύνθετα nZVI/BC έχουν υψηλότερη επιφανειακή περιοχή σε σύγκριση με το nZVI όπου ενισχύει την περιοχή ενεργοποίησης του υπερθειικού. Επίσης, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι περισσότερο ποσοστό BC στο νανοσύνθετο nZVI/BC φαίνεται να βοηθάει την αποδόμηση της NP. Όμως, πάνω από μια αναλογία, η αποδόμηση μειώνεται. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η υπερβολική ποσότητα του BC μπορεί να μπλοκάρει τις αντιδραστικές θέσεις της επιφάνειας σιδήρου και προκαλεί την συσσωμάτωση των φύλλων BC. Επομένως, για τα επόμενα πειράματα επιλέχθηκε η αναλογία nZVI/BC 1:3.

Στη συνέχεια διευρύνθηκε η δόση του νανοσύνθετου nZVI/BC στην επίδραση της αποδόμησης της NP. Η απόδοση απομάκρυνσης αυξήθηκε σημαντικά με την αύξηση της δόσης από 0.1 g/L σε 0.4 g/L από 54.5% σε 96.2%, λόγω της μεγαλύτερης παραγωγής θειικών ριζών. Συγκεκριμένα, εκλύεται υψηλότερη ποσότητα Fe^{2+} , διευκολύνοντας την αποσύνθεση του PS για τη παραγωγή θειικών ριζών. Όμως, η αποδόμηση της NP μειώθηκε στο 89.5%, όταν η δόση αυξήθηκε στα 0.5 g/L. Αυξάνεται η κατανάλωση PS και παράγεται μεγάλη συγκέντρωση SO_4^- , οδηγώντας σε αντίδραση δέσμευσης χωρίς αποδόμηση της NP. Επιπλέον, η περίσσεια Fe^{2+} θα μπορούσε να δεσμεύσει το SO_4^- που παράγεται στο σύστημα nZVI/BC-PS. Επιπλέον, εξετάστηκε και η δόση PS για μια καθορισμένη δόση nZVI/BC (0.4 g/L) και για pH=7. Η απόδοση απομάκρυνσης αυξήθηκε από 42.5% σε 96.2% με την αύξηση της συγκέντρωσης των PS από 1 mM σε 5 mM. Όμως, η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης μειώθηκε με περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης.

Σημαντική επίδραση στην αποδόμηση της NP είχε και το pH του διαλύματος, όπου επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την παρουσία αντιδραστικών ειδών. Παρατηρήθηκε μεγαλύτερη αποδόμηση της NP σε όξινα pH,

από ότι σε αλκαλικά. Η αποδόμηση της NP αυξήθηκε από 55.9% σε 99.15%, όταν το pH μειώθηκε από 11 σε 3. Η αποδόμηση της NP έφτασε τη μέγιστη τιμή για pH ίσο με 3. Συγκεκριμένα, κάτω από όξινες συνθήκες ο nZVI διαβρώνεται γρήγορα και εκλύεται μεγαλύτερη ποσότητα Fe^{2+} . Κάτω από όξινες συνθήκες, μπορούν να παραχθούν επιπλέον ρίζες θεικών λόγω της περαιτέρω κατάλυσης οξέος. Η αποδόμηση της NP αυξήθηκε λόγω της παραγωγής υψηλών συγκεντρώσεων ριζών και επιτεύχθηκε σχεδόν πλήρης αποδόμηση της NP. Σε pH ίσο με 9 και 11 η αποδόμηση ήταν ίση με 70.15% και 55%, αντίστοιχα. Σημαντική, ακόμη ήταν και η επίδραση της θερμοκρασίας. Η απομάκρυνση στους 15°C ήταν ίση με 72% και στους 25°C ίση με 96.2%, μετά από 120 λεπτά αντίδρασης. Πλήρης απομάκρυνση της NP επιτεύχθηκε μετά από 120 και 30 λεπτά στους 35 και 45°C, αντίστοιχα. Αυτό αποδίδεται στην ενισχυμένη παραγωγή των θεικών ριζών από την ενεργοποίηση του PS σε υψηλές θερμοκρασίες και έχει ως αποτέλεσμα, την υψηλότερη απομάκρυνση της NP από το υδατικό διάλυμα. Τέλος, η υψηλή σταθερότητα της μεθόδου αποδεικνύεται από το γεγονός ότι στον 5^ο κύκλο η αποδόμηση της NP ήταν ίση με 74.54%.

Οι Rahmani κ.ά. 2020 διερευνήσαν την αποδόμηση της εννεύλοφαινόλης από υδατικά διαλύματα χρησιμοποιώντας ένα υβριδικό σύστημα ενεργοποίησης του υπερθειικού βασισμένο σε υπέρηχους (sonication US) με καταλύτη τον nZVI και με το ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου (rGO), ως υποστηρικτικό υλικό PS/US/nZVI-rGO. Διερεύνησαν την επίδραση του pH στην αποδόμηση της NP. Με μια αρχική συγκέντρωση NP 20 mg/L με ισχύς US 80 W, συγκέντρωση PS ίση με 5mM και με δόση nZVI-rGO ίση με 0.4/L, η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης της NP αυξήθηκε με τη μείωση του pH και την αύξηση του χρόνου αντίδρασης. Η μέγιστη απομάκρυνση της NP (84.45%) λήφθηκε για pH=4.7 και σε χρόνο αντίδρασης ίσο με 50 λεπτά. Αντιθέτως, μόνο το 63.26% της NP απομακρύνθηκε σε pH ίσο με 11 και σε χρόνο αντίδρασης ίσο με 10 λεπτά. Γενικά, η καλύτερη απόδοση των διεργασιών οξειδωσης με βάση το PS επιτεύχθηκε σε όξινες συνθήκες. Η σταδιακή αύξηση του pH αυξάνει το ρυθμό οξειδωσης των διαλυμένων Fe^{2+} σε Fe^{3+} , το οποίο δεν είναι ικανό να ενεργοποιήσει τα ανιόντα PS. Επιπλέον, υπό αλκαλικές συνθήκες, τα ιόντα σιδήρου καθιζάνουν στην επιφάνεια του nZVI-rGO, γεγονός που εμποδίζει την περαιτέρω απελευθέρωση Fe^{2+} . Επίσης, αυξάνοντας την συγκέντρωση του PS, η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης της NP αυξήθηκε. Αυξάνοντας τη συγκέντρωση του PS από 2 σε 6 mM και μειώνοντας το pH από 11 σε 5, η NP αυξήθηκε από 66 σε 80%. Ωστόσο, σε αρχικό pH ίσο με 5, αυξάνοντας τη συγκέντρωση του PS στο εύρος των 6-8 mM, η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης NP μειώθηκε ελαφρώς από 80 σε 78.4%. Το ανιόν PS είναι η μοναδική πηγή SO_4^- στο σύστημα οξειδωσης PS/US/ nZVI-rGO, αυξάνοντας έτσι τη συγκέντρωση του PS αυξάνεται η απόδοση του συστήματος οξειδωσης στην απομάκρυνση της NP. Ωστόσο, οι ανεπιθύμητες αντιδράσεις της ριζικής δέσμησης (radical scavenging), οι οποίες εμφανίζονται σε υψηλές συγκεντρώσεις PS, μειώνουν την αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης οργανικών ρύπων.

Κάτω από σταθερές συνθήκες λειτουργίας (PS = 2 mM, pH = 7 και US power = 200 W) μετά από 30 λεπτά αντίδρασης, η απόδοση απομάκρυνσης αυξήθηκε από περίπου 65.2-77.5% με την αύξηση της δόσης nZVI-rGO από 0.2 έως 0.6 g/L. Η διάβρωση σε όξινο διάλυμα και η αντίδραση ανταλλαγής ηλεκτρονίων με το PS είναι οι δύο κύριες οδοί της σταδιακής απελευθέρωσης Fe^{2+} από τον καταλύτη nZVI-rGO. Η αύξηση της δοσολογίας του καταλύτη αυξάνει τον αριθμό των ενεργών θέσεων για την απελευθέρωση Fe^{2+} , με αποτέλεσμα την υψηλότερη παραγωγή ριζών SO_4^- . Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό ενός ετερογενούς καταλύτη είναι η επαναχρησιμοποίησή του και η υψηλή σταθερότητα για εφαρμογές σε πραγματική κλίμακα. Σε αυτή τη μελέτη, η επαναχρησιμοποίηση του καταλύτη nZVI-rGO αξιολογήθηκε σε πέντε διαδοχικούς κύκλους οξειδωσης υπό βέλτιστες συνθήκες. Η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης της NP μετά από πέντε κύκλους μειώθηκε μόνο κατά περίπου 4.4%. Αυτά τα αποτελέσματα επιβεβαιώνουν ότι ο καταλύτης nZVI-rGO έχει υψηλή επαναχρησιμοποίηση. Ωστόσο, η μικρή μείωση της αποτελεσματικότητας μπορεί να αποδοθεί στην αλλαγή των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του καταλύτη, η οποία μειώνει τον αριθμό των ενεργών θέσεων για απελευθέρωση Fe^{2+} .

Παρατήρησαν ακόμη, ότι με την αύξηση της ισχύος της US, η απόδοση της απομάκρυνσης αυξάνεται. Συγκεκριμένα, σε συγκέντρωση 2mM PS, η απομάκρυνση της NP αυξήθηκε σημαντικά από 62.4% σε 80.8%, αυξάνοντας την ισχύ από 100 σε 300 W. Το γεγονός αυτό συμβαίνει για διάφορους λόγους: 1) Η αναταραχή και η ομογενοποίηση των δειγμάτων ενισχύονται, γεγονός που βελτιώνει τη μεταφορά μάζας στο διάλυμα. 2) Η διάβρωση της επιφάνειας του καταλύτη επιταχύνεται και περισσότερη ποσότητα Fe^{2+} απελευθερώνεται στο διάλυμα. 3) Οι οξειδωμένες στιβάδες απομακρύνονται συνεχώς από την επιφάνεια του καταλύτη, παρέχοντας έτσι μια πιο δραστική επιφάνεια για την απελευθέρωση Fe^{2+} . Οι βέλτιστες συνθήκες για την απομάκρυνση 98.2% της NP με αρχική συγκέντρωση 20 mg/L ελήφθησαν σε pH= 4.2 και σε χρόνο αντίδρασης 50 λεπτών, σε συγκέντρωση PS 6.5 mM, και σε δόση nZVI-rGO 0.6 g/L και ισχύς 300 W. Τέλος, η υψηλή αποδοτικότητα και η υψηλή σταθερότητα του συνθετιμένου καταλύτη καθιστούν αυτό το υβριδικό σύστημα οξείδωσης, ως μια πολύ υποσχόμενη διαδικασία επεξεργασίας για την απομάκρυνση οργανικών ρύπων.

6.3 Τρικλοζάνη (TCS)

Οι Jagini κ.ά. 2020 εξέτασαν την αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης της TCS από υδατικά διαλύματα χρησιμοποιώντας νανοσίδηρο μηδενικού σθένους και νανοσωληνές άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs). Ο nZVI παρασκευάστηκε με εκχύλισμα *Camellia Sinensis* (τσάι), όπου χρησιμοποιήθηκε ως αναγωγικός παράγοντας. Ο nZVI χρησιμοποιήθηκε ως οξειδωτικός παράγοντας, ενώ οι MWCNTs ως προσροφητικό μέσο της τρικλοζάνης. Ο χρόνος επαφής της αντίδρασης για τη διαδικασία προσρόφησης είναι πολύ σημαντικός για την επίτευξη καλύτερου ρυθμού απομάκρυνσης. Παρατήρησαν, ότι με την αύξηση του χρόνου επαφής, η απομάκρυνση αυξήθηκε και αυτό μπορεί να αποδοθεί στον χρόνο επαφής μεταξύ των μορίων TCS και της επιφάνειας του προσροφητικού και του οξειδωτικού όπως αναφέρεται από τους (Khorī κ.ά. 2018). Η μέγιστη απομάκρυνση παρατηρήθηκε να είναι 100% για χρόνο επαφής ίσο με 20 λεπτά για τον προσροφητή, ενώ για τον οξειδωτή 97% για 40 λεπτά.

Παρατήρησαν ακόμη, ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης της TCS, η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης μειώθηκε και για τους δυο παράγοντες. Για 0.1 g/L του nZVI, και για TCS ίση με 5 ppm σε 40 λεπτά η απομάκρυνση ήταν ίση με 97%, και με την αύξηση της συγκέντρωσης σε 10 ppm, η απομάκρυνση μειώθηκε σε 41.7%. Παρόμοια αποτελέσματα λήφθηκαν και με τη χρήση του MWCNTs. Αυτή η μεταβολή οφείλεται στην ανεπαρκή δόση προσροφητικού για υψηλές συγκεντρώσεις της TCS.

Επίσης, με την αύξηση της δόσης του προσροφητή και του οξειδωτή, η ικανότητα απομάκρυνσης αυξήθηκε. Για συγκέντρωση TCS ίση με 20 ppm και 0.3 g/L του προσροφητή, επιτεύχθηκε μια αποτελεσματική απομάκρυνση ίση με 93.8% εντός ενός χρόνου αντίδρασης 20 λεπτών και 31.3% για μια οξειδωτική δοσολογία 0.3 g/L εντός ενός χρόνου αντίδρασης 40 λεπτών. Αυτή η αύξηση στην αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης από 28.78 σε 93.8% και από 12.5 σε 31.3% αποδίδεται στην αύξηση της δοσολογίας του οξειδωτικού και του προσροφητικού από 0.1 έως 0.3 g/L.

Επίσης, διερεύνησαν την επίδραση του pH για την απομάκρυνση της TCS. Στην περίπτωση του προσροφητικού, έχει παρατηρηθεί ότι, υπό όξινες συνθήκες pH, η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης είναι υψηλή καθώς, σε σύγκριση με τις αλκαλικές συνθήκες pH, αυτό μπορεί να αποδοθεί στην ηλεκτροστατική απώθηση μεταξύ των μορίων TCS και της επιφάνειας των MWCNTs, σε υψηλές τιμές pH. Στη περίπτωση του nZVI, οι όξινες συνθήκες ευνοούν την απομάκρυνση της TCS, αυτό αποδίδεται στην

διάλυση των οξειδίων του σιδήρου που σχηματίζονται στην επιφάνεια του nZVI και επομένως ευνοείται η αποχλωρίωση της TCS (Wu κ.ά. 2018). Γενικά, οι MWCNTs έδειξαν καλύτερη απομάκρυνση της TCS, απ' ό,τι ο nZVI.

Οι Gao κ.ά. 2019 διερεύνησαν την απομάκρυνση της TCS από τεχνητά υδατικά διαλύματα με τη χρήση διμεταλλικών νανοσωματιδίων 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 (NPs)). Η απομάκρυνση της TCS με το G-Fe⁰/Co Nanoparticles μπορεί να περιγραφεί με μια ψευδοκινητική δεύτερης τάξης. Η απομάκρυνση οφείλεται στην ταυτόχρονη προσρόφηση και την αποδόμηση της TCS από το G-Fe⁰/Co NPs.

Το εκχύλισμα *Ginkgo biloba L.* χρησιμοποιήθηκε ως παράγοντας κάλυψης για την πρόσληψη παθητικοποίησης των NPs, αλλά επίσης για την σταθεροποίηση της διασποράς των NPs αλλά και στον περιορισμό της συσσωμάτωσης των NPs. Επίσης, βελτίωσε την ειδική επιφάνεια και την ικανότητα προσρόφησης των NPs. Επιπλέον, οι πολυφαινόλες και τα φλαβονοειδή (flavonoids) που περιέχονται στο εκχύλισμα των φύλλων *Ginkgo biloba L.* μπορούν να σχηματίσουν σύμπλοκα με το σίδηρο, τα οποία έχουν την λιποφιλική ιδιότητα, να προσφέρουν περισσότερες ενεργές θέσεις για την ευνοϊκή απομάκρυνση της TCS.

Η επαναχρησιμοποίηση του υλικού G-Fe⁰/Co NPs για την απομάκρυνση της TCS παρέχει ικανοποιητική απόδοση απομάκρυνσης της TCS μέχρι 8 κύκλους χρήσης. Η απομάκρυνση στον 1^ο κύκλο ήταν ίση με 92.32% και κατά τον 8^ο κύκλο ήταν ίση με 62.67%. Η μείωση της απόδοσης αποδίδεται στην συνεχή κατανάλωση του σιδήρου. Διερευνήσαν, ακόμη και την επίδραση του pH στην απομάκρυνση της TCS μέσω των batch πειραμάτων. Συγκεκριμένα, η απομάκρυνση της TCS μειώθηκε με την αύξηση του pH. Κάτω από όξινες συνθήκες, η διάβρωση του σιδήρου προωθείται, διευκολύνοντας τον περαιτέρω σχηματισμό ατομικού και μοριακού υδρογόνου, όπου μπορεί να λαμβάνει μέρος στην αποδόμηση της TCS. Ενώ, σε αλκαλικές συνθήκες, τα παθητικά στρώματα που σχηματίζονται στην επιφάνεια των NPs, απενεργοποιούν εν μέρη τα G-Fe⁰/Co NPs και επομένως αναχαιτίστηκε η απομάκρυνση της TCS σε υψηλότερα pH. Η μεγαλύτερη απομάκρυνση παρατηρήθηκε για pH=3 (99.81%), το οποίο όμως αυξάνει δραματικά το κόστος επεξεργασίας για τη μείωση του pH. Επομένως, στα επόμενα πειράματα εφαρμόστηκε η τιμή του pH ίση με 6.92, όπου η απομάκρυνση ήταν ίση με 93.84%. Ακόμη, με την αύξηση της περιεκτικότητας του κοβαλτίου αυξάνεται η απόδοση χωρίς σημαντική διαφορά από το 1 έως το 10%, εμφανίζοντας ωστόσο τη μέγιστη απόδοση για περιεκτικότητα 5%. Επίσης, με την αύξηση της δόσης των NPs η απομάκρυνση της TCS αυξήθηκε, αφού αυξήθηκαν οι ενεργές θέσεις και περιοχές επαφής TCS-νανοσωματιδίων. Ωστόσο, όμως με τη συνεχή αύξηση της δόσης των NPs, οι ενεργές θέσεις δεν χρησιμοποιούνται πλήρως και επομένως η απομάκρυνση της TCS μειώνεται. Η βέλτιστη δόση των NPs βρέθηκε ίση με 0.56 g/L. Αύξηση της συγκέντρωσης της TCS οδήγησε σε μείωση της αποτελεσματικότητας απομάκρυνσης. Η απομάκρυνση της TCS από το G-Fe⁰/Co NPs είναι μια ετερογενής αντίδραση, όπου περιλαμβάνει την προσρόφηση της TCS στα νανοσωματίδια και την επακόλουθη επιφανειακή αντίδραση. Δεδομένου, ότι χρησιμοποιήθηκε μια πεπερασμένη δόση NPs ίση με 0.56 g/L, η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης της TCS οδήγησε σε μια ανταγωνιστική προσρόφηση μεταξύ των μορίων TCS. Επομένως, μειώθηκε ο αριθμός των μορίων TCS που προσροφήθηκαν και αποδομήθηκαν στην επιφάνεια των NPs και επομένως μειώθηκε και η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης της TCS. Παρατηρήθηκε, για συγκέντρωση TCS μεγαλύτερη από 7 mg/L, ότι η απόδοση μειώθηκε

αποδεικνύοντας, ότι η δόση των NPs ίση με 0.56 g/L δεν επαρκεί για την απομάκρυνση της TCS. Τέλος, επειδή η απομάκρυνση των ρύπων στα τεχνητά διαλύματα μπορεί να διαφέρει στα πραγματικά λύματα, διεξήχθησαν πειράματα και σε πραγματικά λύματα με αρχική συγκέντρωση 7 mg/L και παρατηρήθηκε απομάκρυνση της TCS ίση με 78.77% σε 15 λεπτά αποδεικνύοντας ότι η μέθοδος αυτή, μπορεί να εφαρμοστεί και σε πραγματικά λύματα.

6.4 Δικλοφενάκη (DCF)

Οι Sulaiman και Al-Jabari 2021 διερεύνησαν την αποτελεσματικότητα προσρόφησης του nZVI ο οποίος είχε ενσωματωθεί σε μπετονίτη (B-nZVI) για την απομάκρυνση της DCF από υδατικά διαλύματα. Ο μπετονίτης αποτρέπει τη συσσωμάτωση των σωματιδίων του nZVI και αυξάνει την προσροφητική του ικανότητα. Ελέγχθηκε, ακόμη η σταθερότητα της DCF σε υπερκάθαρο νερό αλλά και στην ιλύ. Τα αποτελέσματα έδειξαν, ότι η DCF αντιστάθηκε στην αποδόμηση πάνω από μήνα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η DCF είναι σταθερή έναντι στην βακτηριακή αποδόμηση και στην υδατική υδρόλυση.

Η διεργασία της προσρόφησης επηρεάζεται ιδιαίτερα από την βασικότητα και οξύτητα του διαλύματος. Σε αυτή την έρευνα παρατήρησαν, ότι η απόδοση της προσρόφησης μειωνόταν με την αύξηση του pH, το οποίο υποδηλώνει ότι η ικανότητα προσρόφησης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το pH του διαλύματος. Οι τιμές του pH του διαλύματος, μπορούν να αλλάξουν τα φορτία στην επιφάνεια του προσροφητικού, την μορφολογία του και τον βαθμό διάσπασης του προσροφητικού. Ο υψηλότερος ρυθμός απομάκρυνσης, παρατηρήθηκε για pH ίσο με 3. Καθώς μειώνεται το pH, περισσότερα πρωτόνια θα είναι διαθέσιμα και η παρουσία H^+ προάγει τον σχηματισμό συμπλόκου $Fe(II)$ -DCF ή δεσμού υδρογόνου μέσω του θετικού ιονισμού της επιφάνειας B-nZVI και της απο-προτονίωσης της DCF ($-COO^-$) (Zhao, Liu, και Qin 2017). Σε $pH > 4.12$, το DCF ($pK_a = 4.2$) φορτίζεται σχεδόν αρνητικά και η καθαρή φόρτιση του B-nZVI είναι θετική έως το $pH = 7.0$. Έτσι, η υψηλή ικανότητα προσρόφησης στο εύρος pH (3.0-7.0) οφείλεται στην ισχυρή ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ της DCF και του σύνθετου υλικού B-nZVI. Καθώς το pH υπερβαίνει το 7.0, η ικανότητα προσρόφησης μειώνεται με την αύξηση του pH λόγω των απωστικών δυνάμεων παρόμοιων αρνητικών φορτίων τόσο για το προσροφητή όσο και για το προσρόφημα. Άλλοι παράγοντες που θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε μείωση της αποτελεσματικότητας προσρόφησης, είναι η κατακρήμνιση και ο σχηματισμός οξειδίου του σιδήρου όπου παρατηρείται σε υψηλές τιμές pH. Παρατηρήθηκε, ότι η DCF κατακρημνίζεται από το διάλυμα σε pH χαμηλότερο από το pK_a της. Επίσης, τα ιόντα υδροξειδίου προκαλούν απόφραξη των ενεργών επιφανειακών θέσεων σχηματίζοντας κελύφη γύρω από τα σωματίδια B-nZVI.

Επίσης, αυξάνοντας τη δόση του προσροφητικού έως 0.25g, η απομάκρυνση της DCF είχε μεγιστοποιηθεί, γεγονός που οφείλεται στην αύξηση της προσροφητικής επιφάνειας. Συγκεκριμένα, για pH ίσο με 5.2 και 100 mg/L DCF, για δόση B-nZVI 0.25 g/L, για θερμοκρασία 25°C και για 100 λεπτά, η απομάκρυνση της DCF ήταν σχεδόν 100%. Η υψηλή απόδοση απομάκρυνσης από το σύνθετο υλικό B-nZVI, επιβεβαιώνει ότι ο μπετονίτης έχει καλή ικανότητα διασποράς του nZVI ανάμεσα στα στρώματα του. Επιπλέον, όσο αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση της DCF, το ποσοστό απομάκρυνσης αυξάνεται. Συγκεκριμένα, για DCF 5 mg/L και για DCF 180 mg/L, το ποσοστό απομάκρυνσης ήταν 31% και 80%, αντίστοιχα. Επίσης, ο μπετονίτης έδειξε μικρότερη απόδοση στην απομάκρυνση της DCF,

υποδηλώνοντας ότι ο nZVI είναι ο πραγματικά υπεύθυνος για την απομάκρυνση των κύριων συστατικών της DCF.

Εξετάστηκε η επίδραση της θερμοκρασίας για το εύρος 15-55°C για δόση 0.25 g B-nZVI, για 100 mg/L DCF και για pH ίσο με 3. Τα αποτελέσματα έδειξαν, ότι ο ρυθμός απομάκρυνσης αυξανόταν με την αύξηση της θερμοκρασίας. Για τους 15 και 25°C, το ποσοστό απομάκρυνσης ήταν 70% και 100%, αντίστοιχα. Όμως, με την αύξηση της θερμοκρασίας η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης δεν μεταβλήθηκε, υποδηλώνοντας ότι η απομάκρυνση ολοκληρώθηκε. Η θετική τιμή της ενθαλπίας ($\Delta H = 29.8 \pm 5.2 \text{ kJ mol}^{-1}$, στους 25°C), δείχνει την εμφάνιση μιας ενδοθερμικής διαδικασίας που υποστηρίζεται από την ευνοϊκή προσρόφηση της DCF σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Οι Xu κ.ά. 2021 μελέτησαν την αποτελεσματικότητα ενός σύνθετου υλικού (S-nZVI/BC) για την απομάκρυνση της DCF, όπου παράγεται μέσω μιας μεθόδου one-pot (δηλαδή, in situ αναγωγή ανθρακοποίησης μέσω της ταχείας πυρόλυσης της βιομάζας φορτισμένης με FeSO_4) που διευκολύνει την ενσωμάτωση νανοσωματιδίων στο biochar. Το S-nZVI/BC που χρησιμοποιείται, αναγεννάται επίσης μέσω πυρόλυσης, στην οποία το φιλμ του άνθρακα δρα ως αναγωγικό. Επίσης, η γρήγορη πυρόλυση είναι ένας αποτελεσματικός τρόπος για την ενσωμάτωση αναγωγικών ενώσεων σιδήρου σε πορώδες υλικό άνθρακα. Τα πειράματα διεξάχθηκαν κάτω από ανοξικές συνθήκες, για pH ίσο με 8.2 και για συγκέντρωση DCF ίση με 10 mg/L. Η αντίδραση μεταξύ S-nZVI/BC-800 και DCF σχεδόν έφτασε την ισορροπία στις 4 ώρες και περισσότερο από 78.5% της DCF απομακρύνθηκαν από το νερό, κατά την πρώτη ώρα του πειράματος, για θερμοκρασία πυρόλυσης ίση με 800°C. Η απόδοση απομάκρυνσης έφτασε τελικά στο 80.1%, και η αποδοτικότητα προσρόφησης και μείωσης της DCF από το σύνθετο υλικό, S-nZVI/BC-800 ήταν 43.2% και 36.9%, αντίστοιχα. Το σύνθετο υλικό, S-nZVI/BC-800 απέκτησε την υψηλότερη απόδοση απομάκρυνσης της DCF εντός 4 ωρών, με αναλογία φόρτισης FeSO_4 1 mmol/g και συγκέντρωση σωματιδίων 0.5 g/L. Η αντίδραση απομάκρυνσης της DCF πραγματοποιείται με μια σταδιακή διαδικασία, η οποία περιλαμβάνει την ταυτόχρονη προσρόφηση και αναγωγή της DCF στην επιφάνεια του S-nZVI / BC-800. Το biochar μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως φορέας προσρόφησης για την αποτελεσματική προσρόφηση της DCF, ενώ οι μεμβράνες άνθρακα (carbon film) μπορούν να χρησιμεύσουν ως μεσολαβητής διακλάδωσης ηλεκτρονίων μεταξύ DCF και S-nZVI ως δότης ηλεκτρονίων και οδηγούν στη διαδικασία αποχλωρίωσης. Η μεμβράνη άνθρακα σχηματίζεται και τυλίγεται στην επιφάνεια του σωματιδίου, υποδεικνύοντας έτσι τον πυρήνα του κελύφους του σωματιδίου S-nZVI/BC.

Πραγματοποιήθηκε ένα πείραμα στήλης (fixed bed column) για την αξιολόγηση των πιθανών εφαρμογών του S-nZVI/BC-800 για την απομάκρυνση της DCF από τα λύματα. Ο αποτελεσματικός όγκος επεξεργασίας για την DCF που περιέχει λύματα όταν χρησιμοποιείται 0.5 g S-nZVI / BC-800 είναι 2500 mL. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το S-nZVI / BC-800 είναι ένα αποτελεσματικό υλικό για μακροχρόνιες εφαρμογές σε ένα τυπικό σύστημα λυμάτων. Η απόδοση απομάκρυνσης μειώνεται από 80.1% σε 54.1% μετά την πρώτη αντίδραση και μειώνεται συνεχώς σε 25.0% μετά από έναν άλλο κύκλο. Αυτό το φαινόμενο μπορεί να προκληθεί από την μη αναστρέψιμη οξειδωση των αναγωγικών ειδών Fe κατά τη διάρκεια της αντίδρασης (Shi κ.ά. 2011). Όμως, με την θερμική επεξεργασία ανακτήθηκε έως και το 79.7% της απόδοσης απομάκρυνσης του S-nZVI / BC-800. Τα μακροπρόθεσμα πειράματα απόδοσης και αναγέννησης έδειξαν την ανώτερη αντιδραστικότητα και σταθερότητα του S-nZVI / BC-800.

6.5 Ιβουπροφαίνη (IBU)

Οι Machado, Stawiński, κ.ά. 2013 μελέτησαν την απομάκρυνση της ιβουπροφαίνης από τεχνητά υδατικά διαλύματα αλλά και από αμμώδη εδάφη με τη χρήση nZVI, ο οποίος παρασκευάστηκε με εκχυλίσματα πολτού σταφυλιών, μαύρου τσαγιού και αμπελόφυλλων. Η διαδικασία αντίδρασης μεταξύ της επιφάνειας nZVI και του ρυπαντικού παράγοντα μπορεί να χωριστεί σε δύο στάδια. Το πρώτο στάδιο εμφανίζεται κατά τη διάρκεια της αρχικής φάσης της αντίδρασης, όταν η επιφάνεια του nZVI είναι εξαιρετικά αντιδραστική, καθιστώντας αυτό το στάδιο γρήγορο και αποτελεσματικό. Καθώς η αντίδραση συνεχίζεται, η επιφάνεια οξειδώνεται, περνώντας στο δεύτερο στάδιο, όπου η ικανότητα αντίδρασης του nZVI περιορίζεται από τη μεταφορά ηλεκτρονίων από τον πυρήνα του στην επιφάνεια του. Συγκρίνοντας την αποτελεσματικότητα αποδόμησης, δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές στα πειράματα με εκχυλίσματα φύλλων αμπέλου και πολτού σταφυλιών ενώ στα πειράματα με το εκχύλισμα φύλλων μαύρου τσαγιού επιτεύχθηκε υψηλότερη απόδοση σε pH ίσο με 7 (αύξηση από 51 σε 66%). Αυτό θα μπορούσε να σχετίζεται με την αντιδραστική ικανότητα του παραγόμενου nZVI αλλά και με τη σταθερότητά του στο εκχύλισμα κατά τη διαδικασία αποκατάστασης. Στα πειράματα σε pH 3, τα εκχυλίσματα πολτού σταφυλιών και μαύρου τσαγιού παρουσίασαν παρόμοια αποτελεσματικότητα αποδόμησης (32 και 30%, αντίστοιχα) μετά την πρώτη ώρα επεξεργασίας. Τα εκχυλίσματα των αμπελόφυλλων αποδόμησαν το 42% της αρχικής ποσότητας ιβουπροφαίνης στο διάλυμα. Αυτό θα μπορούσε να σχετίζεται με την υψηλότερη συγκέντρωση nZVI (14 mmol L^{-1}) σε αυτά τα εκχυλίσματα. Ο nZVI παραγόμενος από τα φυσικά εκχυλίσματα έχει μια μέτρια ικανότητα απομάκρυνση της IBU. Η μείωση της αντιδραστικότητας του nZVI κατά τη διάρκεια της διεργασίας, είναι ο μεγαλύτερος περιορισμός αυτής της μεθόδου. Επομένως, για καλύτερα αποτελέσματα προστέθηκε το αντιδραστήριο Fenton, το οποίο αποδόμησε πολύ γρήγορα την IBU και με μεγάλη αποτελεσματικότητα (>98%). Όμως, απαιτήθηκαν μεγάλες ποσότητες του αντιδραστήριου, το οποίο αυξάνει το κόστος επεξεργασίας. Τα αποτελέσματα δείχνουν, ότι η IBU μπορεί να απομακρυνθεί, όχι μόνο μέσω της διεργασίας της οξειδωσης, αλλά και μέσω της οξειδωτικής διεργασίας χρησιμοποιώντας το αντιδραστήριο Fenton.

Τα πειράματα αποκατάστασης πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας μια στήλη αμμώδους ρυπασμένου εδάφους ($2.8 \text{ mg IBU kg}^{-1}$). Παρατηρήθηκε για pH ίσο με 3, ότι όπως και στα υδατικά διαλύματα, το εκχύλισμα αμπελόφυλλων παρουσίασε τις υψηλότερες αποδόσεις αποδόμησης (62%) και το εκχύλισμα μαύρου τσαγιού παρουσίασε τη χαμηλότερη (36%). Επομένως, μπορεί να συναχθεί το συμπέρασμα ότι σε χαμηλότερες τιμές pH, τα σωματίδια nZVI που παράγονται με εκχυλίσματα φύλλων αμπέλου είναι καταλληλότερα για την αποικοδόμηση της ιβουπροφαίνης. Επιπλέον, παρατηρήθηκε, ότι η αποικοδόμηση του ρυπαντή στο έδαφος πραγματοποιείται πιο αργά. Αυτό οφείλεται στις δυσκολίες που αντιμετωπίζουν τα σωματίδια nZVI, δηλαδή να διεισδύσουν μέσω του εδάφους και επομένως χρειάζονται περισσότερο χρόνο για να έρθουν σε επαφή και να αντιδράσουν με το ρύπο που βρίσκεται στις βαθύτερες στρώσεις. Η αποικοδόμηση εμφανίζεται πρώτα στην πιο επιφανειακή ζώνη του εδάφους και καθώς τα σωματίδια nZVI κινούνται προς τα κάτω, η επιφάνειά τους οξειδώνεται μέσω της αντίδρασης με την ιβουπροφαίνη και το οξυγόνο, που βρίσκεται στους πόρους του εδάφους ή είναι διαλυμένο στην υγρασία του εδάφους, μειώνοντας την αντιδραστικότητά τους. Για αύξηση της απομάκρυνσης της IBU, προστέθηκε μεγάλη ποσότητα του αντιδραστήριου Fenton και επιτεύχθηκε πλήρης αποδόμηση της IBU. Τέλος, παρατήρησαν ότι απαιτούνται υψηλότερες ποσότητες αντιδραστηρίων για την επίτευξη της αποκατάστασης σε εδάφη σε σύγκριση με αυτές που απαιτούνται για τα υδατικά διαλύματα.

6.6 Δικλοφενάκη (DCF), Ιβουπροφαίνη (IBU) και Ναπροξένη (NPX)

Οι Masud κ.ά. 2020 χρησιμοποίησαν ανηγμένο οξείδιο γραφενίου (rGO) για την υποστήριξη του nZVI για τη σύνθεση νανοϋβριδίων rGO-nZVI (NH) και τη χρήση του για την απομάκρυνση ενός σύνθετου μίγματος 12 διαφορετικών PPCPs που περιλάμβανε αντιβιοτικά, αντιφλεγμονώδη, αντιεπιληπτικά και αντικαταθλιπτικά φάρμακα τα οποία είναι ανθεκτικά στο περιβάλλον. Η διερεύνηση πραγματοποιήθηκε μέσω πειραμάτων batch για pH ίσο με 3. Τα φαρμακευτικά προϊόντα περιλαμβάνουν την ακεταμινοφαίνη (ACT), καφεΐνη (CAF), καρβαμαζεπίνη (CBZ), καρβαμαζεπίνη-d10, σιταλοπράμη (CIT), δικλοφενάκη (DCF), φλουοξετίνη (FLX), ιβουπροφαίνη (IBU), λαμοτριγίνη (LAM), ναπροξένη (NPX), μηλεϊνική παροξετίνη (PRX), σουλφαμεθοξαζόλη (SMX) και βενλαφαξίνη (VEN). Χρησιμοποιήθηκε υδατικό διάλυμα που συνδυάζει τα 12 αυτά φαρμακευτικά προϊόντα, τα οποία το καθένα ήταν σε σχετική περιβαλλοντική συγκέντρωση (200 ppb), για την σύγκριση και αξιολόγηση της απόδοσης της απομάκρυνσης αυτών των προϊόντων από το σύνθετο υλικό rGO-nZVI (NH) και από τα μητρικά νανοϋλικά κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες. Ο μη τροποποιημένος nZVI, είχε μικρή προσροφητική ικανότητα απομάκρυνσης, απομακρύνοντας λιγότερο από το 15% της αρχικής συγκέντρωσης όλων των PPCPs μετά από 30 λεπτά. Το νανοϋλικό rGO, απομάκρυνε σημαντικά υψηλότερη ποσότητα PPCPs από ότι ο nZVI. Ωστόσο, είχε ακόμη μικρή αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης εντός του εύρους 15-51% εκτός από την παροξετίνη, με απόδοση απομάκρυνσης ίση με 71%. Στην περίπτωση του rGO-nZVI (NH), η απόδοση απομάκρυνσης των PPCPs κυμάνθηκε από 74-100% μετά από 30 λεπτά. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε περισσότερο από 95% απομάκρυνση της ναπροξένης και της δικλοφενάκης. Επομένως, παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση (28%-70%) στο ποσοστό προσρόφησης των PPCPs για τα NHO rGO-nZVI σε σύγκριση με τα μη τροποποιημένα νανοϋλικά rGO και nZVI. Η σημαντικά καλύτερη απόδοση απομάκρυνσης προσροφητικών PPCPs από το rGO-nZVI NH, σε σύγκριση με τα μη τροποποιημένα νανοϋλικά, μπορεί να αποδοθεί στις αυξημένους θέσεις προσρόφησης που προκύπτουν από τον nZVI που ενεργεί ως διαχωριστής που αντιστέκεται στην σύνδεση των νανοφύλλων (nanosheets), ενώ το rGO, ταυτόχρονα αντιστέκεται στην συσσωμάτωση του nZVI, εμβολιάζοντας το nZVI στην επιφάνειά του. Επιπλέον, η ετεροσύνδεση στη διεπαφή μετάλλου-γραφενίου μπορεί να παρέχει συγκεκριμένες θέσεις προσρόφησης και να συμβάλει στη συνολική αύξηση της ικανότητας προσρόφησης στο νανοϋβρίδιο. Επίσης, το rGO-nZVI (NH), και τα μη τροποποιημένα νανοϋλικά, παρουσίασαν διαφορετική απόδοση απομάκρυνσης για διαφορετικά PPCPs, λόγω των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τόσο του προσροφητικού όσο και των PPCPs. Στην περίπτωση των PPCPs με υψηλή τιμή $\log K_{ow} > 3$, όπως η δικλοφενάκη και η ναπροξένη, το rGO-nZVI (NH) κατάφερε να απομακρύνει περισσότερο από το 98% της αρχική συγκέντρωσης τους, υποδηλώνοντας ότι η υδρόφοβη αλληλεπίδραση είναι ένας υπαγορευτικός μηχανισμός προσρόφησης. Η σχετικά χαμηλότερη απομάκρυνση της ιβουπροφαίνης (89%) μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία ενός μόνο αρωματικού δακτυλίου και μιας υδρόφιλης καρβοξυλικής ομάδας, η οποία μπορεί να προκαλέσει μειωμένη αλληλεπίδραση π-π (σε σύγκριση με άλλες), με αποτέλεσμα την λιγότερο ανταγωνιστική προσρόφηση.

Για την αξιολόγηση της συνεργιστικής απορρόφησης και των προχωρημένων διεργασιών οξειδωσης των PPCPs από το rGO-nZVI NH και τα μη τροποποιημένα νανοϋλικά, πραγματοποιήθηκαν παρόμοιες δοκιμές απομάκρυνσης, εν παρουσία του H_2O_2 . Ο nZVI λειτουργεί ως ετερογενής καταλύτης Fenton για την ενεργοποίηση του H_2O_2 για τη δημιουργία αντιδραστικών ειδών οξυγόνου (π.χ. ρίζα υδροξυλίου ($\bullet OH$)), το οποίο μπορεί να αυξήσει περαιτέρω την απομάκρυνση των PPCPs με την οξειδωτική αποδόμηση, επιπλέον της προσρόφησης. Βρέθηκε, ότι το rGO με το H_2O_2 πραγματοποίησε απομάκρυνση των PPCPs

στο εύρος 3-73%, με παρόμοια απομάκρυνση για τα μεμονωμένα PPCPs, επιβεβαιώνοντας την απουσία της καταλυτικής δραστηριότητας Fenton. Ο μη τροποποιημένος nZVI, ως ετερογενής καταλύτης Fenton, εν παρουσία H_2O_2 , παρουσίασε σημαντική αύξηση (απομάκρυνση $\geq 10\%$) στην απομάκρυνση μόνο για την ιβουπροφαίνη και την ακεταμινοφαίνη σε σύγκριση με τη μη προσθήκη του H_2O_2 . Ωστόσο, για το μη τροποποιημένο nZVI, η συνολική απόδοση απομάκρυνσης σε όλα τα PPCPs ήταν ακόμη μικρότερη από 25%. Το σύνθετο υλικό rGO-nZVI (NH) παρουσίασε την καλύτερη απόδοση απομάκρυνσης των PPCPs για την αυξημένη διαδικασία προσρόφησης, με περισσότερο από 93% απομάκρυνση για όλα τα PPCPs, η οποία κυμαινόταν έως και 20% υψηλότερη από την προσροφητική απομάκρυνση των PPCPs από το rGO-nZVI (NH). Η περιορισμένη καταλυτική απόδοση του 'γυμνού' nZVI σε σύγκριση με το rGO-nZVI NH μπορεί να αποδοθεί στην συσσωμάτωση των σωματιδίων, σχηματισμό παθητικών οξειδωτικών στρώσεων, και, επιπλέον, στην απουσία συνεργιστικής προσρόφησης από ένα μέσο υποστήριξης. Επίσης, η διεργασία ήταν πιο γρήγορη από ότι η διεργασία προσρόφησης. Η αύξηση της θερμοκρασίας στην ενδοθερμική διαδικασία προκαλεί αύξηση της κινητικής και δυναμικής ενέργειας των μορίων της DCF στο διάλυμα, αυξάνοντας έτσι την κινητικότητά τους και την ικανότητά τους να έρχονται σε επαφή με την προσροφητική επιφάνεια του B-nZVI.

6.7 Κετοπροφένη (KTP) και Ναπροξένη (NPX)

Οι Suanon κ.ά. 2017 πραγματοποίησαν σε εργαστηριακή κλίμακα στερεά αναερόβια χώνευσης ιλύος λυμάτων στην οποία προστέθηκαν νανοσωματίδια στοιχειακού σιδήρου (nZVI) και εμπορική σκόνη σιδήρου (IP) υπό μεσοφιλική κατάσταση (37 ± 1 °C). Διερευνήθηκαν οι επιδράσεις και των δύο προσθέτων στην παραγωγή μεθανίου και στην απομάκρυνση προϊόντων φαρμακευτικής και προσωπικής φροντίδας (PPCPs). Χρησιμοποιήθηκαν τρεις αναερόβιοι χωνευτές όπου ο πρώτος περιείχε μόνο τη ιλύ, ο δεύτερος ιλύ και nZVI, ενώ ο τρίτος ιλύ και σκόνη σιδήρου. Το pH του κάθε χωνευτή ρυθμίστηκε σε 7.0 ± 0.3 . Οι συνθήκες στον δεύτερο χωνευτή ήταν 300 g υγρού βάρους ιλύος και 0.3 g nZVI. Μετά από 30 ημέρες αναερόβιας χώνευσης, προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις των PPCPs στους χωνευτές Α-Γ. Γενικά, ο nZVI και η IP δεν παρουσίασαν σημαντική βελτίωση στην απομάκρυνση των PPCPs. Η απομάκρυνση της κετοπροφένης ήταν 43.5%, 40.1% και 37.7% για τους περιέκτες Α, Β, Γ, αντίστοιχα. Αντίθετα, η απομάκρυνση της ναπροξένης επηρεάστηκε θετικά από την προσθήκη τόσο του nZVI όσο και της IP, η οποία δεν εντοπίστηκε στους αντιδραστήρες Α και Β. Η απομάκρυνση της τρικλοζάνης ήταν 29.3%, 45.4% και 48.1% στο χωνευτή Α – Γ, αντίστοιχα. Η απόδοση της τρικλοζάνης βελτιώθηκε κατά 16.1% εν παρουσία του nZVI και 18.8% εν παρουσία IP. Η χρήση του nZVI και της IP φαίνεται να ενισχύει επιλεκτικά την απομάκρυνση χλωριωμένων PPCPs, όπως είναι η τρικλοζάνη.

Πίνακας 6. 1: Σύνοψη 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.

Ουσία	Μέθοδος Επεξεργασίας	Μέσο	Στοιχεία Μεθόδου	Βαθμός απομάκρυνσης (%)	Αναφορά
NP	nZVI ενσωματωμένο σε βιοεξανθράκωμα (BC), εν παρουσία υπερθειικού ιόντος (PS)	Τεχνητά υδατικά διαλύματα	[NP] ₀ = 20 mg/L [nZVI/BC] = 0.4 g/L [PS]= 5 mM t=120 λεπτά pH=3 T=25°C	99.15	(Hussain κ.ά. 2017)
	PS/US/nZVI-rGO	Τεχνητά υδατικά διαλύματα	[PS]=6.5 mM [NP] ₀ = 20 mg/L [nZVI-rGO]=0.6 g/L pH=4.2 P=300W	98.2	(Rahmani κ.ά. 2020)
BPA	nZVI ενσωματωμένο σε χιτοζάνη	Φαρμακευτικά λύματα	[BPA] ₀ = 6 mg/L [nZVI/chitosan]= 1.5 g/L t= 1 ώρα	93.8	(Dehghani κ.ά. 2020)
	BC-nZVI/PS	Υδατικό διάλυμα	[Cu ²⁺]=5mg/ L [BPA] ₀ =10 mg/L [BC-nZVI]= 1.0g /L [PS]=0.75 mM, pH=3.0 ± 0.02 t=60 λεπτά	98.8	(C.-M. Liu κ.ά. 2018)
	nZVI/palygorskite	Υδατικό διάλυμα	[nZVI/palygorskite]= 2 g/L [BPA] ₀ =50 mg/L t=5 ώρες pH=2.36 T=25°C	>99	(Xi κ.ά. 2014)
	nZVI@betonite	Τεχνητό υδατικό διάλυμα	[BPA] ₀ =90 mg/L [nZVI@μπετονίτης]= 0.2 g/L [H ₂ O ₂]=0.7 mM t=290 λεπτά pH=3 T=25±1°C	100	(Bao κ.ά. 2020)
TCS	nZVI	Υδατικό διάλυμα	[nZVI]= 0.1 g/L TCS= 5 ppm t= 40 λεπτά pH=9,T=25°C	97	(Jagini κ.ά. 2020)

	Διμεταλλικά Νανοσωματίδια σιδήρου/κοβαλτίου σταθεροποιημένα με εκχύλισμα Ginkgo biloba L. (G-FeO/Co NPs)	Τεχνητό υδατικό διάλυμα	[TCS] ₀ =7 mg/L [G-nZVI/Co]=0.56 g/L C ₀ =5% t=5 λεπτά pH=6.92 T=25°C	89.74%	(Gao κ.ά. 2019)
DCF	nZVI@betonite	Τεχνητό υδατικό διάλυμα	[DCF] ₀ =100 mg/L [B-nZVI]=0.25 g/L t=190 λεπτά pH=3 T=25°C	99%	(Sulaiman και Al-Jabari 2021)
	S-nZVI/BC-800.	Υδατικά διαλύματα	[S-nZVI/BC-800]=0.5 g/L [DCF] ₀ = 10mg/L pH=8.2 T=25°C t=4 ώρες	80.1 %	(Χυ κ.ά. 2021)
	νανοϋβριδία rGO-nZVI (NH)	Υδατικά διαλύματα	[DCF] ₀ =200 μg/L [rGO]=127 mg/L [nZVI]=407 mg/L pH=3 t=30 λεπτά	>95%	(Masud κ.ά. 2020)
IBU	nZVI που συντίθεται από εκχύλισμα πολλού σταφυλιών	Τεχνητά υδατικά διαλύματα	[IBU] ₀ =10 mg/L [nZVI]=9.8 mM t=143 ώρες pH=7	~55% (41% για 1 ώρα)	(Machado Stawiński, κ.ά. 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)	
	νανοϋβριδία rGO-nZVI (NH)	Τεχνητά υδατικά διαλύματα	[IBU] ₀ =200 μg/L [rGO]=127 mg/L [nZVI]=407 mg/L pH=3 t=30 λεπτά	89%	(Masud κ.ά. 2020)
KTP	nZVI-αναερόβια χώνευση	Ιλύς	M _{nZVI} =0.3 g M _{ιλύος} =300 g (υγρό βάρος) [KTP] ₀ =111 ± 7 μg/kg (ξηρό βάρος) t=30 μέρες pH=7.3, T=37±1°C	40.1%	(Suanon κ.ά. 2017)

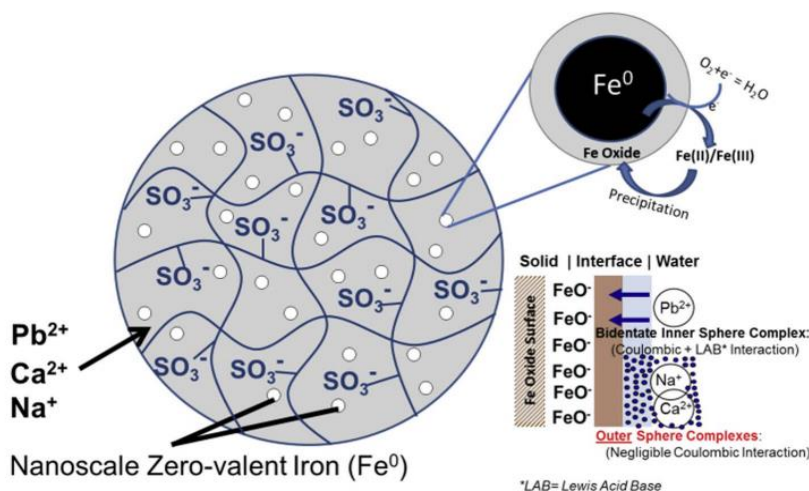
NPX	nZVI- αναερόβια χώνευση	ιλύς	$M_{nZVI}=0.3 \text{ g}$ $M_{\text{λύος}}=300 \text{ g}$ (υγρό βάρος) $[TCS]_0=1.9 \pm 1.3 \text{ μg/kg}$ (ξηρό βάρος) $t=30 \text{ μέρες}$ $pH=7.3$ $T=37 \pm 1^\circ\text{C}$	>50%	(Suanon κ.ά. 2017)
	νανοϋβριδία rGO-nZVI (NH)	Υδατικό διάλυμα	$[NPX]_0=200 \text{ μg/L}$ $[rGO]=127 \text{ mg/L}$ $[nZVI]=407 \text{ mg/L}$ $pH=3$ $t=30 \text{ λεπτά}$	>95%	(Masud κ.ά. 2020)

7 Συστήματα συνεχούς ροής nZVI

Οι πρακτικές εφαρμογές σωματιδίων μηδενικού σθένους νανο-κλίμακας (nZVI) σε συστήματα επεξεργασίας συνεχούς ροής (continuous flow) περιορίζονται λόγω των δυσμενών μηχανικών και υδραυλικών ιδιοτήτων που προκαλούνται από το μικρό τους μέγεθος. Από την άλλη όμως, όταν ο nZVI, ενσωματώνεται σε ένα κατάλληλο υλικό ξενιστή (host material) μπορεί να ξεπεράσει αυτούς τους περιορισμούς και να αποκτήσει μια συνεργιστική βελτίωση στην ικανότητα προσρόφησης του. Στην διεθνή βιβλιογραφία τις περισσότερες περιπτώσεις τα συστήματα συνεχούς ροής nZVI χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων. Αντίθετα, για την απομάκρυνση φαρμακευτικών ουσιών και ενδοκρινικών διαταρακτών, υπάρχουν ελάχιστες μελέτες. Ο σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της τύχης της απομάκρυνσης των ουσιών αυτών σε ένα σύστημα συνεχούς ροής nZVI ενσωματωμένου σε μήτρα κατιονικής ρητίνης.

7.1 Μόλυβδος

Οι Chantharon κ.ά. 2018 διερεύνησαν την ανάπτυξη μιας επαναχρησιμοποιούμενης κατιονικής ιοντοανταλλακτικής ρητίνης τύπου γέλης (reusable gel cation exchange resin), η οποία περιέχει μηδενικό σίδηρο (C100-Fe⁰) για την απομάκρυνση ιχνών μόλυβδου (Pb²⁺) από ρυπασμένα ύδατα. Τα αποτελέσματα έδειξαν, ότι, ο εμποτισμός του nZVI με κατιονική ιοντοανταλλακτική ρητίνη τύπου γέλης ως υλικό ξενιστή (host material), βελτιώνει την ικανότητα απομάκρυνσης του Pb²⁺ από το ρυπασμένο νερό. Τα τοξικά κατιόντα βαρέων μετάλλων μπορούν να συγκεντρωθούν μέσα σε έναν εναλλάκτη κατιόντων που έχει αρνητικά φορτισμένες σταθερές λειτουργικές ομάδες (SO₃⁻) λόγω του φαινομένου μεμβράνης Donnan (Donnan membrane effect). Ο μηχανισμός πίσω από την απομάκρυνση Pb²⁺ από τον υβριδικό κατιονικό ιοντοαντάλλακτη εμποτισμένο με nZVI, παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.1.



Σχήμα 7.1: Διάγραμμα ιοντοανταλλακτικής ρητίνης τύπου γέλης που περιέχει νανοσωματίδια μηδενικού σθένους (C100-Fe⁰) (Πηγή: Chantharon κ.ά. 2018).

Εν παρουσία διαλυμένου οξυγόνου ή άλλων οξειδωτικών, ο nZVI οξειδώνεται σε Fe^{2+}/Fe^{3+} και στη συνέχεια, σχηματίζεται ένα στρώμα οξειδίου Fe^{2+}/Fe^{3+} ως κέλυφος στην κορυφή του πυρήνα, το οποίο εξακολουθεί να είναι Fe^0 . Λόγω της υψηλής πυκνότητας σταθερών λειτουργικών ομάδων αρνητικού φορτίου (SO_3^-), τα ιόντα Pb^{2+} έλκονται μέσα στο υβριδικό υλικό λόγω του φαινομένου μεμβράνης Donnan και στη συνέχεια προσροφώνται στην επιφάνεια του οξειδίου του σιδήρου στον διασπαρμένο nZVI, μέσω του σχηματισμού εσωτερικού συμπλέγματος.

Οι δοκιμές στηλών σταθερής κλίνης (fixed-bed column) για όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας μια γυάλινη στήλη εποξειδικής επικάλυψης με διάμετρο 11 mm, αντλία σταθερής ροής και συλλέκτη κλασμάτων (fraction collector). Ως νερό τροφοδοσίας είχε παρασκευαστεί σύνθετο ρυπασμένο διάλυμα με συγκέντρωση Pb^{2+} ίση με 150 $\mu g/L$ και για pH ίσο με 6.5. Τα δείγματα εκροής συλλέχθηκαν από τον συλλέκτη κλάσματος και στη συνέχεια μετρήθηκαν τα περιεχόμενα Pb^{2+} . Η αναγέννηση πραγματοποιήθηκε με το πέρασμα ενός διαλύματος που περιείχε 2% HNO_3 και 1% $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, ακολουθούμενο από ένα άλλο διάλυμα που είχε 0.5% $NaBH_4$, όπου χρησιμοποιήθηκε για την αναγέννηση των εξαντλημένων υλικών. Η στήλη C100- Fe^0 μπορούσε να επεξεργαστεί 4.200 BVs (Bed Volumes) ρυπασμένου νερού προτού φτάσει σε μια breakthrough συγκέντρωση που αντιστοιχεί στο πρότυπο πόσιμου νερού USEPA στα 15 $\mu g/L$. Κατά την αναγέννηση, σχεδόν το 89% των προσροφημένων ιόντων Pb^{2+} μπορούσαν να ανακτηθούν σε περίπου 15 BVs. Μετά την αναγέννηση, το C100- Fe^0 τέθηκε ξανά σε λειτουργία, με τις ίδιες λειτουργικές συνθήκες. Υπάρχει πιθανότητα σε χαμηλό pH το κέλυφος οξειδίου του σιδήρου να διαλυθεί εν μέρει μέσω σχηματισμού ιόντος Fe^{3+} . Ωστόσο, ακόμη και αν αυτή η διάλυση θα μπορούσε να έχει συμβεί, το απελευθερωμένο ιόν Fe^{3+} θα είχε συγκρατηθεί έντονα από τον κατιονικό ιοντοανταλλάκτη. Το HNO_3 , χρησιμοποιήθηκε για να είναι η διάλυση του οξειδίου του σιδήρου, όσο το δυνατόν περιορισμένη και το $NaBH_4$ για την απόθεση περισσότερου nZVI. Το αναγεννημένο προσροφητικό μπορούσε ακόμη να επεξεργαστεί το Pb^{2+} για περίπου 3800 BVs στη δεύτερη δοκιμή, το οποίο ήταν ελαφρώς μικρότερο από τη προηγούμενη. Αυτό υποδηλώνει ότι το προσροφητικό μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί για ένα αριθμό κύκλων χωρίς σημαντική πτώση της ικανότητας απομάκρυνσης Pb^{2+} . Επίσης, το χρησιμοποιημένο διάλυμα αναγέννησης που περιέχει υψηλή συγκέντρωση Pb^{2+} και Fe^{3+} μπορεί να απορριφθεί με ασφάλεια με τη μέθοδο συγκαταβύθισης.

7.2 Αρσενικό

Οι Ranjan, Yadav, και Joshi 2020 παρασκεύασαν σύνθετα νανοσωματίδια στοιχειακού σιδήρου (nZVI) με αναλογίες φόρτισης σιδήρου 10% και 20% (w/w) χρησιμοποιώντας ως υποστηρικτικά υλικά, ελαφρόπετρα (pumice) και ζεόλιθο (zeolite). Για τα πειράματα στήλης χρησιμοποίησαν την ελαφρόπετρα και την αναλογία φόρτισης του σιδήρου ίση με 20% w/w (PnZVI 20), για την ανάλυση της αποτελεσματικότητάς του για την απομάκρυνση του αρσενίτη(III) [As(III)] από υδατικά διαλύματα, το οποίο ήταν το αποδοτικότερο σε σύγκριση με το ζεόλιθο. Κατασκευάστηκε μια κατακόρυφη στήλη από πλεξιγκλάς με ύψος 20 cm και εσωτερική διάμετρο 4.5 cm για τη διεξαγωγή πειραμάτων συνεχούς ροής με το PnZVI 20. Ένα στρώμα 16 cm του προσροφητικού υλικού PnZVI 20 τοποθετήθηκε ομοιόμορφα μεταξύ ενός στρώματος πυριτικής άμμου 2 cm (1-2 mm) γεμάτο στο κάτω μέρος και στο πάνω μέρος της στήλης. Στη συνέχεια, το διάλυμα As(III) (5 mg/L) εφαρμόστηκε από το κάτω μέρος με σταθερό ρυθμό 30 mL/h μέσω μια περισταλτικής αντλίας. Η κατεύθυνση της ροής διατηρήθηκε ενάντια στη βαρύτητα για να αποφευχθεί οποιαδήποτε άλλη διαδρομή ροής. Αυτό το πείραμα διεξήχθη για 30 ημέρες και το

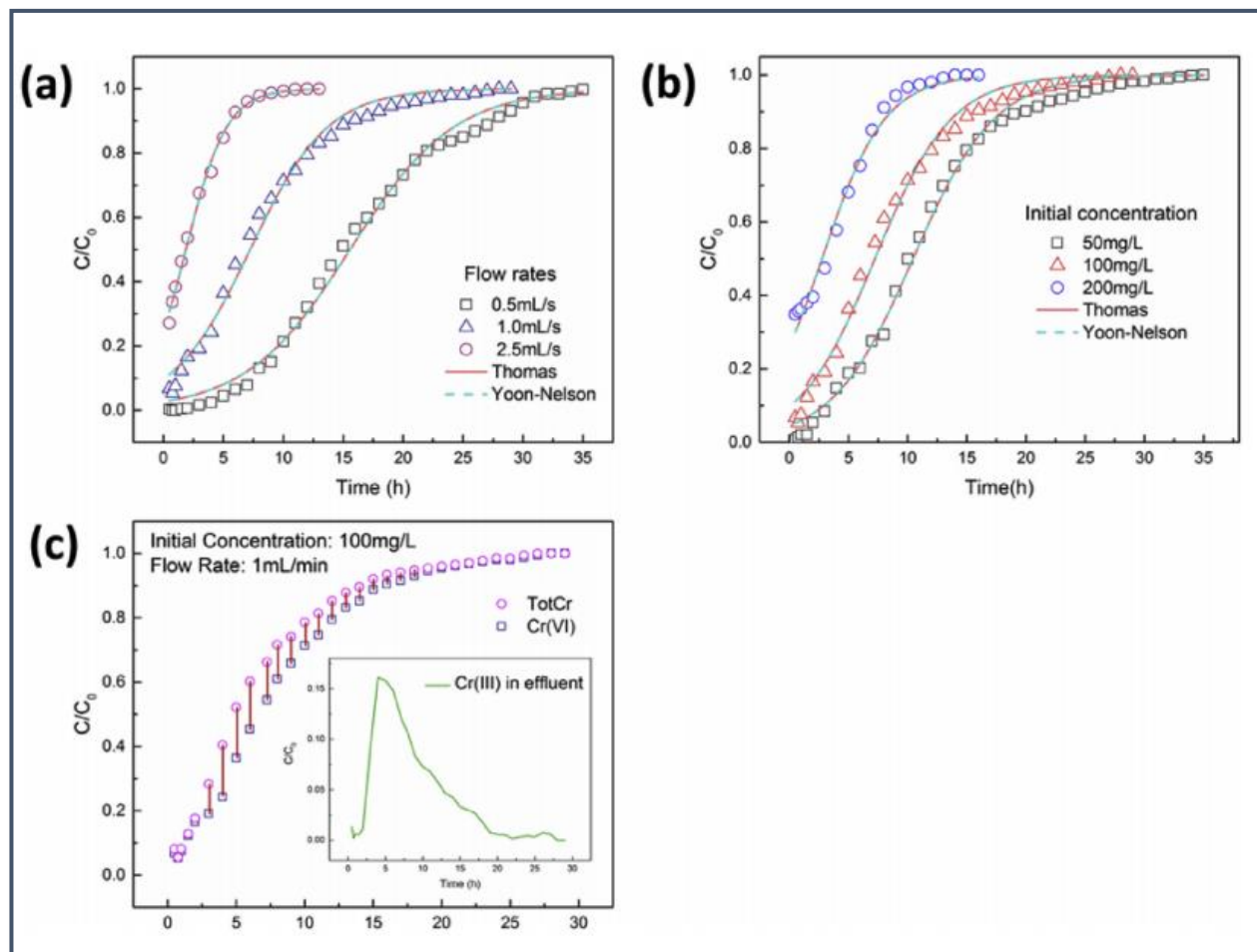
χρησιμοποιημένο διάλυμα As(III) καθαρίστηκε (purged) με άζωτο για να παρέχει ένα ανοξικό περιβάλλον στη στήλη. Η μέση συγκέντρωση αρσενικού στα λύματα παρατηρήθηκε ίση με 5.97 µg/L στο τέλος του πειράματος που ήταν χαμηλότερη από το όριο του ΠΟΥ (10 µg/L) για το πόσιμο νερό. Το μέσο pH του διαλύματος του αρσενικού στην εισροή ήταν 6.7, ενώ στην εκροή ήταν ίσο με 7.4. Μια ελαφρά αύξηση του pH της εκροής που παρατηρήθηκε στην έξοδο αποδόθηκε στην παραγωγή ιόντων υδροξυλίου ως αποτέλεσμα της διάβρωσης του nZVI.

Η διαδικασία προσρόφησης As(III) στο nZVI μπορεί να εξηγηθεί σε δύο στάδια: (1) ταχεία μεταφορά του As(III) από το διάλυμα στα οξειδία σιδήρου/υδροξειδία του εξωτερικού στρώματος του nZVI και (2) διάχυση σωματιδίων και προσρόφηση στις εσωτερικές θέσεις του προσροφητικού. Μετά την αρχική γρήγορη προσρόφηση του As(III), οι θέσεις προσρόφησης στο εξωτερικό στρώμα του προσροφητικού κορέστηκαν, γεγονός που προήγαγε τη διάχυση του As(III) στις εσωτερικές θέσεις προσρόφησης.

7.3 Εξασθενές χρώμιο

Οι Fan κ.ά. 2019 διερεύνησαν την απομάκρυνση του εξασθενές χρωμίου Cr(VI) από υδατικά διαλύματα με τη χρήση nZVI υποστηριζόμενο σε biochar (nZVI-BC) το οποίο προερχόταν από ιλύ. Η ιλύς των λυμάτων συλλέχθηκε από μια πραγματική ΕΕΛ, ως βιομάζα πρώτων υλών για την παρασκευή biochar. Για να εκτιμηθεί η σκοπιμότητα εφαρμογών μηχανικής του nZVI-BC, πραγματοποιήθηκαν μελέτες προσρόφησης στήλης σταθερής κλίνης. Ένας αντιδραστήρας στήλης σταθερής κλίνης σχεδιάστηκε χρησιμοποιώντας μια πλαστική στήλη με εσωτερική διάμετρο 1 cm και ύψος 5 cm. Τα σωματίδια nZVI-BC τοποθετήθηκαν στη στήλη μεταξύ δύο υποστηρικτικών στρώσεων πλαστικής διαπερατής πλάκας. Η δόση των σωματιδίων nZVI-BC ήταν ίση με 1.2 g. Σε διαφορετικά πειράματα, διαλύματα με διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Cr(VI) (50, 100 και 200 mg/L) πέρασαν μέσω του αντιδραστήρα στήλης ανοδικής ροής με καθορισμένη ταχύτητα ροής (0.5, 1 ή 2.5 mL/min) χρησιμοποιώντας μια περισταλτική αντλία. Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20°C). Με αργό ρυθμό, τα ανιόντα Cr(VI) στο διάλυμα είχαν περισσότερο χρόνο για να αλληλεπιδράσουν με την κλίνη με βάση το nZVI-BC και έτσι παρουσίασαν υψηλότερη απομάκρυνση. Σε σχετικά μεγάλο χρονικό διάστημα (10 ώρες), το φίλτρο διατήρησε περίπου 80% απόδοση προσρόφησης με ρυθμό ροής 0.5 mL/s. Η αύξηση της ταχύτητας ροής οδήγησε στην λιγότερη απομάκρυνση του Cr(VI), προκαλώντας έτσι μειωμένο χρόνο κορεσμού και απότομες καμπύλες breakthrough. Ως αποτέλεσμα, το Cr(VI) έδειξε ταχύτερη καμπύλη breakthrough σε υψηλότερη αρχική συγκέντρωση (200 mg/L). Με βάση τα αποτελέσματα, ο βέλτιστος ρυθμός ροής λειτουργίας είναι 1.0 mL/min και η αρχική βέλτιστη συγκέντρωση ίση με 100 mg/L. Στη συνέχεια η απόδοση της στήλης nZVI-BC λειτούργησε με τις βέλτιστες συνθήκες. Στις πρώτες 2.5 ώρες, η καμπύλη breakthrough του συνολικού Cr συμπίπτει με εκείνη της συγκέντρωσης Cr(VI), υποδεικνύοντας ότι τα ανιόντα Cr(VI) που συγκρατήθηκαν στην κλίνη μετατράπηκαν σε τρισθενές χρώμιο (Cr(III)) και στη συνέχεια προσροφήθηκαν από το προσροφητικό. Παρατηρήθηκαν αξιοσημείωτες διαφορές μεταξύ των breakthrough συγκεντρώσεων του Cr(VI) και του συνολικού Cr μεταξύ 3 ωρών έως περίπου 16 ωρών. Η παρουσία Cr(III) στην εκροή κατά τη διάρκεια αυτού του σταδίου δείχνει ότι αν και η αναγωγή του Cr(VI) από το nZVI συνεχίστηκε, η ικανότητα προσρόφησης της κλίνης Cr(III) σταδιακά μειώθηκε και έτσι απελευθερώθηκε Cr(III) στην εκροή. Η ποσότητα του Cr(III) στο τελευταίο μέρος της καμπύλης ανακάλυψης (> 16 ώρες) μειώθηκε και σχεδόν εξαφανίστηκε στις 28 ώρες, υποδηλώνοντας ότι η κλίνη

εξαντλήθηκε και έχασε τόσο την ικανότητα αναγωγής όσο και την ικανότητα προσρόφησης (Διαγράμματα 7.1).



Διαγράμματα 7.1: Καμπύλες breakthrough Cr(VI) σε στήλες nZVI-BC υπό διάφορες συνθήκες: (α) επίδραση του ρυθμού ροής, (β) επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) και (γ) απόδοση του προσροφητικού υπό βέλτιστες συνθήκες (Fan κ.ά. 2019).

Οι Toli κ.ά. 2021 αξιολόγησαν την απόδοση ενός νανοςύνθετου υλικού (R-nFe), που αποτελείται από νανο-στοιχειακό σίδηρο (nZVI) και μια κατιονική ιοντοαλλακτική ρητίνη, για την αναγωγή του Cr(VI) και την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από ρυπασμένα ρεύματα νερού. Η επίδραση του pH και της σύνθεσης του διαλύματος που χρησιμοποιήθηκε, διερευνήθηκε με τη διεξαγωγή δοκιμών τριών στηλών. Στη στήλη I, τα πειράματα διεξήχθησαν χρησιμοποιώντας NaCl ως ηλεκτρολύτη, ενώ στη στήλη II και III το διάλυμα αποτελούνταν από 50% τριτοβάθμια λύματα από την μονάδα επεξεργασίας λυμάτων της Ψυττάλειας και 50% από απιονισμένο νερό. Το νανοςύνθετο βρέθηκε να παράγει οξύτητα, λόγω της εφαρμοζόμενης διαδικασίας σύνθεσης. Στα αρχικά πειράματα που διεξήχθησαν με τον αδρανή ηλεκτρολύτη (NaCl) το ρεύμα επεξεργασμένου νερού οξυνίστηκε σε τιμές pH κυμαινόμενες μεταξύ 2.5 και 4.2, πολύ κάτω από το αποδεκτό όριο pH (6.5-8.5), που ορίστηκε από την νομοθεσία για την επαναχρησιμοποίηση των εκρών ΕΕΛ. Διαπιστώθηκε, ότι η οξύτητα μπορεί να εξουδετερωθεί

εφαρμόζοντας ένα κατάλληλο στάδιο προεπεξεργασίας. Η εξουδετέρωση επιτεύχθηκε εισάγοντας στην κλίνη R-nFe περίπου 70 BVs ενός αλκαλικού διαλύματος, 0.01 M NaOH ή 92 BVs νερού βρύσης λόγω της εγγενούς αλκαλικότητας του νερού (409 mg CaCO₃/L). Ωστόσο, η προκαταρκτική εξουδετέρωση της οξύτητας πριν από την επεξεργασία ρυπασμένων υδάτων, παρουσιάζει αρκετά μειονεκτήματα. Το σημαντικότερο πλεονέκτημα, είναι ότι η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου ευνοείται στα όξινα pH. Χρησιμοποιώντας μια εξίσωση, υπολογίστηκε ότι ο απαιτούμενος χρόνος επαφής του διαλύματος με τα σφαιρίδια R-nFe σε pH 7 είναι 6.5 φορές μεγαλύτερος από ό, τι σε pH 4, πράγμα που σημαίνει ότι η ικανότητα μιας δεδομένης κλίνης να επεξεργάζεται ρυπασμένο νερό με Cr(VI) είναι 6.5 φορές υψηλότερη σε pH 4 από ότι σε pH 7. Επομένως, το pH των λυμάτων σε τιμές αποδεκτές για την επαναχρησιμοποίηση των λυμάτων, θα μπορούσε να διορθωθεί κατόπιν της μονάδας R-nFe. Επίσης, η παρουσία νιτρικών αλάτων προκάλεσε την ταχεία κατανάλωση του nZVI μειώνοντας τη διαθεσιμότητα του nZVI για την απομάκρυνση των στοχευμένων ρύπων. Κατά τη λειτουργία της στήλης με τον αδρανή ηλεκτρολύτη NaCl, η κλίνη R-nFe απομάκρυνε μια ποσότητα Cr(VI) ισοδύναμη με 4200 mg/kg (ή 3400 mg ανά λίτρο κλίνης) και δεν υπήρχε ένδειξη εξάντλησης της ικανότητας απομάκρυνσης. Όταν η στήλη τροφοδοτήθηκε με ένα διάλυμα που περιείχε σχετικά υψηλά επίπεδα νιτρικών, δηλαδή νερό βρύσης, το R-nFe απομάκρυνε αποτελεσματικά μόνο 190 mg/kg (ή 150 mg ανά λίτρο κλίνης). Τέλος, το ναοσύνθετο υλικό βρέθηκε να είναι πολύ αποτελεσματικό για την ταυτόχρονη απομάκρυνση των δοκιμασμένων βαρέων μετάλλων, Cu, Zn, Ni, Cd και Pb, τα οποία προσροφήθηκαν επιλεκτικά στις θέσεις ανταλλαγής κατιόντων της υποστηρικτικής μήτρας ρητίνης.

7.4 Cr, Cu, Cd, Pb

Οι T. Liu κ.ά. 2013 ενσωμάτωσαν τον nZVI σε κόκκους χιτοζάνης (CS-nZVI) και μελέτησαν την αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων (Cr(VI), Cu(II), Cd(II), Pb(II)) από απόβλητα επιμετάλλωσης. Πραγματοποίησαν πειράματα σε στήλη με στόχο την προσομοίωση της λειτουργίας ενεργών διαπερατών φραγμών. Η στήλη κατασκευάστηκε από πλεξιγκλάς, μήκους 50 cm και εσωτερική διάμετρο 15 mm. Το υλικό CS-nZVI πληρώθηκε περίπου μέχρι τα 35.6 cm. Τα απόβλητα επιμετάλλωσης τροφοδοτούνταν συνεχώς μέσω περισταλτικής αντλίας στη στήλη με καθοδική ροή και με ρυθμό ροής ίσο με 60 mL/hr για 10 ώρες. Οι κύριες παράμετροι που διερευνήθηκαν ήταν το pH (2.9 – 9.2) και η αρχική συγκέντρωση των μετάλλων Cr(VI), Cu(II), Cd(II) και Pb(II) (20-100, 20-100, 15-75, 10-50 mg/L, αντίστοιχα). Η αναλογία υποστρώματος CS– nZVI ήταν 2/1 και η μέγιστη απομάκρυνση για κάθε μέταλλο ήταν: 5.36 mg Cr(VI) /g nZVI, 5.93 mg Cu/g nZVI, 4.27 mg Cd/g nZVI και 3 mg Pb/g nZVI σε pH 6.4 και θερμοκρασία 20°C. Με αύξηση του pH, το ποσοστό απομάκρυνσης του Cr(VI) μειώθηκε αλλά οι απομακρύνσεις των Cu(II), Cd(II) και Pb(II) αυξήθηκαν. Επίσης η απομάκρυνση των άλλων ρύπων, δηλαδή Cu, Cd και Pb, μειώθηκε με αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI). Σε χαμηλές συγκεντρώσεις (μικρότερες από 40 mg/L), τα βαρέα μέταλλα απομακρύνθηκαν με τη σειρά: Cd(II) > Cu(II) > Pb(II) > Cr(VI). Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις, η απομάκρυνση ακολούθησε την σειρά: Pb(II) > Cu(II) > Cd(II) > Cr(VI). Τα Cu(II) και Pb(II) απομακρύνθηκαν μέσω της κυρίαρχης αναγωγής και της βοηθητικής προσρόφησης. Ωστόσο, η κύρια προσρόφηση και η βοηθητική αναγωγή λειτούργησαν για την απομάκρυνση του Cd(II). Τέλος, ο ρυθμός απομάκρυνσης των συνολικών Cr, Cu(II), Cd(II) και Pb(II) από τα πραγματικά λύματα ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης ήταν 89.4%, 98.9%, 94.9% και 99.4%, αντίστοιχα.

7.5 Φώσφορος

Οι Maatouh κ.ά. 2018 συνθέσανε στοιχειακό σίδηρο νανοκλίμακας (nZVI) για την απομάκρυνση φωσφορικών από υδατικά διαλύματα. Πραγματοποίησαν πειράματα σε τρεις στήλες αμμώδους εδάφους με διαφορετικές διαμορφώσεις των στρωμάτων άμμου και nZVI για ένα μήνα. Πραγματοποίησαν πειράματα με στόχο την προσομοίωση της λειτουργίας ενεργών διαπερατών φραγμών. Χρησιμοποίησαν στήλες από πλεξιγκλάς, μήκους 65 cm και εσωτερικής διαμέτρου 15 cm. Οι στήλες πληρώθηκαν με ένα ομοιογενές δείγμα άμμου και σιδήρου με (1% [Fe⁰/άμμο] αναλογία μάζας 20 g ZVI). Το πάνω μέρος των δυο στηλών πληρώθηκε με άμμο για να διατηρείται ομοιόμορφη ροή της εισροής στις στήλες. Η πρώτη στήλη (C1) περιείχε ένα συνδυασμένο στρώμα (μήκους 20 cm) του αντιδραστικού μείγματος, ενώ κατανεμήθηκε σε δύο στρώσεις (μήκους 10 cm το καθένα) διαχωριζόμενη από ένα στρώμα άμμου του ίδιου μήκους στη δεύτερη στήλη (C2). Η τρίτη στήλη (C3) γέμισε με άμμο μόνο και ήταν η στήλη ελέγχου. Η αρχική συγκέντρωση φωσφόρου στις στήλες ήταν 25 (PO₄-P) mg/L, το pH ίσο με 7 και η ροή ήταν καθοδική. Κατά τη διάρκεια των πρώτων 2 ημερών του πειράματος, η προσρόφηση φωσφορικών έφτασε την υψηλότερη ικανότητα στη C1 και C2. Στη συνέχεια, την τρίτη μέρα, ακολούθησε μια δραματική αύξηση της συγκέντρωσης φωσφορικών. Επομένως, η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης φωσφορικών στις δύο στήλες τις επόμενες 26 ημέρες, μειώθηκε από το μέγιστο (97.8 και 98.9%) σε 29 και 34% για την C1 και C2, αντίστοιχα. Το μέσο ποσοστό απομάκρυνσης φωσφορικών κατά τη διάρκεια των 29 ημερών του πειράματος υπολογίστηκε, όπου η στήλη C2 έδειξε την υψηλότερη συνολική αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης, ίση με 68%, μεταξύ των τριών στηλών κατά τη διάρκεια των 29 ημερών του πειράματος. Σε σύγκριση με την απόδοση απομάκρυνσης της στήλης C1 (62%), αυτή η μικρή αύξηση στην C2 αποδίδεται στην ενίσχυση της συν-καταβύθισης φωσφορικών στις απελευθερωμένες οξειδωμένες μορφές σιδήρου με στο διαχωριστικό στρώμα άμμου στη C2. Η μεγαλύτερη προσρόφηση του φωσφόρου πραγματοποιήθηκε μετά από τρεις μέρες (88%). Στη συνέχεια, μειώθηκε έως την 14^η ημέρα, και αυτό μπορεί να οφείλεται στην πλήρη κατάληψη των ενεργών θέσεων στα σωματίδια οξειδωμένου σιδήρου. Αντίθετα, η συγκέντρωση φωσφορικών στην 3^η στήλη (C3) έφτασε στον πλήρη κορεσμό την 9^η ημέρα.

7.6 Δικλοφενάκη

Οι Sulaiman και Al-Jabari 2021 μελέτησαν την απομάκρυνση της δικλοφενάκης από υδατικά διαλύματα μέσω της χρήσης σύνθετου υλικού μπετονίτη – nZVI (B-nZVI). Χρησιμοποίησαν μια στήλη διήθησης γεμάτη με ένα μείγμα από άμμο και B-nZVI και συγκρίθηκε με ένα μείγμα άμμου και ενεργού άνθρακα (GAC). Το μήκος της στήλης ήταν ίσο με 25 cm και η διάμετρος ίση με 5 cm. Η στήλη πληρώθηκε μέχρι τα 20 cm, με μείγμα χαλαζιακής άμμου και B-nZVI σε αναλογία (49:1 w/w). Επιπλέον, το κάτω μέρος της στήλης πληρώθηκε με 3 cm χαλαζιακής άμμου. Τα διαλύματα DCF παρασκευάστηκαν σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις (0.01, 0.1, 10, 100 mg/L), και αυτά τα διαλύματα αφέθηκαν να περάσουν μέσω της στήλης ξεχωριστά με ρυθμό ροής 2.0 mL/min. Για τη συγκέντρωση των 100 mg/L, η τελική συγκέντρωση της DCF με τη χρήση του GAC ήταν ίση με 48 mg/L, ενώ με τη χρήση του B-nZVI ίση με 12 mg/L. Επίσης, για τη συγκέντρωση των 10 mg/L, η τελική συγκέντρωση με τη χρήση του GAC ήταν 3.8, ενώ με τη χρήση του B-nZVI, η συγκέντρωση της DCF δεν εντοπίστηκε. Επομένως, το φίλτρο που

αποτελείται από το σύνθετο υλικό, B-nZVI, πλεονεκτεί στην απομάκρυνση της DCF έναντι του μείγματος ενεργού άνθρακα.

7.7 Ιβουπροφαίνη και Ναπροξένη

Οι Makhathini, Muloro, και Bakare 2021 αναφέρουν την εφαρμογή του nZVI ως ενισχυτικό αντιδραστήριο για την επεξεργασία όξινων στραγγιδίων ορυχείου (Acid Mine Drainage, AMD) και νοσοκομειακών λυμάτων (Hospital Wastewater, HWW) χρησιμοποιώντας αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης (Fluidized Bed Reactors, FBR) για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και τοξικών ρύπων. Στον αντιδραστήρα που ήταν γεμάτος με πυριτική άμμο, προστέθηκε ιλύς από αναερόβιο χωνευτή, και στη συνέχεια προστέθηκαν 1-3 g/L πολτού nZVI για την επεξεργασία των AMD και των HWW. Η διαδικασία βιοεπεξεργασίας παρακολουθούταν μέσω ενός δυναμικού αναγωγής-οξειδωσης (Eh) για 90 ημέρες. Οι μηχανισμοί απομάκρυνσης από τον nZVI ήταν, η συγκαταβύθιση, η προσρόφηση και η αναγωγή. Ο κύριος στόχος ήταν να εκτιμηθεί η αποτελεσματικότητα της διεργασίας επεξεργασίας, ενώ χρησιμοποιήθηκε το πραγματικό ρεύμα της AMD με υψηλή περιεκτικότητα σε βάρεια μέταλλα και θειικά άλατα, μαζί με μια πραγματική ροή HWW με υψηλή περιεκτικότητα σε οργανική ύλη, συμπεριλαμβανομένων των φαρμακευτικών προϊόντων. Η χωρητικότητα του FBR ήταν ίση με 2000 mL και λειτουργούσε συνεχώς με ρυθμό ροής 1.5-3.0 m³ / h. Ο πολτός nZVI τροφοδοτήθηκε από την κορυφή της στήλης, ενώ η τροφοδοσία των λυμάτων πραγματοποιήθηκε από το κάτω μέρος. Ο αντιδραστήρας ρευστοποιημένης κλίνης εργαστηριακής κλίμακας αποδείχθηκε ότι απομακρύνει τα μεταλλικά ιόντα, όπως τα Mn και Zn, από τα λύματα, ενώ επιτυγχάνει σημαντική μείωση των SO₄²⁻ και της οργανικής ύλης (COD, BOD) και TDN. Η ποσότητα της ιβουπροφαίνης και της ναπροξένης στα νοσοκομειακά λύματα ήταν ίση με 8.72±0.98 και 2.39±0.75 μg/L, αντίστοιχα. Ωστόσο, η απομάκρυνση των φαρμακευτικών ενώσεων δεν ήταν τόσο επιτυχής όσο αναμενόταν αρχικά. Η ιβουπροφαίνη και η ναπροξένη απομακρύνθηκαν κατά 31% και 27%, αντίστοιχα. Όμως, παρατηρήθηκε μια προοδευτική αύξηση στην απομάκρυνση με την αύξηση του χρόνου. Ο κύριος παράγοντας αυτής της χαμηλής απομάκρυνσης δεν έγινε κατανοητός, και θα μπορούσε να είναι ότι η βιομάζα στον FBR αποτελείται από μικροοργανισμούς που χρησιμοποιούν τα φαρμακευτικά προϊόντα ως πηγή οργανικών.

Πίνακας 7.1: Σύνοψη 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 άλλους ρύπους σε συνεχούς ροής συστήματα.

Ουσία	Μέθοδος Επεξεργασίας	Μέσο	Στοιχεία μεθόδου	Βαθμός απομάκρυνσης (%)	Βιβλιογραφία
Pb(II)	nZVI ενσωματωμένο σε ιοντοανταλλακτική ρητίνη τύπου γέλης	Ρυπασμένα ύδατα με Pb(II)	-Παροχή= 1 ml/min, -EBCT = 5 min, -SLV=1.26 m/hr - [Pb ²⁺] ₀ = 150 μg/L - pH = 6.5 -BVs=4.200	>90%	(Chanthaporn κ.ά. 2018)
As(III)	nZVI ενσωματωμένο σε ελαφρόπετρα (PnZVI 20)	Υδατικά διαλύματα	-Όγκος: 17.92 cm ³ -Πορώδες προσροφητή: 0.60 -Πυκνότητα προσροφητή: 0.45 g/cm ³ -Όγκος πόρων στήλης: 190.7 mL -[As(III)] ₀ = 5 mg/L -Παροχή: 30 mL/h -Ταχύτητα ροής: 1.88 cm/h -pH=6.7 -30 ημέρες	99%	(Ranjan κ.ά. 2020)
Cr(VI)	nZVI υποστηριζόμενο σε biochar (nZVI-BC)	Υδατικά διαλύματα	-[Cr(VI)] ₀ =100 mg/L -Παροχή: 1 mL/min -T=20°C -pH=4 -[nZVI-BC] ₀ = 1.2 g -t=ώρες	>99%	(Fan κ.ά. 2019)
Cr Cu(II) Cd(II) Pb(II)	nZVI ενσωματωμένο σε χιτοζάνη (CS-nZVI)	Απόβλητα επιμετάλλωσης	-[Cr] ₀ =62.6 mg/L -[Cu(II)] ₀ =55.8 mg/L -[Cd(II)] ₀ =32.4mg/L - [Pb(II)] ₀ =22.8 mg/L -[CS-nZVI] ₀ =10 g/L -pH=4.56 -T=20°C -Παροχή=60 mL/hr	Cr→89.4% Cu(II)→98.9% Cd(II)→94.9% Pb(II)→99.4%	(T. Liu κ.ά. 2013)
PO₄-P	nZVI/άμμος	Υδατικά διαλύματα	(Fe ⁰ /sand) πορώδες= 30% Πορώδες άμμου= 38.6%	68%	(Maamoun κ.ά. 2018)

			Πυκνότητα(Fe^0/sand) $= 1.189 \text{ g/cm}^3$ Πυκνότητα άμμου= 1.014 g/cm^3 $[\text{PO}_4]_0=25 \text{ mg/L}$ $\text{pH}=7\pm 0.5$ Παροχή= 15 mL/min		
DCF	nZVI ενσωματωμένο με μπετονίτη	Υδατικό διάλυμα	$-\text{[DCF]}_0=10/100 \text{ mg/L}$ $-\text{[B-nZVI/άμμος]}_0=$ $49:1 \text{ w/w}$ $-T=25^\circ\text{C}$ $-\text{Παροχή} = 2 \text{ mL/min}$	$[\text{DCF}=10]_0 \rightarrow 100$ $\%$ $[\text{DCF}=100]_0 \rightarrow 88$ $\%$	(Sulaiman και Al-Jabari 2021)
IBU	Ιλύς από αναερόβια χώνευση και nZVI	Όξινα στραγγίδια ορυχείου και νοσοκομειακά λύματα	$[\text{IBU}]_0=8.72\pm 0.98$ $\mu\text{g/L}$ $[\text{nZVI}]=1-3 \text{ g/L}$ $[\text{Zn}]= 138 \pm 11.2$ mg/L $[\text{Mg}]=102 \pm 7.8 \text{ mg/L}$ $[\text{Pb}]=114 \pm 10.1 \text{ mg/L}$ $\text{SO}_4^{2-}= 5210 \pm 12.3$ mg/L $\text{COD} =1523 \pm 20.9$ mg/L $Q=1.5-3.0 \text{ m}^3/\text{h}$ $\text{pH}=6.8-8.1$ $t=90 \text{ ημέρες}$	31%	(Makhathini κ.ά. 2021)
NPX	Ιλύς από αναερόβια χώνευση και nZVI	Όξινα στραγγίδια ορυχείου και νοσοκομειακά λύματα	$[\text{NPX}]_0=2.39\pm 0.75$ $\mu\text{g/L}$ $[\text{nZVI}]=1-3 \text{ g/L}$ $[\text{Zn}]= 138 \pm 11.2$ mg/L $[\text{Mg}]=102 \pm 7.8 \text{ mg/L}$ $[\text{Pb}]=114 \pm 10.1 \text{ mg/L}$ $[\text{SO}_4^{2-}]= 5210 \pm 12.3$ mg/L $\text{COD} =1523 \pm 20.9$ mg/L $Q=1.5-3.0 \text{ m}^3/\text{h}$ $\text{pH}=6.8-8.1$ $t=90 \text{ ημέρες}$	27%	(Makhathini κ.ά. 2021)

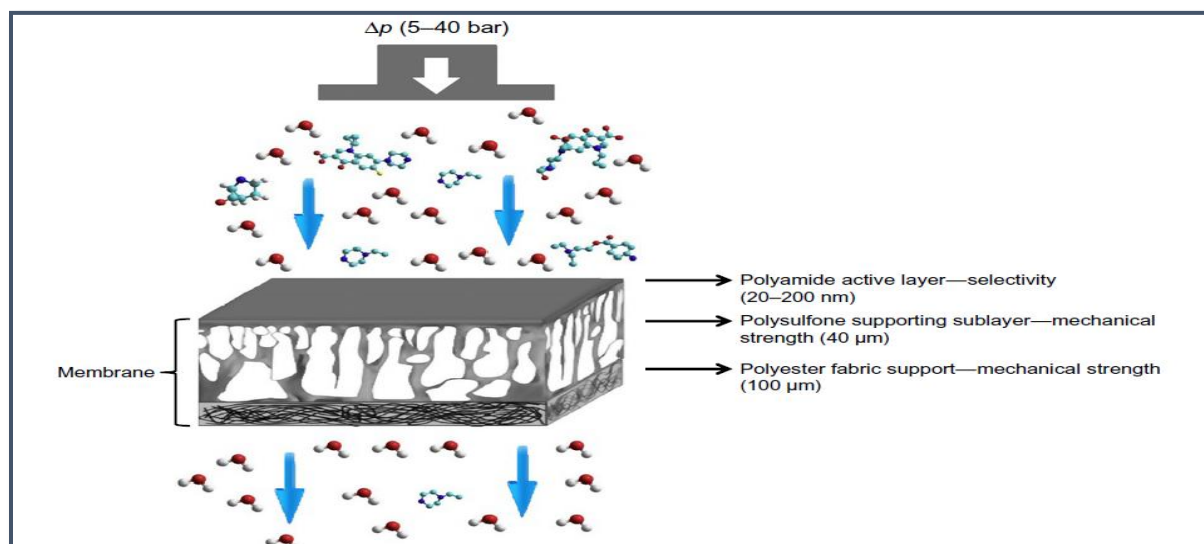
8 Άλλοι μέθοδοι απομάκρυνσης των αναδυσόμενων μικρορύπων

8.1 Απομάκρυνση αναδυσόμενων ρύπων με τη χρήση υπερδιήθησης, νανοδιήθησης και αντίστροφης ώσμωσης

Η τροφοδοσία στις μεμβράνες χαρακτηρίζεται από δύο ρεύματα το κατακράτημα (retentate) και το διήθημα (permeate). Στην επεξεργασία νερού το διήθημα είναι το σημαντικότερο. Κάποιοι ρύποι περνούν πιο εύκολα τη μεμβράνη λόγω διαφορών μεταξύ των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων μεταξύ της μεμβράνης και των ρύπων που τη διεισδύουν (Mulder και Mulder 1996).

Στις διεργασίες μεμβράνης υπό πίεση, το νερό τροφοδοσίας ωθείται μέσω της μεμβράνης με πίεση που ασκείται στην πλευρά της μεμβράνης όπου γίνεται η τροφοδοσία. Ανάλογα με την τιμή της εφαρμοζόμενης πίεσης διακρίνουμε την Μικροδιήθηση (Microfiltration, MF), την Υπερδιήθηση (Ultrafiltration, UF), Νανοδιήθηση (Nanofiltration, NF) και την Αντίστροφη Ώσμωση (Reverse Osmosis, RO).

Καθώς πηγαίνουμε από MF έως UF σε NF/RO, το μέγεθος (ή μοριακό βάρος (molecular weight, MW)) των διαχωρισμένων διαλυτών μειώνεται και, κατά συνέπεια, το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης είναι μικρότερο. Αυτό υποδηλώνει, ότι η αντίσταση της μεμβράνης στη μεταφορά μάζας αυξάνεται και ως εκ τούτου η εφαρμοζόμενη πίεση (driving force - κινητήρια δύναμη) πρέπει να αυξηθεί (από 1 bar για UF έως 60-80 bar για την RO) (Mulder και Mulder 1996). Το Σχήμα 8.1 δείχνει την απεικόνιση σε τομή των μεμβρανών σύνθετου λεπτού στρώματος RO / NF (TFC).



Σχήμα 8.1: Διατομή απεικόνισης σύνθετων μεμβρανών RO/NF (Πηγή: Zeman και Zydney 2017).

Το μέγεθος πόρων των μεμβρανών UF κυμαίνεται από 0.05 μm έως 2 μm και τυπικά χρησιμοποιούνται για να απομακρύνουν μακρομόρια και κολλοειδή από τα διαλύματα. Η υπερδιήθηση χρησιμοποιείται σε ένα ευρύ πεδίο εφαρμογών όπου περιλαμβάνει καταστάσεις, όπου υψηλά μοριακά συστατικά πρέπει

να διαχωριστούν από χαμηλά μοριακά συστατικά (φαρμακευτικά, βιομηχανία τροφίμων και γαλακτοκομικών προϊόντων κ.λπ.) (Zeman και Zydney 2017).

Η νανοδιήθηση (μέγεθος πόρων μεταξύ 0.5-2 nm) και η αντίστροφη ώσμωση (0.2-1 nm) χρησιμοποιούνται όταν πρέπει να διαχωρισθούν χαμηλού μοριακού βάρους όπως ανόργανα άλατα και μικρά οργανικά μόρια από ένα διαλυτικό μέσο. Η αντίστροφη ώσμωση χρησιμοποιείται κυρίως για την αφαλάτωση του θαλάσσιου και του υφάλμυρου νερού για την απόκτηση πόσιμου νερού και για την παραγωγή υπερκάθαρου νερού. Η νανοδιήθηση χρησιμοποιήθηκε αρχικά για την αποσκλήρυνση νερού και πρόσφατα για την απομάκρυνση διαφορετικής κατηγορίας οργανικών μικρορύπων από τα λύματα (Amjad 1993).

Οι διαδικασίες μεμβράνης υψηλής πίεσης, συμπεριλαμβανομένης της νανοδιήθησης και της αντίστροφης ώσμωσης, εφαρμόστηκαν πλήρως για την απομάκρυνση των αναδύμενων ρύπων (Snyder κ.ά. 2007). Η υπερδιήθηση έχει χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση μιας σημαντικής ποικιλίας αναδύμενων ρύπων επειδή αυτοί έχουν μέγεθος πόρου μικρότερο από τη MF (0.001-0.1 mm). Η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης μπορεί να ποικίλει ευρέως ανάλογα με τον τύπο της μεμβράνης και σχετίζεται στενά με τον τύπο του ρυπαντικού παράγοντα (Rodriguez-Narvaez κ.ά. 2017). Για παράδειγμα, η απομάκρυνση της δισφαινόλης A από το νερό διερευνήθηκε χρησιμοποιώντας μεμβράνες UF κατασκευασμένες από πολυσουλφόνη και πολυβινυλιδένιο. Οι πρώτες ήταν σε θέση να επιτύχουν απομάκρυνση 75%, ενώ η δεύτερη κατάφερε να απομακρύνει έως και 98% της δισφαινόλης A (Heo κ.ά. 2012). Γενικά, τα πολικά, υψηλά υδατοδιαλυτά ECs απομακρύνονται αποτελεσματικά από την UF σε σύγκριση με τις μη πολικές, χαμηλές υδατοδιαλυτές ενώσεις. Η νανοδιήθηση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για απομάκρυνση των ECs λόγω του μικρού μεγέθους των πόρων (10-100 Å). Επιπλέον, οι διεργασίες μεμβράνης NF λειτουργούν σε χαμηλή πίεση νερού τροφοδοσίας, πράγμα που σημαίνει ένα σημαντικό πλεονέκτημα, εάν πρέπει να ληφθεί υπόψη το λειτουργικό κόστος (Rodriguez-Narvaez κ.ά. 2017). Ομοίως, το υλικό μεμβράνης επηρεάζει επίσης την αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης.

Η αντίστροφη όσμωση έχει μεγαλύτερη απόδοση καθώς μπορεί να απομακρύνει σωματίδια τόσο μικρότερα από 10 Å όσο και κολλοειδή σωματίδια (K. P. Lee, Arnot, και Mattia 2011). Καθώς το μέγεθος των πόρων μειώνεται, η αποτελεσματικότητα της διεργασίας απομάκρυνσης για τα ECs βελτιώνεται σημαντικά. Έχουν αναφερθεί συστήματα εμπρόσθιας και αντίστροφης ώσμωσης με υψηλή απόδοση απομάκρυνσης για την επεξεργασία νερού ρυπασμένου με ECs.

Παρά το γεγονός ότι, οι γνώσεις είναι περιορισμένες σχετικά με τους εμπλεκόμενους μηχανισμούς, ορισμένοι ερευνητές έχουν προτείνει ότι οι ιοντικοί ρύποι μπορεί να έχουν μεγαλύτερη συγγένεια για την επιφάνεια της μεμβράνης, δημιουργώντας υψηλότερες τιμές απόδοσης απομάκρυνσης σε σύγκριση με τους ουδέτερα φορτισμένους ρυπαντικούς παράγοντες (Rodriguez-Narvaez κ.ά. 2017).

Ωστόσο, υπάρχει μια σημαντική πρόκληση σε σχέση με την τελική απόρριψη των ρύπων, καθώς οι κατεργασίες παράγουν δύο ρεύματα εκρών, το διήθημα και μια συμπυκνωμένη φάση. Οι ρυπαντές που απομακρύνονται θα μεταβούν στη στερεή φάση στην περίπτωση διεργασιών προσρόφησης ή θα ρέουν με την απορριφθείσα εκροή, στην περίπτωση διεργασιών μεμβράνης. Μια σημαντική ανησυχία που σχετίζεται με τη χρήση διαδικασιών αλλαγής φάσης είναι ότι οι ECs αλλάζουν μόνο θέσεις, αλλά μπορεί να παραμείνουν πρόβλημα για το περιβάλλον. Αρκετές μέθοδοι βρίσκονται υπό διερεύνηση για να παρέχουν μια βιώσιμη εναλλακτική λύση στη χρήση συμβατικών διαδικασιών επεξεργασίας. Για παράδειγμα, έχει προταθεί ο συνδυασμός διήθησης μεμβράνης και χημικής οξειδωσης (Acero κ.ά. 2015).

Οι μελετητές διαπίστωσαν ότι ο συνδυασμός αυτών των δύο διαδικασιών σε διαδοχική λειτουργία πέτυχε απομακρύνσεις υψηλότερες από το 97% για τις δοκιμασμένες ECs.

8.1.1 Πιλοτικά συστήματα

Οι Urtiaga κ.ά. 2013 μελέτησαν ένα πιλοτικό σύστημα τριτοβάθμιας επεξεργασίας όπου περιελάμβανε μονάδες υπερδιήθησης και αντίστροφης ώσμωσης συνδυασμένες με εργαστηριακής κλίμακας ηλεκτροοξείδωση (Electrooxidation, ELOX). Το σύστημα αυτό επεξεργαζόταν εκροή από δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα για την απομάκρυνση φαρμακευτικών και διεγερτικών ουσιών (stimulants). Η εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων βρίσκεται στην Vuelta Ostrera (Cantabria, Ισπανία) με χωρητικότητα 85%, με μέση παροχή 110.000 m³/μέρα και χρησιμοποιεί μια δευτεροβάθμια επεξεργασία βασισμένη στο σύστημα ενεργού ιλύος.

Η ηλεκτροχημική οξείδωση έχει πολλά πλεονεκτήματα, ένα από αυτά είναι ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία ρευμάτων που προέρχονται από επεξεργασία με αντίστροφη ώσμωση, που έχουν μέτρια έως υψηλή αλατότητα (Anglada, Urtiaga, και Ortiz 2009) και εξασφαλίζει εξαιρετική ηλεκτρική αγωγιμότητα και μειώνει την κατανάλωση ενέργειας και απαιτεί μέτριες συγκεντρώσεις χλωρίου οι οποίες παράγουν τις οδούς έμμεσης οξείδωσης και απολύμανσης (M. Zhou κ.ά. 2011). Μερικές μελέτες έχουν δείξει ότι η ηλεκτροχημική οξείδωση με ηλεκτρόδια με διαμάντια με βόριο (BDD) είναι αποτελεσματική στην εξάλειψη των αναδυόμενων ρύπων με ποσοστά απομάκρυνσης υψηλότερα από 90% για τις περισσότερες ενώσεις (Pérez κ.ά. 2010).

Η εισροή και η εκροή της ΕΕΛ αναλύθηκε για 77 αναδυόμενους μολυσματικούς παράγοντες που περιλαμβάνουν διάφορες χημικές ομάδες ταξινόμησης (φαρμακευτικά, διεγερτικά, προϊόντα προσωπικής φροντίδας και μεταβολίτες).

Οι περισσότεροι από τους μικρορύπους που βρέθηκαν στην ΕΕΛ ήταν φάρμακα και διεγερτικά. Ο πιο διαδεδομένος ρύπος ήταν η ακεταμινοφαίνη, ένα αναλγητικό που χρησιμοποιείται συνήθως για την ανακούφιση από πονοκεφάλους, κρυολογήματα και γρίπη, με μέση συγκέντρωση 23.8 μg/L, ακολουθούμενη από την γεμφιβροζίλη, καφεΐνη και υδροχλωροθειαζίδη, με μέσες συγκεντρώσεις 18.5, 17.7 και 16.6 μg / L, αντίστοιχα. Ανιχνεύθηκαν επίσης μεγάλες ποσότητες παραξανθίνης, ενός μεταβολίτη της καφεΐνης (μέση τιμή συγκέντρωσης 11.8 μg/L). Επιπλέον, οι μέσες συγκεντρώσεις της ακεταμινοφαίνης, καφεΐνης, γεμφιβροζίλης και υδροχλωροθειαζίδης ήταν 23.2, 22.8, 3.5 και 2.5 μg/L, αντίστοιχα.

Η Ν-ακετυλο-4-αμινο-αντιπυρίνη (4-AAA) είναι μεταβολίτης της μεταμιζόλης, η οποία έχει αναλγητικές, αντιφλεγμονώδεις και αντιπυρετικές ιδιότητες και βρέθηκε σε ενδιάμεσες συγκεντρώσεις μεταξύ 1 και 10 μg /L. Η ιβουπροφαίνη και η ναπροξένη εντοπίστηκαν επίσης σε αυτό το εύρος συγκέντρωσης.

Η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας για την απομάκρυνση μικρορύπων ήτανε διαφορετική για τον κάθε ένα. Επίσης, η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης κάποιων μικρορύπων όπως η ακεταμινοφαίνη και η νικοτίνη ήτανε υψηλή (99.5 και 98.1% αντίστοιχα).

Παρατηρήθηκαν υψηλές αποδόσεις απομάκρυνσης, που κυμαίνονται μεταξύ 80 και 90% για τη γεμφιβροζίλη, την υδροχλωροθειαζίδη, την ιβουπροφαίνη και την παραξανθίνη. Η ιβουπροφαίνη απομακρύνθηκε κατά 76.9%. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης της γεμφιβροζίλης (71%) και της νικοτίνης (63%) ήταν η υψηλότερη με την χρήση της μεμβράνης υπερδιήθησης. Το bezafibrate, η φουροσεμίδη και η ναπροξένη μειώθηκαν κατά 21, 17 και 12%,

αντίστοιχα. Η UF δεν απομάκρυνε καμία από τις άλλες ενώσεις. Ακόμη, για τις ενώσεις: γεμφιβροζίλη, ιβουπροφαίνη, ναπροξένη και καφεΐνη, η κατακράτηση ήταν μικρότερη από 10%.

Με την διεργασία της αντίστροφης ώσμωσης, το φαινοφιβρικό οξύ, η φουροσεμίδη και η βεζαφιμπράτη απορρίφθηκαν πλήρως και απομακρύνθηκαν επίσης περισσότερο από το 99.8% της ιβουπροφαίνης, της καφεΐνης και της υδροχλωροθειαζίδης. Επιπλέον, περισσότερο από 99.5% της 4-AAA, της γεμφιβροζίλης, της ατενολόλης και της περίπου το 99.3% της νικοτίνης και της ναπροξένης απομακρύνθηκαν.

Κατά τα στάδια της RO, η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης ήταν πάνω από 99% για τα μακρολίδια, για τις φαρμακευτικές ουσίες και για τις φυσικές ορμόνες και μεταξύ 93 και 97% για τις υπόλοιπες ενώσεις που είχαν αναλυθεί. Ωστόσο, η συνολική συγκέντρωση βασικών μικρορύπων στο ρεύμα συμπυκνώματος ήταν κατά μέσο όρο 88.7 και 148.5 $\mu\text{g}/\text{L}$ για ποσοστά απομάκρυνσης της RO ίσα με 50% και 70%, αντίστοιχα. Έτσι, μετά την επεξεργασία με RO, απαιτήθηκε ένα επιπλέον βήμα για να ρυθμιστεί το ρεύμα συμπυκνώματος και να αποφευχθεί η απόρριψη αναδυόμενων ρύπων στους υδάτινους αποδέκτες.

Η ηλεκτροοξείδωση με ηλεκτρόδια διαμαντιών με βόριο απομάκρυνε περισσότερο από το 95% των περισσότερων από τις μελετημένες ενώσεις από την εκροή RO, αποδεικνύοντας την εξαιρετική αποτελεσματικότητά της για την ανοργανοποίηση αναδυόμενων ρύπων στο ρεύμα συμπυκνώματος αποβλήτων που δημιουργήθηκε κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας αντίστροφης ώσμωσης των δευτερογενών εκροών ΕΕΛ.

Οι Al-Rifai, Khabbaz, and Schäfer 2011 μελέτησαν ένα πλήρους κλίμακας σύστημα το οποίο αποτελείτο από μεμβράνες μικροδιήθησης και αντίστροφης ώσμωσης το οποίο επεξεργαζόταν πραγματικά λύματα. Η εγκατάσταση βρίσκεται στην Queensland στην Αυστραλία και συνδυάζει επεξεργασία αστικών λυμάτων με προχωρημένες μεθόδους επεξεργασίας νερού. Η μονάδα επεξεργασίας λυμάτων αποτελείται από αναερόβιες, κυρίως ανοξικές, αερόβιες και δευτεροβάθμιες ανοξικές ζώνες. Ο χρόνος παραμονής των στερεών στη διεργασία της ενεργού ιλύος είναι γύρω στις 13 μέρες και ο υδραυλικός χρόνος παραμονής είναι γύρω στις 14 ημέρες.

Η μονάδα δέχεται 152 ML/day λύματα και απορρίπτει τα 143 ML/day στον ωκεανό. Περισσότερα από 13 ML/day επαναχρησιμοποιούνται μέσω της προχωρημένης επεξεργασίας νερού, από όπου παράγονται 9 ML/day πολύς υψηλής ποιότητας νερό, το οποίο χρησιμοποιείται από μια τοπική βιομηχανία για νερό ψύξης. Σε αυτή την έρευνα αναλύθηκαν 13 ενώσεις στόχοι. Αυτές οι ενώσεις αντιπροσωπεύουν δύο ομάδες μικρορύπων: ενδοκρινικοί διαταράκτες (δισφαινόλη Α και εννεϋλοφαινόλη) και φαρμακευτικές ενεργές ενώσεις (σαλικυλικό οξύ, δικλοφενάκη και καρβαμαζεπίνη).

Ο συνδυασμός της ενεργού ιλύος, MF και RO αποδεικνύεται ότι είναι ένα αποτελεσματικό σύστημα επεξεργασίας για όλο το φάσμα των φυσικοχημικών παραμέτρων που λαμβάνονται υπόψιν. Η μικροδιήθηση επιτρέπει την απομάκρυνση κολλοειδών σωματιδίων, μικροοργανισμών, αλγών και σωματιδιακών υλικών μεγέθους μεγαλύτερου από τους πόρους της μεμβράνης. Ο συνδυασμός MF και RO επιτρέπει την αποτελεσματική απομάκρυνση μονοσθενών και πολυσθενών ιόντων, καθώς και αιωρούμενων σωματιδίων, κολλοειδών, θολότητας και μικροοργανισμών.

Το ακετυλοσαλικυλικό οξύ (ασπιρίνη), είναι ένα από τα δέκα κορυφαία φαρμακευτικά προϊόντα που διανέμονται στην Αυστραλία, αποδομείται εύκολα σε σαλικυλικό οξύ, πιο δραστική μορφή της χημικής ουσίας. Το σαλικυλικό οξύ βρέθηκε στην εκροή σε συγκεντρώσεις σημαντικά υψηλότερες από άλλες ενώσεις στόχους, που κυμαίνονται από 11.1×10^3 έως 38.5×10^3 ng / L. Αυτή, η ψηλή συγκέντρωση του

σαλικυλικού οξέος οφείλεται στην υψηλή του διαλυτότητα. Η ιβουπροφαίνη είχε τη δεύτερη υψηλότερη συγκέντρωση μεταξύ των φαρμακευτικών ενώσεων σε αυτή τη μελέτη. Από τους ενδοκρινικούς διαταράκτες, η δισφαινόλη Α βρέθηκε στο υψηλότερο εύρος συγκεντρώσεων, 6.3×10^3 έως 23.0×10^3 ng/L. Η συγκέντρωση της εννεύλοφαινόλης στα δείγματα προσδιορίστηκε έως 1.1×10^3 ng / L.

Σε αυτή τη μελέτη παρατηρήθηκε και η απομάκρυνση των φαρμακευτικών ενώσεων και των ενδοκρινικών διαταρακτών από την συμβατική επεξεργασία λυμάτων. Όλα τα όξινα φαρμακευτικά προϊόντα απομακρύνθηκαν αποτελεσματικά από την ΕΕΛ, με μέσο ποσοστό απομάκρυνσης που κυμαίνεται από 77% μέχρι σχεδόν 100%, με μεταβλητότητα από 3.5-8% με εξαίρεση τη δικλοφενάκη η οποία απομακρύνθηκε με ποσοστό από 57% έως 100%, με μεταβλητότητα 40%. Αυτή η μεταβλητότητα στην απομάκρυνση της δικλοφενάκης σχετίζεται με την σπάνια της ανίχνευση σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Επιπλέον, η ουσία αυτή έχει το μεγαλύτερο μοριακό βάρος, την χαμηλότερη υδατική διαλυτότητα και είναι μια από τις πιο υδροφοβικές και όξινες ουσίες και επομένως ίσως να επηρεάζεται η βιοαποικοδόμηση της. Σε αυτή τη μελέτη, η απομάκρυνση της κετοπροφένης κυμαινόταν από 83 έως 93% και η απομάκρυνση της ναπροξένης από 85 έως 98%. Αυτή η μεταβλητότητα μπορεί να εξηγηθεί εν μέρει από τους διαφορετικούς υδραυλικούς χρόνους παραμονής των ΕΕΛ και από τη χαμηλή υδρόφιλη φύση της ναπροξένης και της κετοπροφένης ($\log Kow \approx 3$) και τη χαμηλή βιοαποικοδομησιμότητα τους (Bendz κ.ά. 2005). Το σαλικυλικό οξύ είχε την υψηλότερη αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης, το οποίο μπορεί να αποδοθεί στις μικροβιακές και χημικές διεργασίες αποδόμησης κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας (Nakada κ.ά. 2006). Η καρβαμαζεπίνη βρέθηκε να έχει σχετικά χαμηλή απόδοση απομάκρυνσης, σε σύγκριση με τις άλλες ενώσεις στόχους. Αυτό μπορεί εν μέρει να εξηγηθεί από την υδρόφιλη φύση της ($\log Kow < 3$) και τη χημική σταθερότητα της (X. F. Zhou κ.ά. 2011).

Η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης της δισφαινόλης Α ήταν μεγαλύτερη από 90%. Η σχεδόν πλήρης απομάκρυνση της δισφαινόλης Α σε μερικές ΕΕΛ οφείλεται κυρίως στη βιοαποικοδόμηση, η οποία εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη διαδικασία ενεργού ιλύος. Σε μια ΕΕΛ υψηλής φόρτισης (SRT: 1-2 μέρες) δεν παρατηρήθηκε απομάκρυνση της δισφαινόλης Α. Η εννεύλοφαινόλη είχε σχετικά χαμηλά ποσοστά απομάκρυνσης από το σύστημα της ενεργού ιλύος. Αυτό οφείλεται στο ότι η εννεύλοφαινόλη συσσωρεύτηκε στην ιλύ λόγω της λιπόφιλης φύσης της.

Με το σύστημα της ενεργού ιλύος, η απομάκρυνση των μικρορύπων έχει αυξηθεί σημαντικά. Οι μηχανισμοί απομάκρυνσης περιλαμβάνουν βιολογική, χημική αποδόμηση, βιοσχηματισμό και προσρόφηση. Όμως, τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής, έδειξαν ότι οι μικρορύποι δεν εξαλείφονται εντελώς από τα λύματα και επομένως η εφαρμογή προηγμένων τεχνολογιών είναι απαραίτητη.

Με την συνδυασμένη μέθοδο MF και RO, απομακρύνθηκαν όλες οι ενώσεις στόχοι εκτός από την δισφαινόλη Α. Το κλοφιβρικό οξύ, η δικλοφενάκη και η φαινοτοϊνη δεν ανιχνεύθηκαν στα δείγματα νερού. Άλλες ενώσεις (εννεύλοφαινόλη, γεμφιβροζίλη, ιβουπροφαίνη, κετοπροφένη, ναπροξένη, ακεταμινοφαίνη, πριμιδόνη, σαλικυλικό οξύ και καρβαμαζεπίνη) ανιχνεύθηκαν στα περισσότερα δείγματα νερού σε μέγιστη συγκέντρωση 120 ng/L. Αυτό δείχνει ότι η προσθήκη ενός συστήματος διπλής μεμβράνης MF/RO σε μια συμβατική μονάδα επεξεργασίας θα αυξήσει σημαντικά τον ρυθμό απομάκρυνσης των PhACs, που ανιχνεύονται στα λύματα.

8.2 Προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας (Advance Oxidation Process, AOPs)

Οι προχωρημένες μέθοδοι οξειδωσης έχουν πολλά πλεονεκτήματα για την απομάκρυνση των αναδυομένων ρύπων από τα λύματα σε σχέση με άλλες τεχνολογίες. Σε αυτή τη διαδικασία οι οργανικές ενώσεις οξειδώνονται πλήρως σε διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), νερό (H_2O) και ανόργανα οξέα (Metcalf & Eddy κ.ά. 2013). Σε αυτές τις μεθόδους, σχηματίζονται ρίζες υδροξυλίου ($\bullet\text{OH}$) οι οποίες αντιδρούν εύκολα με τις οργανικές ενώσεις. Μεγάλες ποσότητες ριζών υδροξυλίου παράγονται από τις AOPs, βελτιώνοντας την αποικοδόμηση δύσκολων οργανικών ενώσεων. Οι ρύποι διασπώνται ή αποδομούνται σε αυτές τις διεργασίες. Θεωρητικά δεν δημιουργούνται παραπροϊόντα τα οποία πρέπει να απομακρυνθούν μετά την διεργασία. Συνεπώς, το λειτουργικό κόστος μειώνεται λόγω της απουσίας της δευτερεύουσας ροής λυμάτων που θα υπήρχε εάν χρησιμοποιήσουν άλλες διεργασίες, όπως προσρόφηση, ανταλλαγή ιόντων κ.λπ. (Metcalf & Eddy κ.ά. 2013).

Οι συνήθεις οξειδωτικοί παράγοντες που χρησιμοποιούνται στις AOPs περιλαμβάνουν το όζον (O_3), UV και το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2). Χρησιμοποιούνται πολύ συχνά οι διεργασίες $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$, O_3/UV και $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Αρκετές από αυτές τις τεχνολογίες είναι ευρύτερα γνωστές και καλά αναπτυγμένες, ενώ άλλες είναι πιο καινοτόμες, όπως η φωτοκατάλυση του διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2) και η αντίδραση Fenton.

8.3 Προσρόφηση με χρήση νανοσωλήνων άνθρακα (Carbon Nanotubes, CNTs)

Μετά την ανακάλυψη τους, οι CNTs το 1991, έχουν αποκτήσει ευρεία αποδοχή ως ένα εξαιρετικό υλικό για περιβαλλοντικές εφαρμογές. Οι CNTs έχουν κυλινδρική κοίλη δομή, μεγάλη ειδική επιφάνεια, υψηλό όγκο πόρων, υψηλό λόγο διαστάσεων (δηλ. αναλογία μήκους προς πλάτος), υδρόφοβα τοιχώματα, καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, σταθερές χημικές ιδιότητες και είναι πιο μεσοπορώδη από τον ενεργό άνθρακα (AC), καθιστώντας το επομένως ένα εξαιρετικό προσροφητικό για την απομάκρυνση των οργανικών ενώσεων (Jung, Son, N. Her, κ.ά. 2015). Επίσης οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση των προϊόντων προσωπικής φροντίδας και των ενδοκρινικών διαταρακτών από τα λύματα και το νερό. Σε εργαστηριακά πειράματα, οι CNTs έχουν αποδειχθεί ότι απομακρύνουν τους EDCs, όπως διφαινόλη Α (BPA), οιστριόλη, 17 α -αιθινυλοιστραδιόλη (EE2) (Joseph κ.ά. 2011) και τα φαρμακευτικά προϊόντα όπως η δικλοφενάκη (Hu και Cheng 2015), η οσελταμιβίρη, η σουλφαμεθοξαζόλη και η αμοξικιλίνη (Ahmed κ.ά. 2015).

Συνήθως, οι CNTs ορίζονται ως μονοφλοιϊκοί νανοσωλήνες (SWNTs), οι οποίοι έχουν εσωτερική διάμετρο περίπου 1 nm (Lara, Zanella, και Fagan 2014) και Πολυφλοιϊκοί νανοσωλήνες (MWNTs), οι οποίοι αποτελούνται από αρκετούς ομόκεντρους σωλήνες ή στρώματα από πλαστικοποιημένο γραφένιο. Το εμβαδόν των CNTs εξαρτάται συνήθως από την παρουσία μονών ή πολλών τοιχωμάτων, οι οποίοι μπορούν να οδηγήσουν σε διαφορετικούς ρυθμούς απομάκρυνσης, ακόμη και αν πρόκειται για τον ίδιο ρύπο. Για παράδειγμα, οι Ji κ.ά. 2010 κατάφεραν να επιτύχουν 92% απομάκρυνση της τετρακυκλίνης χρησιμοποιώντας τους SWNTs και μόνο 16% απομάκρυνση με τη χρήση των MWNTs παρά τις ίδιες πειραματικές συνθήκες που υιοθετήθηκαν. Οι MWNTs λειτούργησαν αρκετά καλά για την απομάκρυνση άλλων ECs, όπως η αμοξικιλίνη (> 90% (Ahmad κ.ά. 2012)), και η ιβουπροφαίνη/τρικλοζάνη (100% (Cho, Huang, και Schwab 2011)). Οι CNTs πολλαπλών τοιχωμάτων μπορούν να παρασκευαστούν από τους CNTs ενός τοιχώματος χρησιμοποιώντας πρόσθετες χημικές διεργασίες (Cho κ.ά. 2011) για την αύξηση της

ζώνη επαφής κατά αρκετές φορές και των ενεργών θέσεων για την προσρόφηση και την ενίσχυση της αποτελεσματικότητας απομάκρυνσης των ρύπων.

8.4 Προσρόφηση με ενεργό άνθρακα

Ο ενεργός άνθρακας (Activated Carbon, AC) είναι το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο υλικό λόγω του υψηλού πορώδους και της ειδικής επιφάνειας (Rivera-Utrilla κ.ά. 2013). Αυτά τα χαρακτηριστικά καθιστούν τον AC εξαιρετικά προσροφητικό και αποτελεσματικό στην απομάκρυνση πολλών ρυπαντικών ουσιών (Fleming κ.ά. 2011). Τα κοινά υλικά για τη σύνθεση του ενεργού άνθρακα είναι κατάλοιπα πετρελαίου και φυσικό ξύλο άνθρακα (Theydan και Ahmed 2012). Η χρήση του AC για την απομάκρυνση των αναδυσόμενων μικρορύπων εμφανίζει μεγαλύτερη από 90% απομάκρυνση για μεγάλη ποικιλία ενώσεων (Baccar κ.ά. 2012). Τα τελευταία χρόνια, ο AC έχει εξελιχθεί στη σύνθεση, το μέγεθος και τις συνθήκες λειτουργίας του. Αυτή η τεχνολογία επιλέγεται από τις χώρες της ΕΕ ως επιλογή αναβάθμισης για τις ΕΕΛ τους, επειδή μπορούν να απομακρύνουν το 80% των μικρορύπων που βρίσκονται στα αστικά λύματα (Bui κ.ά. 2016). Η απόδοση απομάκρυνσης του AC διέπεται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες του προσροφητή (εμβαδόν επιφάνειας, κατανομή μεγέθους πόρων, επιφανειακό φορτίο, περιεκτικότητα οξυγόνου) και από τις ιδιότητες της διαλυμένης ουσίας (σχήμα, μέγεθος, φορτίο και υδροφοβικότητα) (Jung, Son, N.-G. Her, κ.ά. 2015). Ο AC διατίθεται σε δύο μορφές: ενεργός άνθρακας σε σκόνη (Powdered Activated Carbon, PAC) και κοκκώδης ενεργός άνθρακας (Granular Activated Carbon, GAC).

Η πηγή της πρώτης ύλης για τον AC είναι ένας σημαντικός παράγοντας για την αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης των αναδυσόμενων μικρορύπων. Ένα παράδειγμα είναι η περίπτωση της ακεταμινοφαίνης όπου η απομάκρυνση της ήταν μεγαλύτερη από 90% χρησιμοποιώντας ενεργό άνθρακα από ξύλο και οι τιμές απομάκρυνσης κυμάνθησαν από 60-87% , όταν χρησιμοποιήθηκε άλλη πηγή άνθρακα (Cabrita κ.ά. 2010). Ομοίως, η απομάκρυνση της δικλοφενάκης ήταν μεγαλύτερη από 90% χρησιμοποιώντας απόβλητα ελαιοτριβείου και κοκκώδεις AC (Baccar κ.ά. 2012; Grover κ.ά. 2011), ενώ παρατηρήθηκε κακή απομάκρυνση χρησιμοποιώντας Filtrasorb 40 (Sotelo κ.ά. 2012). Ο GAC τείνει να προσροφά υδρόφοβες οργανικές ενώσεις και απομακρύνει με επιτυχία το 100% της TCS (Katsigiannis κ.ά. 2015; Martínez-Hernández κ.ά. 2016) λόγω της υδροφοβικότητας της TCS και, ως εκ τούτου λόγω της υψηλότερης συγγένειας για την ανθρακούχα δομή (Patiño, Díaz, και Ordóñez 2015). Ο PAC σε συγκέντρωση 100 mg/L και 50 mg/L απομακρύνει αποτελεσματικά το 100% και 95%, αντίστοιχα, της TCS (Mailler κ.ά. 2015). Επίσης, αξιοσημείωτο είναι να αναφερθεί ότι ο AC που προέρχεται από πηγές αποβλήτων έχει παρουσιάσει σημαντική απόδοση απομάκρυνσης για ορισμένους ECs, όπως η παρακεταμόλη, τα αντιβιοτικά και τα αντιφλεγμονώδη φάρμακα (Baccar κ.ά. 2012).

Πίνακας 8.1: Αποδοτικότητα απομάκρυνσης των ECs με διάφορους τρόπους επεξεργασίας.

Σύστημα	Ένωση	Σημειώσεις	Απομάκρυνση	Βιβλιογραφία
Ozone	Ναπροξένη	[O ₃] ₀ = 4.75 mol /L, 30s	80%	(Vallejo-Rodríguez κ.ά. 2014)
	Ιβουπροφαίνη	[O ₃] ₀ =100mmol/L,2500 s	90%	
	Κετοπροφένη	T = 24°C [O ₃]=2.4 mg/L	90-96%	
Ozone/H ₂ O ₂	Ναπροξένη	H ₂ O ₂ /O ₃ = 0.5, 2 min [C] ₀ = 1 mg/ L	96-98%	(Feng κ.ά. 2015)
TiO ₂	Δικλοφενάκη Ιβουπροφαίνη Τρικλοζάνη	Degussa P-25, [TiO ₂] ₀ = 5 mg/L, pH = 2.4–2.5 UV (290–400 nm), 68.85 Wm ⁻² ; 100 min	90%	(Miranda-García κ.ά. 2010)
Ηλιακή φωτοκατάλυση με TiO ₂	Δισφαινόλη Α Ιβουπροφαίνη Δικλοφενάκη Ναπροξένη	475 min, solar energy = 212 kJ/L, [TiO ₂] = 20 mg/L	85%	(Prieto-Rodríguez κ.ά. 2013)
Solar photo-Fenton	Δισφαινόλη Α Ιβουπροφαίνη Δικλοφενάκη	20 min, solar energy = 2.3 kJ/ L, 54mg/L H ₂ O ₂	98%	Prieto-Rodríguez κ.ά. 2013)
SWNTs	Ιβουπροφαίνη Τρικλοζάνη	100 mg/L προσροφητή [C] ₀ = 2 mg/mg	100%	(Cho κ.ά. 2011)
MWNTs	Ιβουπροφαίνη Τρικλοζάνη	100 mg/L προσροφητή [C] ₀ = 2 mg/L	100%	(Cho κ.ά. 2011)
MWNTs	Δικλοφενάκη	100 mg/L προσροφητή [C] ₀ = 50 mg/L, pH=7 T=298.15 K, t=60 min	96.4%	(Hu και Cheng 2015)
Ενεργός άνθρακας (απόβλητα από ελαιοτριβείο)	Ιβουπροφαίνη Κετοπροφαίνη Ναπροξένη Δικλοφενάκη	[IBU] ₀ =10.04 mg/L [KTP] ₀ =19.28 mg/L [NPX] ₀ =19.78 mg/L [DCF] ₀ =14.80 mg/L Δόση AC: 10-450 mg T = 25 °C, pH = 4.12	70% 88% 90% 91%	(Baccar κ.ά. 2012)
GAC ενεργός άνθρακας	Τρικλοζάνη	[TCS] ₀ =2 .032 (μg/L) [GAC]=29g, t=2hr, T=25°C pH=8.4, Γκρίζο νερό	95%	(Martínez-Hernández κ.ά. 2016)
UF	Δισφαινόλη Α		75%	(Heo κ.ά. 2012)
Βιοαντιδραστήρας Μεμβρανών – Αντίστροφη Ώσμωση	Δικλοφενάκη	[DCF] ₀ = 0.10 μg/L Polyamide RO membrane (2:1 array, 85 ft ² surface area, 12 gdf flux)	99%	(Snyder κ.ά. 2007)

	Ναπροξένη	[NPX] ₀ =21 µg/L Polyamide RO membrane (2:1 array, 85 ft ² surface area, 12 gdf flux)	99%	(Snyder κ.ά. 2007)
Νανοδιήθηση	Ναπροξένη	[NPX] ₀ >0.95 µg/L Flux: 2.2 LMH, TMP: 0.3 bar, permeability: Operating pressure: 14 bar	60%	(Röhricht κ.ά. 2009)

III ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ

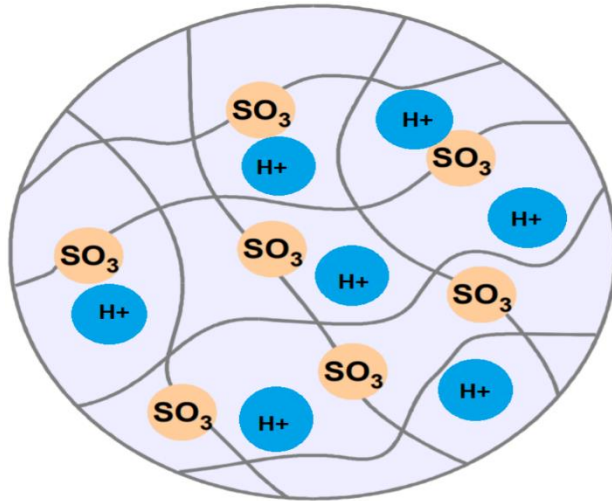
9 Πειραματικό πρωτόκολλο σύνθεσης του nZVI

Τα νανοσωματίδια σιδήρου μηδενικού σθένους που χρησιμοποιήθηκαν κατά την πειραματική διερεύνηση, ενσωματώθηκαν σε μια πολυμερική μήτρα, συγκεκριμένα σε μια ρητίνη. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε ρητίνη Amberlyst 15 τύπου H⁺, η οποία είναι μια ισχυρά κατιονική ιοντοανταλλακτική ρητίνη κι αποτελείται από μήτρα πολυστυρενίου που έχει μεγάλο ποσοστό διασταυρούμενων δεσμών διβινυλοβενζολίου. Είναι μακροδικτυωτή, η οποία περιέχει μεγάλους πόρους και επομένως έχει την ικανότητα να ανταλλάσσει μεγάλα ιόντα. Επιπλέον, φέρει ισχυρά όξινες σουλφονικές ομάδες. Η συνεχής της δομή ανοιχτού πόρου και η εξαιρετική φυσική, θερμική και χημική σταθερότητα της, την καθιστούν ως επιλογή σε πολλές εφαρμογές. Διαθέτει επίσης μεγαλύτερη αντοχή στα οξειδωτικά όπως το χλώριο, το οξυγόνο και τα χρωμικά από τις περισσότερες άλλες πολυμερικές ρητίνες. Ο Πίνακας 9.1 περιλαμβάνει κάποιες βασικές ιδιότητες της ρητίνης Amberlyst 15 τύπου H⁺ όπως δίνονται από τον κατασκευαστή.

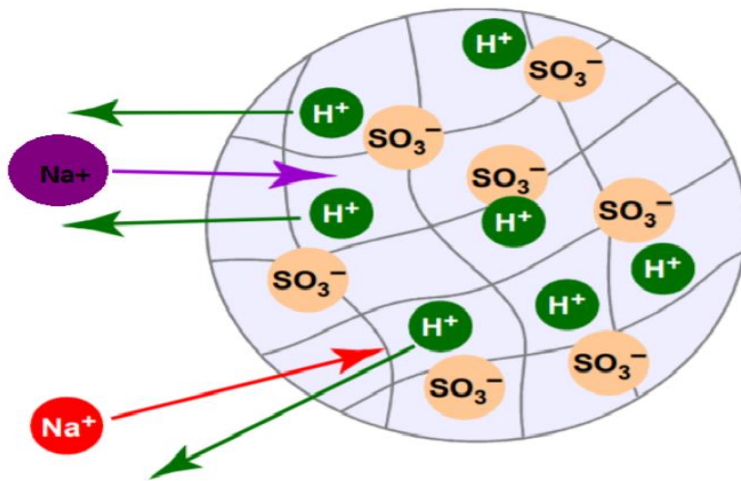
Πίνακας 9.1: Βασικές ιδιότητες της ρητίνης Amberlyst 15 WET τύπου H⁺ όπως δίνονται από τον κατασκευαστή (Sigma Aldrich).

Μορφή	Υγρή
Αντοχή σε μέγιστη υγρασία	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

Το Σχήμα 9.1 δείχνει σχηματικά σφαιρίδια ρητίνης ανταλλαγής κατιόντων. Οι μαύρες γραμμές αντιπροσωπεύουν τον πολυμερικό σκελετό του σφαιριδίου της ρητίνης, ο οποίος είναι πορώδης και περιέχει νερό. Τα σταθερά ιόντα αυτής της ρητίνης είναι τα σουλφονικά (SO_3^-) που είναι προσκολλημένα στον σκελετό. Σε αυτήν τη ρητίνη, τα κινητά ιόντα είναι τα κατιόντα υδρογόνου (H^+). Οι ρητίνες ανταλλαγής κατιόντων όπως οι Amberlyst H^+ παραδίδονται συχνά με τη μορφή H^+ . Κάθε ιόν που εισέρχεται στο σφαιρίδιο πρέπει να αντικατασταθεί από ένα ιόν που εξέρχεται από το σφαιρίδιο, για να διατηρηθεί η ηλεκτρική ουδετερότητα. Αυτό ονομάζεται ανταλλαγή ιόντων. Ανταλλάσσονται ιόντα του ίδιου ηλεκτρικού φορτίου. Η ρητίνη δεν μπορεί να ανταλλάξει κατιόντα καθώς και ανιόντα, επειδή τα σταθερά κατιόντα μέσα στα σφαιρίδια της ρητίνης θα εξουδετερώσουν τα σταθερά ανιόντα και επομένως δεν θα ήταν δυνατή η ανταλλαγή με τον εξωτερικό κόσμο. Η ρητίνη τύπου H^+ , όταν έρθει σε επαφή με κατιόντα Na^+ , τα ανταλλάσσει με τα κατιόντα H^+ (Σχήμα 9.2).

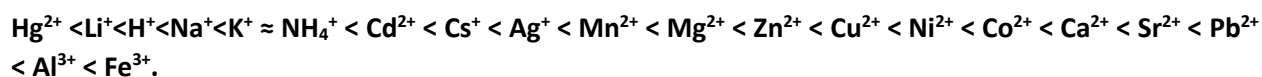


Σχήμα 9.1: Σχηματική απεικόνιση σφαιριδίου ισχυρά κατιονικής ιοντοανταλλακτικής ρητίνης.



Σχήμα 9.2: Ανταλλαγή νατρίου στο σφαιρίδιο της ρητίνης.

Η έλξη των κατιόντων από τις αρνητικά φορτισμένες λειτουργικές ομάδες ακολουθούν συγκεκριμένη σειρά η οποία για μερικά κοινά κατιόντα είναι αυξητικά η εξής (Alchin, 2017):



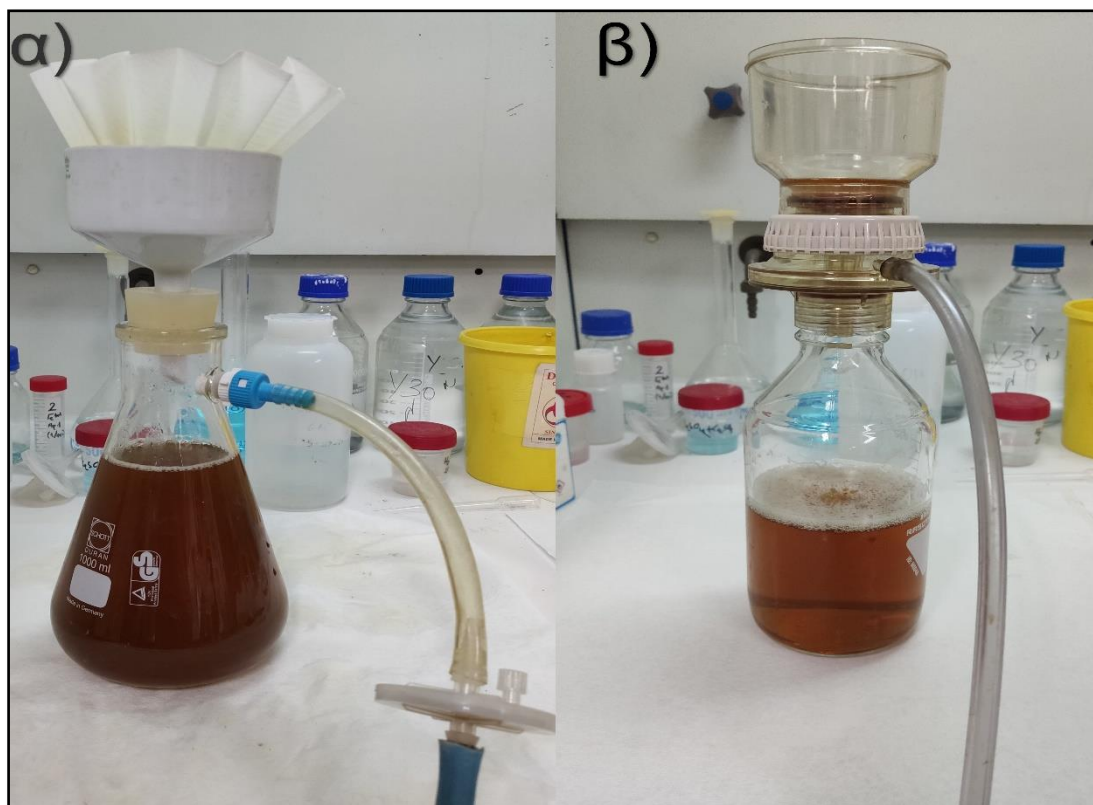
Για τη σύνθεση των νανοσωματιδίων σιδήρου μηδενικού σθένους ενσωματωμένα σε κατιονική ρητίνη χρησιμοποιήθηκαν:

- Ρητίνη Amberlyst 15, τύπου H⁺ (Sigma Aldrich, China)
- Εμπορικό προϊόν πράσινου τσαγιού (από την Twinings of London)
- NaCl (Merck, Germany)
- Τριχλωριούχος σίδηρος (FeCl₃·6H₂O >99.0%, Merck, Germany)
- Πτυχωτοί ηθμοί (βεντάλια), μεγέθους 4-12 μm
- Μεμβράνες Whatman με μέγεθος πόρων 0-45 μm
- Πλάκες Θέρμανσης
- Τράπεζα ανάδευσης

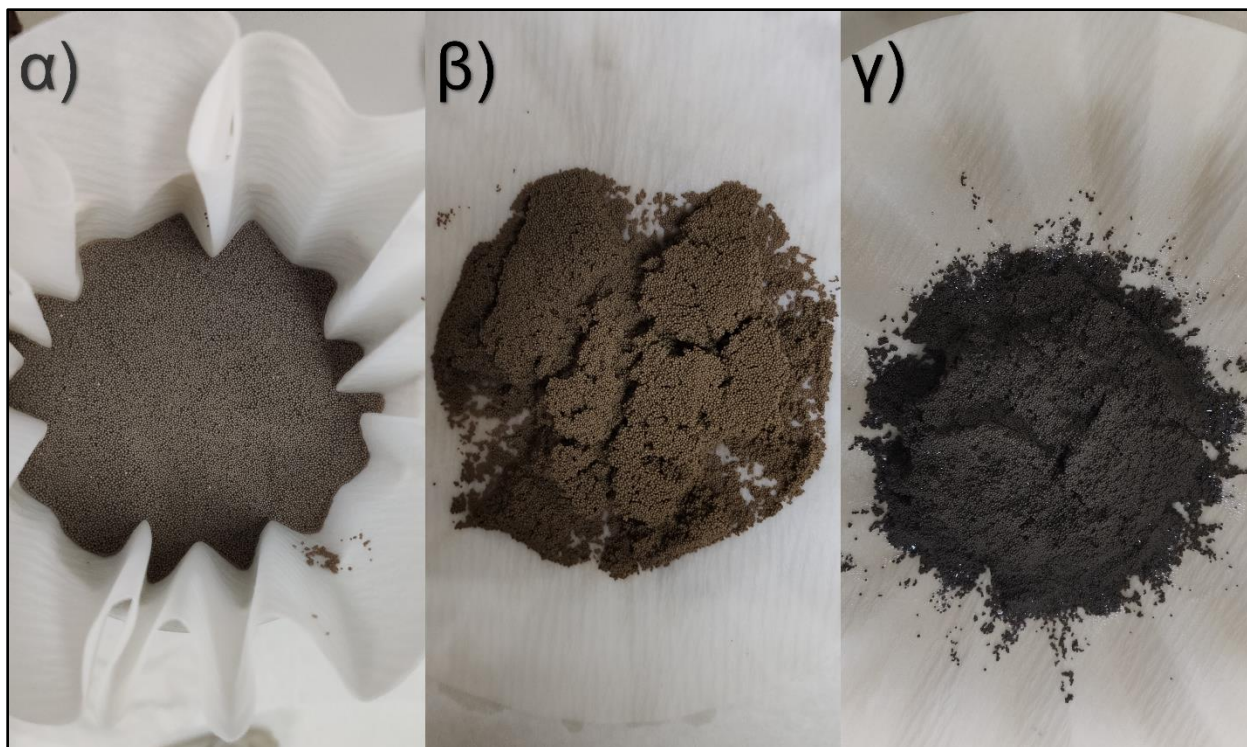
Για την παρασκευή 20 gr R-nFe, η διαδικασία είναι η εξής:

- Τα 20 gr ρητίνης αναδεύονται σε διάλυμα 200 mL (χλωριούχου νατρίου) NaCl, για δυο ώρες στην τράπεζα ανάδευσης σε 200 rpm, προκειμένου να απομακρυνθούν τα κατιόντα υδρογόνου και οι κενές θέσεις τους να καλυφθούν από τα κατιόντα νατρίου (Na⁺), έτσι ώστε να απομακρυνθεί η οξύτητα. Η αναλογία στερεού προς υγρού (S/L) είναι ίση με 1/10.
- Μετά το πέρας των δύο ωρών, η ρητίνη διηθείται και ξεπλένεται με 200 mL απιονισμένου νερού (DW) ώστε να απομακρυνθεί το διάλυμα NaCl από την επιφάνεια της ρητίνης.
- Στο πρώτο στάδιο σύνθεσης, η ρητίνη (Na⁺ form) αναμιγνύεται με διάλυμα τριχλωριούχου σιδήρου με σκοπό την προσρόφηση των κατιόντων του τρισθενούς σιδήρου στη μήτρα της ρητίνης. Συγκεκριμένα, τα 20 gr ρητίνης αναδευτήκαν με 200 mL FeCl₃·6H₂O (0.05M) για 4 ώρες στην τράπεζα ανάδευσης στα 200 rpm.
- Διήθηση και έκπλυση της ρητίνης με 300 mL απιονισμένου νερού σε πτυχωτό ηθμό (4-12 μm), έτσι ώστε να απομακρυνθούν τα υπολείμματα τριχλωριούχου σιδήρου από την επιφάνεια της ρητίνης.
- Το δεύτερο στάδιο σύνθεσης περιλαμβάνει την αναγωγή του προσροφημένου τρισθενούς σιδήρου από τις πολυφαινόλες που περιέχονται στο εκχύλισμα πράσινου τσαγιού. Το εκχύλισμα πράσινου τσαγιού παρασκευάστηκε με την εμβάπτυση των φύλλων πράσινου τσαγιού, σε συγκέντρωση 20 g/L, σε απιονισμένο νερό στους 80°C για 5 min. Στη συνέχεια το διάλυμα αφήνεται να επιστρέψει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και διηθείται με χρήση ηθμών με μέγεθος πόρων (4-12) μm και με μεμβράνη με μέγεθος πόρων 0-45 μm (Εικόνα 9.1).
- Τα είκοσι γραμμάρια R-Fe αναμίχθηκαν με 150 mL διαλύματος πράσινου τσαγιού και 100 mL απιονισμένου νερού για 20 ώρες στην τράπεζα ανάδευσης στα 200 rpm.
- Η ρητίνη διηθείται σε πτυχωτούς ηθμούς μεγέθους 4-12 μm σε σταθερή θερμοκρασία 25°C.

- Η R-nFe μετά το τέλος της σύνθεσης, διηθείται στην αντίστοιχη συσκευή, συλλέγεται, ζυγίζεται κι έπειτα αποθηκεύεται σε σακουλάκι με αεροστεγές κλείσιμο ασφαλείας στο οποίο προστίθεται αέριο άζωτο, ώστε να διατηρηθεί.
- Πριν τη πειραματική διαδικασία, πραγματοποιείται σταθεροποίηση σε NaCl για 1 μέρα, με αναλογία στερεού προς υγρού (S/L) ίση με 1/10.
- Για λόγους ευκολίας, η ρητίνη με τον προσροφημένο σίδηρο θα αναφέρεται ως R-Fe, ενώ η ρητίνη με τον ενσωματωμένο νανοσίδηρο Fe⁰ θα αναφέρεται ως R-nFe. Ενώ, η ρητίνη μετά τη προσθήκη NaCl, στην οποία δεν έχει ενσωματωθεί ο στοιχειακός νανοσίδηρος θα αναφέρεται ως R-Na.



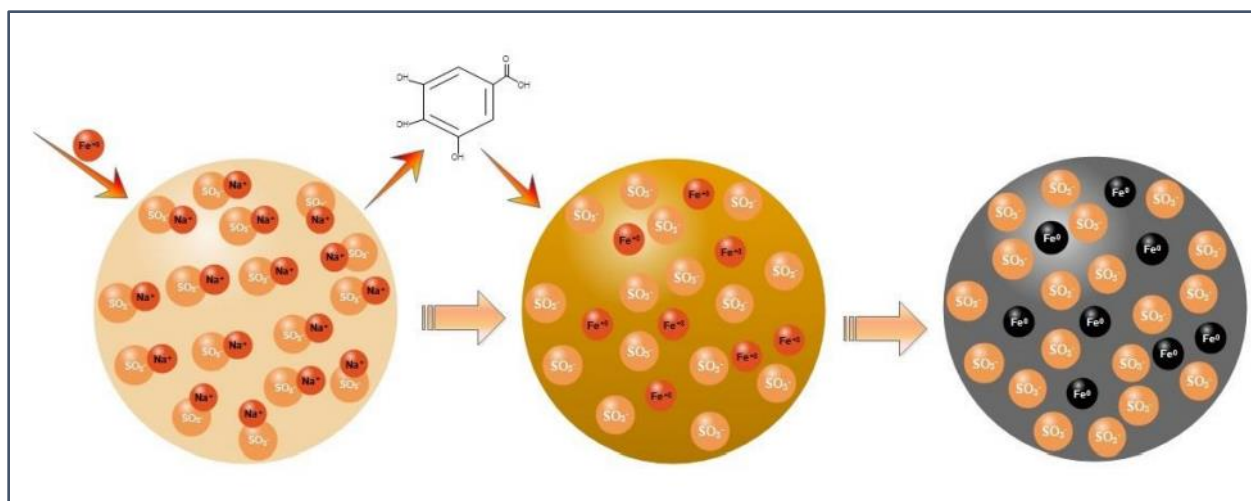
Εικόνα 9.1: α) Διήθηση πράσινου τσαγιού με τη χρήση ηθμών με μέγεθος πόρων (4-12) μm β) και με μεμβράνη με μέγεθος πόρων 0-45 μm.



Εικόνα 9.2: α) Η κατιονική ρητίνη (R-Na) μετά τη προσθήκη διαλύματος NaCl, β) Η κατιονική ρητίνη (R-Fe) μετά τη προσθήκη του διαλύματος FeCl₃, γ) η κατιονική ρητίνη (R-nFe) μετά την προσθήκη διαλύματος FeCl₃ και εκχυλίσματος πράσινου τσαγιού, δηλαδή η ρητίνη με τον ενσωματωμένο νανοσίδηρο (που είναι στοιχειακός στο μεγαλύτερο ποσοστό του).

Συνοπτικά η σύνθεση του πράσινου υλικού περιλαμβάνει:

Η κατιονική ρητίνη Amberlyst 15 τύπου H⁺ ανταλλάσσει τα κατιόντα H⁺ με τα κατιόντα Na⁺, καθώς έρχεται σε επαφή με το διάλυμα NaCl, έτσι ώστε να απομακρυνθεί η οξύτητα της. Στη συνέχεια τα κατιόντα Na⁺ ανταλλάσσονται από τα κατιόντα του τρισθενούς σιδήρου Fe³⁺ όταν έρχεται σε επαφή με το διάλυμα FeCl₃, καθώς ο τρισθενής σίδηρος έχει μεγαλύτερη έλξη από τα ιόντα Na⁺. Με την προσθήκη του εκχυλίσματος τσαγιού, το οποίο περιέχει σημαντική ποσότητα πολυφαινόλων, οι οποίες ανάγουν τον Fe³⁺ σε στοιχειακό σίδηρο Fe⁰ και οποίος παύει πλέον να έλκεται ηλεκτρικά από τις όξινες σουλφονικές ομάδες και παγιδεύεται στο πορώδες της ρητίνης. Με την προσθήκη διαλύματος NaCl πριν την έναρξη των πειραμάτων, οι όξινες σουλφονικές ομάδες ενώνονται με ιόντα Na⁺ και η ρητίνη αποκτά ηλεκτρική ουδετερότητα.



Σχήμα 9.3: Στάδια σύνθεσης ρητίνης (Πηγή: Τόλη 2020)

10 Πειραματικό πρωτόκολλο των δοκιμών παρτίδας (batch tests)

Παρακάτω παρουσιάζεται το πειραματικό πρωτόκολλο των πειραμάτων δοκιμών παρτίδας με τη χρήση της ρητίνης με τον ενσωματωμένο νανοσίδηρο, στην οποία είχε γίνει προσθήκη χλωριούχου νατρίου (NaCl 1N), για μια μέρα πριν την έναρξη των πειραμάτων. Επίσης, παρουσιάζεται το πειραματικό πρωτόκολλο για τα πειράματα που έγιναν με τη χρήση ρητίνης στην οποία δεν είχε ενσωματωθεί ο στοιχειακός νανοσίδηρος, αλλά είχε επεξεργαστεί μόνο με διάλυμα χλωριούχου νατρίου για μια μέρα, πριν την έναρξη του πειράματος. Ακόμη, τα batch πειράματα διεξάχθηκαν σε pH=3 για τις συγκεντρώσεις της ρητίνης 1, 5, 10 g/L. Ενώ για pH=7 η συγκέντρωση της ρητίνης που χρησιμοποιήθηκε ήταν ίση με 30 g/L.

10.1 Πειραματικό πρωτόκολλο για pH=3, R-nFe

1. Σταθεροποίηση με NaCl για μια μέρα με σκοπό την επίτευξη ηλεκτροστατικής ισορροπίας του ιοντοανταλλάκτη.
2. Μέτρηση pH, διαλυμένου οξυγόνου (DO) και θερμοκρασίας (T).
3. Διήθηση ρητίνης.
4. Ογκομέτρηση 1000 mL υπερκάθαρου νερού με τη χρήση ογκομετρικής φιάλης, το οποίο αργότερα θα εισαχθεί σε μπουκάλι.
5. Προσθήκη του μίγματος των 7 ουσιών από το mix των 10 ppm στη φιάλη. Για να επιτευχθεί συγκέντρωση κάθε ουσίας 1 μg/L στο μπουκάλι, εισάγεται με τη χρήση πιπέτας 100 μL, σύμφωνα με τον τύπο $C_1V_1=C_2V_2$.

6. Προσθήκη μαγνήτη στην ογκομετρική φιάλη των 1000 mL και προσθήκη αλουμινόχαρτου γύρω από την φιάλη, έτσι ώστε να μην διασπαστούν οι ουσίες από το φως. Στην συνέχεια η φιάλη αναδεύεται σε μαγνητική τράπεζα για 15 λεπτά.
 7. Λαμβάνεται 100mL δείγματος από την ογκομετρική φιάλη έτσι ώστε να γίνει επαλήθευση της αρχικής συγκέντρωση των ουσιών που υπάρχουν σε αυτήν (χρονική στιγμή, $t=0$).
 8. Πραγματοποιείται μέτρηση pH, DO και T στο δείγμα και ρύθμιση του pH με υδροχλωρικό οξύ (HCL 1N) για να φτάσει το pH ίσο με 3 στο μπουκάλι.
 9. Τοποθέτηση στο μπουκάλι με τη βοήθεια ενός χωνιού της R-nFe με την προβλεπόμενη συγκέντρωση:
 - Για ρητίνη R-nFe συγκέντρωσης 1gr/L (0.9gr/900ml)
 - Για ρητίνη R-nFe συγκέντρωσης 5gr/L (0.45gr/900ml)
 - Για ρητίνη R-nFe συγκέντρωσης 10gr/L (9gr/900ml)
 10. Τοποθέτηση του μπουκαλιού περιτυλιγμένο με αλουμινόχαρτο στη τράπεζα ανάδευσης στους 200 rpm.
 11. Για διαφορετικούς χρόνους ανάδευσης εξάγεται από το μπουκάλι δείγμα περίπου 110 mL με τη βοήθεια ανοικτού ογκομετρικού κυλίνδρου και διηθείται στην συσκευή διήθησης, αφού πρώτα τοποθετηθεί διηθητική μεμβράνη με μέγεθος πόρων 0.45 μm . Έπειτα τα διηθημένα 100 mL μεταγγίζονται σε ογκομετρική φιάλη των 100 mL. Οι χρόνοι ανάδευσης είναι οι εξής: 0,15,30,60,180 λεπτά.
 12. Τοποθετείται αλουμινόχαρτο στο μπουκάλι και τοποθετείται για ανάδευση στους 200rpm.
 13. Στην ογκομετρική φιάλη των 100mL αναγράφεται ο αριθμός του δείγματος και είτε τοποθετείται στο ψυγείο μέχρι να επαναληφθεί η διαδικασία και για τα υπόλοιπα δείγματα ή ρυθμίζεται το pH στο 2.5 με τη προσθήκη HCL 1N σταγόνων.
 14. Εισαγωγή 60 μL εσωτερικών προτύπων από το vial εσωτερικών προτύπων συγκεντρώσεως 600 ppm με τη χρήση πιπέτας, αφού αυτά μετά το ψυγείο έρθουν σε θερμοκρασία δωματίου.
 15. Σφράγιση της ογκομετρικής φιάλης με παραφίλμ, ανάδευση και τοποθέτηση αυτής στο ψυγείο.
- Σημείωση:* Τα πειράματα για κάθε συγκέντρωση R-nFe πραγματοποιήθηκαν σε διαφορετικές ημέρες.

10.2 Πειραματικό πρωτόκολλο για pH=3, R-Na

1. Ζύγισμα ρητίνης και σταθεροποίηση με NaCl για 24 ώρες.
2. Μέτρηση pH, διαλυμένου οξυγόνου (DO) και θερμοκρασίας (T).
3. Διήθηση ρητίνης.
4. Ογκομέτρηση 1000 mL υπερκάρου νερού με τη χρήση ογκομετρικής φιάλης, το οποίο αργότερα θα εισαχθεί στο μπουκάλι.
5. Προσθήκη του μίγματος των 7 ουσιών από το mix των 10 ppm στη φιάλη. Για να επιτευχθεί συγκέντρωση κάθε ουσίας 1 $\mu\text{g/L}$ στο μπουκάλι εισάγεται με τη χρήση πιπέτας 100 μL , σύμφωνα με τον τύπο $C_1V_1=C_2V_2$.

6. Προσθήκη μαγνήτη στην ογκομετρική φιάλη των 1000 mL και προσθήκη αλουμινόχαρτου γύρω από την φιάλη, έτσι ώστε να μην διασπαστούν οι ουσίες από το φως. Στην συνέχεια η φιάλη αναδεύεται σε μαγνητική τράπεζα για 15 λεπτά.
7. Λαμβάνεται 100mL δείγματος από την ογκομετρική φιάλη έτσι ώστε να γίνει επαλήθευση της αρχικής συγκέντρωση των ουσιών που υπάρχουν σε αυτήν (χρονική στιγμή, $t=0$).
8. Πραγματοποιείται μέτρηση pH, DO και T στο δείγμα και ρύθμιση του pH με HCL για να φτάσει το pH ίσο με 3 στο μπουκάλι.
9. Τοποθέτηση στο μπουκάλι με τη βοήθεια ενός χωνιού της R-Na με την προβλεπόμενη συγκέντρωση:
 - Για ρητίνη R-Na συγκέντρωσης 1gr/L (0.9gr/900ml)
 - Για ρητίνη R-Na συγκέντρωσης 5gr/L (0.45gr/900ml)
 - Για ρητίνη R-Na συγκέντρωσης 10gr/L (9gr/900ml)

Τα υπόλοιπα βήματα του πειράματος είναι ίδια για το πείραμα R-nFe, pH=3, βήματα 10-15.

Σημείωση: Τα πειράματα για κάθε συγκέντρωση R-nFe πραγματοποιήθηκαν σε διαφορετικές ημέρες.

10.3 Πειραματικό πρωτόκολλο για pH=7, R-nFe 30gr/L,

1. Ζύγισμα ρητίνης και σταθεροποίηση με NaCl για 24 ώρες.
2. Μέτρηση pH, διαλυμένου οξυγόνου (DO) και θερμοκρασίας (T).
3. Διήθηση ρητίνης.
4. Ογκομέτρηση 1000 mL υπερκάθαρου νερού με τη χρήση ογκομετρικής φιάλης, το οποίο αργότερα θα εισαχθεί στο μπουκάλι.
5. Προσθήκη του μίγματος των 7 ουσιών από το mix των 10 ppm στη φιάλη. Για να επιτευχθεί συγκέντρωση κάθε ουσίας 1 $\mu\text{g/L}$ στο μπουκάλι εισάγεται με τη χρήση πιπέτας 100 μL , σύμφωνα με τον τύπο $C_1V_1=C_2V_2$.
6. Προσθήκη μαγνήτη στην ογκομετρική φιάλη των 1000 mL και προσθήκη αλουμινόχαρτου γύρω από την φιάλη, έτσι ώστε να μην διασπαστούν οι ουσίες από το φως. Στην συνέχεια η φιάλη αναδεύεται σε μαγνητική τράπεζα για 15 λεπτά.
7. Λαμβάνεται 100mL δείγματος από την ογκομετρική φιάλη έτσι ώστε να γίνει επαλήθευση της αρχικής συγκέντρωση των ουσιών που υπάρχουν σε αυτήν (χρονική στιγμή, $t=0$).
8. Πραγματοποιείται μέτρηση pH, DO και T στο δείγμα.
9. Προσθήκη όξινου ανθρακικού νατρίου σε αναλογία 1:10 δηλαδή 2.7gr NaHCO_3 στο 1L υπερκάθαρου νερού, έτσι ώστε το pH να γίνει ίσο με 7.
10. Τοποθέτηση στο μπουκάλι με τη βοήθεια ενός χωνιού της R-nFe με την προβλεπόμενη συγκέντρωση:
 - Για ρητίνη R-nFe συγκέντρωσης 30gr/L (27gr/900ml).

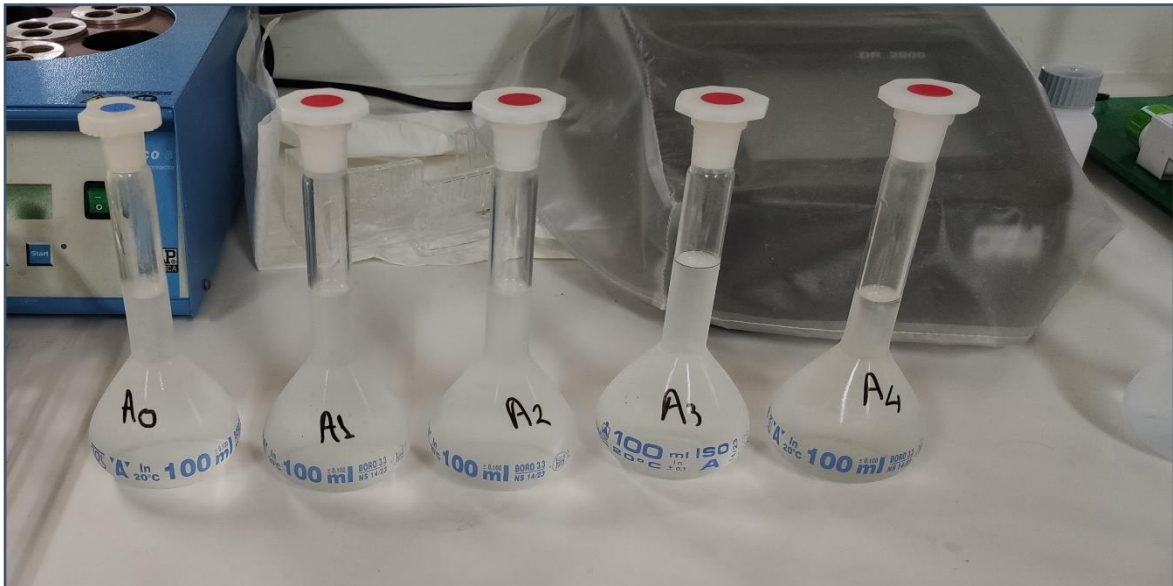
Τα υπόλοιπα βήματα του πειράματος είναι ίδια για το πείραμα R-nFe, pH=3, βήματα 10-15.

10.4 Πειραματικό πρωτόκολλο για pH=7, R-Na 30gr/L

1. Ζύγισμα ρητίνης και σταθεροποίηση με NaCl για μια ημέρα.
2. Μέτρηση pH, διαλυμένου οξυγόνου (DO) και θερμοκρασίας (T).
3. Διήθηση ρητίνης.
4. Ογκομέτρηση 1000 mL υπερκάρου νερού με τη χρήση ογκομετρικής φιάλης, τα οποία αργότερα θα εισαχθούν στο μπουκάλι.
5. Προσθήκη του μίγματος των 7 ουσιών από το mix των 10 ppm στη φιάλη. Για να επιτευχθεί συγκέντρωση κάθε ουσίας 1 $\mu\text{g/L}$ στο μπουκάλι εισάγεται με τη χρήση πιπέτας 100 μL , σύμφωνα με τον τύπο $C_1V_1=C_2V_2$.
6. Προσθήκη μαγνήτη στην ογκομετρική φιάλη των 1000 mL και προσθήκη αλουμινόχαρτου γύρω από την φιάλη, έτσι ώστε να μην διασπαστούν οι ουσίες από το φως. Στην συνέχεια η φιάλη αναδεύεται σε μαγνητική τράπεζα για 15 λεπτά.
8. Λαμβάνεται 100mL δείγματος από την ογκομετρική φιάλη έτσι ώστε να γίνει επαλήθευση της αρχικής συγκέντρωσης των ουσιών που υπάρχουν σε αυτήν (χρονική στιγμή, $t=0$).
9. Πραγματοποιείται μέτρηση pH, DO και T στο δείγμα.
10. Προσθήκη όξινου ανθρακικού νατρίου σε αναλογία 1:10 δηλαδή 2.7gr NaHCO_3 στο 1L υπερκάρου νερού, έτσι ώστε το pH να γίνει ίσο με 7.
11. Τοποθέτηση στο μπουκάλι με τη βοήθεια ενός χωνιού της ρητίνης R-Na με την προβλεπόμενη συγκέντρωση:

-Για ρητίνη R-Na συγκέντρωσης 30gr/L (27gr/900ml)

Τα υπόλοιπα βήματα του πειράματος είναι ίδια για το πείραμα R-nFe, pH=3, βήματα 10-15.



Εικόνα 10.1: Δείγματα από όλες τις χρονικές στιγμές ανάδευσης που χρησιμοποιήθηκαν στα batch πειράματα.

11 Πιλοτικό σύστημα R-nFe σε στήλες

Πραγματοποιήθηκαν δύο πειραματικοί κύκλοι σε πιλοτικό σύστημα αποτελούμενο από τέσσερις πανομοιότυπες στήλες κατασκευασμένες από πλεξιγκλάς, έτσι ώστε να διερευνηθεί η απομάκρυνση των ενώσεων στόχων σε συστήματα συνεχούς ροής. Οι δύο πειραματικοί κύκλοι πραγματοποιήθηκαν σε διαφορετικές συγκεντρώσεις των ενώσεων στόχων σε 1μg/L και 5 μg/L, αντίστοιχα.

11.1 Χαρακτηριστικά πιλοτικού συστήματος στηλών

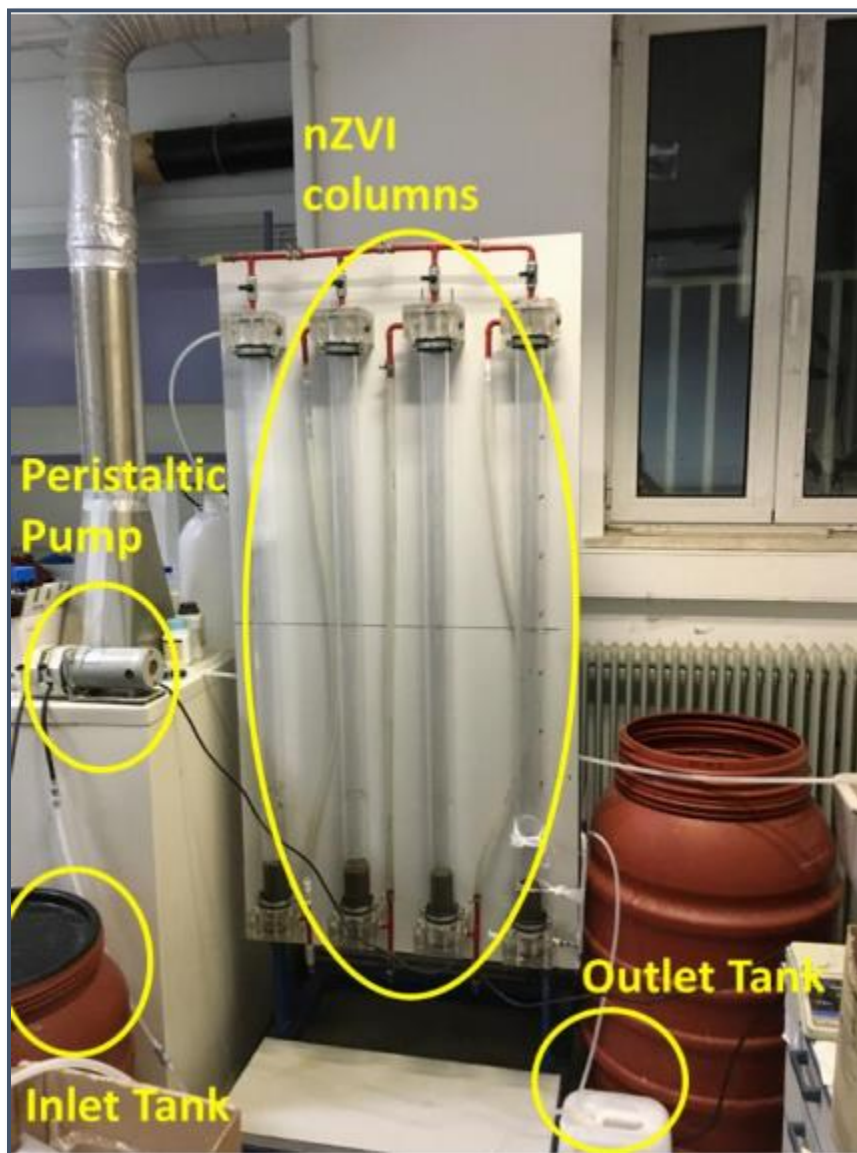
Οι τέσσερις πιλοτικές στήλες επεξεργασίας του στοιχειακού νανοσίδηρου ενσωματωμένου σε ρητίνη, που χρησιμοποιήθηκαν ήταν κατασκευασμένες από plexiglas και λειτουργούσαν με καθοδική ροή υπό πίεση. Κάθε στήλη έχει μια κυκλική διατομή και περιέχει τον νανοσίδηρο ενσωματωμένο στη ρητίνη ύψους 10 cm, προσομοιώνοντας έτσι μια ομοιόμορφη στήλη, με 4 φορές το ύψος κάθε μεμονωμένης στήλης. Αυτή η ρύθμιση θεωρείται πιο πλεονεκτική από τη χρήση μίας στήλης, καθώς παρέχει τη δυνατότητα διερεύνησης της επίδρασης πολλών παραμέτρων κατά τη διάρκεια της διαδικασίας επεξεργασίας, συμπεριλαμβανομένης της επίδρασης διαφορετικών χρόνων επαφής και ακόμη προσφέρει την ευελιξία να παρέμβει τεχνικά, εάν χρειάζεται σε στάδια της διαδικασίας σε περίπτωση έμφραξης του υλικού ή άλλων τεχνικών λειτουργικών ζητημάτων. Η είσοδος του διαλύματος των ρυπαντικών ουσιών γινόταν από την κορυφή των στηλών και η έξοδος από τον πυθμένα της. Στην έξοδο της κάθε στήλης υπήρχε ειδική διάταξη που επέτρεπε τη λήψη δείγματος (Εικόνα 11.1). Επιπλέον, οι βάνες στο πάνω μέρος της στήλης παρέμειναν κλειστές, εξασφαλίζοντας ότι ο ατμοσφαιρικός αέρας δεν έρχεται σε επαφή με το υλικό nZVI. Τα χαρακτηριστικά της κάθε πιλοτικής στήλης εμφανίζονται στον Πίνακα 11.1.

Πίνακας 11.1: Χαρακτηριστικά των πιλοτικών στηλών.

Υλικό κατασκευής	Plexiglas
Ύψος στήλης (m)	1.40 m
Διάμετρος (cm)	5
Επιφάνεια στήλης (cm ²)	19.63
Συνολικός όγκος στήλης (cm ³)	2749
Μάζα ρητίνης σε κάθε στήλη (gr)	200
Ύψος στρώματος ρητίνης σε κάθε στήλη (cm)	10
Μέση διάμετρος σωματιδίων, d_p , (mm)	0.745
Όγκος κλίνης, BV (m ³)	0.0008
Πυκνότητα ρητίνης ρ_p (kg/m ³)	1278
Φαινόμενη πυκνότητα $\rho_b^{(1)}$ (kg/m ³)	1019
Πορώδες, θ	0.18
Μέγεθος όγκου πόρων, $V_{PV}^{(2)}$ (m ³)	0.0002
Γραμμική ταχύτητα, v (m/h)	0.55
Αριθμός Reynolds για ροή γύρω από σωματίδια, $Re_p^{(3)}$	0.1192
Αριθμός Reynolds για ροή μέσω κλίνης σωματιδίων, $Re_b^{(4)}$	0.145

Ροή	Καθοδική υπό πίεση
Παροχή (L/day)	26
Χρόνος επαφής 1 ^η στήλη ⁽⁵⁾ (min)	1.96
Χρόνος επαφής 2 ^η στήλη ⁽⁶⁾ (min)	3.93
Χρόνος επαφής 3 ^η στήλη ⁽⁷⁾ (min)	5.89
Χρόνος επαφής 4 ^η στήλη ⁽⁸⁾ (min)	7.85

(1) Φαινόμενη πυκνότητα: $\rho_b = M/BV$, $V_{PV} = VP \cdot \theta$, (2) $v = Q/(\theta \cdot \pi d^2/4)$, (3) $Rep = v \theta d_p / \nu$, (4) $Reb = Rep / (1 - \theta)$, όπου $\nu = 9 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ είναι το κινηματικό ιξώδες του νερού σε 25°C, (5) $CT_1 = \theta \cdot BV / 4 \cdot Q$, (6) $CT_2 = (\theta \cdot BV \cdot x_2) / 4 \cdot Q$, (7) $CT_3 = (\theta \cdot BV \cdot x_3) / 4 \cdot Q$, $CT_4 = (\theta \cdot BV) / Q$.



Εικόνα 11.11: Σύστημα πιλοτικών στηλών R-nFe.

Πριν από την εισαγωγή του στοιχειακού νανοσιδήρου ενσωματωμένου στην ρητίνη (200 gr ρητίνης στρώματος 10 cm) στον πυθμένα κάθε στήλης τοποθετούνταν στρώμα υαλοβάμβακα (4 με 5 κομμάτια) για την συγκράτηση του υλικού εντός των στηλών. Κάτω από το στρώμα του υαλοβάμβακα τοποθετούνταν ειδικές πλαστικές διατάξεις που επέτρεπαν τη συγκράτηση του υαλοβάμβακα πάνω από το σημείο εξόδου της κάθε στήλης, εξασφαλίζοντας έτσι την ομαλή υδραυλική λειτουργία του συστήματος. Επίσης, από την κορυφή των στηλών εισάγονταν το υλικό, διαμορφώνοντας ένα στρώμα εντός της στήλης πάνω από τον υαλοβάμβακα.

Η τροφοδοσία του διαλύματος των ενώσεων στόχων στις στήλες γινόταν με άντληση από ένα πλαστικό δοχείο (δεξαμενή εισόδου). Η αντλία που χρησιμοποιήθηκε ήταν η ηλεκτρική περισταλτική αντλία Easy-load Master Flex L/S 7553-89. Χρησιμοποιήθηκαν 2 πλαστικά δοχεία κατά τις πειραματικές διαδικασίες, των οποίων τα χαρακτηριστικά αναφέρονται στο Πίνακα 11.2. Στο τέλος, της τέταρτης στήλης το επεξεργασμένο νερό συναντούσε τον ατμοσφαιρικό αέρα και υπερχειλίζει σε ένα δοχείο εξόδου (δεξαμενή εξόδου). Επίσης, η ρητίνη παρέμεινε σε NaCl 1M για 24 ώρες στις στήλες, πριν την έναρξη των πειραμάτων, με σκοπό την επίτευξη ηλεκτροστατικής ισορροπίας του ιοντοανταλλάκτη.

Πίνακας 11.2: Χαρακτηριστικά πλαστικού δοχείου εισροής

	Πλαστικό δοχείο A	Πλαστικό δοχείο B
d (cm)	47	58.5
A (cm ²)	1735	2749
Χωρητικότητα βαρελιού (L)	75	200

11.2 1^{ος} πειραματικός κύκλος

Στην δεξαμενή εισόδου οι ενώσεις στόχοι εισάγονταν και αναδεύονταν για την ομοιογενή ανάμιξη με την μήτρα του νερού. Συγκεκριμένα, στα 70 L νερού βρύσης γινόταν προσθήκη 7 mL από το μίγμα των 7 ουσιών συγκέντρωσης 10 ppm, έτσι ώστε να ισχύει ο τύπος $C_1V_1=C_2V_2$, για να επιτευχθεί συγκέντρωση κάθε ουσίας ίση με 1 µg/L. Η τροφοδοσία διαρκούσε περίπου για 2 μέρες και 19.2 ώρες.

Όταν η στήλη μπήκε σε λειτουργία, η στάθμη στην δεξαμενή εισόδου ήταν ίση με 39.5 cm. Λήφθηκε δείγμα από την δεξαμενή τη χρονική στιγμή, $t=0$. Τις επόμενες 12 ώρες έγινε λήψη από την δεξαμενή τροφοδοσίας και από τις τέσσερις στήλες και τις επόμενες μέρες η λήψη των δειγμάτων γινόταν κάθε 24 ώρες. Σε όλα τα δείγματα πραγματοποιήθηκε μέτρηση του pH, DO και T. Στη συνέχεια, με τη βοήθεια ανοικτού ογκομετρικού κυλίνδρου, 110 mL του κάθε δείγματος διηθούνταν στην συσκευή διήθησης, αφού πρώτα γινόταν η προσθήκη διηθητικής μεμβράνης με μέγεθος πόρων 0.45 µm. Έπειτα τα διηθημένα 100 mL μεταγγίζονταν σε ογκομετρική φιάλη των 100 mL. Στη συνέχεια, γινόταν ρύθμιση pH σε όλα τα δείγματα με HCL 1N για να φτάσει περίπου την τιμή των 2.5. Έπειτα, πραγματοποιήθηκε η εισαγωγή 60 µL εσωτερικών προτύπων από το vial εσωτερικών προτύπων συγκεντρώσεως 600 ppm. Τέλος, η κάθε ογκομετρική φιάλη σφραγιζόταν με παραφίλμ, αναδεύονταν και τοποθετούνταν στο ψυγείο, μέχρι τη πραγματοποίηση της SPE.

Το πιλοτικό σύστημα για την συγκέντρωση των ενώσεων-στόχων ίση με 1 µg/L λειτούργησε από 23 Οκτωβρίου μέχρι 6 Νοεμβρίου του 2020.

11.3 2^{ος} πειραματικός κύκλος

Στην δεξαμενή εισόδου οι ενώσεις στόχοι εισάγονταν και αναδεύονταν για την ομοιογενή ανάμιξη με την μήτρα του νερού. Συγκεκριμένα, στα 70 L νερού βρύσης, γινόταν προσθήκη 7 mL από το μίγμα των 7 ουσιών συγκέντρωσης 50 ppm, έτσι ώστε να ισχύει ο τύπος $C_1V_1=C_2V_2$, για να επιτευχθεί συγκέντρωση κάθε ουσίας ίση με 5 μg/L. Η τροφοδοσία διαρκούσε περίπου για 2 μέρες και 19.2 ώρες.

Όταν η στήλη μπήκε σε λειτουργία, η στάθμη στην δεξαμενή εισόδου ήταν ίση με 38.5 cm. Για τη χρονική στιγμή έναρξης λειτουργίας ($t=0$), λήφθηκε δείγμα από την δεξαμενή εισόδου. Μετά από δύο ώρες, λειτουργίας και αφού επήλθε ισορροπία ροής στις στήλες, με τη χρήση μετρικής ταινίας, μετρήθηκε η στάθμη υγρού στην δεξαμενή εισόδου αλλά και στην κάθε στήλη, έτσι ώστε να είναι δυνατός ο προσδιορισμός του επεξεργασμένου όγκου αλλά και του κανονικοποιημένου όγκου πόρων στη κάθε στήλη. Στην συνέχεια, λήφθηκε δείγμα από την δεξαμενή εισόδου αλλά και από όλες τις στήλες για τη χρονική στιγμή, $t=2hr$. Σε όλα τα δείγματα, πραγματοποιήθηκε μέτρηση του pH, DO και T. Στη συνέχεια, με τη βοήθεια ανοικτού ογκομετρικού κυλίνδρου, 30 mL του κάθε δείγματος διηθούνταν στην συσκευή διήθησης, αφού πρώτα γινόταν η προσθήκη διηθητικής μεμβράνης με μέγεθος πόρων 0.45 μm. Έπειτα τα διηθημένα 20 mL μεταγγίζονταν σε ογκομετρική φιάλη των 100 mL και γινόταν προσθήκη 30 mL υπερκάρου νερού. Στη συνέχεια, γινόταν ρύθμιση pH σε όλα τα δείγματα με HCL 1N για να φτάσει περίπου την τιμή των 2.5. Έπειτα, πραγματοποιήθηκε η εισαγωγή 60 μL εσωτερικών προτύπων από το vial εσωτερικών προτύπων συγκέντρωσης 600 ppb. Τέλος, η κάθε ογκομετρική φιάλη σφραγιζόταν με παραφίλμ, αναδευόταν και τοποθετούνταν στο ψυγείο, μέχρι την πραγματοποίηση της SPE.

Στην συνέχεια, έγινε λήψη δειγμάτων τις χρονικές στιγμές 4hr, 6hr, 8hr, 24hr, 30hr, 48hr, 72hr, 96hr, 120hr, 144hr, 192hr, 288hr, 408 hr από την χρονική στιγμή έναρξης του πιλοτικού συστήματος. Για κάθε δείγμα ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία που περιγράφηκε παραπάνω.

Το πιλοτικό σύστημα για την συγκέντρωση των ενώσεων-στόχων ίση με 5 μg/L λειτούργησε από 18 Δεκεμβρίου 2020 μέχρι 4 Ιανουαρίου του 2021.

12 Αναλυτικές μέθοδοι

12.1 Παρασκευή διαλύματος mix 7 ουσιών συγκέντρωσης 10 ppm (10 mg/L)

Γίνεται προσθήκη μεθανόλης (MeOH) σε ογκομετρική φιάλη των 10 mL, περίπου μέχρι τη μέση και στη συνέχεια γίνεται η προσθήκη των ενώσεων-στόχων στους όγκους που αναφέρονται στο Πίνακα 12.1 από κάθε διάλυμα της κάθε ουσίας συγκέντρωσης 1000 ppm. Στην συνέχεια, γίνεται η προσθήκη της υπόλοιπης μεθανόλης μέχρι την χαραγή της ογκομετρικής φιάλης. Έπειτα, η ογκομετρική φιάλη αναδεύεται στο δονητή δοκιμαστικών σωλήνων (vortex, IKA MS2) για 20-40 δευτερόλεπτα. Γίνεται η μετάγγιση του σε σκουρόχρωμο vial και αποθηκεύεται στη κατάψυξη.

Πίνακας 12.1: Όγκος κάθε ουσίας για την παρασκευή του mix 7 ουσιών 10 ppm.

Ενώσεις	Όγκος (μL)
IBU	66.8
DCF	82.9
NPX	90.3
KTP	97.2
BPA	98.1
TCS	87.0
NP	107.9

12.2 Δημιουργία διαλύματος εσωτερικών προτύπων (IS) συγκέντρωσης 600 ppb (600 μg/L)

Σε ογκομετρική φιάλη των 10 mL, γίνεται η προσθήκη μεθανόλης μέχρι τη μέση περίπου και η προσθήκη 66.8 μL του εσωτερικού πρότυπου μεκλοφαιναμικού οξέος (meclofenamin acid, MCF) για τις φαρμακευτικές ενώσεις, ενώ για τους ενδοκρινικούς διαταράκτες, προσθήκη 96.2 μL της δευτεριωμένη δισφαινόλης A (BPA-d₁₆). Στην συνέχεια, γίνεται η προσθήκη της υπόλοιπης μεθανόλης μέχρι την χαραγή της ογκομετρικής φιάλης. Έπειτα, η ογκομετρική φιάλη αναδεύεται στο δονητή δοκιμαστικών σωλήνων (vortex, IKA MS2) για 20-40 δευτερόλεπτα. Το διάλυμα αυτό, αποτελείται από τα εσωτερικά πρότυπα συγκέντρωσης 10 ppm (10 mg/L). Σε 10 mL μεθανόλης, στην ογκομετρική φιάλη των 10 mL, γίνεται προσθήκη 600 μL από το διάλυμα συγκέντρωσης εσωτερικών προτύπων των 10 ppm. Έπειτα, η ογκομετρική φιάλη αναδεύεται στο δονητή δοκιμαστικών σωλήνων (vortex, IKA MS2) για 20-40 δευτερόλεπτα. Τέλος, πραγματοποιείται η μετάγγιση του σε σκουρόχρωμο vial και αποθηκεύεται στη κατάψυξη.

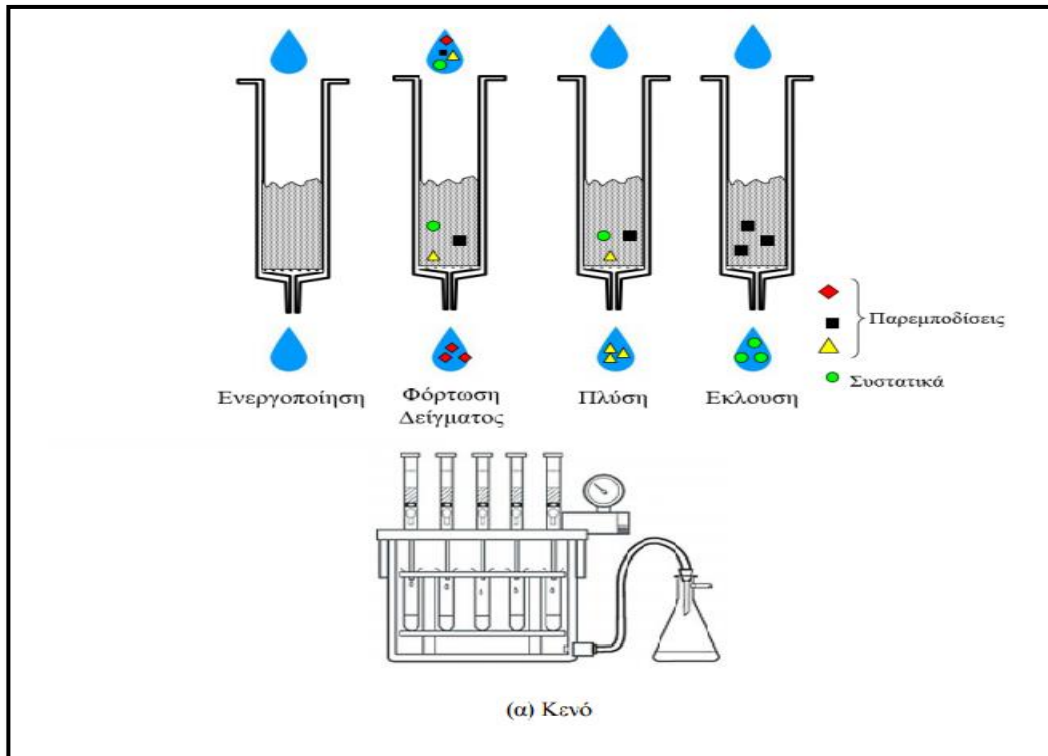
12.3 Προκατεργασία υγρών δειγμάτων

Για την εκχύλιση των υγρών δειγμάτων και την απομόνωση των υπό εξέταση ουσιών, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος εκχύλισης στερεής φάσης (Solid Phase Extraction, SPE). Η εκχύλιση στερεάς φάσης (SPE) είναι μια εμπορικά διαθέσιμη τεχνική που χρησιμοποιεί έναν αριθμό χημικών στατικών φάσεων για την εκχύλιση αναλυτών από μια μεγάλη ποικιλία διαφορετικών υδατικών διαλυμάτων (Thurman και Mills 1998). Το κύριο πλεονέκτημα της SPE, είναι η ευκολία χρήσης της. Η SPE δεν είναι χρονοβόρα και γενικά απαιτεί μικρούς όγκους διαλυτών εκχύλισης. Αυτή η τεχνική επεξεργασίας δείγματος επιτρέπει τη συγκέντρωση και τον καθαρισμό των αναλυτών από διάλυμα με προσρόφηση σε ένα στερεό ροφητή και τον καθαρισμό του εκχυλίσματος μετά την εκχύλιση. Η γενική διαδικασία είναι να διαβιβασθεί ένα διάλυμα στη στερεά φάση, να ξεπλυθούν τα ανεπιθύμητα συστατικά και μετά να ξεπλυθούν οι επιθυμητοί αναλυτές με έναν άλλο διαλύτη σε ένα σωλήνα συλλογής (Zwir-Ferenc και Biziuk 2006).

Η SPE περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια (Σχήμα 12.1):

- ∞ Ενεργοποίηση του προσροφητικού μέσου (conditioning).
- ∞ Φόρτωση του δείγματος (loading).
- ∞ Έκπλυση για την απομάκρυνση των ανεπιθύμητων πολικών συστατικών του υποστρώματος (washing).
- ∞ Έκλυση του δείγματος με τον κατάλληλο διαλύτη ή μίγμα διαλυτών (elution).

Κατά τη διάρκεια πραγματοποίησης της μεθόδου χρησιμοποιήθηκαν φύσιγγες C18 (500 mg, 16 ml), οι οποίες προσαρμόστηκαν σε μια συσκευή κενού (Εικόνα 12.1).



Σχήμα 12.1: Στάδια και τρόπος εφαρμογής της Εκχύλισης Στερεάς Φάσης (SPE) (Πηγή: Σαμανίδου 2015).

Αναλυτικότερα παρακάτω δίνεται η ακριβής διαδικασία που ακολουθήθηκε για την κάθε φάση:

- ∞ Η ενεργοποίηση των δραστικών ομάδων του προσροφητικού μέσου που περιέχεται στις φύσιγγες, πραγματοποιείται με τη διέλευση 6 mL οξικού αιθυλεστέρα (3 x 2 mL), 6 mL μεθανόλης (3 x 2 mL) και 6 mL υπερκάθαρου νερού (3 x 2 mL). Οι διαλύτες εισάγονται στις φύσιγγες με τη βοήθεια κατάλληλης πιπέτας και απομακρύνονται με φυσική ροή (0.5 mL/min). Σε όλο το στάδιο της ενεργοποίησης το υλικό δεν πρέπει να μένει χωρίς κάποια ποσότητα διαλύτη (οι φύσιγγες δεν πρέπει να αδειάσουν τελείως). Για τη περαιτέρω ενεργοποίηση του προσροφητικού μέσου, γίνεται προσθήκη επιπλέον 4 mL οξιμισμένου νερού (υπερκάθαρο νερό με pH=2.5), το οποίο παραμένει στις φύσιγγες μέχρι την έναρξη του επόμενου βήματος (κλειστές οι στρόφιγγες των στηλών).
- ∞ Στη συνέχεια, τοποθετούνται στις φύσιγγες κατάλληλοι υποδοχείς στους οποίους τοποθετούνται πλαστικές σύριγγες, χωρητικότητας 50 mL για το πέρασμα των προεπεξεργασμένων δειγμάτων. Έπειτα εισάγονται στις σύριγγες τα δείγματα (pH =2.5), με ανοικτές τις στρόφιγγες των στηλών και με φυσική ροή (0.5 mL/min). Με τη φυσική ροή ο χρόνος επαφής του δείγματος με το προσροφητικό μέσο είναι τέτοιος που εξασφαλίζει την κατακράτηση των επιθυμητών ουσιών.
- ∞ Στην συνέχεια ακολουθεί η έκπλυση της στήλης του προσροφητικού μέσου, η οποία πραγματοποιείται με την προσθήκη 2 mL όξινου υπερκάθαρου νερού, έτσι ώστε να απομακρυνθούν οι ανεπιθύμητες προσμίξεις που κατακρατήθηκαν, και κατόπιν αφήνονται να ξηρανθούν με τη χρήση αντλίας υποπίεσης για 60 min.
- ∞ Τέλος, γίνεται η έκλουση των υπό εξέταση ουσιών από το προσροφητικό μέσο, με τη διέλευση 6 mL οξικού αιθυλεστέρα (3 x 2 mL) και η συλλογή του εκλούσματος γίνεται σε σκουρόχρωμα φιαλίδια των 15 mL και τα οποία αποθηκεύονται στην κατάψυξη.



Εικόνα 12.1: Φωτογραφική απεικόνιση της συσκευής κενού (Agilent Technologies), των πλαστικών συριγγών και των φυσιγγών C18 που χρησιμοποιούνται κατά την εκχύλιση στερεής φάσης.

12.4 Παραγωγοποίηση των δειγμάτων

Τα δείγματα μετά από την εκχύλιση στερεάς φάσης εξατμίζονται μέσω της χρήσης αέριου αζώτου (N_2). Η διαδικασία της παραγωγοποίησης είναι απαραίτητη έτσι ώστε τα δείγματα να γίνουν περισσότερο πτητικά και επομένως να βελτιωθεί η ανίχνευση τους και να επιτευχθεί καλύτερος διαχωρισμός των υπό εξέταση ουσιών κατά την ανάλυση τους στον αέριο χρωματογράφο.

Η διαδικασία περιλαμβάνει τα εξής:

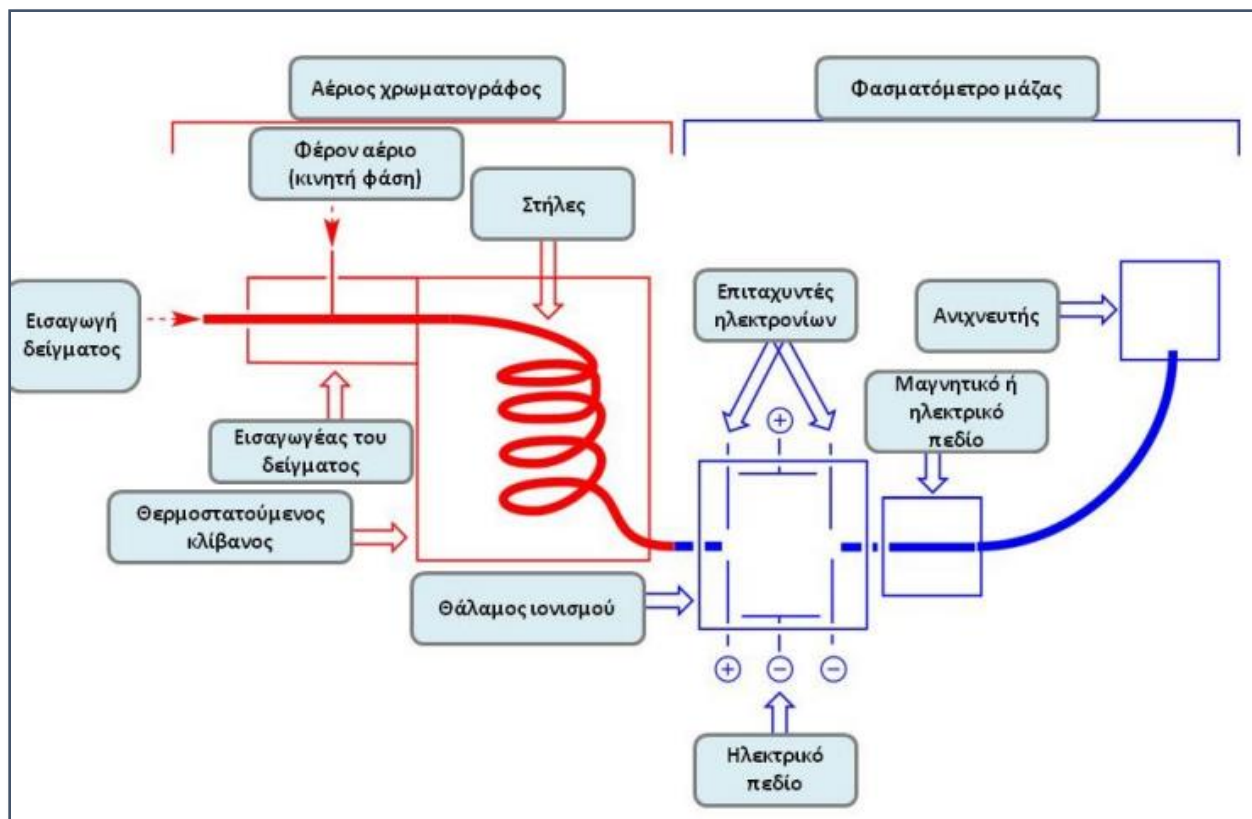
- ∞ Τα δείγματα βγαίνουν από την κατάψυξη και αφήνονται να επανέλθουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.
- ∞ Εξάτμιση των 6 mL των δειγμάτων από τα σκουρόχρωμα φιαλίδια που προκύπτουν από την SPE, με τη χρήση αέριου αζώτου N_2 .
- ∞ Προσθήκη 1 mL οξικού αιθυλεστέρα (ethyl acetate) στα σκουρόχρωμα φιαλίδια και ανάδευση τους τους στο δονητή δοκιμαστικών σωλήνων (vortex, IKA MS2) για 20-40 δευτερόλεπτα ώστε να περισυλλεχθεί ό,τι βρίσκεται στα τοιχώματα του φιαλιδίου.
- ∞ Μετάγγιση του 1 mL του οξικού αιθυλεστέρα με την κατάλληλη πιπέτα σε φιαλίδια κωνικού πάτου και εξάτμιση του με τη χρήση αέριου αζώτου (Εικόνα 12.2).
- ∞ Η παραγωγοποίηση πραγματοποιείται με την προσθήκη 50 μ L BSTFA + 1 % TMCS και 10 μ L πυριδίνης στα φιαλίδια κωνικού πάτου ωφέλιμου όγκου 1 mL τα οποία αναδεύονται με τον δονητή δοκιμαστικών σωλήνων (vortex, IKA MS2) για 1 min έτσι ώστε να ομογενοποιηθεί το δείγμα.
- ∞ Η αντίδραση της παραγωγοποίησης πραγματοποιείται με τη προσθήκη του φιαλιδίου κωνικού πάτου σε υδατόλουτρο στους 70°C για 20 min.
- ∞ Το παραγωγοποιημένο δείγμα αφήνεται να επανέλθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 10 min και έπειτα ακολουθεί η ανάλυσή του στον αέριο χρωματογράφο.



Εικόνα 12.2: Εξάτμιση με τη χρήση αέριου αζώτου του 1 mL του οξικού αιθυλεστέρα στο φιαλίδιο κωνικού πάτου.

12.5 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 στο Σχήμα 12.2.



Σχήμα 12.2: Σχηματική παρουσίαση αέριου χρωματογράφου-φασματομέτρου μάζας.

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

Αρχή λειτουργίας αέριου χρωματογράφου

Η χρωματογραφία είναι ένας γενικός όρος που περιγράφει τις διαδικασίες διαχωρισμού στις οποίες τα συστατικά ενός μείγματος εξισορροπούνται επαναλαμβανόμενα μεταξύ δύο φάσεων, μιας σταθερής στατικής φάσης και μιας κινητής φάσης. Υπάρχουν διάφορες μορφές χρωματογραφίας, οι οποίες διακρίνονται με βάση τη φύση των κινητών φάσεων. Μία κοινή πτυχή είναι ότι τα συστατικά μεταφέρονται μέσω της στάσιμης φάσης μέσω της ροής της κινητής φάσης.

Η αέρια χρωματογραφία είναι μια ισχυρή τεχνική διαχωρισμού που χρησιμοποιείται σε διάφορους τομείς της επιστήμης, όπως ιατροδικαστική, περιβαλλοντική, φαρμακευτική κ.λπ. Στην αέρια χρωματογραφία, ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται κυρίως ως αποτέλεσμα του διαχωρισμού των αναλυτών μεταξύ της αέριας κινητής φάσης και μιας στατικής φάσης (στάσιμη φάση) ενώ μεταφέρονται οι πτητικές και ημι-πτητικές αναλυτές μέσω μιας ανοικτής σωληνοειδούς τριχοειδούς στήλης. Μια τριχοειδής στήλη

GC επικαλύπτεται με ένα λεπτό φιλμ υγρής στατικής φάσης που χρησιμεύει για τη συγκράτηση των αερίων αναλυτών που μεταφέρονται από την κινητή φάση. Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες κινητές φάσεις, που αναφέρονται ως φορείς αερίων, περιλαμβάνουν ήλιο ή υδρογόνο. Οι ενώσεις που έχουν μεγαλύτερη συγγένεια για τη στατική φάση περνούν περισσότερο χρόνο στη στήλη, ενώ εκείνες με χαμηλότερη συγγένεια περνούν λιγότερο χρόνο στη στάσιμη φάση και έτσι εκλούνται νωρίτερα. Ο αέριος χρωματογράφος αποτελείται από την τροφοδοσία του αερίου φορέα, μονάδα εισαγωγής δείγματος (εγχυτήρας), τη τριχοειδή στήλη, το θερμοστατούμενο κλίβανο και τον ανιχνευτή. Η λειτουργία των πιο σημαντικών οργάνων θα συζητηθεί σύντομα παρακάτω.

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. Όταν το δείγμα εξατμιστεί παρασύρεται στη στήλη που είναι σωλήνας περιτυλιγμένος μήκους ενός έως εκατό μέτρων, η οποία περιέχει πληρωτικό υλικό και είναι τοποθετημένη σε θερμοστατούμενο κλίβανο. Η κινητή φάση μόλις εξέλθει από την στήλη, περνάει από τον ανιχνευτή πριν να διέλθει στην ατμόσφαιρα. Στη συνέχεια, τα δεδομένα που καταγράφει ο ανιχνευτής μεταφέρονται στο σύστημα επεξεργασίας δεδομένων για την λήψη πληροφοριών του δείγματος που εισήχθη. Το φασματόμετρο μάζας αποτελεί τον ανιχνευτή του αερίου χρωματογράφου στη διάταξη του GC-MS. Ο διαχωρισμός οφείλεται στην κίνηση των συστατικών μέσα από τη στήλη με διαφορετικές ταχύτητες, που εξαρτώνται από τις τάσεις ατμών των συστατικών και από τις αλληλεπιδράσεις τους με τη στατική φάση.

Η αέρια χρωματογραφία κατανομής βασίζεται στη θεωρία πλακών, σύμφωνα με την οποία, η κίνηση μιας ουσίας μέσα από τη χρωματογραφική στήλη μπορεί να θεωρηθεί ως μετακίνηση μέσω διαδοχικών θαλάμων (ή ζωνών) εξισορροπήσεως, που ονομάζονται θεωρητικές πλάκες. Μία θεωρητική πλάκα είναι ο απαιτούμενος όγκος της στήλης, στον οποίον αποκαθίσταται η ισορροπία μεταξύ της στατικής και της κινητής φάσης. Η ισορροπία αυτή περιγράφεται από τον συντελεστή κατανομής, 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 με μικροσύριγγα στην αρχή της στήλης και πρέπει να είναι ακαριαία. Επίσης, ο όγκος του δείγματος πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μικρότερος. Το στόμιο εισαγωγής φράσσεται με παχύ διάφραγμα από θερμοανθεκτικό ελαστικό (septum), το οποίο επιτρέπει την είσοδο του δείγματος, αλλά όχι την έξοδο (διαρροή) αυτού ή του φέροντος αερίου. Ο χώρος εισαγωγής πρέπει να θερμαίνεται υψηλότερα από τη θερμοκρασία της στήλης.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, ο όγκος του εισαγόμενου δείγματος ήταν 1 μ L και η θερμοκρασία στην είσοδο ήταν στους 280°C, ενώ η τεχνική εισαγωγής ήταν χωρίς διαχωρισμό ροής (splitless).

Φέρον αέριο

Αποτελεί την κινητή φάση και πρέπει να είναι χημικώς αδρανές έναντι του υλικού κατασκευής του μηχανήματος, του πληρωτικού υγρού της στήλης, αλλά και ως προς τις ουσίες που πρόκειται να διαχωριστούν. Η επιλογή του φέροντος αερίου γίνεται κυρίως βάσει του τύπου του ανιχνευτή, επειδή πρέπει να διαφέρει από τις διαχωριζόμενες ουσίες ως προς τουλάχιστον μία ιδιότητα όπως τη θερμική αγωγιμότητα ή την πυκνότητα στην οποία βασίζεται η λειτουργία του ανιχνευτή. Τα συχνότερα αέρια που χρησιμοποιούνται είναι το He, N₂, Ar, H₂, CO₂ με προτιμότερο το He, επειδή έχει μεγάλη θερμική αγωγιμότητα και μικρή πυκνότητα και επομένως επιτρέπει τη χρησιμοποίηση μεγαλύτερων ταχυτήτων ροής αερίου, το οποίο συνεπάγεται με μείωση του χρόνου αναλύσεως. Το φέρον αέριο μεταφέρεται από τη φιάλη όπου βρίσκεται σε πίεση 100 - 200 atm, μέσω ενός ρυθμιστή (μειωτήρα) πίεσεως, ο οποίος με τη βοήθεια ενδιάμεσων θαλάμων μειώνει δραστικά την πίεση στις 1 με 2 atm. Η ταχύτητα του αερίου μετράτε με μεγάλη ακρίβεια με την χρήση ενός ροόμετρου, από το οποίο διέρχεται το αέριο.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε αέριο Ήλιο (He 99.999%) με σταθερή ροή 0.9 mL min⁻¹ καθ' όλη τη διάρκεια των αναλύσεων.

Στήλες

Όταν μια ουσία A εισάγεται στον αέριο χρωματογράφο, παρασύρεται από την κινητή φάση και εισέρχεται με αυτή τη φάση στη στήλη. Στο πρώτο θάλαμο, μέρος της ουσίας A διαλύεται στην υγρή φάση με ταχύτερη αποκατάσταση ισορροπίας μεταξύ των δύο φάσεων (συντελεστής K). Την επόμενη στιγμή, το μέρος της ουσίας A, που βρίσκεται στην αέρια φάση, συμπαρασύρεται από το φέρον αέριο και εισέρχεται στο δεύτερο θάλαμο, όπου μέρος του διαλύεται στην υγρή φάση με ταχεία αποκατάσταση της ισορροπίας, ενώ παράλληλα νέα αέρια φάση εισέρχεται στο πρώτο θάλαμο, με αποκατάσταση νέας ισορροπίας. Στην συνέχεια, το μέρος της ουσίας A που βρίσκεται στην αέρια φάση του δεύτερου θαλάμου, παρασυρόμενο εισέρχεται στο τρίτο θάλαμο, με αποκατάσταση ισορροπίας σε αυτόν με εκ νέου αποκατάσταση της ισορροπίας και η διαδικασία συνεχίζεται με την ίδια λογική. Όσο μεγαλύτερος είναι ο συντελεστής K μιας ουσίας, τόσο πιο αργά κινείται στην στήλη και τόσο πιο αργά εξέρχεται από αυτήν, το οποίο υποδηλώνει ότι έχει ένα μεγαλύτερο χρόνο συγκρατήσεως t_R . Στην περίπτωση μίγματος ουσιών, ο διαχωρισμός των συστατικών επιτυγχάνεται, λόγω διαφορετικών συντελεστών κατανομής. Η επιλογή του είδους της στήλης είναι ένα κρίσιμο βήμα στην ανάλυση με αέρια χρωματογραφία. Τα κύρια χαρακτηριστικά της στήλης είναι ο αριθμός των θεωρητικών πλακών, το ύψος που ισοδυναμεί με μία θεωρητική πλάκα, η διαχωριστικότητα, η χωρητικότητα, ο απαιτούμενος χρόνος ανάλυσης.

Ο διαχωρισμός των ουσιών έγινε με τη χρήση τριχοειδούς χρωματογραφικής στήλης P-5MS Ultra Inert (με πληρωτικό υλικό (5%-Phenyl)-methylpolysiloxane) διαμέτρου 0.25mm, μήκους 30 m και διαμέτρου σωματιδίων πλήρωσης 0.25 μm (Agilent).

Θερμοστατούμενος Κλίβανος

Ο χώρος εισαγωγής του δείγματος και η στήλη, σε πολλούς αέριους χρωματογράφους και ο ανιχνευτής, θερμοστατούνται, συνήθως στην περιοχή 50 - 300°C, είτε όλα μαζί είτε χωριστά. Με την μείωση της θερμοκρασίας, αυξάνεται η διαχωριστικότητα. Όμως, η μείωση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση του χρόνου t_R , το οποίο έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του χρόνου αναλύσεως. Όταν η θερμοκρασία της στήλης διατηρείται σταθερή σε όλη τη διάρκεια της χρωματογράφησης, συχνά είναι δύσκολο να επιτευχθεί πλήρης διαχωρισμός και ανίχνευση των συστατικών ενός μίγματος όταν τα σημεία ζέσεως

τους ή και οι πολικότητες τους καλύπτουν ευρείες περιοχές. Αυτό συμβαίνει γιατί οι κορυφές των πτητικότερων συστατικών (χαμηλά σημεία ζέσεως) εμφανίζονται η μία κοντά στην άλλη ή αλληλεπικαλύπτονται (μικρή διαχωριστικότητα), ενώ οι κορυφές των λιγότερο πτητικών ουσιών, είναι μικρού ύψους, πλατιές και σε ορισμένες περιπτώσεις απέχουν τόσο πολύ μεταξύ τους (υπέρμετρη διαχωριστικότητα), ώστε ενώσεις υψηλού σημείου ζέσεως να μην ανιχνεύονται. Σε αυτές τις περιπτώσεις χρησιμοποιείται η θερμοπρογραμματιζόμενη αέρια χρωματογραφία, όπου η θερμοκρασία μεταβάλλεται με βάση προκαθορισμένο πρόγραμμα.

Στη παρούσα διπλωματική εργασία, το πρόγραμμα μεταβολής της θερμοκρασίας της χρωματογραφικής στήλης ήταν ρυθμισμένο με συγκεκριμένο βήμα ως εξής :

- 1) από τους 80°C έως τους 280°C με βήμα 15°C*min⁻¹,
 - 2) διατήρηση της θερμοκρασίας στους 248°C για 1 min,
 - 3) από τους 248°C με βήμα 3°C*min⁻¹
 - 4) διατήρηση της θερμοκρασίας στους 280°C για τα τελευταία 5 min της ανάλυσης.
- Η θερμοκρασία μεταφοράς διατηρήθηκε στους 280°C.

Αρχή λειτουργίας φασματομετρίας μαζών

Φασματομετρία μάζας (Mass Spectrometry, MS) ονομάζεται η αναλυτική τεχνική κατά την οποία τα μόρια (συστατικά) ενός δείγματος μετατρέπονται σε ταχύτατα κινούμενα ιόντα και στη συνέχεια διαχωρίζονται σε σχέση με το λόγο της μάζας προς το φορτίο τους (m/z) (Θεοδωρίδης 2015).

Όταν ηλεκτρόνια σχετικά υψηλής ενεργειακής στάθμης, προσκρούσουν με τα μόρια μιας ενώσεως, που βρίσκεται στην αέρια φάση και σε συνθήκες υψηλού κενού, τα μόρια της ενώσεως μετατρέπονται σε θετικά φορτισμένα ιόντα (κατιόντα). Στη συνέχεια, με την ύπαρξη ηλεκτρικών πεδίων, τα θετικά φορτισμένα ιόντα ευθυγραμμίζονται σε μια λεπτή δέσμη, η οποία διέρχεται μέσω ηλεκτρικού ή μαγνητικού πεδίου, οπότε το κάθε ιόν, ανάλογα με το λόγο μάζα/ηλεκτρικό φορτίο (m/z), αποκλίνει από την αρχική διεύθυνση. Με τη χρήση κατάλληλου ανιχνευτή μετράτε το ηλεκτρικό ρεύμα, που παρέχουν τα ιόντα με διαφορετικό λόγο m/z . Προκύπτει ένα διάγραμμα που δείχνει την ένταση του μετρούμενου ρεύματος (πάντοτε σε σχετικές και όχι απόλυτες μονάδες), ως συνάρτηση του λόγου m/z το οποίο είναι το φάσμα μαζών της ουσίας. Η κορυφή του φάσματος που έχει τη μεγαλύτερη ένταση καλείται κύρια κορυφή (base peak). Το γράφημα προσαρμόζεται ως προς το ύψος της κύριας κορυφής και οι εντάσεις και τα ύψη των υπόλοιπων κορυφών προβάλλονται σε σχέση με την κύρια κορυφή. Η μοριακή κορυφή (molecular peak) είναι η κορυφή που αντιστοιχεί στη σχετική μοριακή μάζα της αναλυόμενης ένωσης (Θεοδωρίδης 2015).

Ένας τυπικός φασματογράφος μαζών αποτελείται από τα εξής τμήματα (Θεοδωρίδης 2015) :

- ∞ Το σύστημα της εισαγωγής του δείγματος.
- ∞ Την πηγή ιόντων, όπου τα εισερχόμενα συστατικά μετατρέπονται σε ιόντα. Συχνά το σύστημα εισαγωγής συνενώνεται με την πηγή ιόντων.
- ∞ Τον αναλυτή μαζών. Εδώ λαμβάνει χώρα ο διαχωρισμός των ιόντων ανάλογα με το m/z τους.
- ∞ Τον ανιχνευτή που συλλαμβάνει τα διαχωριζόμενα ιόντα και τα μετατρέπει σε ηλεκτρικό σήμα.
- ∞ Το σύστημα κενού. Ο φασματογράφος βρίσκεται υπό κενό το οποίο δημιουργείται από εσωτερικές και εξωτερικές αντλίες κενού.
- ∞ Τον ηλεκτρονικό υπολογιστή με κατάλληλο λογισμικό.

Όταν η φασματομετρία μάζας συνδέεται με τον 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). Στη παρούσα διπλωματική, η θερμοκρασία της πηγής των ιόντων ήταν 180°C.

Η επιλογή της τεχνικής ιονισμού που θα εφαρμοστεί είναι κρίσιμη για την ανάλυση που θα ακολουθήσει. Για την ίδια ένωση, το λαμβανόμενο φάσμα μπορεί να είναι εντελώς διαφορετικό με την εφαρμογή διαφορετικών τεχνικών και συνθηκών ιονισμού. Οι τεχνικές ιονισμού χωρίζονται σε δύο κατηγορίες: "μαλακές" και "σκληρές" τεχνικές. Στις σκληρές τεχνικές ιονισμού χρησιμοποιείται υψηλή ενέργεια που προκαλεί διάσπασή της σε θυγατρικά ιόντα (θραύση). Μαλακές είναι οι τεχνικές που επιτυγχάνουν τον ιονισμό με μικρή ή μηδαμινή θραύση. Ο ιονισμός σε αέρια φάση είναι η πιο συνηθισμένη πρακτική και διαχωρίζονται σε αυτές που εφαρμόζονται σε συνθήκες κενού και συνδυάζονται, κυρίως, με την αέρια χρωματογραφία.

Στην παρούσα διπλωματική η αέρια χρωματογραφία συνδυάστηκε με την φασματομετρία και εφαρμόστηκε ιοντισμός και η θραυσματοποίηση των ουσιών γινόταν με πρόσκρουση ηλεκτρονίων (Electron Impact), σε συνθήκες κενού ενώ η ενέργεια ιοντισμού ήταν στα 70eV.

Στις τεχνικές ανάλυσης περιλαμβάνονται (Θεοδωρίδης 2015). :

- 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).

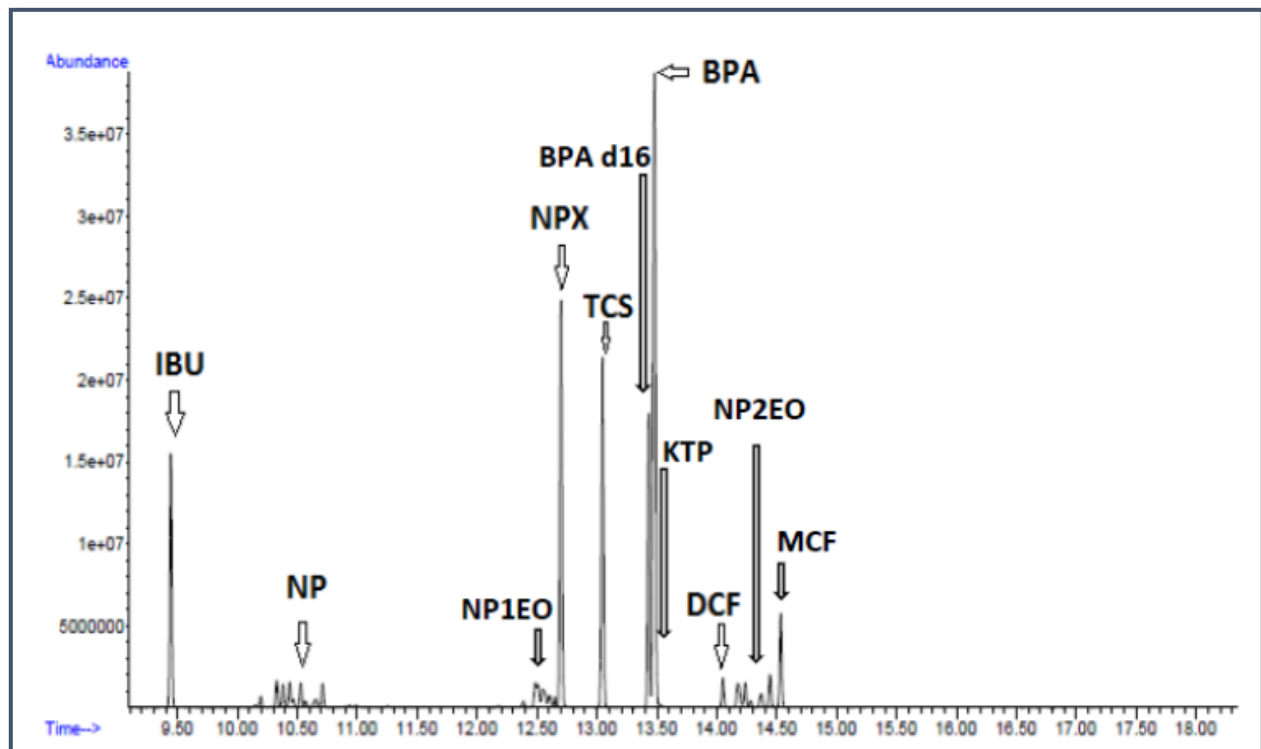
Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκε η τεχνική επιλεκτικής παρακολούθησης ιόντων κατά την οποία για την ένωση που μελετάται είναι γνωστό το φάσμα της και έτσι επιλέγονται κάποια χαρακτηριστικά ιόντα του φάσματός της (διαγνωστικά ιόντα), με την παρακολούθηση τουλάχιστον τριών ιόντων ανά ουσία, που βρίσκονταν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

Στην παρούσα εργασία, ο αέριος χρωματογράφος ήταν συνδεδεμένος με ηλεκτρονικό υπολογιστή όπου υπήρχε εγκατεστημένο το πρόγραμμα ChemStation για την επεξεργασία και την ολοκλήρωση των χρωματογραφικών κορυφών που προκύπτουν από τις αναλύσεις των δειγμάτων.

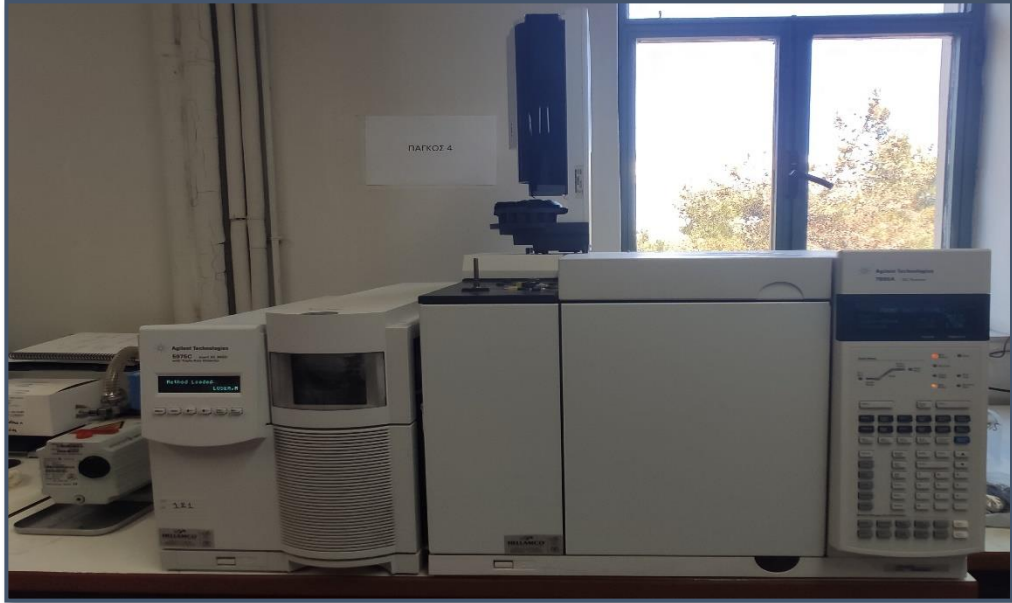
Στον Πίνακα 12.2 περιλαμβάνονται τα χαρακτηριστικά ιόντα της κάθε ένωσης που χρησιμοποιούνται στη χρωματογραφική ανάλυση (SIM mode), ενώ στην Εικόνα 12.3 παρουσιάζεται το ενδεικτικό χρωματογράφημα των υπό εξέταση ουσιών και των εσωτερικών προτύπων που χρησιμοποιούνται για την ποσοτικοποίηση τους. Συγκεκριμένα, 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 κ.ά. 2011). Στην Εικόνα 12.4 απεικονίζεται ο αέριος χρωματογράφος-φασματόμετρο μάζας που χρησιμοποιήθηκε κατά την πειραματική διαδικασία.

Πίνακας 12.2: Τα διαγνωστικά ιόντα κάθε ουσίας για τη χρωματογραφική ανάλυση (Κουμάκη 2018).

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



Εικόνα 12.3: Ενδεικτικό χρωματογράφημα των εξεταζόμενων ουσιών σε SIM mode (Κουμάκη 2018).



Εικόνα 12.4: Φωτογραφική απεικόνιση του αέριου χρωματογράφου-φασματομέτρου μάζας (gas chromatography-mass spectrometer).

12.6 Προσδιορισμός του pH και της θερμοκρασίας

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων batch, αλλά και κατά την διάρκεια λειτουργίας του πιλοτικού συστήματος, ήταν πολύ σημαντικό να πραγματοποιείται μέτρηση του pH στα δείγματα. Για τους λόγους αυτούς χρησιμοποιήθηκε το φορητό πεχάμετρο τύπου 3110 της εταιρείας WTW, όπου περιλαμβάνει και αισθητήρα μέτρησης θερμοκρασίας (Εικόνα 12.5). Επίσης γινόταν και καταγραφή της θερμοκρασίας στα δείγματα κατά την διάρκεια των πειραματικών διαδικασιών με τη χρήση φορητού ψηφιακού θερμόμετρου (Εικόνα 12.6). Για την ορθή μέτρηση του pH και της θερμοκρασίας, το διάλυμα πρέπει να βρίσκεται σε συνεχή ανάμειξη.



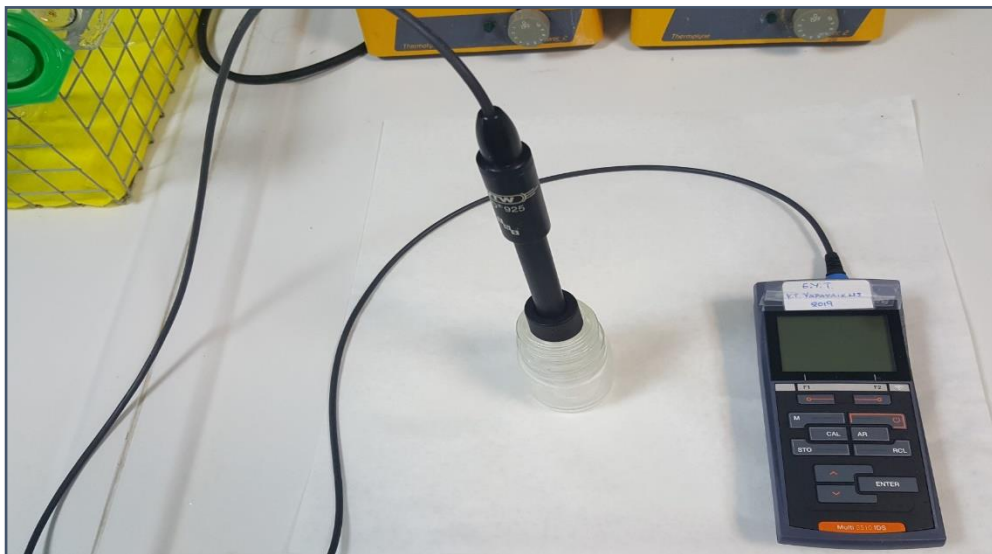
Εικόνα 12.5: Πεχάμετρο τύπου 3110 της εταιρίας WTW.



Εικόνα 12.6: Φορητό ψηφιακό θερμόμετρο.

12.7 Προσδιορισμός του διαλυμένου οξυγόνου

Ο προσδιορισμός του διαλυμένου οξυγόνου (DO) ήταν απαραίτητος κατά τη διάρκεια των πειραμάτων batch αλλά και κατά την διάρκεια λειτουργίας του πιλοτικού συστήματος. Ο προσδιορισμός του DO πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του φορητού οξυγονόμετρου Multi 3510 IDS της εταιρείας WTW (Εικόνα 12.7), το οποίο δίνει και την τιμή της θερμοκρασίας. Για τη σωστή μέτρηση του διαλυμένου οξυγόνου, έπρεπε το διάλυμα να βρίσκεται σε συνεχή ανάμειξη.



Εικόνα 12.7: Οξυγονόμετρο Multi 3510 IDS της εταιρείας WTW.

IV ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Στη παρούσα διπλωματική εργασία, διερευνήθηκε η απομάκρυνση των ενώσεων στόχων που ανήκουν στην κατηγορία των ενδοκρινικών διαταρακτών (EDCs) και των μη αντιφλεγμονωδών στεροειδών φαρμάκων (NSAIDs), χρησιμοποιώντας στοιχειακό σίδηρο νανοκλίμακας. Ο στοιχειακός νανοσίδηρος έχει συντεθεί με την «πράσινη» μεθοδολογία που έχει αναπτυχθεί στο Εργαστήριο Μεταλλειολόγων του ΕΜΠ (Toli, Varouhaki, Mystrioti, Xenidis, & Papassiopi, 2018) και η οποία συνοψίζεται στην αναγωγή του τρισθενούς σιδήρου σε στοιχειακό με τη χρήση πολυφαινόλων από εκχύλισμα πράσινου τσαγιού, ο οποίος υποστηρίζεται σε κατιονική ρητίνη Amberlyst 15 WET.

Κατά τη διάρκεια της 1^{ης} φάσης της παρούσας διπλωματικής εργασίας, πραγματοποιήθηκαν πειράματα batch, με στόχο την διερεύνηση των σημαντικών παραμέτρων για την απομάκρυνση των ενώσεων στόχων. Όλα τα batch πειράματα πραγματοποιήθηκαν για αρχική συγκέντρωση όλων των ενώσεων στόχων ίση 1 µg/L, σε αερόβιες συνθήκες (DO=6-8 mg/L) και σε θερμοκρασία δωματίου (T=19-22°C). Ο χρόνος επαφής σε όλα τα πειράματα ήταν μικρός, μέχρι 180 λεπτά. Επίσης, διερευνήθηκε η επίδραση της δόσης R-nFe για την απομάκρυνση των ενώσεων στόχων. Τα πειράματα διεξάχθηκαν σε pH=3 για τις δόσεις R-nFe 1,5, 10 g/L και για pH=7 για τη δόση R-nFe 30 g/L. Η προετοιμασία της ρητίνης με διάλυμα NaCl 1M για 1 ημέρα πριν από τη διεξαγωγή των batch πειραμάτων, παρουσιάζει σημαντική επίδραση στην απόδοση της διαδικασίας επεξεργασίας nZVI. Αυτό το βήμα προετοιμασίας φαίνεται να ενισχύει την εξισορρόπηση των πιέσεων μεταξύ της μήτρας υγρού και της εσωτερικής πίεσης στους πόρους της ρητίνης, διευκολύνοντας την είσοδο των ρυπογόνων ουσιών στους πόρους της ρητίνης R-nFe, και εκμεταλλεύοντας περισσότερες ενεργές θέσεις για την πραγματοποίηση αντιδράσεων με τις ενώσεις στόχους. Για το λόγο αυτό, η σταθεροποίηση της ρητίνης με διάλυμα NaCl 1M υιοθετήθηκε σε όλα τα πειράματα.

Επίσης, διερευνήθηκε η επίδραση της ρητίνης R χωρίς εφαρμογή της σύνθεσης του nZVI χρησιμοποιώντας εκχυλίσματα πράσινου τσαγιού και πραγματοποιήθηκε σύγκριση αυτών των αποτελεσμάτων με τα αποτελέσματα του R-nFe για τις ίδιες δόσεις ρητίνης. Στην ρητίνη είχε πραγματοποιηθεί μόνο επεξεργασία με NaCl 1M για μια μέρα.

Κατά τη διάρκεια της 2^{ης} φάσης της παρούσας διπλωματικής εργασίας, πραγματοποιήθηκαν δύο πειραματικοί κύκλοι σε ένα πιλοτικό σύστημα συνεχούς ροής. Μετά τη σύνθεση, το υλικό nZVI κατανεμήθηκε σε τέσσερις ίδιες στήλες που λειτουργούν υπό συνεχή καθοδική ροή υπό πίεση με τη βοήθεια μιας περισταλτικής αντλίας. Το στρώμα του υλικού σε όλες τις στήλες ήταν ίδιο, με ύψος ίσο περίπου με 10 cm. Οι ενώσεις στόχοι, προστέθηκαν με νερό βρύσης στη δεξαμενή εισόδου και ελήφθησαν δείγματα τους στην έξοδο κάθε στήλης. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, το pH, το διαλυμένο οξυγόνο (DO) και η θερμοκρασία (T) παρακολουθούνταν σε τακτά χρονικά διαστήματα. Η παροχή και στους δύο πειραματικούς κύκλους που πραγματοποιήθηκαν ήταν ίση με 26 L/d. Αυτή η διάταξη των στηλών έδωσε τη δυνατότητα να διερευνηθεί η απόδοση της R-nFe για τέσσερις διαφορετικούς χρόνους επαφής, ήτοι 4 διαφορετικά είδη στηλών. Επιπλέον, ο πρώτος πειραματικός κύκλος πραγματοποιήθηκε με συγκέντρωση όλων των ενώσεων στόχων ίση με 1 µg/L, ενώ ο δεύτερος με συγκέντρωση ίση με 5 µg/L.

Οι προτεινόμενοι μηχανισμοί με το R-nFe είναι οι εξής: Κάτω από όξινες συνθήκες και σε παρουσία διαλυμένου οξυγόνου (ψηλή συγκέντρωση DO στις στήλες), ιόντα Fe^{2+} και H_2O_2 παράγονται από τη διάβρωση του nZVI, όπου μπορούν να σχηματίσουν το σύστημα Fenton και να απομακρύνουν της ενώσεις στόχους, χωρίς την προσθήκη H_2O_2 . Άλλοι μηχανισμοί απομάκρυνσης για την δικλοφενάκη και την τρικλοζάνη κάτω από όξινες συνθήκες είναι η αναγωγική αποχλωρίωση. Κάτω από όξινες συνθήκες, ο nZVI παράγει ηλεκτρόνια και Fe^{2+} και η τρικλοζάνη και η δικλοφενάκη λαμβάνουν κατευθείαν ηλεκτρόνια από τον nZVI και εκλύουν ανιόντα χλωρίου Cl^- . Άλλοι μηχανισμοί απομάκρυνσης των φαρμακευτικών ενώσεων και των ενδοκρινικών διαταρακτών είναι η προσρόφηση και η χημική αναγωγή.

13 Αποτελέσματα για κάθε ένωση στόχο για τα batch πειράματα

Στην παρούσα ενότητα παρουσιάζονται συνοπτικά τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις πειραματικές δοκιμές batch για κάθε ένωση στόχο. Συγκεκριμένα, παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των ενώσεων στόχων σε ng/L, ο λόγος C/C₀, όπου C₀ η συγκέντρωση της ένωσης στόχου το χρόνο έναρξης του πειράματος (t=0) και C η συγκέντρωση για κάθε χρονική στιγμή, αλλά και ο βαθμός απομάκρυνσης. Η ρητίνη με τον ενσωματωμένο νανοσίδηρο Fe^0 αναφέρεται ως R-nFe και η ρητίνη η οποία δεν έχει υποστεί τη διαδικασία σύνθεσης nZVI ως R-Na.

13.1 Δικλοφενάκη

Πίνακας 13.1: Παρουσίαση αποτελεσμάτων για R-nFe και R-Na 30 g/L, pH=7 για τη δικλοφενάκη.

Χρόνος (min)	R-nFe 30 g/L, pH=7			R-Na 30 g/L, pH=7		
	C _{DfC} (ng/L)	C/C ₀	Απομάκρυνση (%)	C _{DfC} (ng/L)	C/C ₀	Απομάκρυνση (%)
0	1383	1.00	0%	735	1.00	0%
15	1262	0.91	9%	726	0.99	1%
30	1294	0.94	6%	989	1.35	
60	1176	0.85	15%	140	0.19	81%
180	711	0.51	49%	197	0.27	73%

Πίνακας 13.2: Παρουσίαση αποτελεσμάτων για R-nFe και R-Na 1 g/L, pH=3 για τη δικλοφενάκη.

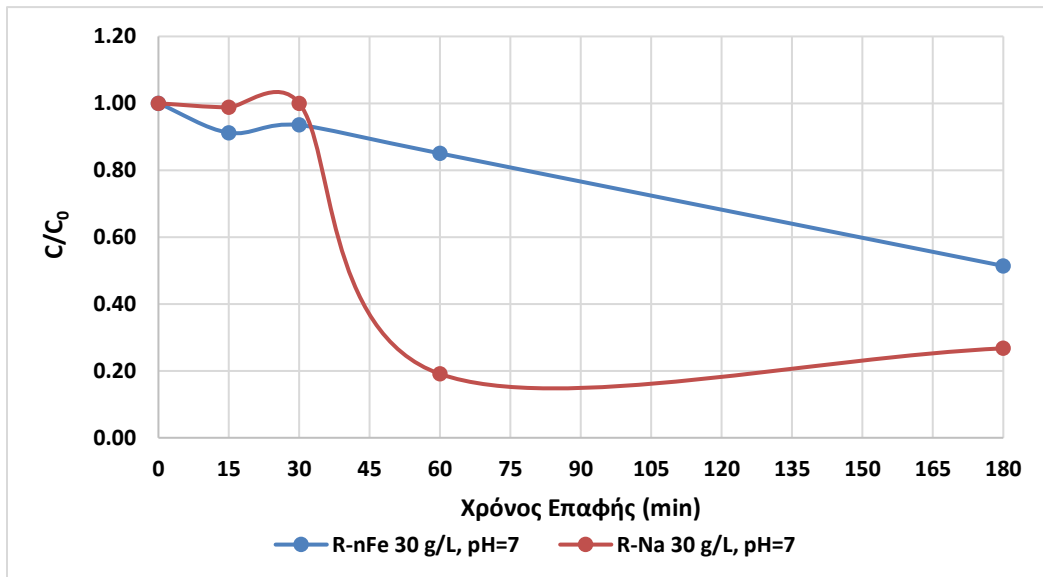
Χρόνος (min)	R-nFe 1 g/L, pH=3			R-Na 1g/L, pH=3		
	C _{DfC} (ng/L)	C/C ₀	Απομάκρυνση (%)	C _{DfC} (ng/L)	C/C ₀	Απομάκρυνση (%)
0	992	1.00	0%	730	1.00	0%
15	1127	1.14	-14%	464	0.64	36%
30	628	0.63	37%	329	0.45	55%
60	665	0.67	33%	412	0.56	44%
180	721	0.73	27%	272	0.37	63%

Πίνακας 13.3: Παρουσίαση αποτελεσμάτων για R-nFe και R-Na 5 g/L, pH=3 για τη δικλοφενάκη.

Χρόνος (min)	R-nFe 5 g/L, pH=3			R-Na 5 g/L, pH=3		
	C _{DFC} (ng/L)	C/C ₀	Απομάκρυνση (%)	C _{DFC} (ng/L)	C/C ₀	Απομάκρυνση (%)
0	642	1.0	0%	302	1.00	0%
15	633	1.0	1%	462	1.53	
30	1032	1.6		316	1.05	-5%
60	560	0.9	13%	350	1.16	-16%
180	604	0.9	6%	169	0.56	44%

Πίνακας 13.4: Παρουσίαση αποτελεσμάτων για R-nFe και R-Na 10 g/L, pH=3 για τη δικλοφενάκη.

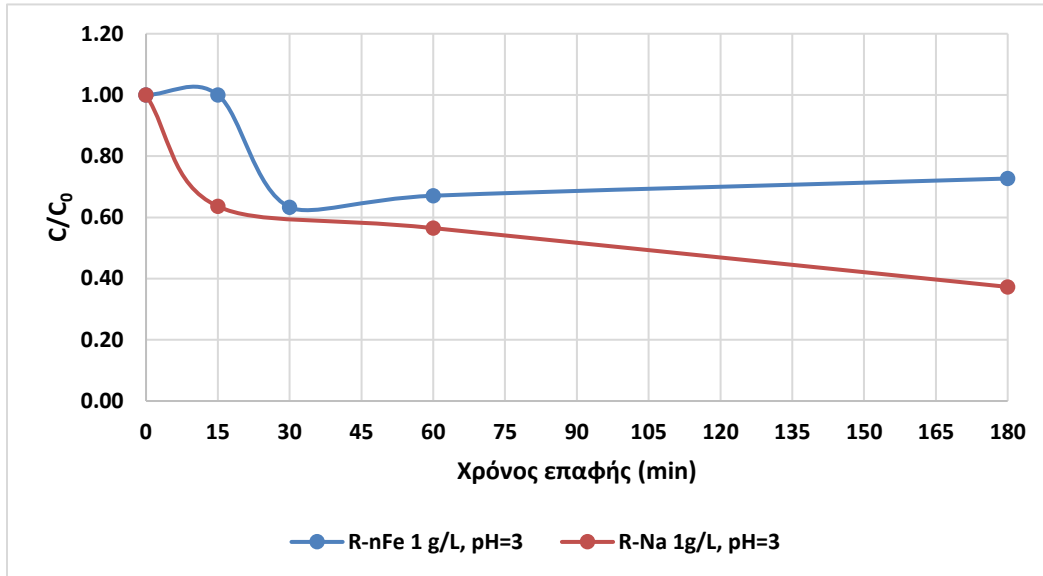
Χρόνος (min)	R-nFe 10 g/L, pH=3			R-Na 10 g/L, pH=3		
	C _{DFC} (ng/L)	C/C ₀	Απομάκρυνση (%)	C _{DFC} (ng/L)	C/C ₀	Απομάκρυνση (%)
0	768	1.00	0%	596	1.00	0%
15	703	0.92	8%	624	1.05	-5%
30	778	1.01	-1%	223	0.37	63%
60	587	0.76	24%	378	0.63	37%
180	494	0.64	36%	129	0.22	78%



Διάγραμμα 13.1: Επίδραση του nZVI για την απομάκρυνση της DCF για pH=7 και δόση ρητίνης 30 g/L.

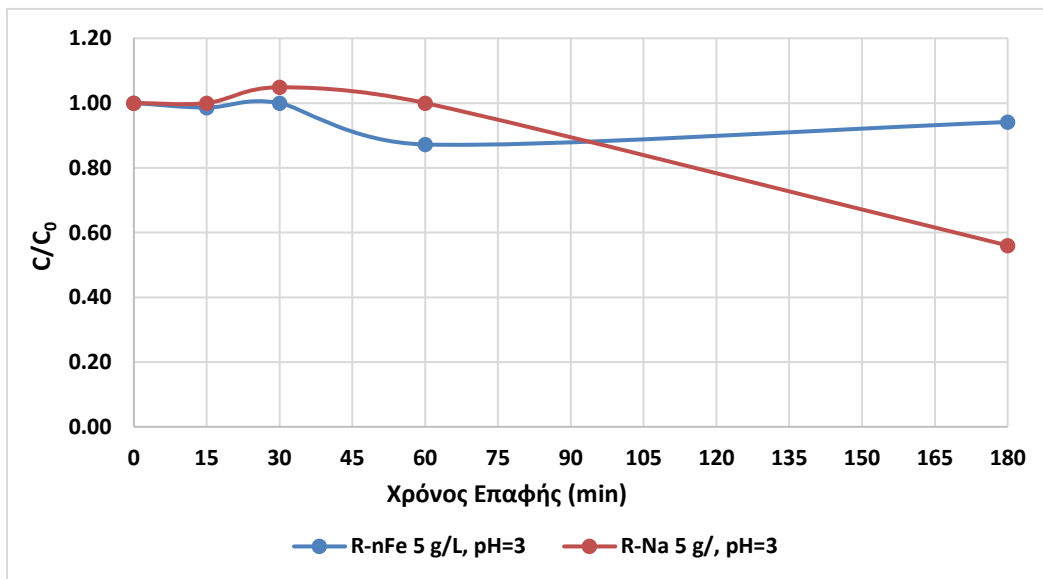
Από το Διάγραμμα 13.1 παρατηρείται ότι η ρητίνη που δεν έχει επεξεργαστεί για την σύνθεση του nZVI (R-Na) παρουσίασε καλύτερα αποτελέσματα σε όρους απομάκρυνσης σε σύγκριση με αυτήν που περιέχει nZVI (της τάξεως του 70-80%). Μάλιστα η απομάκρυνση αυτή είναι εμφανής ήδη από τα 60

λεπτά, ενώ δεν ισχύει το ίδιο για την R-nFe ίδιας δόσης όπου η μέγιστη απομάκρυνση επιτυγχάνεται στα 180 λεπτά και είναι της τάξεως του 50%.



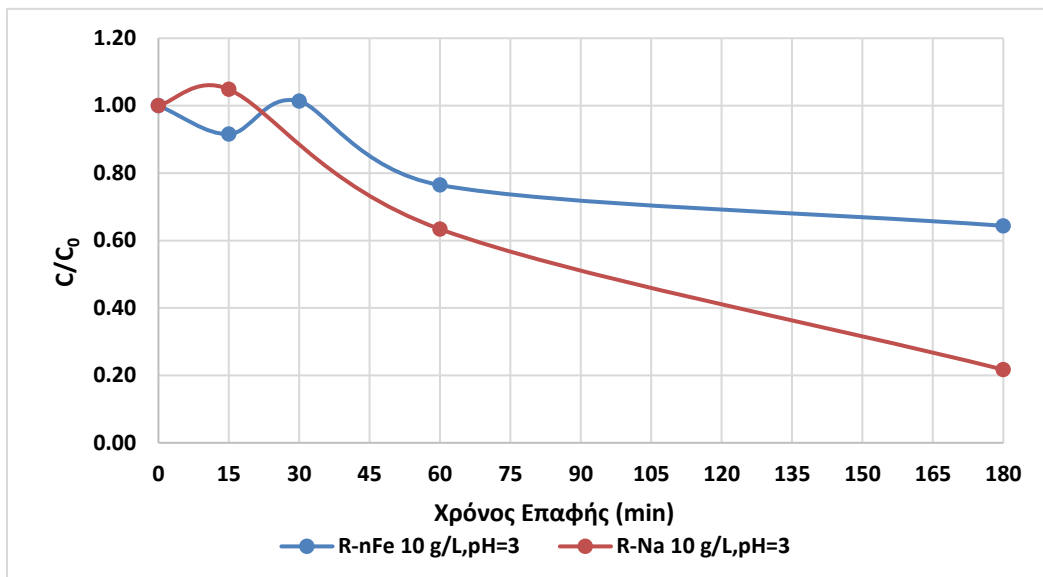
Διάγραμμα 13.2: Επίδραση του nZVI για την απομάκρυνση της DCF για pH=3 και δόση ρητίνης 1 g/L.

Παρατηρείται ότι ο nZVI δεν ενισχύει την απομάκρυνση της DCF από το υδατικό διάλυμα. Η R-nFe 1 g/L, pH=3 στο τέλος του πειράματος απομάκρυνε την DCF από το υδατικό διάλυμα με μέγιστο βαθμό απομάκρυνσης ίσο με 33%.



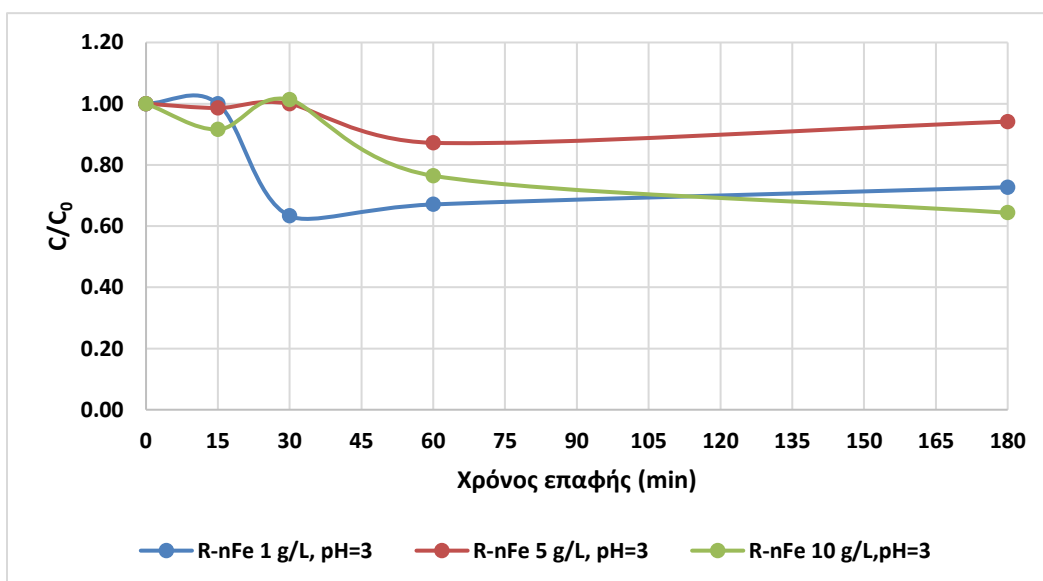
Διάγραμμα 13.3: Επίδραση του nZVI για την απομάκρυνση της DCF για pH=3 και δόση ρητίνης 5 g/L.

Για την R-nFe 5 g/L, pH=3 δεν παρατηρήθηκε ουσιαστική απομάκρυνση, κάτι το οποίο δεν ήταν αναμενόμενο, μιας και αυξανόμενη της δόσης της ρητίνης R-nFe από 1 σε 5 g/L θα έπρεπε να οδηγήσει σε καλύτερη απομάκρυνση της ένωσης - στόχου. Για τη ρητίνη R-Na 5 g/L και για pH=3, το μέγιστο ποσοστό απομάκρυνσης, ίσο με 44%, παρατηρήθηκε τη χρονική στιγμή t=180 λεπτά.

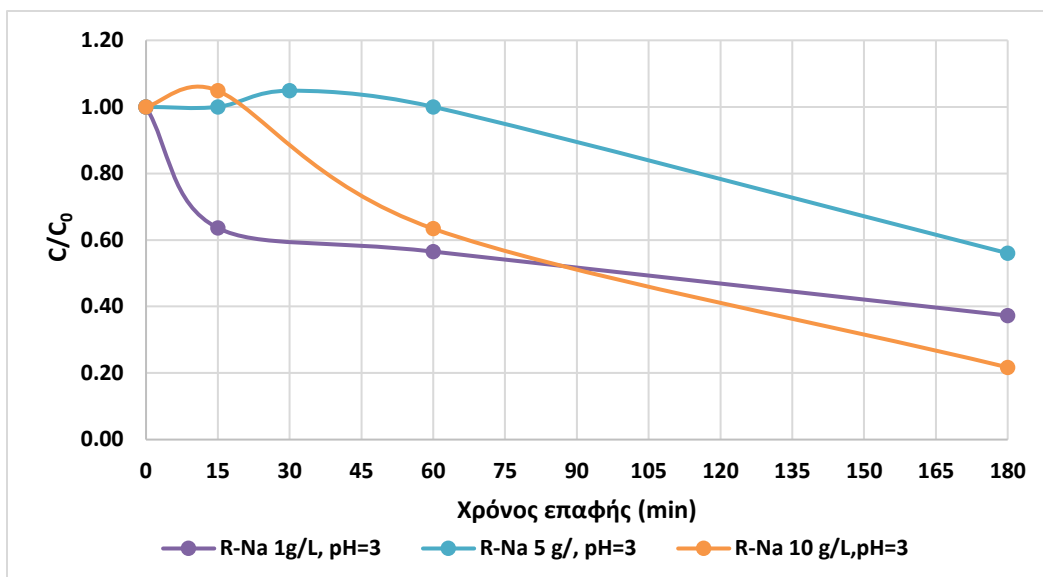


Διάγραμμα 13.4: Επίδραση του nZVI για την απομάκρυνση της DCF για pH=3 και δόση ρητίνης 10 g/L.

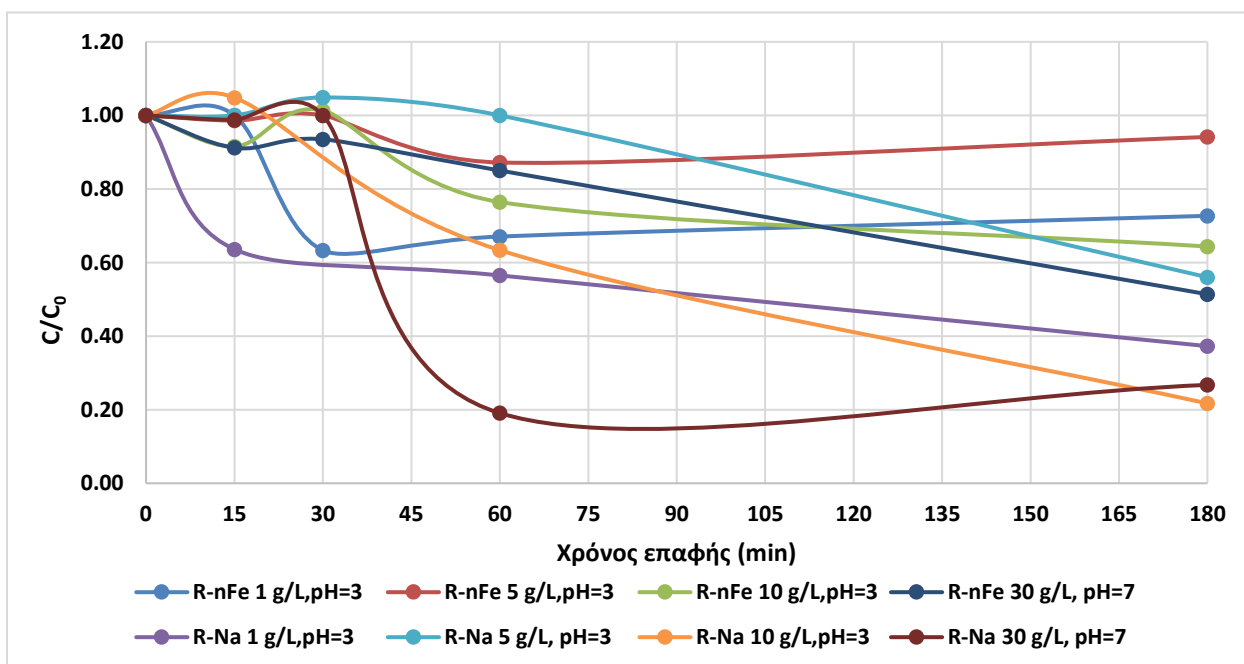
Για R-nFe 10 g/L, τη χρονική στιγμή t=180 λεπτά, η απομάκρυνση της DCF είναι ίση με 36%. Ακόμη, για τη δόση R-Na, τη χρονική στιγμή t= 180 λεπτά η απομάκρυνση της DCF έφτασε το 78%. Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να επισημανθεί ότι σε όρους απόλυτων συγκεντρώσεων παρατηρήθηκε στα πειράματα με τη ρητίνη R-Na χαμηλή ανάκτηση της DCF στο χρόνο (t=0), η οποία ωστόσο χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό του λόγου C/C₀, έτσι ώστε να μην αλλοιωθεί το ποσοστό της παρατηρούμενης απομάκρυνσης.



Διάγραμμα 13.5: Συγκριτικό διάγραμμα για την επίδραση του nZVI για 1, 5, 10 g/L R-nFe και pH=3.



Διάγραμμα 13.6: Συγκριτικό διάγραμμα για την επίδραση της ρητίνης στην απομάκρυνση της DCF, για δόσεις 1, 5, 10 R-Na g/L και pH=3.



Διάγραμμα 13.7: Διάγραμμα του λόγου C/C_0 συναρτήσει του χρόνου επαφής για την δικλοφενάκη που εξετάστηκε σε μικρό χρόνο επαφής (έως 180 λεπτά) εν παρουσία και απουσία nZVI για διάφορες δόσεις ρητίνης.

Συνοψίζοντας, παρατηρείται ότι ο στοιχειακός νανοσίδηρος δεν έχει θετική επίδραση στην απομάκρυνση της δικλοφενάκης ανεξαρτήτως του pH. Πιο συγκεκριμένα, παρά τη διαφορά του pH από 3 σε 7 σε σύγκριση με τις προηγούμενες πειραματικές δοκιμές και τη διαφορετική δόση ρητίνης, παρατηρείται μία συνέπεια στην καλύτερη απόδοση της R-Na ως προς την R-nFe ρητίνη σε όλες τις δοκιμές batch για τη δικλοφενάκη. Την μεγαλύτερη απομάκρυνση παρουσιάζει η δόση R-Na 30 g/L, pH=7. Ως προς τις δόσεις

της ρητίνης, η R-nFe 5 g/L δεν παρουσίασε αντίστοιχη απομάκρυνση, όπως η μικρότερη και η μεγαλύτερη δόση κάτι που δεν ήταν αναμενόμενο, ενώ για την R-Na η καλύτερη απομάκρυνση της DCF σε pH 3 παρατηρήθηκε στη μεγαλύτερη εξεταζόμενη δόση. Μάλιστα, αυτή η απομάκρυνση ήταν σχεδόν η ίδια με αυτή που παρατηρήθηκε σε pH 7 για τη δόση των 30g/L R-Na, γεγονός που υποδηλώνει τη θετική επίδραση των όξινων συνθηκών στην επιτυγχανόμενη απομάκρυνση.

13.2 Ιβουπροφαίνη

Πίνακας 13.5: Παρουσίαση αποτελεσμάτων για R-nFe και R-Na 30 g/L, pH=7 για την ιβουπροφαίνη.

Χρόνος (min)	R-nFe 30g/L, pH= 7			R-Na 30 g/L, pH= 7		
	C _{IBU} (ng/L)	C/C ₀	Απομάκρυνση (%)	C _{IBU} (ng/L)	C/C ₀	Απομάκρυνση (%)
0	957	1.00	0%	1146	1.00	0%
15	944	0.99	1%	756	0.66	34%
30	826	0.86	14%	1183	1.03	-3%
60	1085	1.13	-13%	1090	0.95	5%
180	1018	1.06	-6%	1314	1.15	-15%

Πίνακας 13.6: Παρουσίαση αποτελεσμάτων για R-nFe και R-Na 1 g/L, pH=3 για την ιβουπροφαίνη.

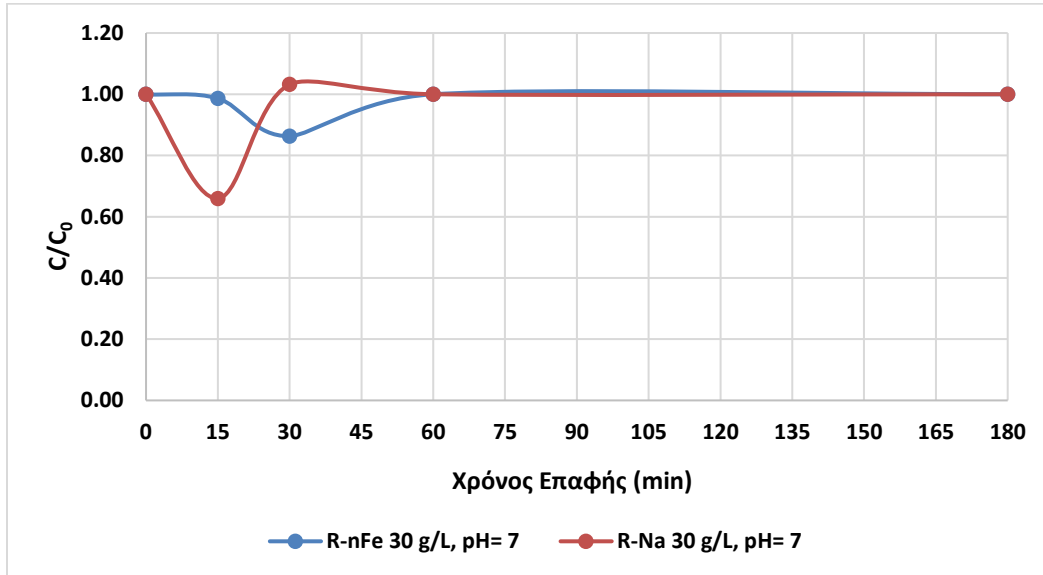
Χρόνος (min)	R-nFe 1g/L, pH=3			R-Na 1g/L, pH=3		
	C _{IBU} (ng/L)	C/C ₀	Απομάκρυνση (%)	C _{IBU} (ng/L)	C/C ₀	Απομάκρυνση (%)
0	961	1.00	0%	751	1.00	0%
15	847	0.88	12%	609	0.81	19%
30	745	0.78	22%	602	0.80	20%
60	738	0.77	23%	661	0.88	12%
180	807	0.84	16%	762	1.01	-1%

Πίνακας 13.7: Παρουσίαση αποτελεσμάτων για R-nFe και R-Na 5 g/L, pH=3 για την ιβουπροφαίνη.

Χρόνος (min)	R-nFe 5g/L, pH=3			R-Na 5g/L, pH=3		
	C _{IBU} (ng/L)	C/C ₀	Απομάκρυνση (%)	C _{IBU} (ng/L)	C/C ₀	Απομάκρυνση (%)
0	813	1.00	0%	857	1.00	0%
15	807	0.99	1%	972	1.13	-13%
30	714	0.88	12%	779	0.91	9%
60	713	0.88	12%	691	0.81	19%
180	764	0.94	6%	585	0.68	32%

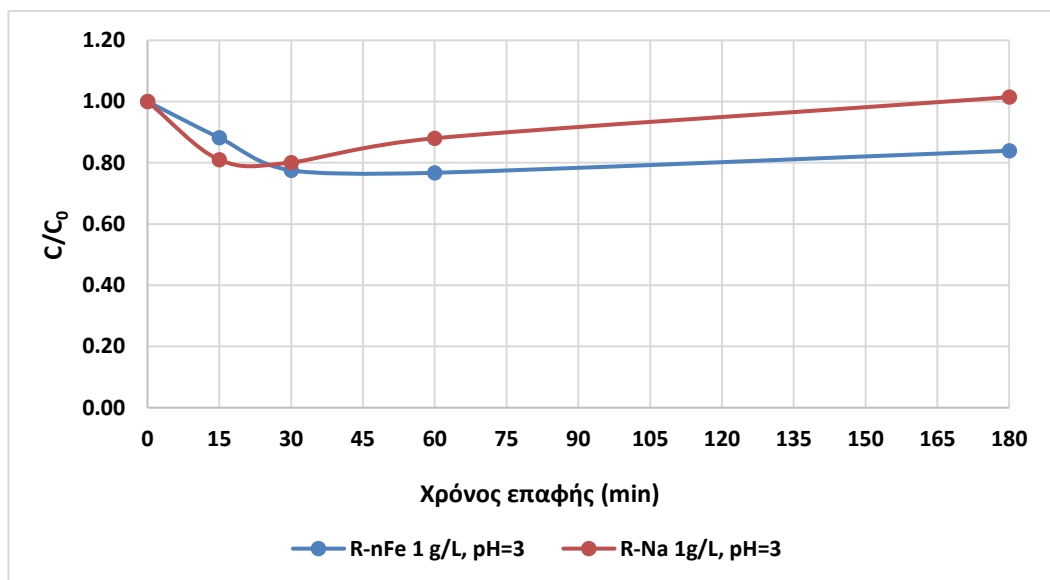
Πίνακας 13.8: Παρουσίαση αποτελεσμάτων για R-nFe και R-Na 10 g/L, pH=3 για την ιβουπροφαίνη.

Χρόνος (min)	R-nFe 10 g/L, pH=3			R-Na 10 g/L, pH=3		
	C _{IBU} (ng/L)	C/C ₀	Απομάκρυνση (%)	C _{IBU} (ng/L)	C/C ₀	Απομάκρυνση (%)
0	920	1.00	0%	793	1.00	0%
15	641	0.70	30%	742	0.94	6%
30	607	0.66	34%	632	0.80	20%
60	538	0.58	42%	647	0.82	18%
180	488	0.53	47%	887	1.12	-12%



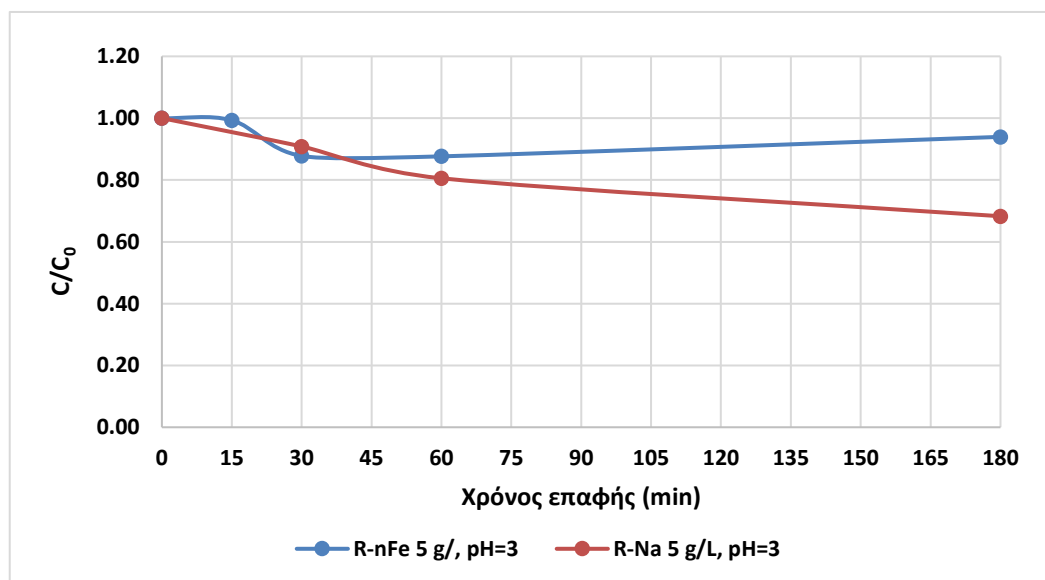
Διάγραμμα 13.8: Επίδραση του nZVI για την απομάκρυνση της IBU για pH=7 και δόση ρητίνης 30 g/L.

Όπως φαίνεται στο παραπάνω διάγραμμα, η δόση R-nFe των 30 g/L δεν φαίνεται ικανή για την απομάκρυνση της IBU σε pH 7. Η μέγιστη απομάκρυνση που παρατηρήθηκε στη δόση R 30 g/L, ίση με 34%, πιθανόν να οφείλεται σε επιμόλυνση του δείγματος, επειδή δεν ακολουθεί την λογική των επόμενων τιμών. Παρατηρείται, ότι και ακόμη με πολύ μεγάλη δόση ρητίνης ανεξαρτήτου της ενσωμάτωσης nZVI στη ρητίνη σε pH=7, η ιβουπροφαίνη δεν απομακρύνεται από το υδατικό διάλυμα.



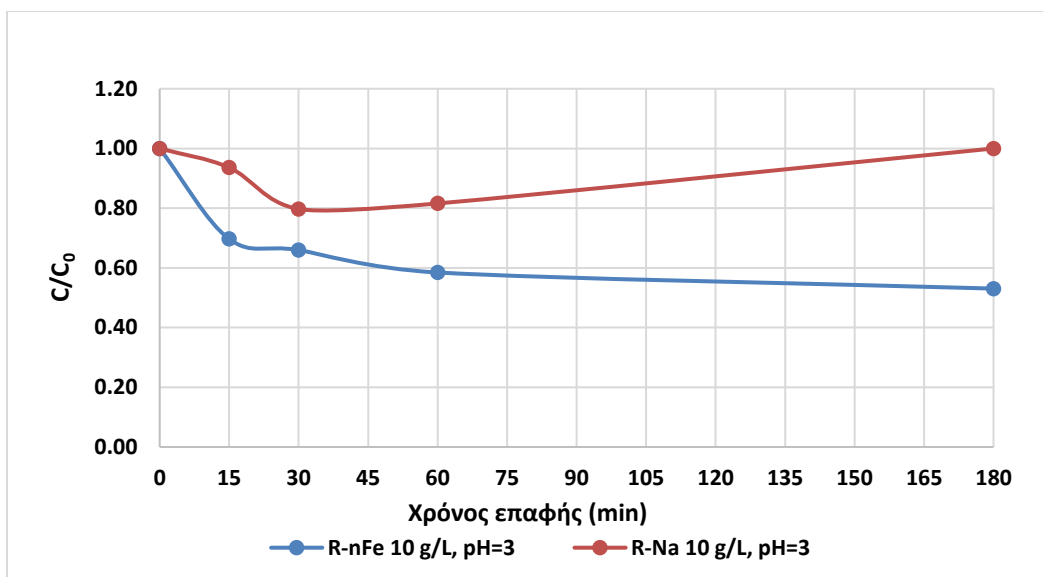
Διάγραμμα 13.9: Επίδραση του nZVI για την απομάκρυνση της IBU για pH=3 και δόση ρητίνης 1 g/L.

Η ιβουπροφαίνη δεν απομακρύνεται σε μεγάλο βαθμό και από τα δυο συστήματα (~0).



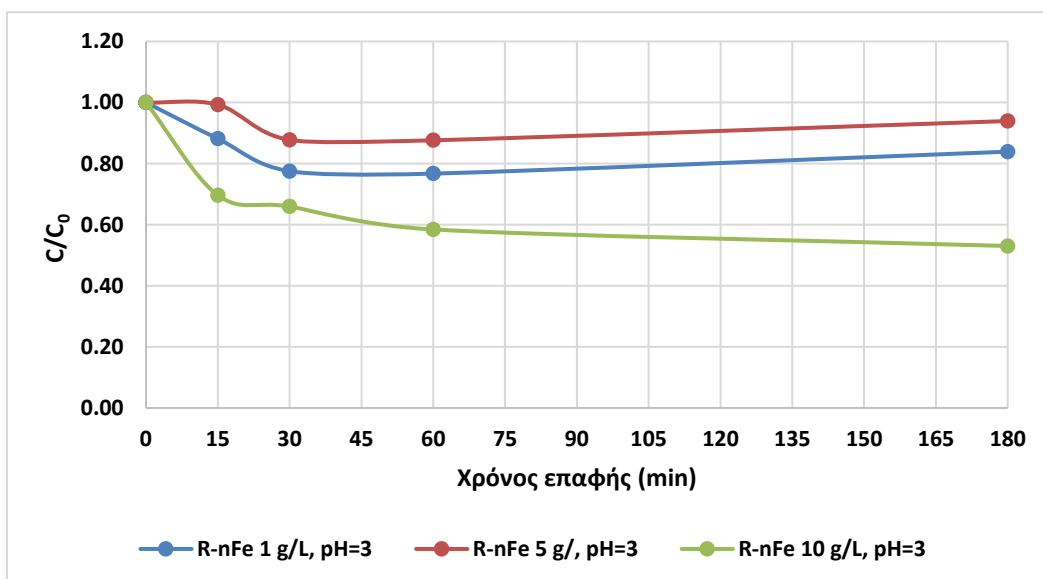
Διάγραμμα 13.10: Επίδραση του nZVI για την απομάκρυνση της IBU για pH=3 και δόση ρητίνης 5 g/L.

Παρατηρείται ότι η προσθήκη του nZVI δεν ενισχύει την απομάκρυνση της ιβουπροφαίνης από το υδατικό διάλυμα για τη δόση των 5g/L. Η R-Na 5 g/L ανέπτυξε την μέγιστη απομάκρυνση για το χρόνο επαφής των 180 λεπτών και είναι ίση με 32%.

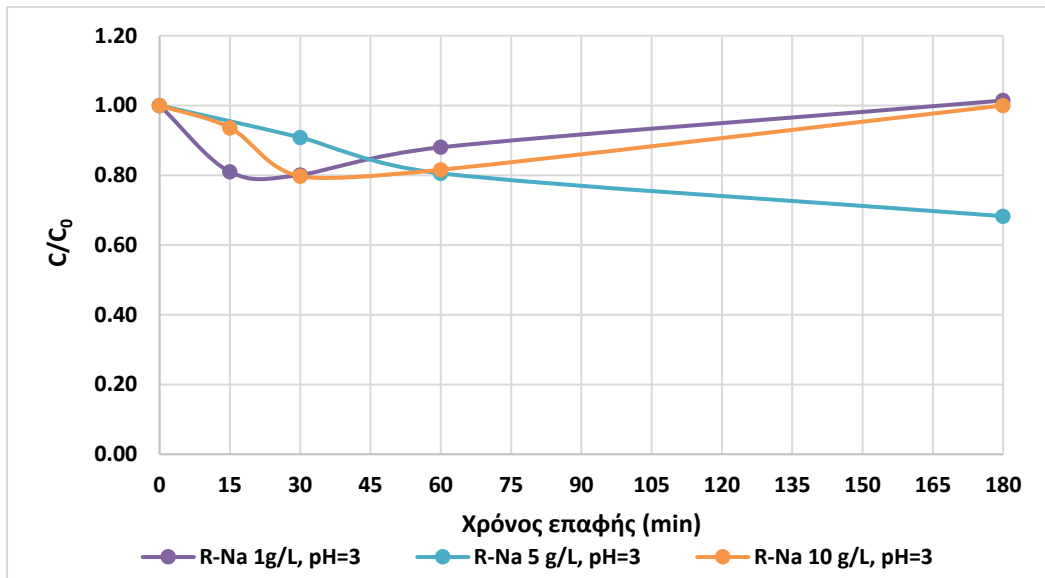


Διάγραμμα 13.11: Επίδραση του nZVI για την απομάκρυνση της IBU για pH=3 και δόση ρητίνης 10 g/L.

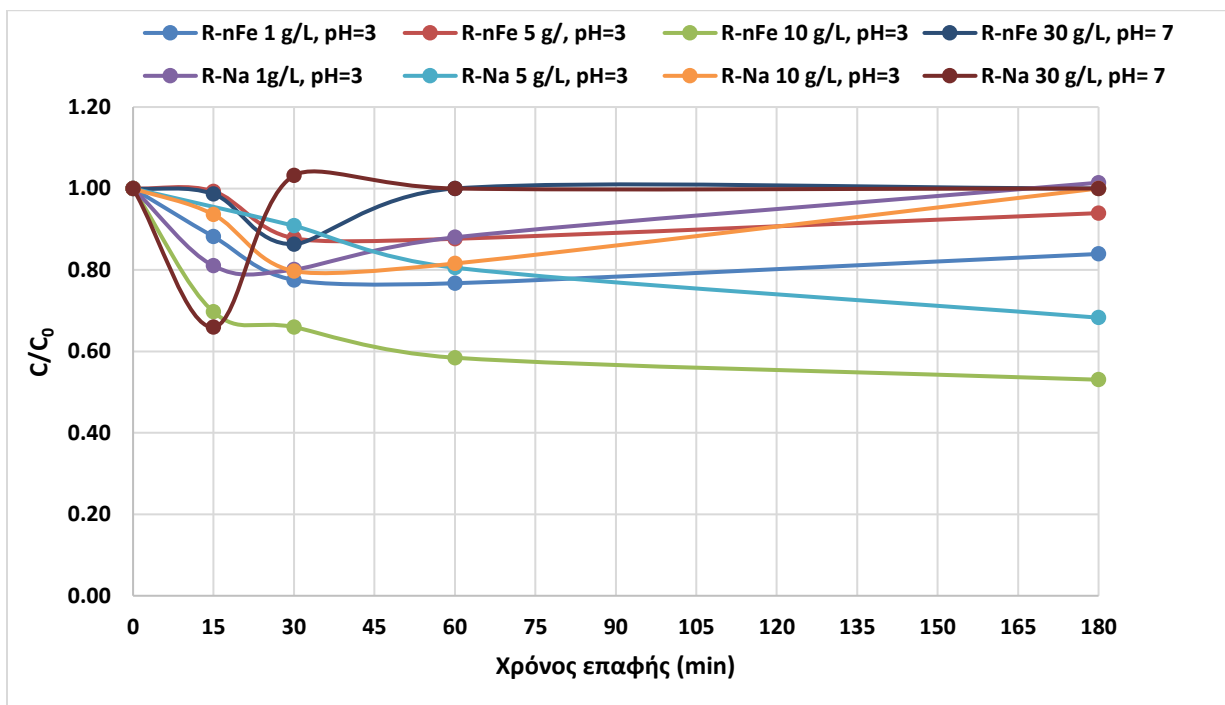
Για τη δόση R-nFe 10 g/L, η σύνθεση του nZVI ενίσχυσε την απομάκρυνση της ιβουπροφαίνης από το υδατικό διάλυμα. Ο μέγιστος βαθμός απομάκρυνσης έφτασε τα 47%. Η ευεργετική επίδραση της δόσης δε διαφάνηκε για αύξηση της δόσης R-Na από 5 σε 10 g/L. Με την αύξηση της δόσης από τα 5 g/L στα 10 g/L αυξάνεται η ειδική επιφάνεια και επομένως αυξάνονται οι θέσεις προσρόφησης και επομένως αυξάνεται ο βαθμός απομάκρυνσης.



Διάγραμμα 13.12: Συγκριτικό διάγραμμα για την επίδραση του nZVI για 1, 5, 10 g/L R-nFe και pH=3 στην απομάκρυνση της IBU.



Διάγραμμα 13.13: Συγκριτικό διάγραμμα για την επίδραση της ρητίνης για 1, 5, 10 g/L R-Na και pH=3 στην απομάκρυνση της IBU.



Διάγραμμα 13.14: Διάγραμμα του λόγου C/C_0 συναρτήσει του χρόνου επαφής για την ιβουπροφαίνη που εξετάστηκε σε μικρό χρόνο επαφής (έως 180 λεπτά) εν παρουσία και απουσία nZVI για διάφορες δόσεις ρητίνης.

Για όλες τις δόσεις R-nFe για pH=3, τη μεγαλύτερη απόδοση στην απομάκρυνση της IBU, έδειξε η δόση ίση με 10 g/L (μέγιστη απομάκρυνση 47%). Γενικά, σε σύγκριση με όλα τα πειράματα batch που πραγματοποιήθηκαν, η δόση R-nFe 10 g/L, παρουσίασε μεγαλύτερη απόδοση ως προς την απομάκρυνση

της IBU. Μικρότερες δόσεις R-nFe δεν φαίνεται να είναι ικανές για να παρατηρηθεί ικανοποιητική απομάκρυνση της IBU, ακόμη και σε pH 3. Αν και η δόση των 30 g/L είναι αρκετά μεγάλη, η ιβουπροφαίνη φαίνεται ότι δεν απομακρύνεται στο pH ίσο με 7. Για τον χρόνο επαφής των 15 λεπτών η απομάκρυνση της IBU κατά 34% πιθανόν να είναι πλασματική γιατί δεν ακολουθεί την λογική των επόμενων τιμών.

13.3 Κετοπροφένη

Πίνακας 13.9: Παρουσίαση αποτελεσμάτων για R-nFe και R-Na 30 g/L, pH=7 για τη κετοπροφένη.

Χρόνος (min)	R-nFe 30 g/L, pH=7			R-Na 30 g/L, pH=7		
	C _{ΚΤΡ} (ng/L)	C/C ₀	Απομάκρυνση (%)	C _{ΚΤΡ} (ng/L)	C/C ₀	Απομάκρυνση (%)
0	1071	1	0%	933	1.00	0%
15	1495	1.39		802	0.86	14%
30	1425	1.33		1339	1.43	
60	900	0.84		1282	1.37	
180	750	0.70	30%	1159	1.24	-24%

Πίνακας 13.10: Παρουσίαση αποτελεσμάτων για R-nFe και R-Na 1 g/L, pH=3 για τη κετοπροφένη.

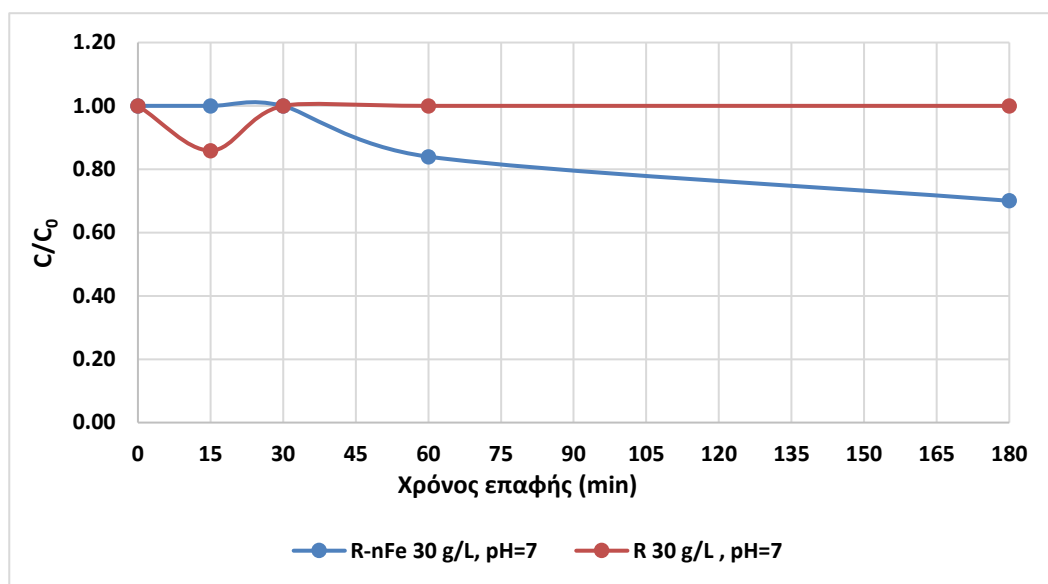
Χρόνος (min)	R-nFe 1 g/L, pH= 3			R-Na 1 g/L, pH= 3		
	C _{ΚΤΡ} (ng/L)	C/C ₀	Απομάκρυνση (%)	C _{ΚΤΡ} (ng/L)	C/C ₀	Απομάκρυνση (%)
0	1014	1	0%	596	1.00	0%
15	1111	1.10	-10%	295	0.50	50%
30	673	0.66	34%	428	0.72	28%
60	764	0.75	25%	507	0.85	15%
180	769	0.76	24%	572	0.96	4%

Πίνακας 13.11: Παρουσίαση αποτελεσμάτων για R-nFe και R-Na 5 g/L, pH=3 για τη κετοπροφένη.

Χρόνος (min)	R-nFe 5 g/L, pH= 3			R-Na 5 g/L, pH= 3		
	C _{ΚΤΡ} (ng/L)	C/C ₀	Απομάκρυνση (%)	C _{ΚΤΡ} (ng/L)	C/C ₀	Απομάκρυνση (%)
0	720	1.00	0%	872	1.00	0%
15	645	0.90	10%	1050	1.20	-20%
30	879	1.22	-22%	876	1.00	0%
60	477	0.66	34%	578	0.66	34%
180	418	0.58	42%	390	0.45	55%

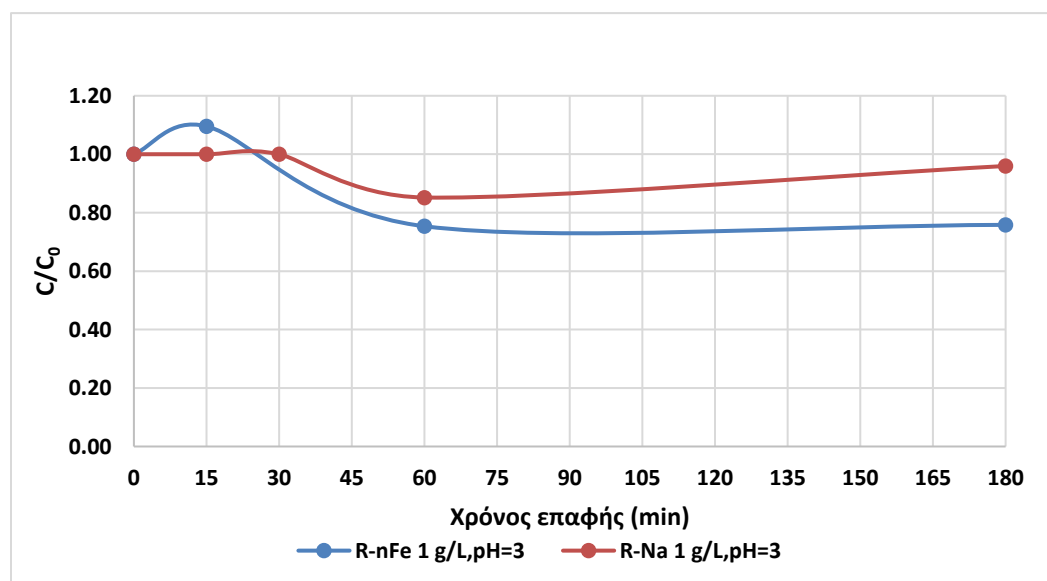
Πίνακας 13.12: Παρουσίαση αποτελεσμάτων για R-nFe και R-Na 10 g/L, pH=3 για τη κετοπροφένη.

Χρόνος (min)	R-nFe 10 g/L, pH=3			R-Na 10 g/L, pH=3		
	C _{ΚΤΡ} (ng/L)	C/C ₀	Απομάκρυνση (%)	C _{ΚΤΡ} (ng/L)	C/C ₀	Απομάκρυνση (%)
0	962	1.00	0%	887	1.00	0%
15	676	0.70	30%	697	0.79	21%
30	681	0.71	29%	433	0.49	51%
60	433	0.45	55%	424	0.48	52%
180	473	0.49	51%	419	0.47	53%



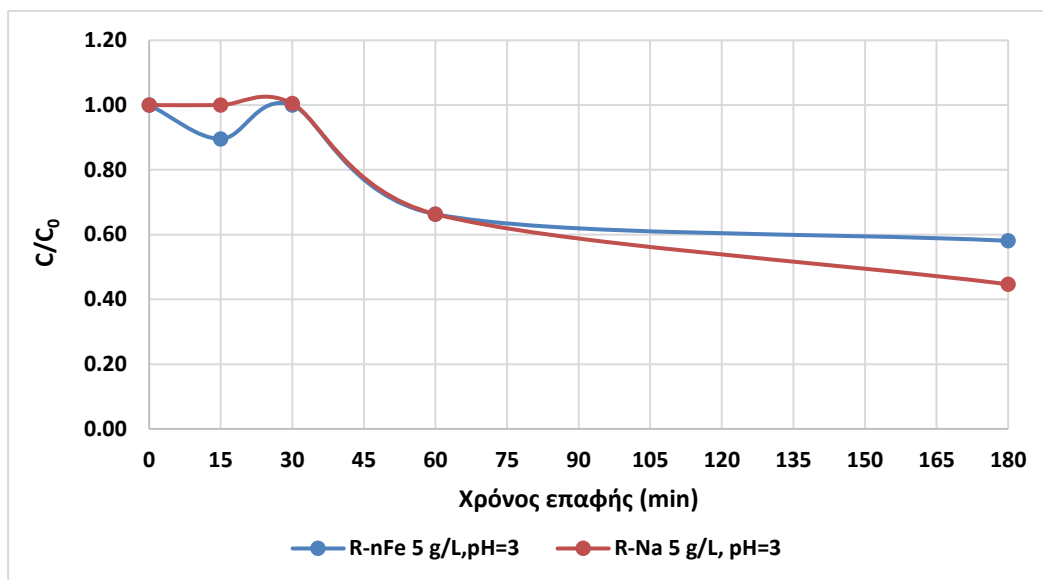
Διάγραμμα 13.15: Επίδραση του nZVI για την απομάκρυνση της KTP για pH=7 και δόση ρητίνης 30 g/L.

Από το παραπάνω διάγραμμα, παρατηρείται ότι ακόμη και για τη μεγάλη δόση R-Na 30g/L, σε pH 7 δεν παρατηρείται απομάκρυνση για την κετοπροφένη, ενώ για την ίδια δόση R-nFe παρατηρείται ελαφρώς καλύτερη απομάκρυνση ίση με 30%. Η επίδραση του pH στην απομάκρυνση της κετοπροφένης φαίνεται να παίζει μεγαλύτερο ρόλο από ό,τι η δόση της ρητίνης.



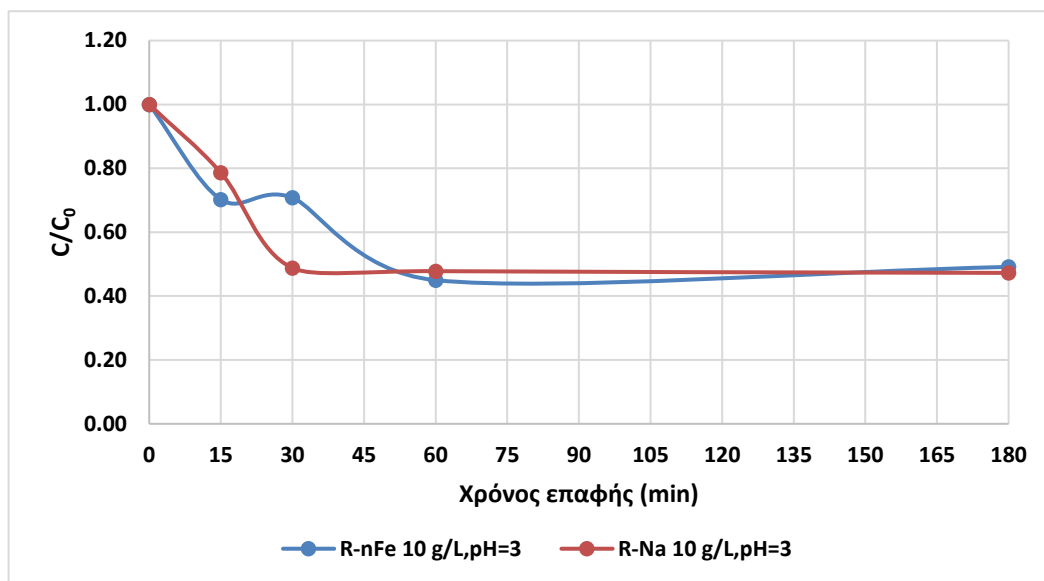
Διάγραμμα 13.16: Επίδραση του nZVI για την απομάκρυνση της KTP για pH=3 και δόση ρητίνης 1 g/L.

Ο nZVI ενίσχυσε ελαφρώς τον βαθμό απομάκρυνσης της κετοπροφένης από το υδατικό διάλυμα (25%), αλλά η διαφορά που παρατηρείται είναι σχετικά μικρή. Η δόση R-nFe 1 g/L είναι πολύ μικρή και δεν επαρκεί για την απομάκρυνση της κετοπροφένης από το υδατικό διάλυμα.



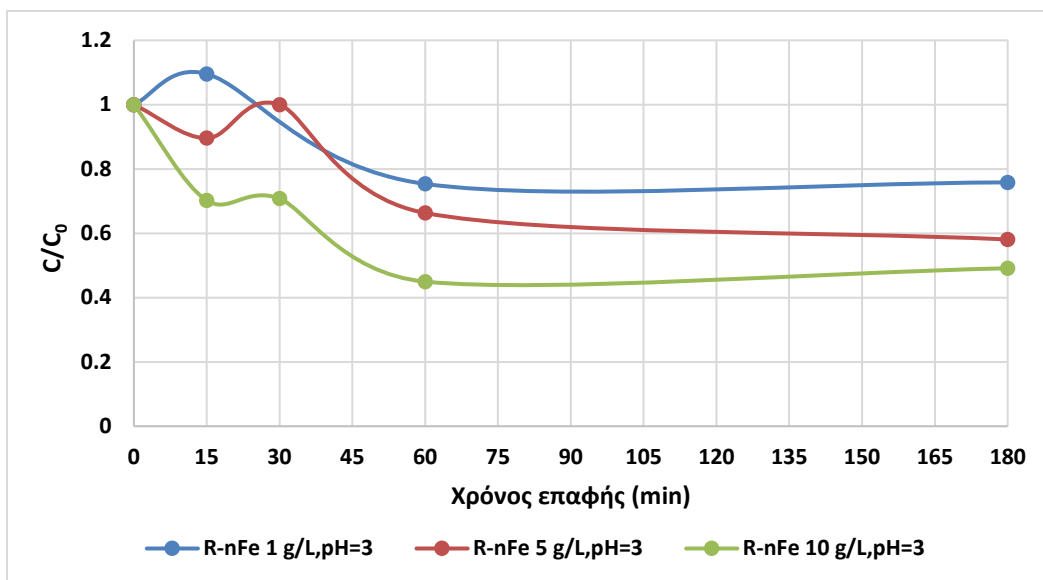
Διάγραμμα 13.17: Επίδραση του nZVI για την απομάκρυνση της KTP για pH=3 και δόση ρητίνης 5 g/L.

Επίσης, για τη δόση των 5 g/L, η ρητίνη χωρίς τη προσθήκη nZVI παρουσίασε ουσιαστικά την ίδια σχεδόν απομάκρυνση με την ρητίνη με nZVI (55% και 42% αντίστοιχα).

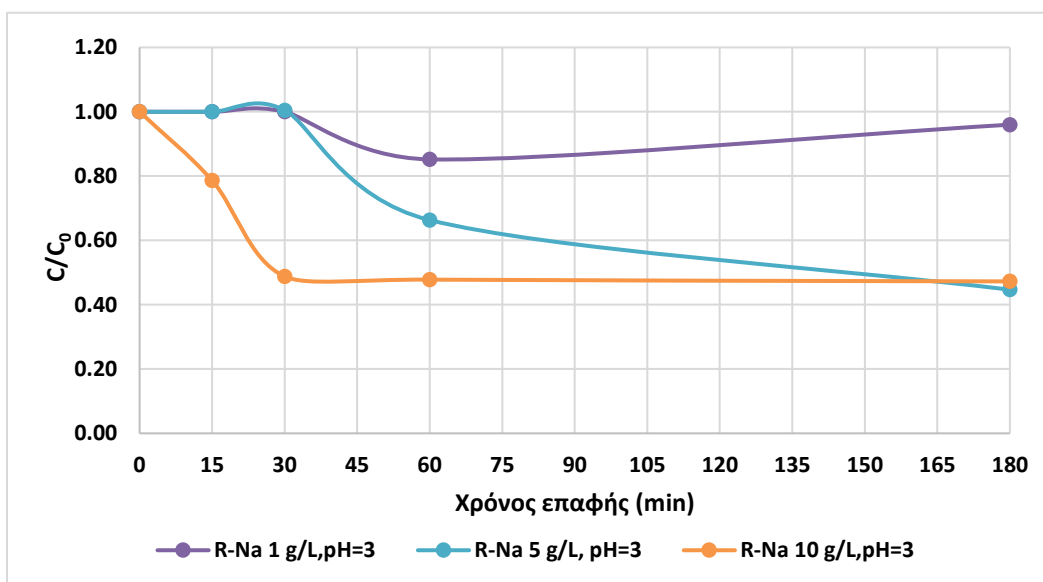


Διάγραμμα 13.18: Επίδραση του nZVI για την απομάκρυνση της KTP για pH=3 και δόση ρητίνης 10 g/L.

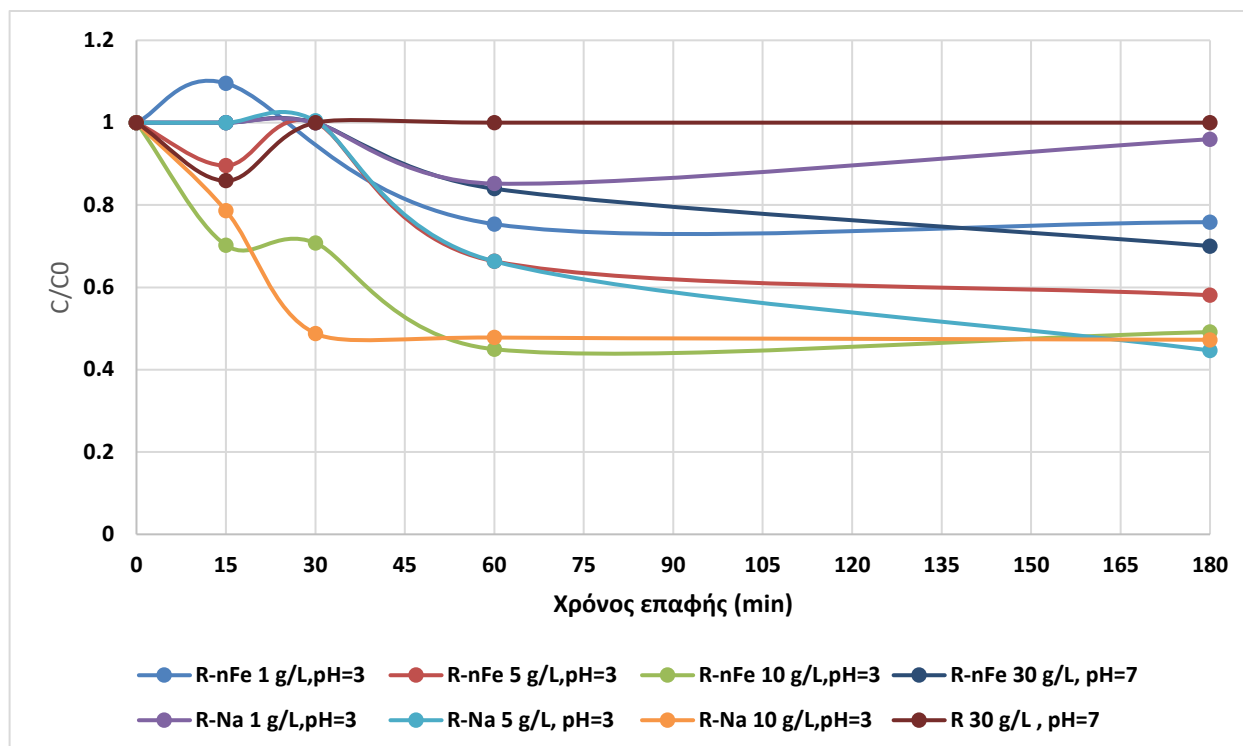
Για τη χρονική στιγμή των 30 λεπτών, η ρητίνη που δεν έχει υποστεί επεξεργασία, παρουσίασε μεγαλύτερο βαθμό απόδοσης (51%), ο οποίος παρέμεινε περίπου σταθερός μέχρι το τέλος του πειράματος. Στις επόμενες χρονικές στιγμές τα δυο συστήματα παρουσίασαν σχεδόν τον ίδιο βαθμό απομάκρυνσης. Ο μέγιστος βαθμός που παρουσίασε η δόση 10 g/L R-nFe ήταν ίσος με 55%.



Διάγραμμα 13.19: Συγκριτικό διάγραμμα για την επίδραση του nZVI στην απομάκρυνση της KTP για 1, 5, 10 g/L R-nFe και pH=3.



Διάγραμμα 13.20: Συγκριτικό διάγραμμα για την επίδραση της ρητίνης στην απομάκρυνση της KTP για 1, 5, 10 g/L R-Na και pH=3.



Διάγραμμα 13.21: Διάγραμμα του λόγου C/C_0 συναρτήσει του χρόνου επαφής για τη κετοπροφένη που εξετάστηκε σε μικρό χρόνο επαφής (έως 180 λεπτά) εν παρουσία και απουσία nZVI για διάφορες δόσεις ρητίνης.

Παρατηρείται, ότι δόση R-Na 10 g/L και R-nFe 10 g/L (53% και 55%, αντίστοιχα) παρουσίασαν τον μέγιστο βαθμό απομάκρυνσης της κετοπροφένης από το υδατικό διάλυμα. Επίσης, οι μικρότερες δόσεις R-nFe 5 g/L και R-Na 5 g/L παρουσίασαν ουσιαστικά παρόμοιο βαθμό απομάκρυνσης, υποδηλώνοντας ότι η δόση των 5 g/L επαρκεί για να παρατηρηθεί μέγιστη απομάκρυνση της κετοπροφένης σε pH 3. Ωστόσο διαφαίνεται ότι από τα 60 λεπτά, η δόση των 10 g/L φαίνεται να είναι το ίδιο αποτελεσματική, σε αντίθεση με τη μικρότερη δόση που χρειάζεται μεγαλύτερο χρόνο για να επιτευχθεί η ίδια απομάκρυνση. Η δόση R-Na 5 g/L, pH=3 στο τέλος του πειράματος απομάκρυνε την KTP από το υδατικό διάλυμα κατά 55%. Για τη μεγαλύτερη δόση ρητίνης 30 g/L και για το pH=7, ο nZVI δεν ενίσχυσε την απομάκρυνση της KTP από το υδατικό διάλυμα. Επίσης, ακόμη και για τη μεγάλη δόση των R-Na 30 g/L είχε μηδαμινή συνεισφορά στην απομάκρυνση της κετοπροφένης.

13.4 Ναπροξένη

Πίνακας 13.13: Παρουσίαση αποτελεσμάτων για R-nFe και R-Na 30 g/L, pH=7 για τη ναπροξένη.

Χρόνος (min)	R-nFe 30 g/L, pH=7			R-Na 30 g/L, pH=7		
	C _{NPX} (ng/L)	C/C ₀	Απομάκρυνση (%)	C _{NPX} (ng/L)	C/C ₀	Απομάκρυνση (%)
0	910	1.00	0%	1108	1.00	0%
15	936	1.03	-3%	768	0.69	31%
30	874	0.96	4%	1137	1.03	-3%
60	993	1.09	-9%	875	0.79	21%
180	903	0.99	1%	883	0.80	20%

Πίνακας 13.14: Παρουσίαση αποτελεσμάτων για R-nFe και R-Na 1 g/L, pH=3 για τη ναπροξένη.

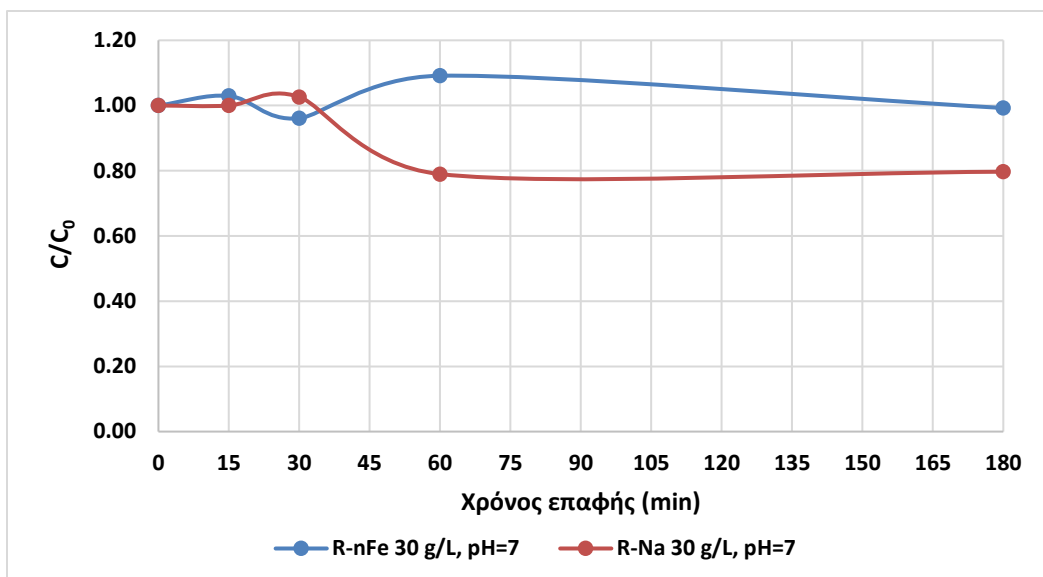
Χρόνος (min)	R-nFe 1 g/L, pH=3			R-Na 1 g/L, pH=3		
	C _{NPX} (ng/L)	C/C ₀	Απομάκρυνση (%)	C _{NPX} (ng/L)	C/C ₀	Απομάκρυνση (%)
0	853	1.00	0%	360	1	0%
15	836	0.98	2%	251	0.70	30%
30	606	0.71	29%	295	0.82	18%
60	606	0.71	29%	377	1.05	-5%
180	619	0.73	27%	490	1.36	-

Πίνακας 13.15: Παρουσίαση αποτελεσμάτων για R-nFe και R-Na 5 g/L, pH=3 για τη ναπροξένη.

Χρόνος (min)	R-nFe 5 g/L, pH=3			R-Na 5 g/L, pH=3		
	C _{NPX} (ng/L)	C/C ₀	Απομάκρυνση (%)	C _{NPX} (ng/L)	C/C ₀	Απομάκρυνση (%)
0	576	1.00	0%	534	1.00	0%
15	471	0.82	18%	481	0.90	10%
30	408	0.71	29%	564	1.06	-6%
60	462	0.80	20%	475	0.89	11%
180	347	0.60	40%	218	0.41	59%

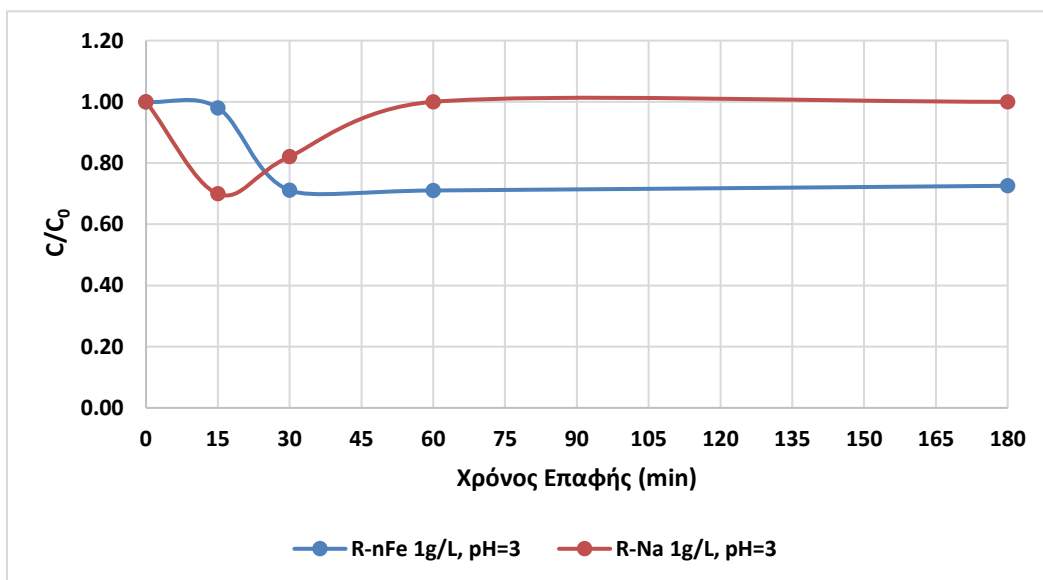
Πίνακας 13.16: Παρουσίαση αποτελεσμάτων για R-nFe και R-Na 10 g/L, pH=3 για τη ναπροξένη.

Χρόνος (min)	R-nFe 10 g/L, pH= 3			R-Na 10 g/L, pH= 3		
	C _{NPX} (ng/L)	C/C ₀	Απομάκρυνση (%)	C _{NPX} (ng/L)	C/C ₀	Απομάκρυνση (%)
0	641	1	0%	662	1.00	0%
15	397	0.62	38%	526	0.79	21%
30	231	0.36	64%	307	0.46	54%
60	218	0.34	66%	364	0.55	45%
180	219	0.34	66%	313	0.47	53%



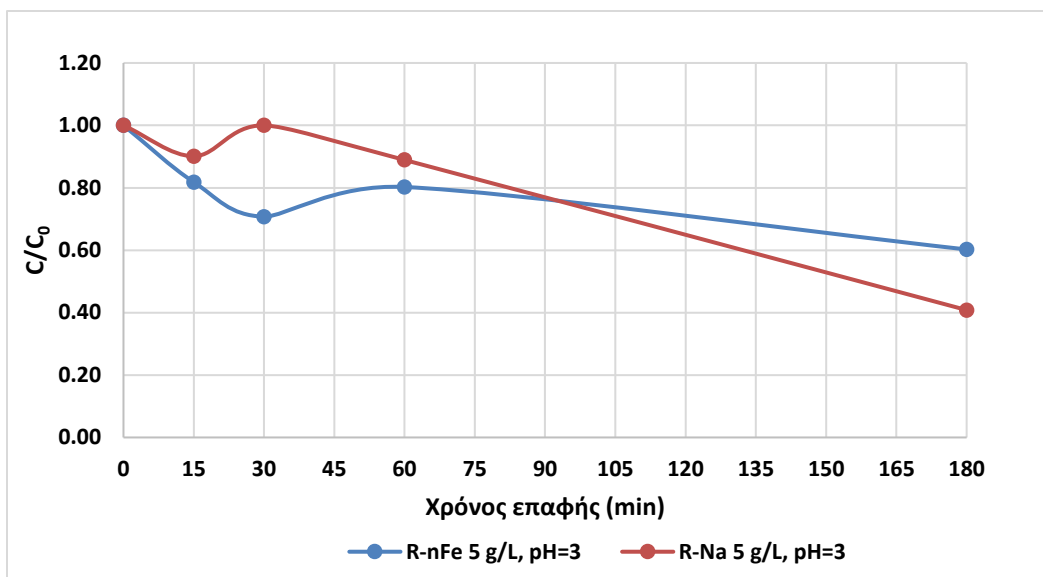
Διάγραμμα 13.22: Επίδραση του nZVI για την απομάκρυνση της NPX για pH=7 και δόση ρητίνης 30 g/L.

Η δόση R-nFe 30 g/L δεν απομάκρυνε σχεδόν καθόλου την ναπροξένη από το υδατικό διάλυμα. Ενώ, η ρητίνη η οποία δεν έχει υποστεί τη πράσινη σύνθεση με το nZVI για τη δημιουργία νανοσωματιδίων, παρουσίασε ελάχιστη απομάκρυνση και ίση με 20%. Παρατηρείται, ότι και ακόμη με μεγάλη δόση ρητίνης σε pH=7, η ναπροξένη δεν απομακρύνεται από το υδατικό διάλυμα και ότι το pH διαδραματίζει καίριο ρόλο.



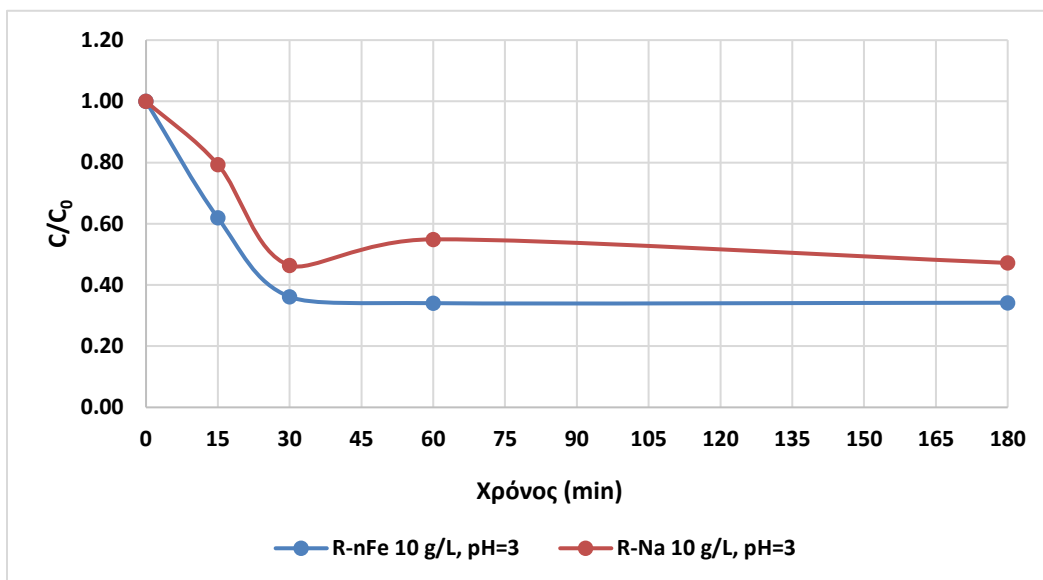
Διάγραμμα 13.23: Επίδραση του nZVI για την απομάκρυνση της NPX για pH=3 και δόση ρητίνης 1 g/L.

Από το Διάγραμμα 13.23 παρατηρείται ότι η προσθήκη του nZVI για τον χρόνο επαφής των 30 λεπτών μέχρι των 180 λεπτών, ενισχύει την απομάκρυνση της ναπροξένης από το υδατικό διάλυμα κατά 29%. Όμως, η δόση R-nFe είναι πολύ μικρή και η απομάκρυνση είναι δεν είναι ιδιαίτερα σημαντική.



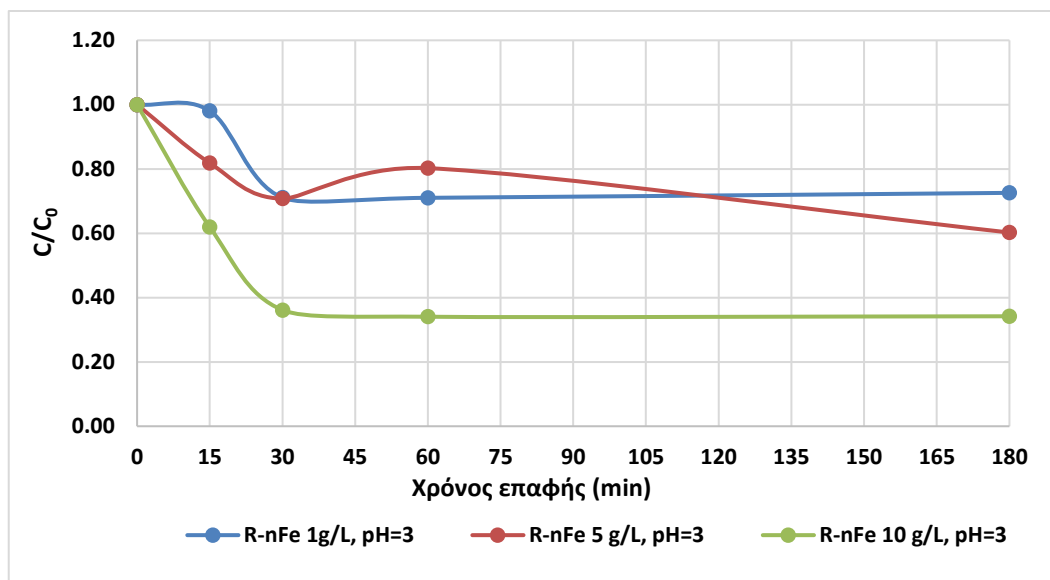
Διάγραμμα 13.24: Επίδραση του nZVI για την απομάκρυνση της NPX για pH=3 και δόση ρητίνης 5 g/L.

Για μικρό χρόνο επαφής των 60 λεπτών, η ρητίνη στην οποία έχει ενσωματωθεί ο nZVI, παρουσιάζει μεγαλύτερο βαθμό απομάκρυνσης από ότι η απλή ρητίνη, η οποία έχει επεξεργαστεί μόνο με NaCl. Στη συνέχεια, η απλή ρητίνη παρουσιάζει μεγαλύτερο βαθμό απόδοσης με μέγιστο βαθμό ίσο με 59%, ενώ η R-nFe μέγιστο βαθμό ίσο με 40% κατά τα 180 λεπτά επαφής.

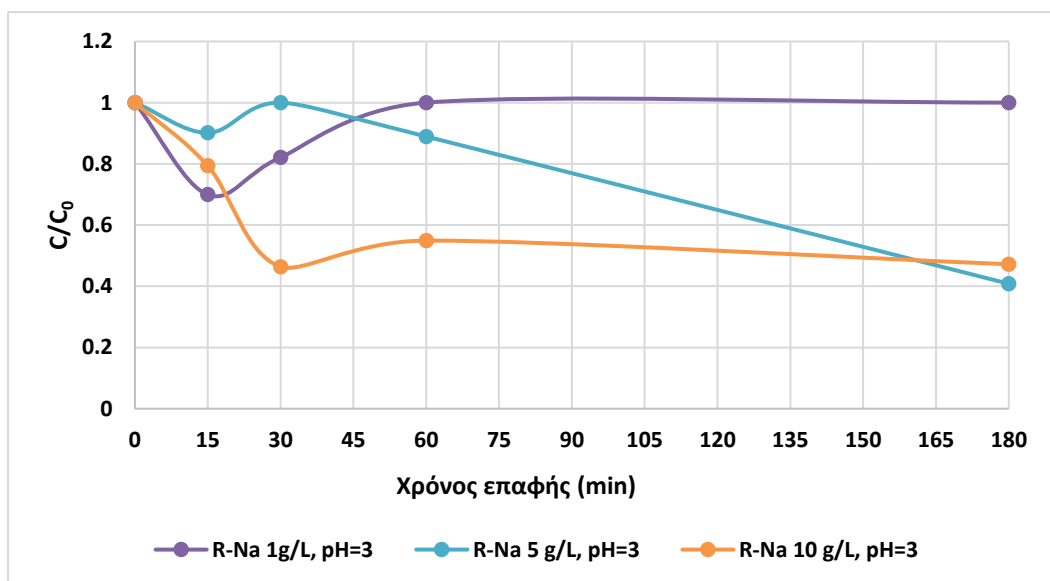


Διάγραμμα 13.25: Επίδραση του nZVI για την απομάκρυνση της NPX για pH=3 και δόση ρητίνης 10 g/L.

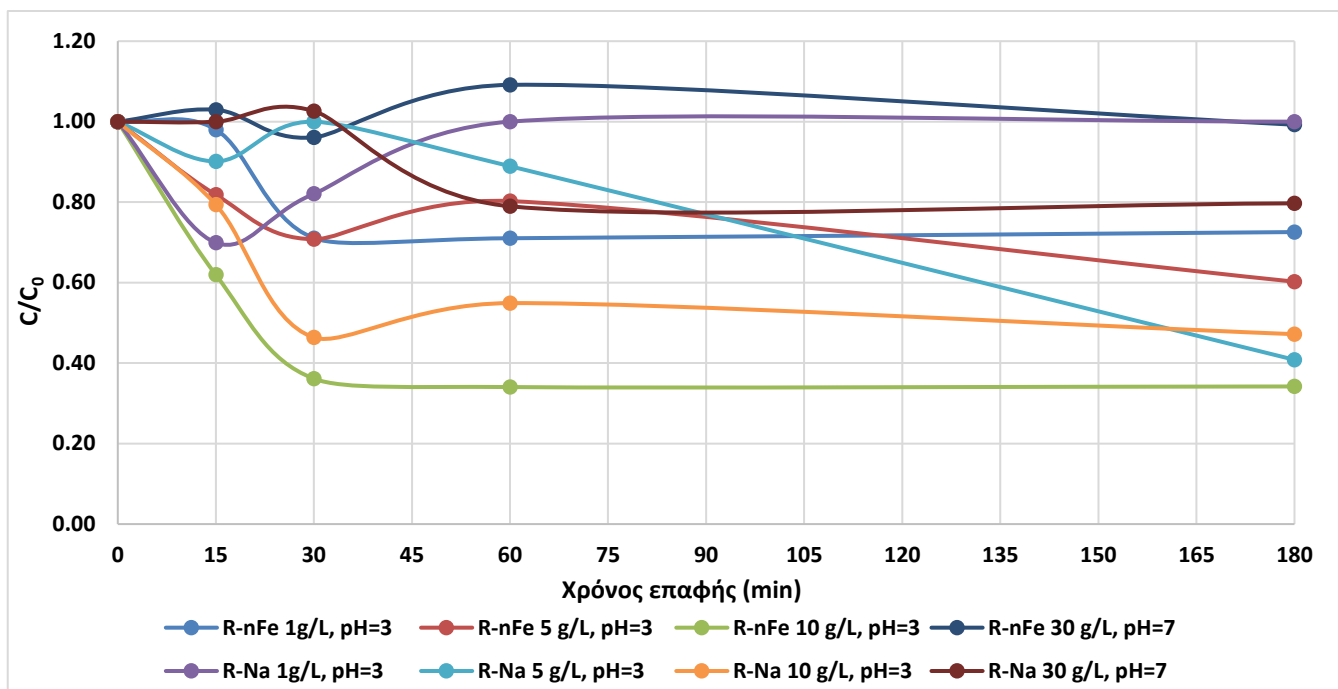
Από το Διάγραμμα 13.25 η δόση R-nFe 10 g/L φαίνεται να ενισχύει την απομάκρυνση της ναπροξένης από το υδατικό διάλυμα και ο βαθμός απομάκρυνσης παραμένει σταθερός από το χρόνο των 30 λεπτών μέχρι το τέλος του πειράματος (66%). Η απλή ρητίνη απομάκρυνε την ναπροξένη από το υδατικό διάλυμα με μέγιστο βαθμό ίσο με 53%.



Διάγραμμα 13.26: Συγκριτικό διάγραμμα για την επίδραση του nZVI για 1, 5, 10 g/L R-nFe και pH=3.



Διάγραμμα 13.27: Συγκριτικό διάγραμμα για την επίδραση της ρητίνης στην απομάκρυνση της ναφροξένης για 1, 5, 10 g/L R-Na και pH=3.



Διάγραμμα 13.28: Διάγραμμα του λόγου C/C_0 συναρτήσει του χρόνου επαφής για τη ναπροξένη που εξετάστηκε σε μικρό χρόνο επαφής (έως 180 λεπτά) εν παρουσία και απουσία nZVI για διάφορες δόσεις ρητίνης.

Παρατηρείται, ότι η προσθήκη του nZVI για τη δόση των 10 g/L και για pH=3 ενίσχυσε την απομάκρυνση της NPX από το υδατικό διάλυμα (66%), ενώ για τη ρητίνη χωρίς την ενσωμάτωση του nZVI η απομάκρυνση είναι πιο χαμηλή. Για την R-Na δε διαφαίνεται ιδιαίτερη βελτίωση σε όρους απομάκρυνσης με την αύξηση της δόσης από 5 g/L σε 10 g/L, ενώ δεν ισχύει το ίδιο για την R-nFe. Τέλος, για το pH=7 και για τη δόση R-nFe ίση με 30 g/L, η ναπροξένη δεν απομακρύνεται καθόλου από το διάλυμα, ενώ εν απουσία nZVI, η ναπροξένη απομακρύνεται ελάχιστα, κατά 20%, υποδηλώνοντας την σημαντική επίδραση του pH.

13.5 Δισφαινόλη Α

Πίνακας 13.17: Παρουσίαση αποτελεσμάτων για R-nFe και R-Na 30 g/L, pH=7 για τη δισφαινόλη Α.

Χρόνος (min)	R-nFe 30 g/L, pH=7			R-Na 30 g/L, pH= 7		
	C _{BP} A (ng/L)	C/C ₀	Απομάκρυνση (%)	C _{BP} A (ng/L)	C/C ₀	Απομάκρυνση (%)
0	1024	1.00	0%	979	1.00	0%
15	922	0.90	10%	739	0.75	25%
30	780	0.76	24%	610	0.62	38%
60	549	0.54	46%	295	0.30	70%
180	344	0.34	66%	223	0.23	77%

Πίνακας 13.18: Παρουσίαση αποτελεσμάτων για R-nFe και R-Na 1 g/L, pH=3 για τη δισφαινόλη Α.

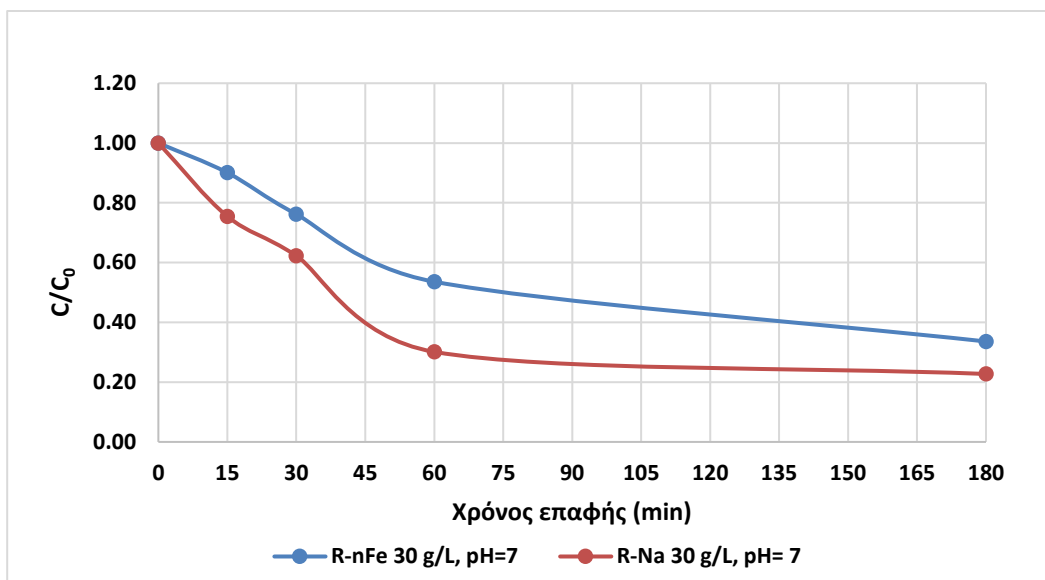
Χρόνος (min)	R-nFe 1 g/L, pH=3			R-Na 1 g/L, pH=3		
	C _{BP} A (ng/L)	C/C ₀	Απομάκρυνση (%)	C _{BP} A (ng/L)	C/C ₀	Απομάκρυνση (%)
0	1033	1.00	0	973	1	0%
15	1017	0.98	2%	907	0.93	7%
30	812	0.79	21%	927	0.95	5%
60	976	0.95	5%	860	0.88	12%
180	961	0.93	7%	933	0.96	4%

Πίνακας 13.19: Παρουσίαση αποτελεσμάτων για R-nFe και R-Na 5 g/L, pH=3 για τη δισφαινόλη Α.

Χρόνος (min)	R-nFe 5 g/, pH=3			R-Na 5 g/L, pH=3		
	C _{BP} A (ng/L)	C/C ₀	Απομάκρυνση (%)	C _{BP} A (ng/L)	C/C ₀	Απομάκρυνση (%)
0	998	1.00	0	924	1.00	0%
15	862	0.86	14%	936	1.01	-1%
30	807	0.81	19%	888	0.96	4%
60	819	0.82	18%	795	0.86	14%
180	751	0.75	25%	679	0.73	27%

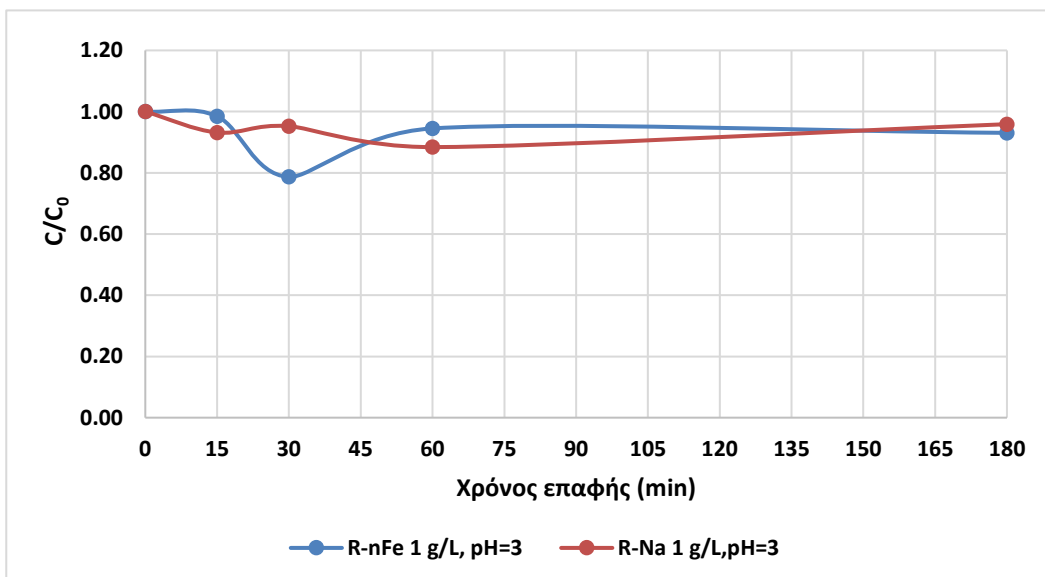
Πίνακας 13.20: Παρουσίαση αποτελεσμάτων για R-nFe και R-Na 10 g/L, pH=3 για τη δισφαινόλη Α.

Χρόνος (min)	R-nFe 10 g/L, pH=3			R-Na 10 g/L, pH=3		
	C _{BP} A (ng/L)	C/C ₀	Απομάκρυνση (%)	C _{BP} A (ng/L)	C/C ₀	Απομάκρυνση (%)
0	1238	1		1031	1	0%
15	1233	0.996	0%	947	0.90	10%
30	1298	1.05	-5%	834	0.79	21%
60	1056	0.85	15%	720	0.69	31%
180	901	0.73	27%	555	0.53	47%



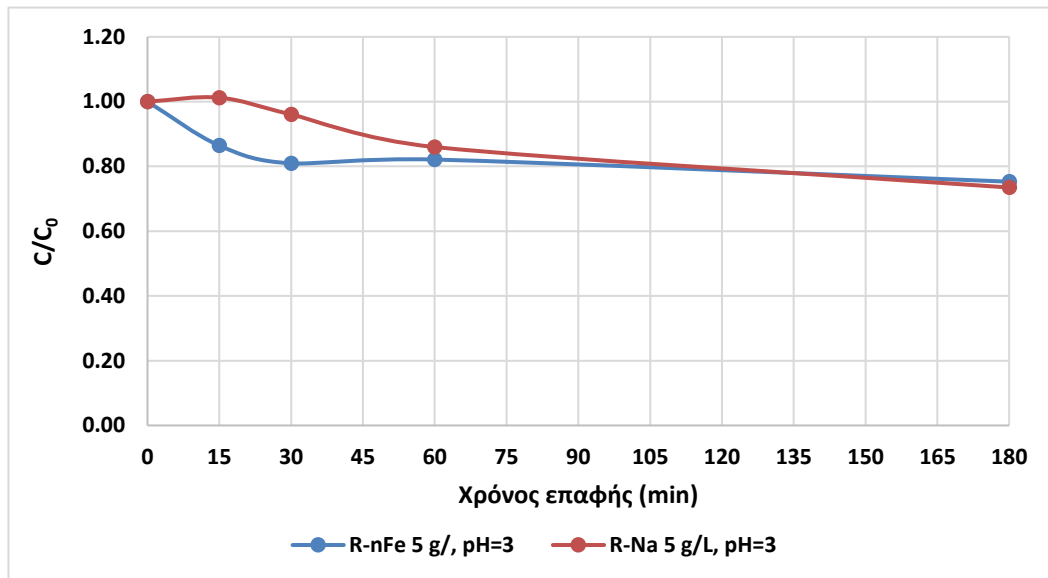
Διάγραμμα 13.29: Επίδραση του nZVI για την απομάκρυνση της BPA για pH=7 και δόση ρητίνης 30 g/L.

Η ρητίνη (R-Na 30 g/L) στην οποία δεν έχει ενσωματωθεί ο nZVI με την σύνθεση της «πράσινης τεχνολογίας», παρουσίασε μεγαλύτερο βαθμό απόδοσης ως προς την απομάκρυνση της δισφαινόλης Α από το υδατικό διάλυμα και ίσο με 77% στο τέλος του πειράματος. Η μέγιστη απομάκρυνση που παρουσίασε ο nZVI (R-nFe 30 g/L) στο τέλος του πειράματος είναι ίση με 66%. Επισημαίνεται εδώ, ότι σε αντίθεση με τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν προηγουμένως για τις φαρμακευτικές ενώσεις, όπου σε pH 7 δεν παρατηρήθηκε μεγάλη απομάκρυνση, η μέθοδος διαφαίνεται σαφώς πιο αποτελεσματική για την απομάκρυνση της BPA.



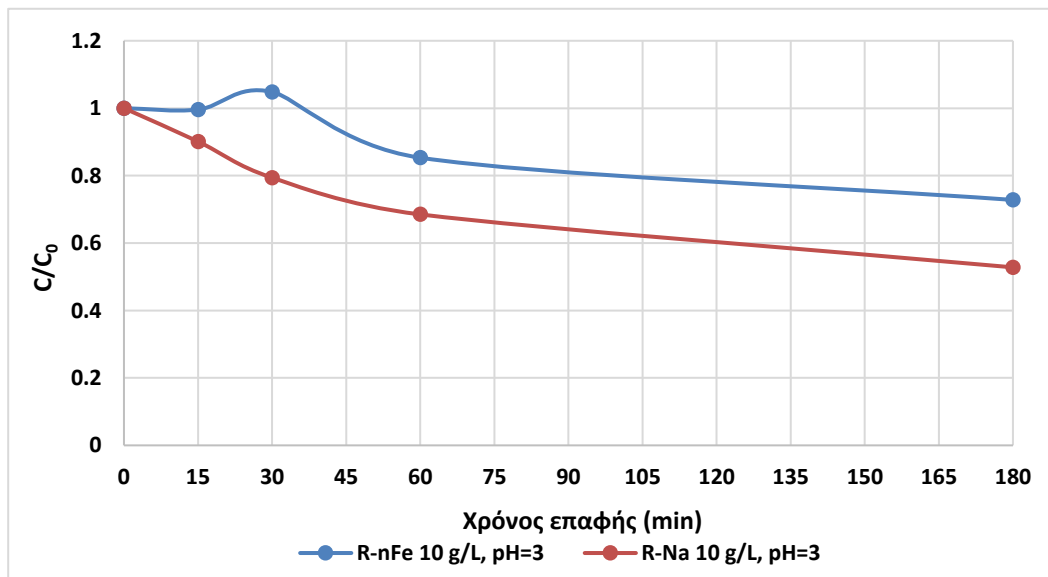
Διάγραμμα 13.30: Επίδραση του nZVI για την απομάκρυνση της BPA για pH=3 και δόση ρητίνης 1 g/L.

Από το Διάγραμμα 13.30 δεν παρατηρείται μεγάλη συνεισφορά του nZVI στην απομάκρυνση της BPA για μικρή δόση ρητίνης.



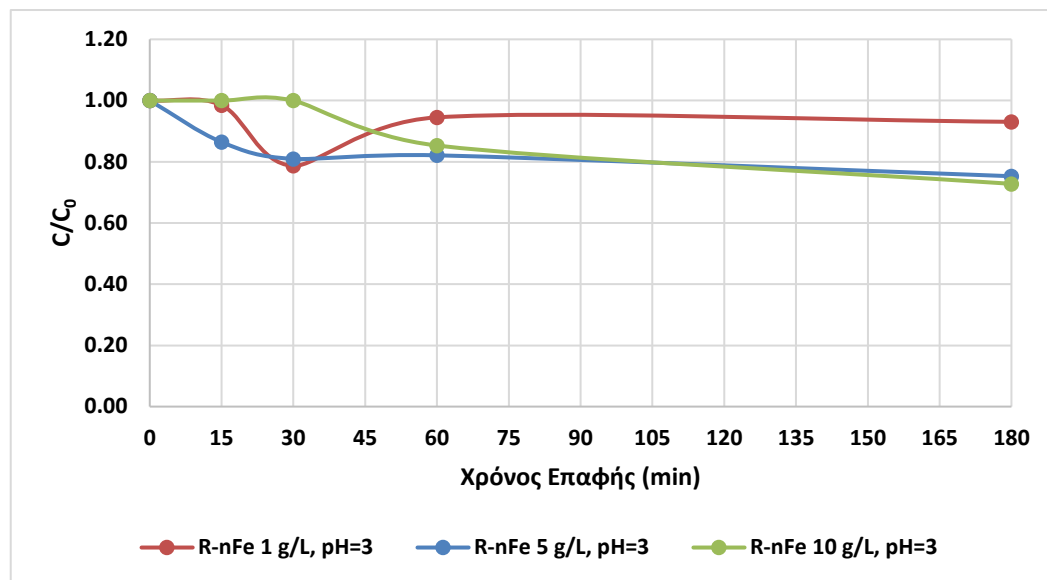
Διάγραμμα 13.31: Επίδραση του nZVI για την απομάκρυνση της BPA για pH=3 και δόση ρητίνης 5 g/L.

Για μικρό χρόνο παραμονής, περίπου μέχρι τα 90 λεπτά η παρουσία του nZVI ενισχύει την απομάκρυνση της BPA από το υδατικό διάλυμα, αλλά σε πολύ μικρό βαθμό. Στο τέλος του πειράματος (t=180 λεπτά), ο βαθμός απομάκρυνσης για τη δόση R-nFe 5 g/L, pH=3 είναι ίσος με 25% ενώ για τη δόση R-Na 5 g/L, pH=3 ίσος με 27%.



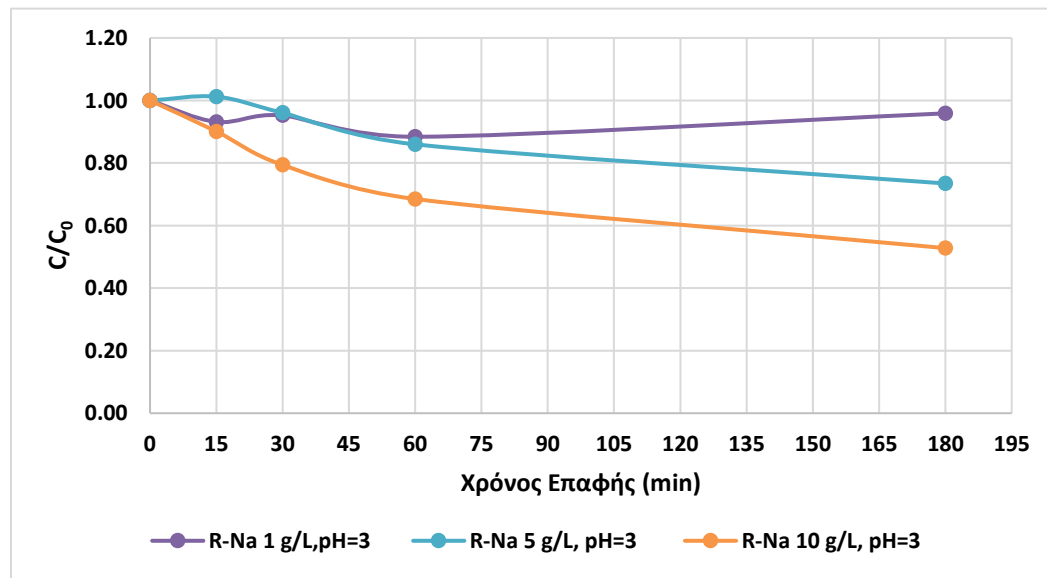
Διάγραμμα 13.32: Επίδραση του nZVI για την απομάκρυνση της BPA για pH=3 και δόση ρητίνης 10 g/L.

Η παρουσία του nZVI δεν έχει ενισχύσει την απομάκρυνση της BPA από το υδατικό διάλυμα. Στο τέλος του πειράματος (t=180 λεπτά), ο βαθμός απομάκρυνσης για τη δόση R-nFe 10 g/L, pH=3 είναι ίσος με 27% ενώ για τη δόση R-Na 10 g/L, pH=3 ίσος με 47%.



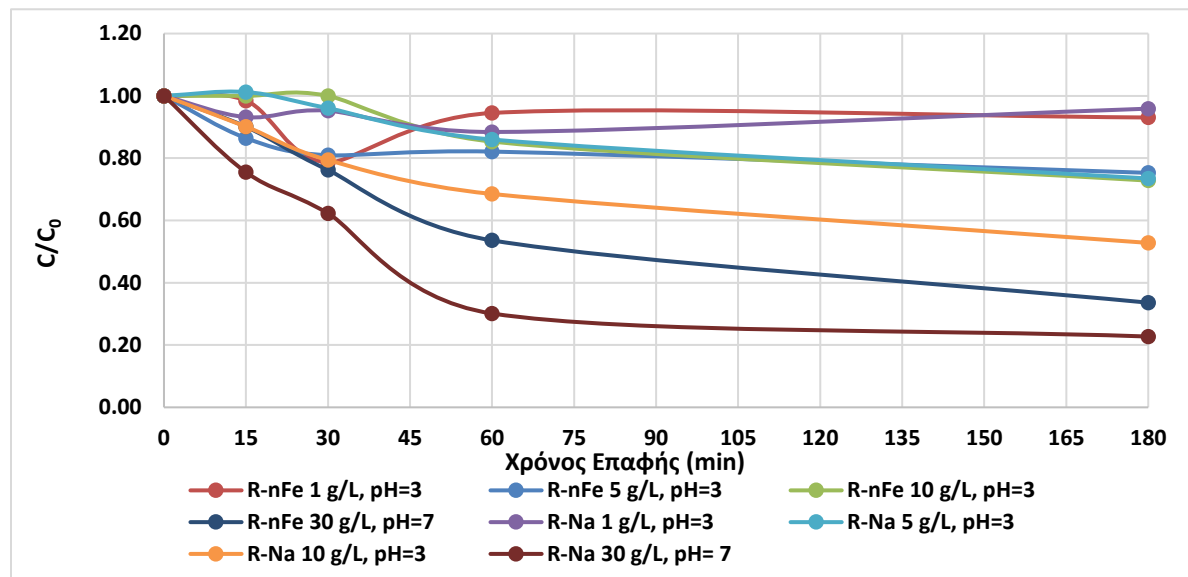
Διάγραμμα 13.33: Συγκριτικό διάγραμμα για την επίδραση του nZVI για 1, 5, 10 g/L R-nFe και pH=3.

Από το Διάγραμμα 13.33 δε διαφαίνεται ουσιαστική απομάκρυνση της BPA σε pH 3 για όλες τις δόσεις R-nFe. Η R-nFe 5 g/L και R-nFe 10 g/L παρουσιάζουν ουσιαστικά τον ίδιο βαθμό απομάκρυνσης για τον χρόνο επαφής 180 λεπτών, ο οποίος ωστόσο δεν είναι ιδιαίτερα σημαντικός. Μέχρι τα 60 λεπτά, εν παρουσία nZVI και pH διαλύματος ίσο με 3, ο μεγαλύτερος βαθμός απομάκρυνσης εμφανίζεται για τη δόση R-nFe ίση με 5 g/L. Ενώ για τη μικρότερη δόση που εφαρμόστηκε, δηλαδή την 1 g/L, εμφανίζεται η μικρότερη απόδοση στην απομάκρυνση της BPA από το υδατικό διάλυμα, με εξαίρεση για το χρόνο επαφής t=30 λεπτά, η οποία ίσως οφείλεται σε επιμόλυνση του δείγματος.



Διάγραμμα 13.34: Συγκριτικό διάγραμμα για την επίδραση της ρητίνης στην απομάκρυνση της BPA, για δόσεις 1, 5, 10 R-Na g/L και pH=3.

Από το Διάγραμμα 13.34, παρατηρείται ότι με την αύξηση της δόσης της ρητίνης, αυξάνεται και ο βαθμός απόδοσης και αυτό οφείλεται στην αύξηση των ενεργών θέσεων προσρόφησης.



Διάγραμμα 13.35: Διάγραμμα του λόγου C/C_0 συναρτήσει του χρόνου επαφής για την δισφαινόλη Α που εξετάστηκε σε μικρό χρόνο επαφής (έως 180 λεπτά) εν παρουσία και απουσία nZVI για διάφορες δόσεις ρητίνης.

Η R-Na 30 g/L όπου δεν έχει επεξεργαστεί με τη πράσινη σύνθεση για την δημιουργία του nZVI και για pH διαλύματος ίσο με 7, παρουσίασε τη μεγαλύτερη απόδοση ως προς την απομάκρυνση της BPA (77%). Τον επόμενο καλύτερο βαθμό απομάκρυνσης παρουσίασε η δόση R-nFe 30 g/L και για pH διαλύματος ίσο με 7 (66%). Μέχρι το χρόνο επαφής των 30 λεπτών οι δόσεις R-nFe 30 g/L, pH=7 και R-Na 10 g/L, pH=3 ανέπτυξαν τον ίδιο βαθμό απομάκρυνσης, όμως στην συνέχεια η δόση R-nFe 30 g/L, pH=7 ανέπτυξε μεγαλύτερη απόδοση μέχρι το τέλος του πειράματος. Γενικά, παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη του nZVI δεν ενισχύει την απομάκρυνση της δισφαινόλης Α από το υδατικό διάλυμα. Οι δόσεις R-nFe 5 g/L, pH=3 και R-nFe 10 g/L, pH=3 απομάκρυναν την BPA σε μικρό βαθμό από το υπερκάθαρο νερό κατά 25% και 27%, αντίστοιχα.

13.6 Εννεύλοφαινόλη

Πίνακας 13.21: Παρουσίαση αποτελεσμάτων για R-nFe και R-Na 30 g/L, pH=7 για την εννεύλοφαινόλη.

Χρόνος (min)	R-nFe 30 g/L, pH=7			R-Na 30 g/L, pH=7		
	C _{NP} (ng/L)	C/C ₀	Απομάκρυνση (%)	C _{NP} (ng/L)	C/C ₀	Απομάκρυνση (%)
0	1050	1.00	0%	1367	1.00	0%
15	1003	0.96	4%	636	0.47	53%
30	1189	1.13	-13%	684	0.50	50%
60	805	0.77	23%	938	0.69	31%
180	1224	1.17	-17%	2072	1.52	-52%

Πίνακας 13.22: Παρουσίαση αποτελεσμάτων για R-nFe και R-Na 1 g/L, pH=3 για την εννεύλοφαινόλη.

Χρόνος (min)	R-nFe 1 g/L, pH=3			R-Na 1 g/L, pH=3		
	C _{NP} (ng/L)	C/C ₀	Απομάκρυνση (%)	C _{NP} (ng/L)	C/C ₀	Απομάκρυνση (%)
0	882	1.00	0%	585	1.00	0.00
15	1039	1.18	-18%	523	0.89	11%
30	447	0.51	49%	510	0.87	13%
60	1469	1.67	-67%	570	0.97	3%
180	869	0.99	1%	466	0.80	20%

Πίνακας 13.23: Παρουσίαση αποτελεσμάτων για R-nFe και R-Na 5 g/L, pH=3 για την εννεύλοφαινόλη.

Χρόνος (min)	R-nFe 5 g/L, pH=3			R-Na 5 g/L, pH=3		
	C _{NP} (ng/L)	C/C ₀	Απομάκρυνση (%)	C _{NP} (ng/L)	C/C ₀	Απομάκρυνση (%)
0	1273	1.00	0%	687	1.00	0.00
15	1314	1.03	-3%	1440	2.10	-110%
30	1825	1.43	-43%	1319	1.92	-92%
60	816	0.64	36%	722	1.05	-5%
180	1383	1.09	-9%	479	0.70	30%

Πίνακας 13.24: Παρουσίαση αποτελεσμάτων για R-nFe και R-Na 10 g/L, pH=3 για την εννεύλοφαινόλη.

Χρόνος (min)	R-nFe 10 g/L, pH=3			R-Na 10 g/L, pH=3		
	C _{NP} (ng/L)	C/C ₀	Απομάκρυνση (%)	C _{NP} (ng/L)	C/C ₀	Απομάκρυνση (%)
0	1044	1.00	0%	1516	1.00	0.00
15	1243	1.19	-19%	1455	0.96	4%
30	884	0.85	15%	1230	0.81	19%
60	1134	1.09	-9%	1165	0.77	23%
180	1209	1.16	-16%	766	0.51	49%

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την επεξεργασία των δειγμάτων των πειραμάτων για την εννεύλοφαινόλη, είναι αρκετά αντιφατικά και χρήζουν περαιτέρω διερεύνησης και για αυτό το λόγο δεν παρουσιάζονται τα διαγράμματα C/C₀ ως προς το χρόνο επαφής. Παρατηρείται ότι η εννεύλοφαινόλη αυξάνεται σε μεγάλο βαθμό σε κάποιες χρονικές στιγμές, γεγονός που δηλώνει την πιθανή έκλυση της από την ρητίνη. Οι Soto κ.ά. 1991 παρατήρησαν ότι σωλήνες πολυστυρενίου εκλύουν εννεύλοφαινόλη

κατά τις εργαστηριακές διαδικασίες. Η ισχυρά κατιονική ιοντοανταλλακτική ρητίνη που χρησιμοποιήθηκε στη παρούσα διπλωματική εργασία αποτελείται από μήτρα πολυστυρενίου και αυτό υποδηλώνει ότι πιθανόν η έκλυση της εννεύλοφαινόλης να πραγματοποιείται όπως την έρευνα των Soto κ.ά. 1991.

13.7 Τρικλοζάνη

Πίνακας 13.25: Παρουσίαση αποτελεσμάτων για R-nFe και R-Na 30 g/L, pH=7 για τη τρικλοζάνη.

Χρόνος (min)	R-nFe 30 g/L, pH=7			R-Na 30 g/L, pH=7		
	C _{TCS} (ng/L)	C/C ₀	Απομάκρυνση (%)	C _{TCS} (ng/L)	C/C ₀	Απομάκρυνση (%)
0	320	1.00	0%	319	1.00	0%
15	35	0.11	89%	25	0.08	92%
30	8.70	0.03	97%	48	0.15	85%
60	77	0.24	76%	14	0.04	96%
180	37	0.11	89%	29	0.09	91%

Πίνακας 13.26: Παρουσίαση αποτελεσμάτων για R-nFe και R-Na 1 g/L, pH=3 για τη τρικλοζάνη.

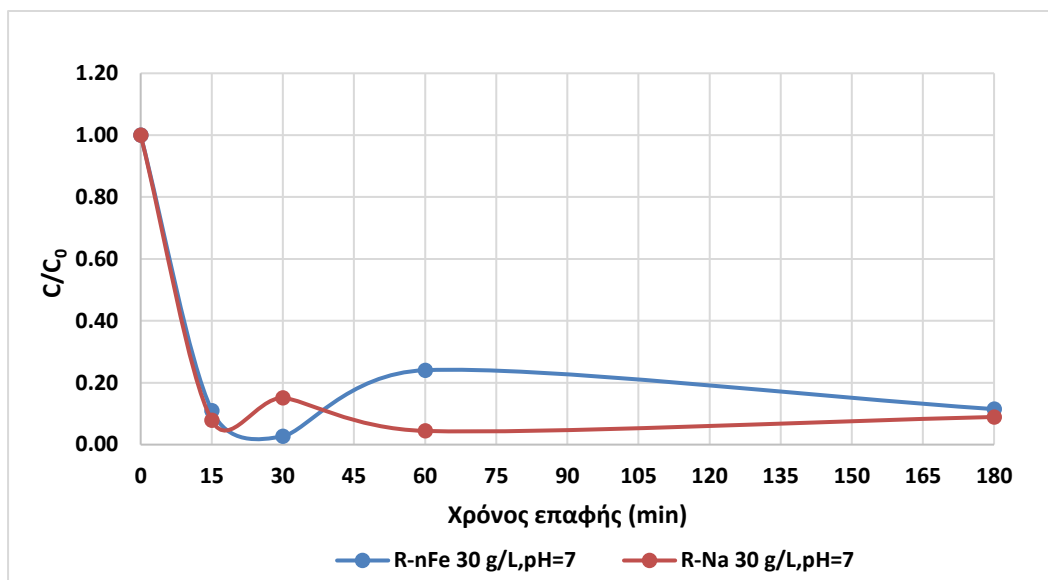
Χρόνος (min)	R-nFe 1 g/L, pH=3			R-Na 1g/L, pH=3		
	C _{TCS} (ng/L)	C/C ₀	Απομάκρυνση (%)	C _{TCS} (ng/L)	C/C ₀	Απομάκρυνση (%)
0	278	1.00	0%	32	1.0	0%
15	447	1.61		3	0.1	90%
30	81	0.29	71%	18	0.6	44%
60	334	1.20		32	1.0	1%
180	189	0.68	32%	96	3.0	

Πίνακας 13.27: Παρουσίαση αποτελεσμάτων για R-nFe και R-Na 5 g/L, pH=3 για τη τρικλοζάνη.

Χρόνος (min)	R-nFe 5 g/L, pH=3			R-Na 5g/L, pH=3		
	C _{TCS} (ng/L)	C/C ₀	Απομάκρυνση (%)	C _{TCS} (ng/L)	C/C ₀	Απομάκρυνση (%)
0	142	1.00	0.00%	73	1.0	0%
15	46	0.33	67%	639	8.8	
30	32	0.23	77%	185	2.5	
60	124	0.87	13%	119	1.6	
180	41	0.29	71%	6	0.1	92%

Πίνακας 13.28: Παρουσίαση αποτελεσμάτων για R-nFe και R-Na 10 g/L, pH=3 για τη τρικλοζάνη.

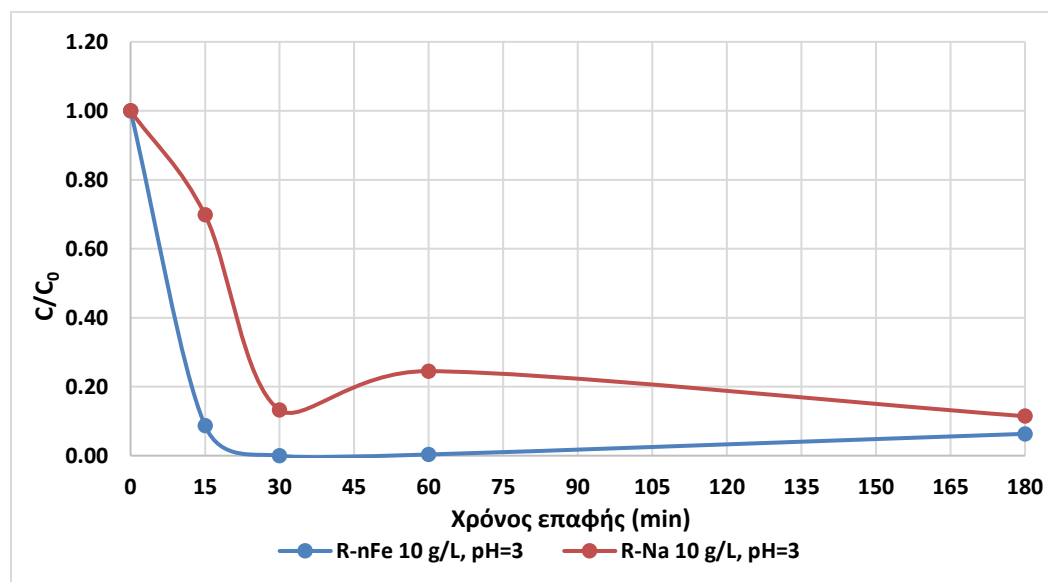
Χρόνος (min)	R-nFe 10 g/L, pH=3			R-Na 10 g/L, pH=3		
	C _{TCS} (ng/L)	C/C ₀	Απομάκρυνση (%)	C _{TCS} (ng/L)	C/C ₀	Απομάκρυνση (%)
0	301	1.00	0%	289	1.00	0%
15	26	0.087	91%	202	0.70	30%
30	-1	-0.002	100%	38	0.13	87%
60	1	0.003	100%	71	0.25	75%
180	19	0.063	94%	33	0.11	89%



Διάγραμμα 13.36: Επίδραση του nZVI για την απομάκρυνση της TCS για pH=7 και δόση ρητίνης 30 g/L.

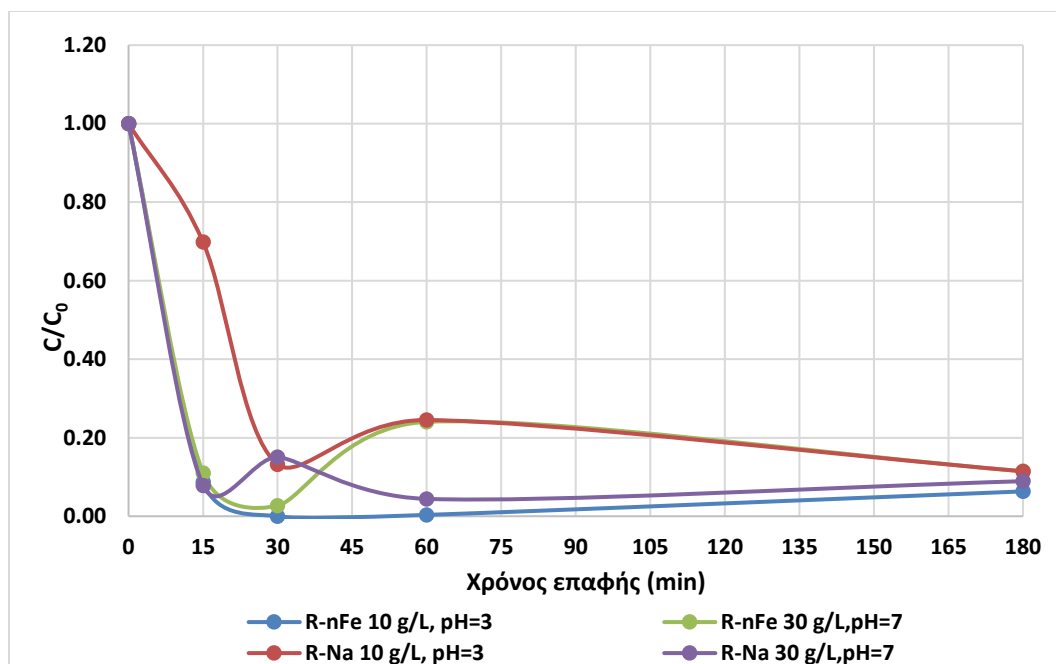
Μέχρι τον χρόνο επαφής ίσο με 15 λεπτά, η R-nFe και R-Na παρουσίασαν την ίδια απόδοση στην απομάκρυνση της τρικλοζάνης από το υδατικό διάλυμα. Στην συνέχεια, παρουσίασε ένα προβάδισμα η R-nFe για χρόνο επαφής ίσο με 30 λεπτά, το οποίο μπορεί να οφείλεται σε πειραματικά σφάλματα (πολύ χαμηλή τιμή, 8.70 ng/L). Γενικά, μεγαλύτερο βαθμό απομάκρυνσης παρουσίασε η δόση R-Na, όπου δεν έχει υποστεί επεξεργασία για τη σύνθεση του nZVI (96%).

Τα διαγράμματα R-nFe και R-Na 1 g/L και 5 g/L δεν παρουσιάζονται λόγω των μεγάλων αποκλίσεων στις πειραματικές μετρήσεις.



Διάγραμμα 13.37: Επίδραση του nZVI για την απομάκρυνση της TCS για pH=3 και δόση ρητίνης 10 g/L.

Η παρουσία του nZVI ενισχύει την απομάκρυνση της TCS από το υδατικό διάλυμα. Η τρικλοζάνη απομακρύνθηκε κατά 100% από το υδατικό διάλυμα.

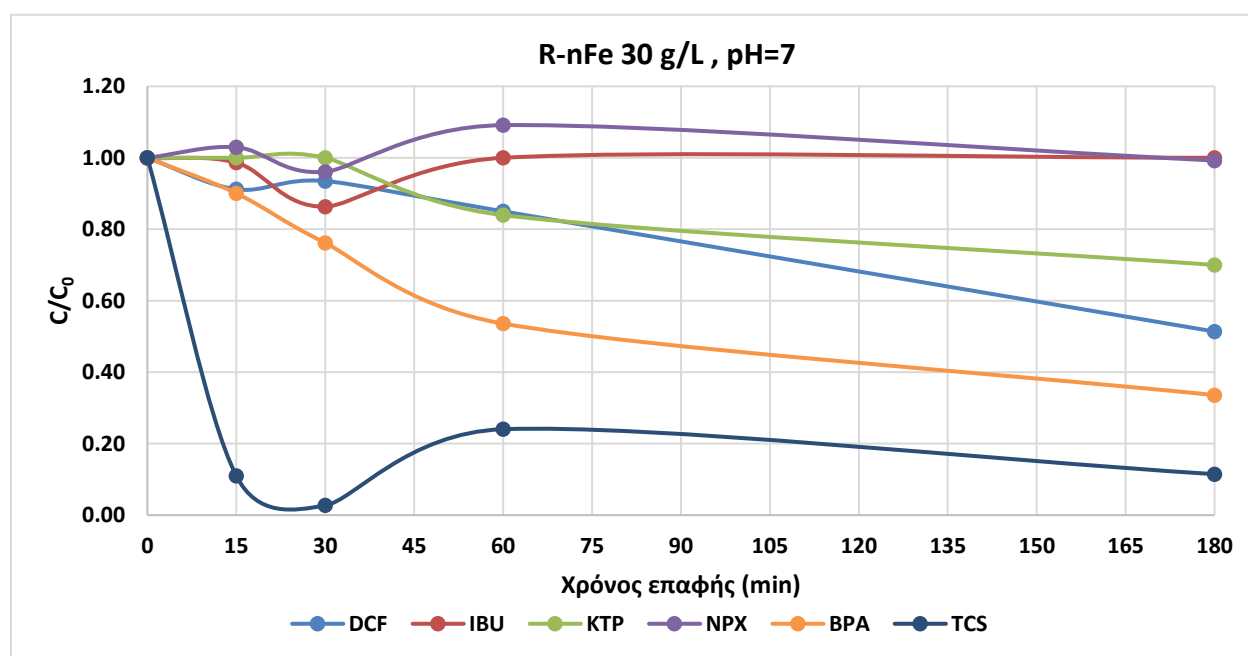


Διάγραμμα 13.38: Διάγραμμα του λόγου C/C_0 συναρτήσει του χρόνου επαφής για τη τρικλοζάνη που εξετάστηκε σε μικρό χρόνο επαφής (έως 180 λεπτά) εν παρουσία και απουσία nZVI για διάφορες δόσεις ρητίνης 10 και 30 g/L.

Παρατηρείται από το παραπάνω διάγραμμα, ότι η R-nFe 10 g/L για pH=3 παρουσίασε το μεγαλύτερο βαθμό απόδοσης (100%). Συγκριτικά και τα 4 αυτά πειράματα παρουσίασαν μεγάλη απόδοση της τρικλοζάνης από το υδατικό διάλυμα. Μέχρι το χρόνο επαφής των 15 λεπτών, οι δόσεις R-nFe 10 g/L, pH=3, R-nFe 30 g/L, pH=7 και R-Na 30 g/L, pH=3, παρουσίασαν την ίδια αποδοτικότητα ως προς την απομάκρυνση. Η τρικλοζάνη ωστόσο είναι μία ένωση που απαιτεί περαιτέρω διερεύνηση, καθώς η ανάκτησή της από την ανάλυση της αέριας χρωματογραφίας-φασματομετρίας μάζας δεν είναι ικανοποιητική (παρόλο που κατά τη διενέργεια των πειραμάτων εισάγεται σε ποσότητα ήτοι 1000 ng/L, η ανάκτηση κυμαίνεται στα 300 και 140 ng/L).

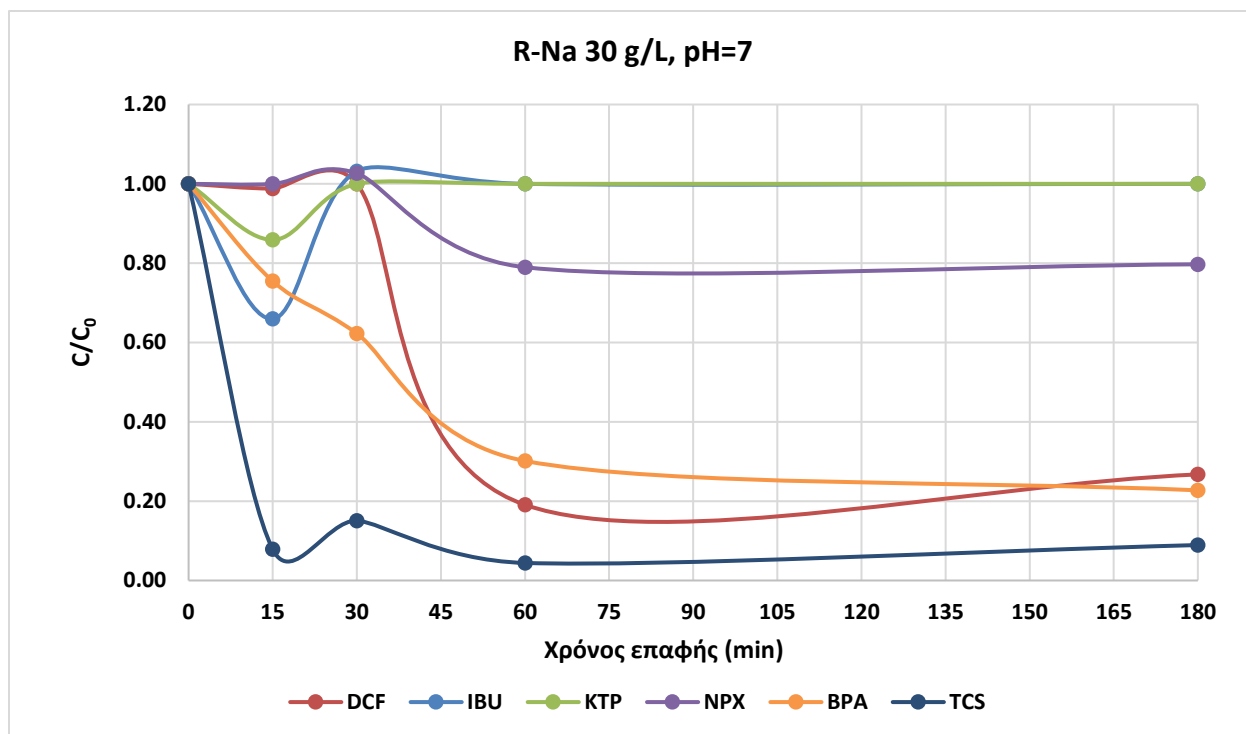
13.8 Συγκριτική αξιολόγηση για τις ενώσεις –στόχους στα batch πειράματα

Στο υποκεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται σε κοινά διαγράμματα οι εξεταζόμενες ενώσεις για το κάθε batch πείραμα που πραγματοποιήθηκε 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 σε κάθε δόση ρητίνης που χρησιμοποιήθηκε.



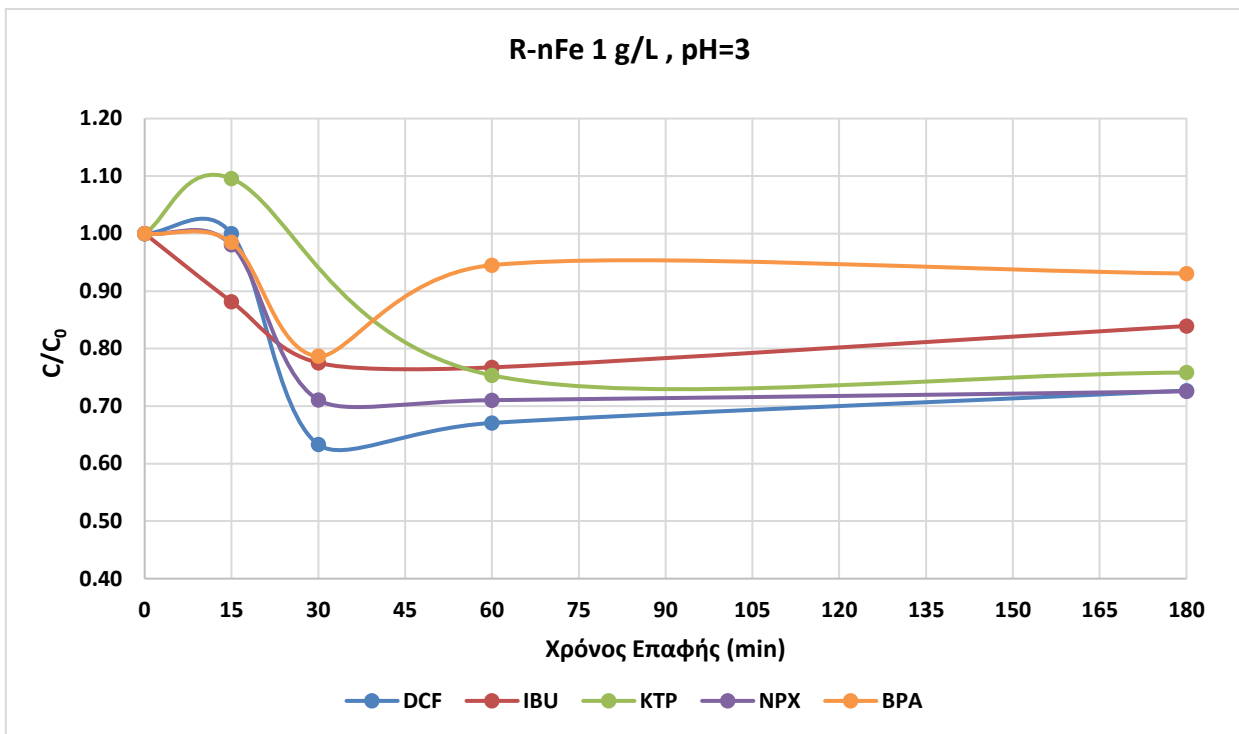
Διάγραμμα 13.39: Διάγραμμα του λόγου C/C_0 συναρτήσει του χρόνου επαφής για όλους τους οργανικούς μικρορύπους που εξετάζονται για τη ρητίνη R-nFe επεξεργασμένη με NaCl σε δόση 30 g/L και pH=7 σε παρουσία nZVI.

Παρατηρώντας το Διάγραμμα 13.39 σε μικρό χρόνο επαφής για τη ρητίνη R-nFe (με NaCl, 30 g/L) και pH=7 από όλες τις ενώσεις συγκριτικά την καλύτερη απόδοση απομάκρυνσης παρουσιάζει η τρικλοζάνη (89%, t=180 λεπτά, (97% t=30 λεπτά, πιθανόν οφείλεται σε σφάλμα)) και την ακολουθεί η δισφαινόλη A (66%), ενώ η ιβουπροφαίνη και η ναπροξένη παρουσιάζουν την χειρότερη (πρακτικώς μηδενική απομάκρυνση). Στη δόση ρητίνης R-nFe 30 g/L και για το pH του διαλύματος ίσο με 7, φαίνεται να ευνοείται η απομάκρυνση των ενδοκρινικών διαταρακτών. Η DCF και η KTP από τη κατηγορία των NSAIDs εμφάνισαν την καλύτερη απόδοση με την DCF να φτάνει σε αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης ίση με 49% και η KTP με 30% στο τέλος του πειράματος.



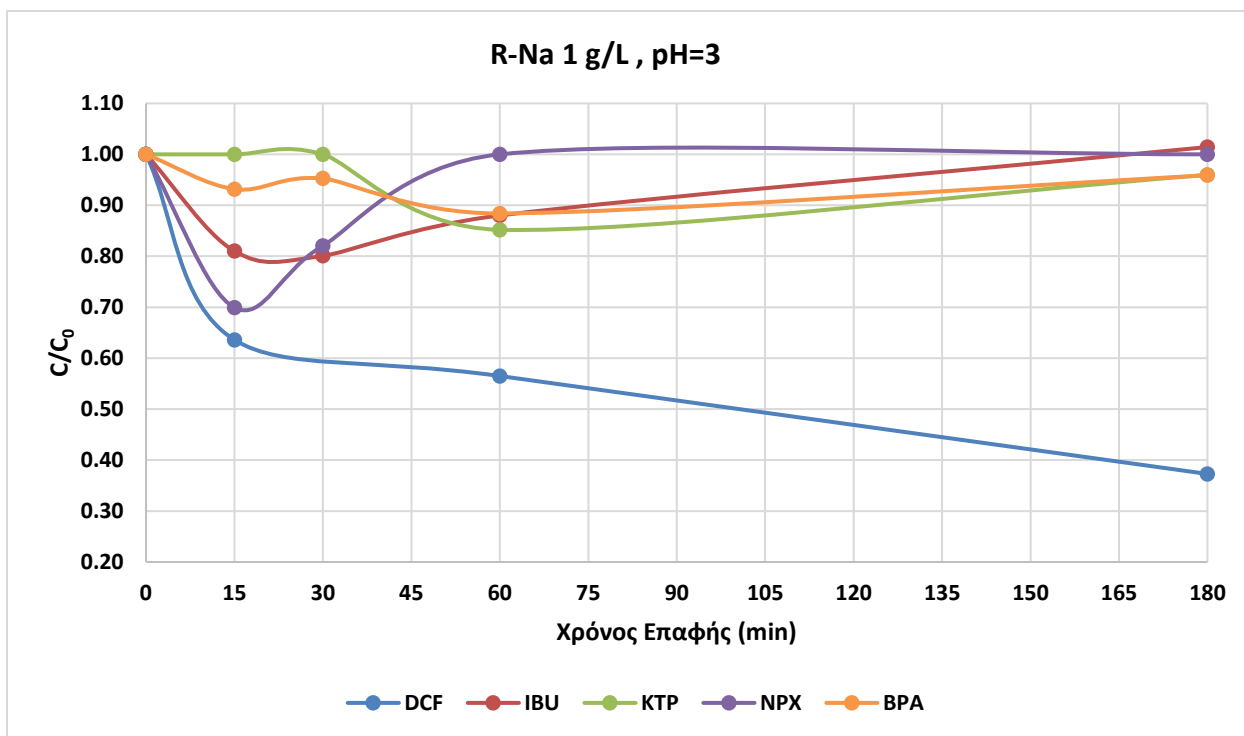
Διάγραμμα 13.40: Διάγραμμα του λόγου C/C_0 συναρτήσει του χρόνου επαφής για όλους τους οργανικούς μικρορύπους που εξετάζονται για τη ρητίνη R-Na επεξεργασμένη με NaCl σε δόση 30 g/L και pH=7 εν απουσία nZVI.

Παρατηρώντας το παραπάνω διάγραμμα σε μικρό χρόνο επαφής για τη ρητίνη R-Na (με NaCl, 30 g/L) και pH=7 από όλες τις ενώσεις συγκριτικά την καλύτερη απόδοση απομάκρυνσης παρουσιάζει η τρικλοζάνη (96%) και την ακολουθεί η δικλοφενάκη (81%) και η δισφαινόλη A (77%), ενώ η ιβουπροφαίνη και η κετοπροφένη παρουσιάζουν την χειρότερη. Αυτή η εικόνα είναι παρόμοια και με τα ανωτέρω αποτελέσματα για την ίδια δόση R-nFe. Η ελάχιστη απομάκρυνση της ιβουπροφαίνης στο χρόνο των 15 λεπτών δεν είναι αναμενόμενη. Στη δόση ρητίνης R-Na 30 g/L και για το pH του διαλύματος ίσο με 7, φαίνεται να ευνοείται η απομάκρυνση των ενδοκρινικών διαταρακτών. Η DCF από τη κατηγορία των NSAIDs εμφάνισε τη καλύτερη απόδοση, ενώ η ναπροξένη έχει μικρή απομάκρυνση.



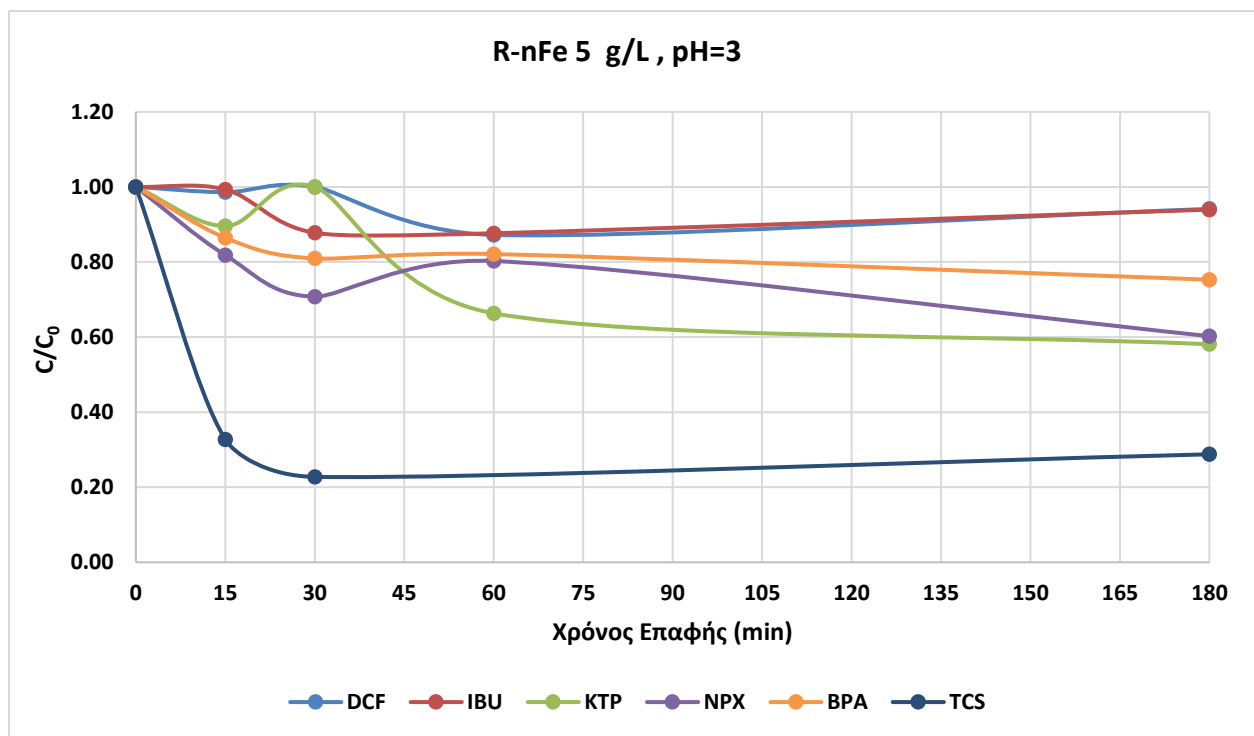
Διάγραμμα 13.41: Διάγραμμα του λόγου C/C_0 συναρτήσει του χρόνου επαφής για όλους τους οργανικούς μικρορύπους που εξετάζονται για τη ρητίνη R-nFe επεξεργασμένη με NaCl σε δόση 1 g/L και pH=3 σε παρουσία nZVI.

Παρατηρώντας το παραπάνω διάγραμμα η δόση R-nFe 1 g/L είναι πολύ μικρή και παρουσιάζει γενικώς χαμηλή προς μέτρια απομάκρυνση για όλες τις ενώσεις-στόχους από το υδατικό διάλυμα. Από όλες τις ενώσεις συγκριτικά την καλύτερη απόδοση απομάκρυνσης παρουσιάζει η δικλοφενάκη και η ναπροξένη (27%) ενώ η δισφαινόλη Α παρουσιάζει τη χειρότερη. Η κετοπροφένη απομακρύνθηκε κατά 24% στο τέλος του πειράματος. Στη δόση ρητίνης R-nFe 1 g/L και για το pH του διαλύματος ίσο με 3, φαίνεται να ευνοείται ελάχιστα η απομάκρυνση των μη στεροειδών αντιφλεγμονωδών φαρμάκων. Να σημειωθεί, ότι δεν έγινε σύγκριση με την τρικλοζάνη λόγω των μεγάλων αποκλίσεων στις πειραματικές μετρήσεις.



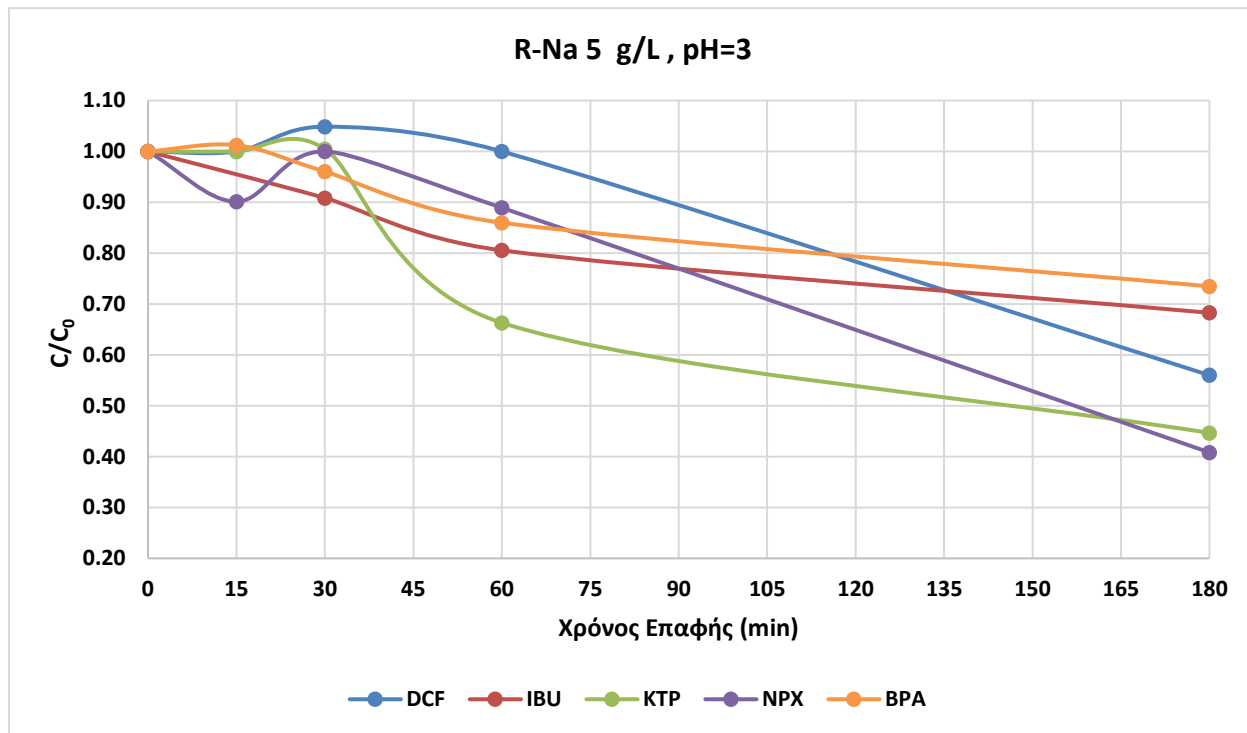
Διάγραμμα 13.42: Διάγραμμα του λόγου C/C_0 συναρτήσει του χρόνου επαφής για όλους τους οργανικούς μικρορύπους που εξετάζονται για τη ρητίνη R-Na επεξεργασμένη με NaCl σε δόση 1 g/L και pH=3 εν απουσία nZVI.

Παρατηρώντας το παραπάνω διάγραμμα η δόση R-Na 1 g/L δεν επαρκεί για την απομάκρυνση των ενώσεων από το υδατικό διάλυμα εκτός από τη δικλοφενάκη που απομακρύνθηκε κατά 63%. Η ναπροξένη παρουσίασε τη χειρότερη απομάκρυνση. Στη δόση ρητίνης R 1 g/L και για το pH του διαλύματος ίσο με 3, φαίνεται να ευνοείται μόνο η απομάκρυνση της δικλοφενάκης. Να σημειωθεί ότι, δεν έγινε σύγκριση με την τρικλοζάνη λόγω των μεγάλων αποκλίσεων στις πειραματικές μετρήσεις.



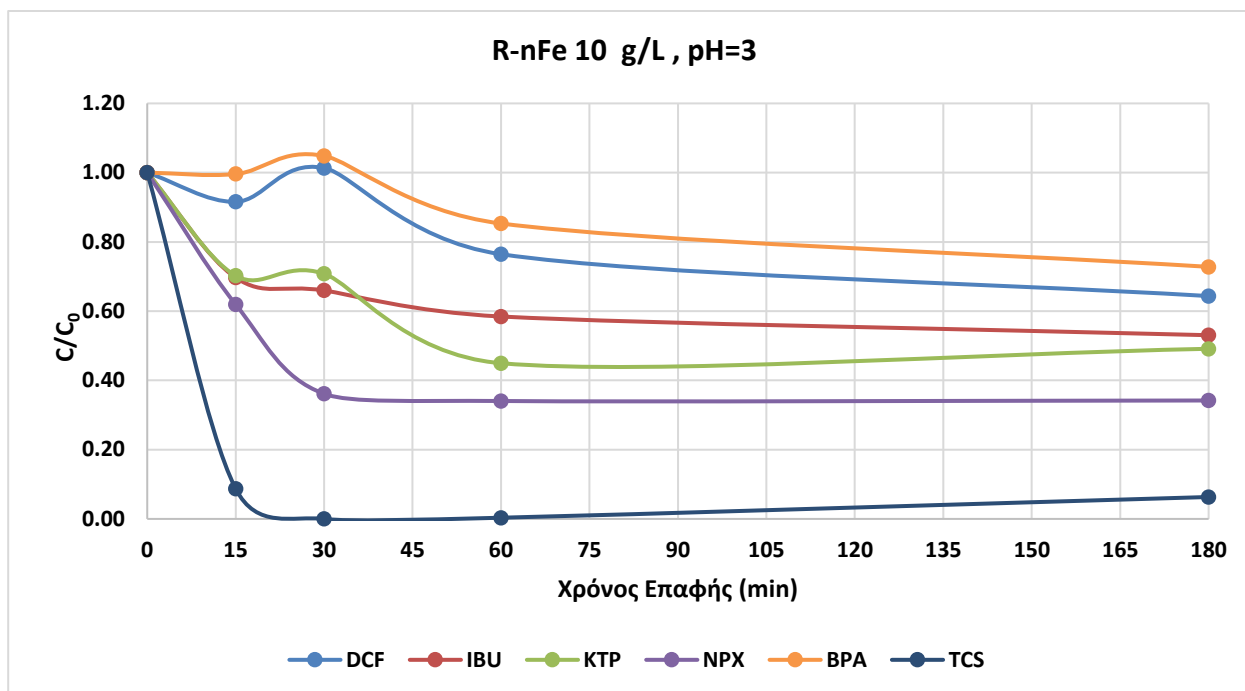
Διάγραμμα 13.43: Διάγραμμα του λόγου C/C_0 συναρτήσει του χρόνου επαφής για όλους τους οργανικούς μικρορύπους που εξετάζονται για τη ρητίνη R-nFe επεξεργασμένη με NaCl σε δόση 5 g/L και pH=3 σε παρουσία nZVI.

Σύμφωνα με το Διάγραμμα 13.43 για την R-nFe 5 g/L, pH=3 η τρικλοζάνη παρουσίασε τη μεγαλύτερη απόδοση (71%), αν και η συγκέντρωσή της κατά την έναρξη του πειράματος μετρήθηκε ίση με (142 ng/L). Η BPA που ανήκει και αυτή στη κατηγορία των ενδοκρινικών διαταρακτών, απομακρύνθηκε μόνο κατά 25% στο τέλος του πειράματος. Από τα μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα, η κετοπροφένη παρουσίασε μέτρια απομάκρυνση, μεγαλύτερη κατά μεγαλύτερο ποσοστό σε σύγκριση με τα υπόλοιπα (42%), εκτός της ναπροξένης που εμφάνισε παρόμοια απομάκρυνση στα 180 λεπτά. Η δικλοφενάκη και ιβουπροφαίνη παρουσίασαν την χειρότερη απόδοση (12%).



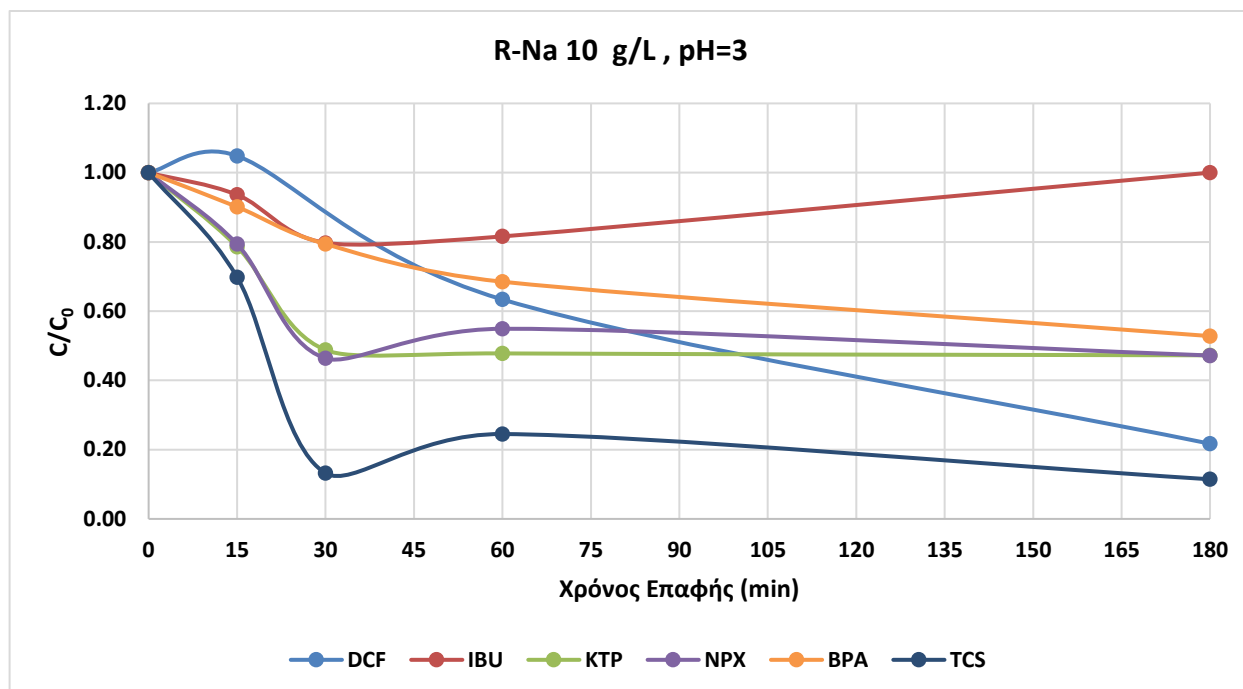
Διάγραμμα 13.44: Διάγραμμα του λόγου C/C_0 συναρτήσει του χρόνου επαφής για όλους τους οργανικούς μικρορύπους που εξετάζονται για τη ρητίνη R-Na επεξεργασμένη με NaCl σε δόση 5 g/L και pH=3 εν απουσία nZVI.

Σύμφωνα με το Διάγραμμα 13.44 για τη δόση R-Na 5 g/L, pH=3, ο ρυθμός απομάκρυνσης της ναπροξένης μειώνεται απότομα από τον χρόνο επαφής των 30 λεπτών και ο βαθμός απόδοσης φτάνει το 59% στο τέλος του πειράματος. Η δικλοφενάκη επίσης παρουσιάζει τον ίδιο ρυθμό απομάκρυνσης και φτάνει σε μέγιστη απομάκρυνση ίση με 44% στο τέλος του πειράματος. Η κετοπροφένη παρουσίασε το μεγαλύτερο βαθμό απομάκρυνσης κατά το χρόνο επαφής των 60 λεπτών και απομακρύνθηκε κατά 55% στο τέλος του πειράματος, ελάχιστα μικρότερος βαθμός απομάκρυνσης από ότι η ναπροξένη. Η δισφαινόλη A και η ιβουπροφαίνη παρουσίασαν τη χειρότερη απόδοση (27% και 32%). Να σημειωθεί, ότι δεν έγινε σύγκριση με την τρικλοζάνη λόγω των μεγάλων αποκλίσεων στις πειραματικές μετρήσεις.



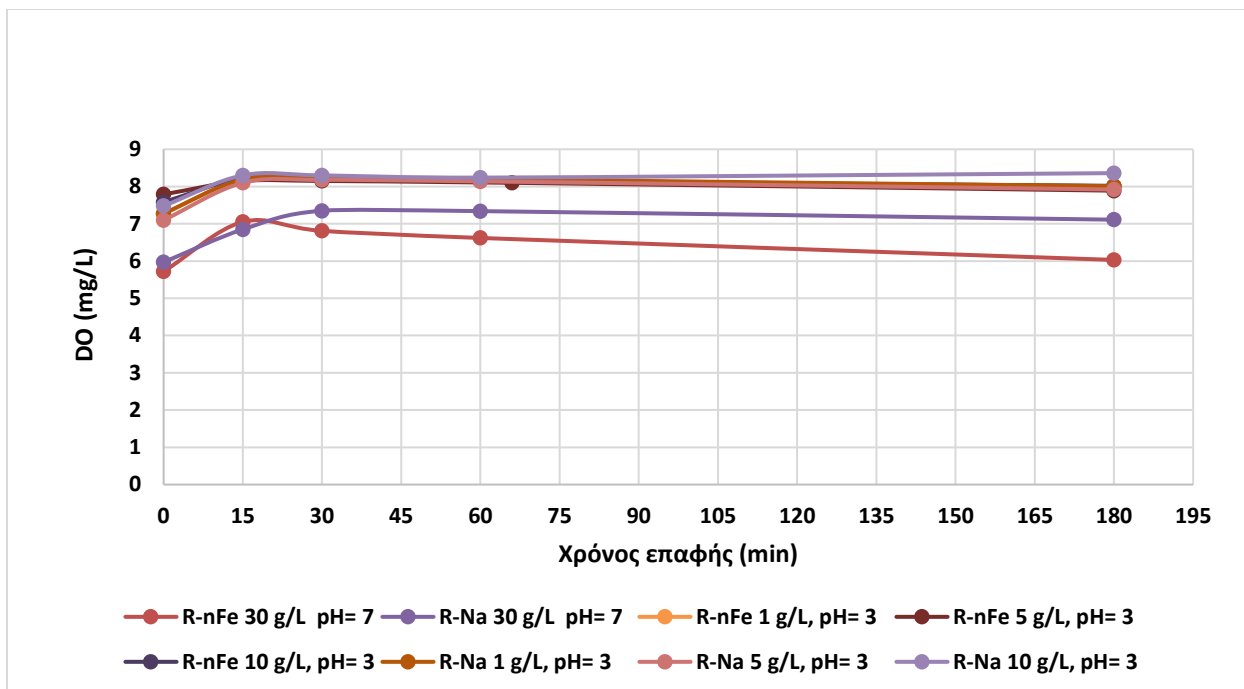
Διάγραμμα 13.45: Διάγραμμα του λόγου C/C_0 συναρτήσει του χρόνου επαφής για όλους τους οργανικούς μικροορύπους που εξετάζονται για τη ρητίνη R-nFe επεξεργασμένη με NaCl σε δόση 10 g/L και pH=3 σε παρουσία nZVI.

Σύμφωνα με το Διάγραμμα 13.45, για τη δόση R-nFe 10 g/L, pH=3, η τρικλοζάνη παρουσίασε το μεγαλύτερο βαθμό απόδοσης (~100%). Από τα NSAIDs, η ναπροξένη έχει τη μεγαλύτερη απόδοση απομάκρυνσης (66%), ενώ τη χειρότερη απόδοση παρουσιάζει η δικλοφενάκη (36%). Η δισφαινόλη A παρουσίασε τη χειρότερη απόδοση απομάκρυνσης σε σύγκριση με όλες τις ενώσεις στόχους (27%).



Διάγραμμα 13.46: Διάγραμμα του λόγου C/C_0 συναρτήσει του χρόνου επαφής για όλους τους οργανικούς μικρορύπους που εξετάζονται για τη ρητίνη R-Na επεξεργασμένη με NaCl σε δόση 10 g/L και pH=3 εν απουσία nZVI.

Σύμφωνα με το Διάγραμμα 13.46 για τη δόση R-Na 10 g/L, pH=3 η τρικλοζάνη παρουσίασε το μεγαλύτερο βαθμό απόδοσης (~89%). Ο ρυθμός απομάκρυνσης της δικλοφενάκης αυξήθηκε απότομα φτάνοντας το 78% στο τέλος του πειράματος. Η κετοπροφένη και η ναπροξένη απομακρύνθηκαν κατά 53% στο τέλος του πειράματος. Η ιβουπροφαίνη ανέπτυξε την χειρότερη απόδοση απομάκρυνσης σε σύγκριση με τα υπόλοιπα μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα. Επίσης, η δισφαινόλη Α απομακρύνθηκε κατά 47% από το υδατικό διάλυμα.



Διάγραμμα 13.47: 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 προκειμένου να φανεί ότι οι συνθήκες είναι αερόβιες και το εύρος της τιμής της συγκέντρωσης κυμαίνεται στο 6 με 8 mg/L.

14 Αποτελέσματα για κάθε ένωση στόχο για τον 1^ο πειραματικό κύκλο

Παρουσιάζονται, τα αποτελέσματα που λήφθηκαν για το 1^ο πειραματικό κύκλο. Συγκεκριμένα, παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των ενώσεων στόχων σε ng/L, ο λόγος C/C₀, όπου C₀ η συγκέντρωση της ένωσης στόχου στην δεξαμενή εισόδου και C η συγκέντρωση εξόδου της κάθε στήλης, αλλά και ο βαθμός απομάκρυνσης. Στο Πίνακα 14.01 παρουσιάζεται ο κανονικοποιημένος όγκος πόρων για κάθε στήλη και για κάθε χρόνο λειτουργίας. Όπου ο κανονικοποιημένος όγκος πόρων (Normalized Pore Volume, NPV), είναι ίσος με τον λόγο του επεξεργασμένου όγκου (Vt) κάθε στήλης προς τον όγκο των κενών της ρητίνης (V_{pore}), όπου είναι ίσος με $\frac{\pi D^2}{4} \times (\text{ύψος } R - nFe) \times \theta$, όπου θ το πορώδες και D η διάμετρος της στήλης. Ο NPV αντιπροσωπεύει πόσες φορές παραπάνω έχει επεξεργαστεί ο όγκος του διαλύματος από τον όγκο των κενών της ρητίνης.

Πίνακας 14.01: Τιμές του κανονικοποιημένου όγκου πόρων για κάθε στήλη κατά τον 1^ο πειραματικό κύκλο.

Time (hr)	Normalized Pore Volume Out1	Normalized Pore Volume Out2	Normalized Pore Volume Out3	Normalized Pore Volume Out4
12	367	183	122	92
36	1100	550	367	275
60	1833	917	611	458
84	2567	1283	856	642
108	3300	1650	1100	825
158	4840	2420	1613	1210
180	5500	2750	1833	1375
204	6234	3117	2078	1558
228	6967	3484	2322	1742
252	7701	3850	2567	1925
276	8434	4217	2811	2108
300	9167	4584	3056	2292

Ο κορεσμός της κάθε στήλης (breakthrough) θεωρήθηκε ότι συνέβη όταν η συγκέντρωση (C) των ενώσεων στόχων στην εκροή από κάθε στήλη ήταν μεγαλύτερη από το 80% της αρχικής συγκέντρωσης στη δεξαμενή εισόδου (C₀).

14.1 Δικλοφενάκη

Πίνακας 14.1: Αποτελέσματα για τη συγκέντρωση της δικλοφενάκης στην τροφοδοσία και στην έξοδο κάθε στήλης κατά τον 1^ο πειραματικό κύκλο.

C						
Time (hr)	Treated Volume (L)	C _{τροφοδοσίας} (ng/L)	C _{Out1} (ng/L)	C _{Out2} (ng/L)	C _{Out3} (ng/L)	C _{Out4} (ng/L)
0	0	362				
12	13	262	1121	251	46	
36	39	9	1755	2019	390	108
60	65	89	1213	2158	1612	475
84	91	62		25	1156	490
108	117	11	95	266	929	1779
158	171	40	236	621	198	
180	194	320	877	1306	1730	848
204	220	42	275	112	283	132
228	246	151	98	797	510	751
252	272	448	591	239	208	679
276	298	586	764	431	309	576
300	324	442				846

Πίνακας 14.2: Στατιστικά στοιχεία των δειγμάτων της τροφοδοσίας για τη δικλοφενάκη κατά τον 1^ο πειραματικό κύκλο.

Μέση τιμή εισροής (ng/L)	Τυπική απόκλιση	Συντελεστής μεταβλητότητας (%)
217	197	91%

Τα αποτελέσματα για την δικλοφενάκη χρήζουν περαιτέρω διερεύνησης γιατί παρόλο που κατά την τροφοδοσία εισάχθηκαν 1000 ng/L της ουσίας, η ανάκτηση είναι πολύ μικρή, και ο συντελεστής μεταβλητότητας μεταξύ των μετρήσεων των δειγμάτων της τροφοδοσίας είναι αρκετά μεγάλος. Επίσης, παρατηρείται αύξηση στις τιμές των δειγμάτων που λήφθηκαν στις εξόδους των στηλών. Αυτό μπορεί να πραγματοποιήθηκε λόγω της μεγάλης αστάθειας της δικλοφενάκης στο υδατικό διάλυμα. Για τους παραπάνω λόγους τα αποτελέσματα για την δικλοφενάκη δεν μπορούν να ληφθούν υπόψιν.

14.2 Ιβουπροφαίνη

Πίνακας 14.3: Αποτελέσματα για τη συγκέντρωση της ιβουπροφαίνης στην τροφοδοσία και στην έξοδο κάθε στήλης κατά τον 1^ο πειραματικό κύκλο.

C						
Time (hr)	Treated Volume (L)	C _{τροφοδοσίας} (ng/L)	C _{Out1} (ng/L)	C _{Out2} (ng/L)	C _{Out3} (ng/L)	C _{Out4} (ng/L)
0	0	1021	0	0	0	0
12	13	925	860	708	577	
36	39	1112	933	1077	810	627
60	65	1166	841	780	853	626
84	91	1197		844	957	821
108	117	767	829	897	795	876
158	171	878	910	731	767	
180	194	807	812	936	1146	955
204	220	798	757	800	987	874
228	246	899	861	925	843	880
252	272	1123	1019	1030	1056	1180
276	298	1027	886	1008	1174	978
300	324	961				773

Πίνακας 14.4: Λόγος C/C₀ για την έξοδο κάθε στήλης για την ιβουπροφαίνη κατά τον 1^ο πειραματικό κύκλο.

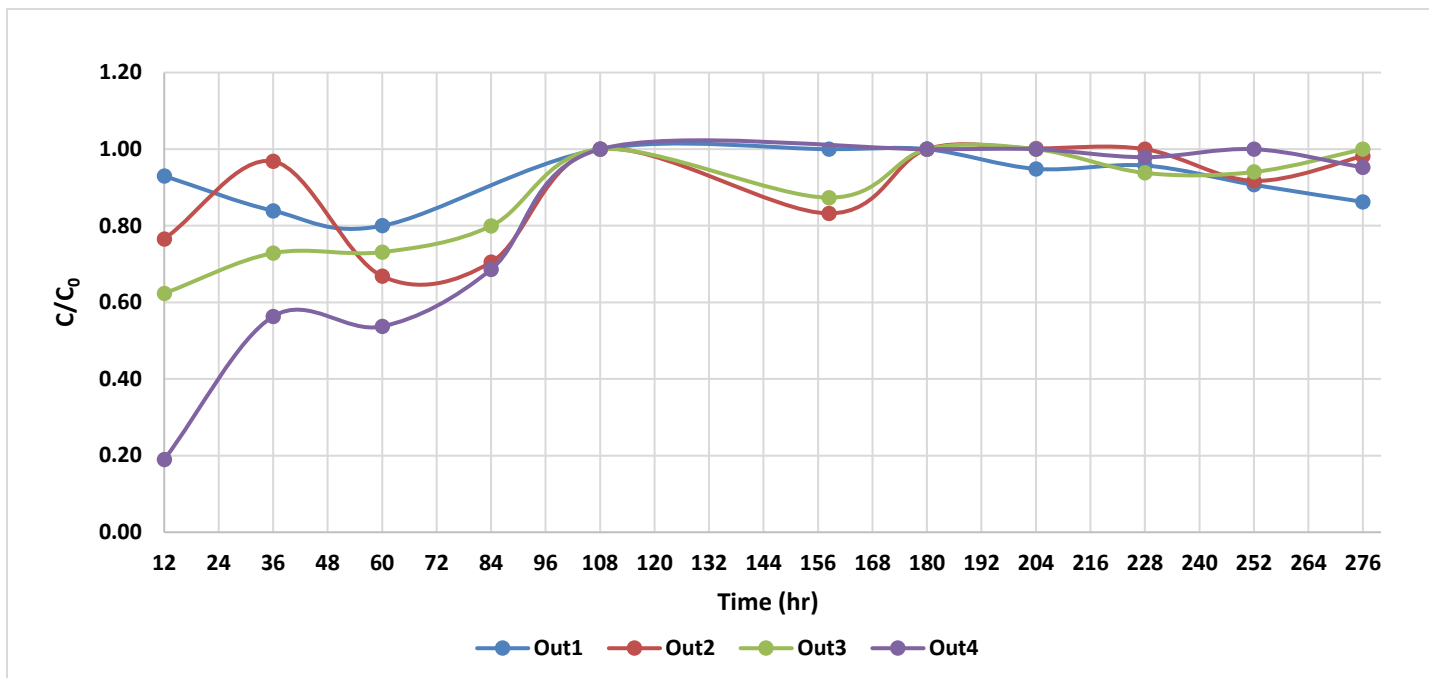
C/C ₀					
Time (hr)	Treated Volume (L)	C/C _{0Out1}	C/C _{0Out2}	C/C _{0Out3}	C/C _{0Out4}
0	0	0.00	0.00	0.00	0.00
12	13	0.93	0.77	0.62	
36	39	0.84	0.97	0.73	0.56
60	65	0.72	0.67	0.73	0.54
84	91		0.70	0.80	0.69
108	117	1.08	1.17	1.04	1.14
158	171	1.04	0.83	0.87	
180	194	1.01	1.16	1.42	1.18
204	220	0.95	1.00	1.24	1.10
228	246	0.96	1.03	0.94	0.98
252	272	0.91	0.92	0.94	1.05
276	298	0.86	0.98	1.14	0.95
300	324				0.80

Πίνακας 14.5: Βαθμός απομάκρυνσης κάθε στήλης για την ιβουπροφαίνη κατά τον 1^ο πειραματικό κύκλο.

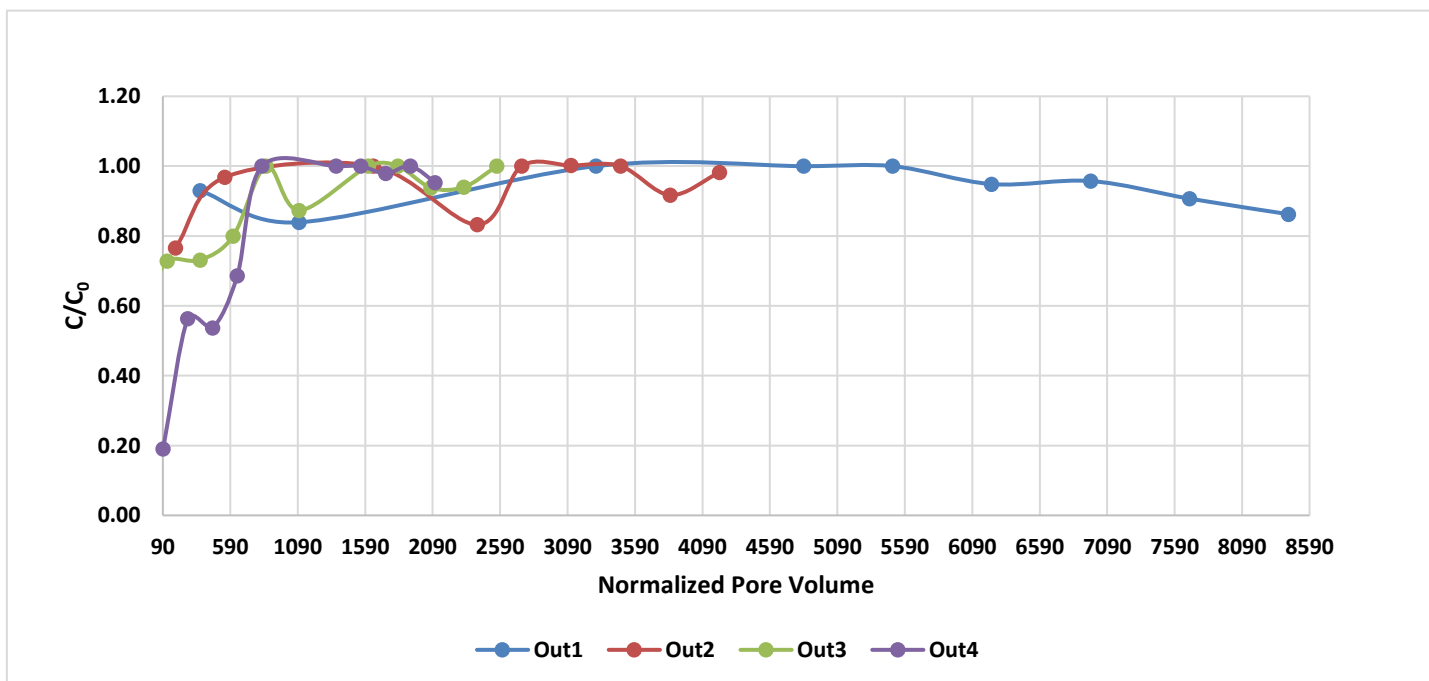
Απομάκρυνση (%)					
Time (hr)	Treated Volume (L)	BA _{Out1} (%)	BA _{Out2} (%)	BA _{Out3} (%)	BA _{Out4} (%)
0					
12	13	7%	23%	38%	
36	39	16%	3%	27%	44%
60	65	28%	33%	27%	46%
84	91	100%	30%	20%	31%
108	117	0%	-17%		-14%
158	171	0%	17%	13%	
180	194	0%	-16%		-18%
204	220	5%	0%		-10%
228	246	4%	-3%	6%	2%
252	272	9%	8%	6%	-5%
276	298	14%	2%	-14%	5%
300	324	100%	100%	100%	20%

Πίνακας 14.6: Στατιστικά στοιχεία των δειγμάτων της τροφοδοσίας για την ιβουπροφαίνη κατά τον 1^ο πειραματικό κύκλο.

Μέση τιμή εισροής (ng/L)	Τυπική απόκλιση	Συντελεστής μεταβλητότητας (%)
976	148	15%



Διάγραμμα 14.1: Χρονική εξέλιξη των λόγων C/C_0 κατά τον 1^ο πειραματικό κύκλο για την ιβουπροφαίνη.

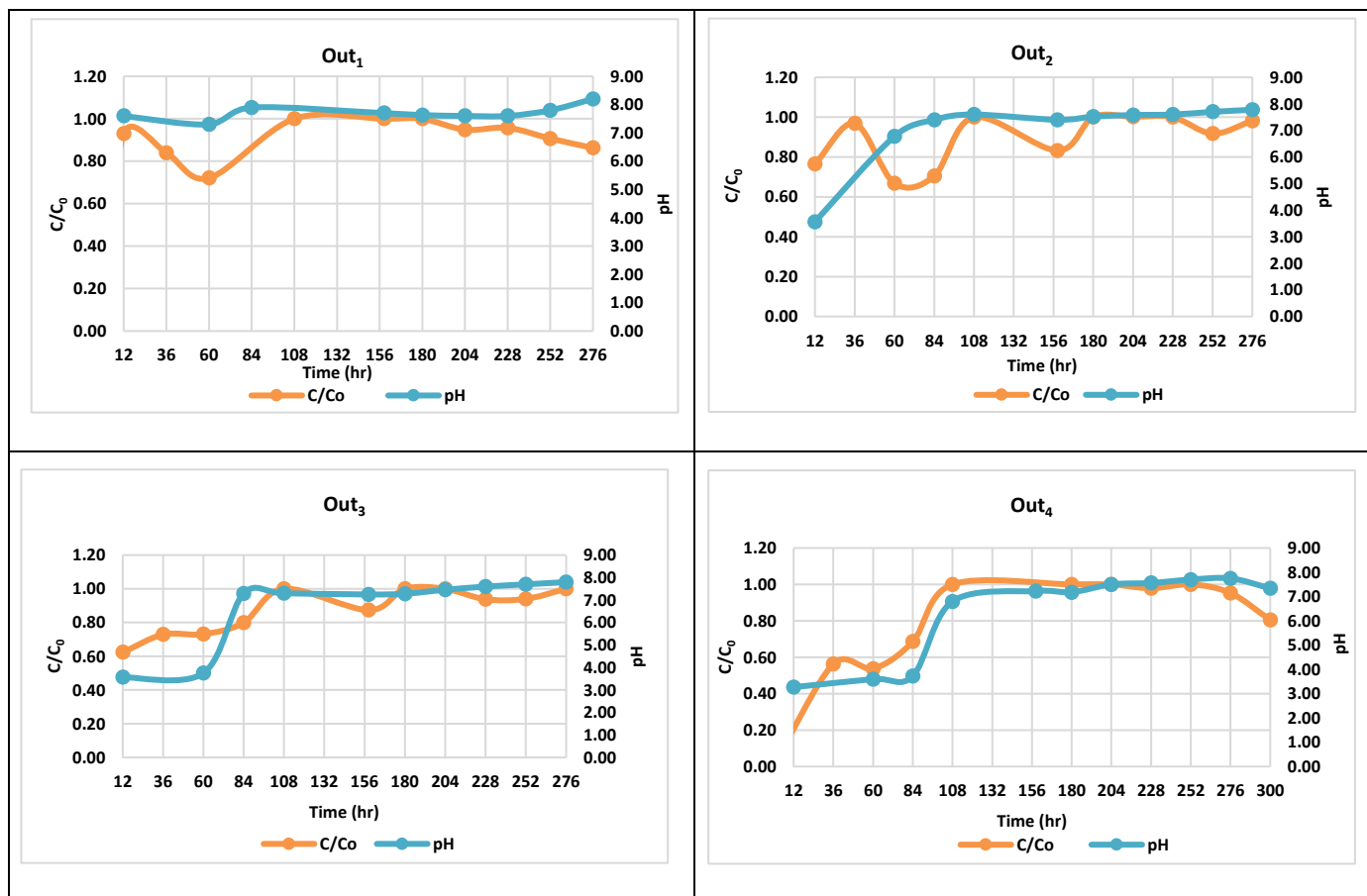


Διάγραμμα 14.2: Λόγος C/C_0 σε συνάρτηση με το NPV για την ιβουπροφαίνη κατά τον 1^ο πειραματικό κύκλο.

Παρατηρείται ότι η 1^η στήλη έφτασε σε κορεσμό ($C/C_0=0.93$), 12 ώρες μετά την έναρξη λειτουργίας του πιλοτικού συστήματος. Η 2^η στήλη έφτασε σε πλήρη κορεσμό μετά από τις 36 ώρες λειτουργίας. Ενώ, η ικανότητα απομάκρυνσης της 3^{ης} ($C/C_0=0.80$) και 4^{ης} στήλης εξαντλήθηκαν κατά τις 84 και 108 λειτουργίας του πιλοτικού συστήματος, αντίστοιχα. Η χαμηλότερη τιμή στο χρόνο $t=60$ ώρες, στην 1^η στήλη

εμφανίζεται μειωμένη γεγονός που μάλλον οφείλεται σε πειραματικό σφάλμα. Με βάση το Διάγραμμα 14.2, η 1^η, 2^η, 3^η, 4^η στήλη φτάνει σε κορεσμό σε 367, 550, 855 και 825 κανονικοποιημένο όγκο πόρων, αντίστοιχα.

Πίνακας 14.7: Διαγράμματα λόγου C/C_0 και του pH σε συνάρτηση του χρόνου λειτουργίας για όλες τις στήλες για την ιβουπροφαίνη κατά τον 1^ο πειραματικό κύκλο.



Στη 1^η στήλη το pH είναι ίσο με 7.60 κατά τις 12 ώρες μετά από την έναρξη λειτουργίας του συστήματος, όπου παρατηρήθηκε και ο πλήρης κορεσμός. Από τα batch πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, παρατηρήθηκε ότι η ιβουπροφαίνη δεν απομακρύνεται σε pH=7 και για αυτό επειδή οι τιμές του pH κυμαίνονται κοντά σε αυτή την τιμή από την αρχή του πειράματος, φαίνεται ότι η ικανότητα της στήλης να απομακρύνει την ουσία-στόχο είναι ήδη μειωμένη. Το pH στην 2^η στήλη κατά τις 12 ώρες λειτουργίας ήταν ίσο με 3.56 και η απομάκρυνση ήταν ελάχιστα μεγαλύτερη και ίση με 28% ενώ φαίνεται ότι η τιμή του pH στις 36 ώρες που είναι μικρότερη από 7, γεγονός που υποδηλώνει ότι η στήλη αστόχησε πιθανώς λόγω του μικρού πάχους του υλικού R-nFe. Στην 3^η και 4^η στήλη, ο βαθμός απομάκρυνσης της ιβουπροφαίνης μειώνεται βαθμιαία με την αύξηση του χρόνου λειτουργίας και το pH αυξάνεται επίσης σταδιακά και επομένως δεν διαφαίνεται εμφανώς εάν αυτή η αδυναμία απομάκρυνσης της ένωσης-στόχου, οφείλεται στην αύξηση του pH ή στο πάχος της στήλης.

14.3 Κετοπροφένη

Πίνακας 14.8: Αποτελέσματα για τη συγκέντρωση της κετοπροφένης στην τροφοδοσία και στην έξοδο κάθε στήλης κατά τον 1^ο πειραματικό κύκλο.

C						
Time (hr)	Treated Volume (L)	C _{τροφοδοσίας} (ng/L)	C _{Out1} (ng/L)	C _{Out2} (ng/L)	C _{Out3} (ng/L)	C _{Out4} (ng/L)
0	0	952				
12	13	1160	717	338	101	
36	39	1342	1429	1520	466	230
60	65	1357	663	1000	782	312
84	91	1433		1255	1463	776
108	117	1297	1068	761	836	1252
158	171	1175	951	1118	594	
180	194	1178	919	713	1593	776
204	220	758	618	456	605	992
228	246	775	951	1213	952	1189
252	272	953	1084	728	799	1097
276	298	769	922	999	1197	817
300	324	827				593

Πίνακας 14.9: Λόγος C/C₀ για την έξοδο κάθε στήλης για τη κετοπροφένη κατά τον 1^ο πειραματικό κύκλο.

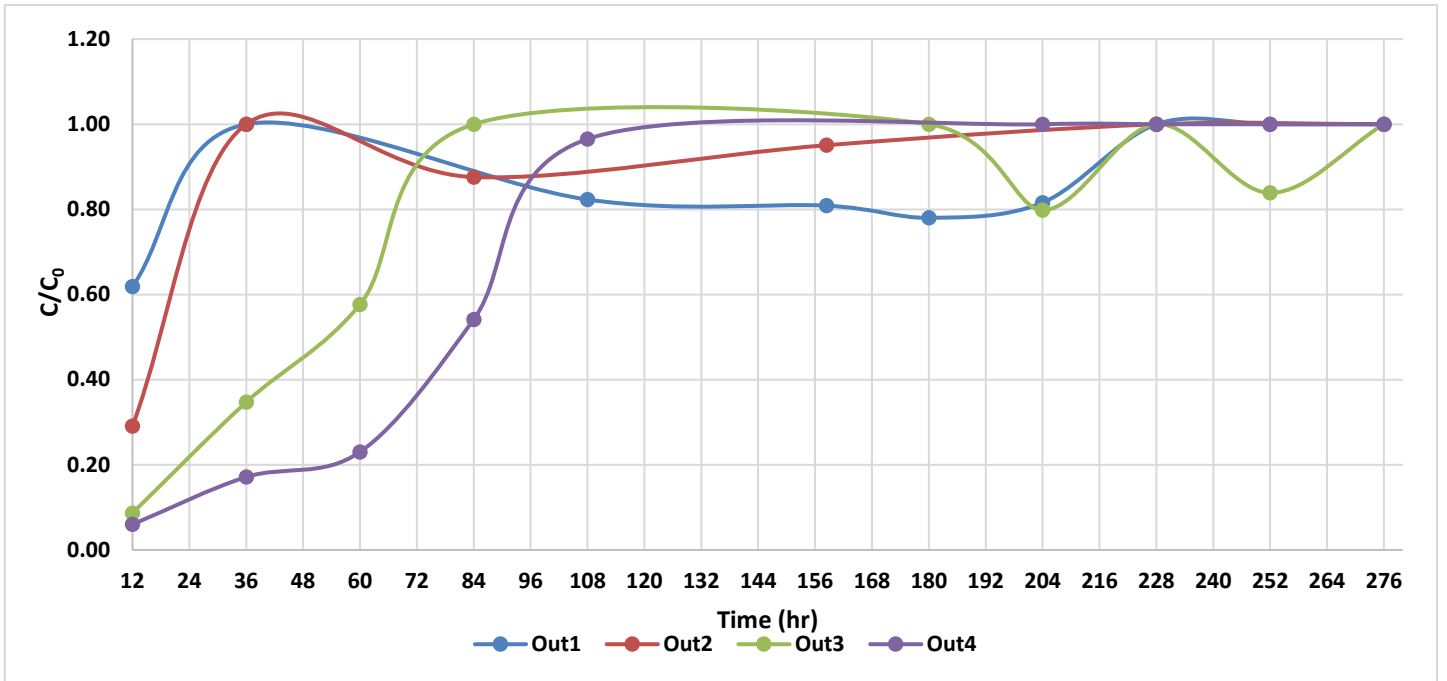
C/C ₀					
Time (hr)	Treated Volume (L)	C/C _{0Out1}	C/C _{0Out2}	C/C _{0Out3}	C/C _{0Out4}
0	0	0.00	0.00	0.00	0.00
12	13	0.62	0.29	0.09	
36	39	1.06	1.13	0.35	0.17
60	65	0.49	0.74	0.58	0.23
84	91		0.88	1.02	0.54
108	117	0.82	0.59	0.64	0.97
158	171	0.81	0.95	0.51	
180	194	0.78	0.61	1.35	0.66
204	220	0.82	0.60	0.80	1.31
228	246	1.23	1.56	1.23	1.53
252	272	1.14	0.76	0.84	1.15
276	298	1.20	1.30	1.56	1.06
300	324				0.72

Πίνακας 14.10: Βαθμός απομάκρυνσης κάθε στήλης για την κετοπροφένη κατά τον 1^ο πειραματικό κύκλο.

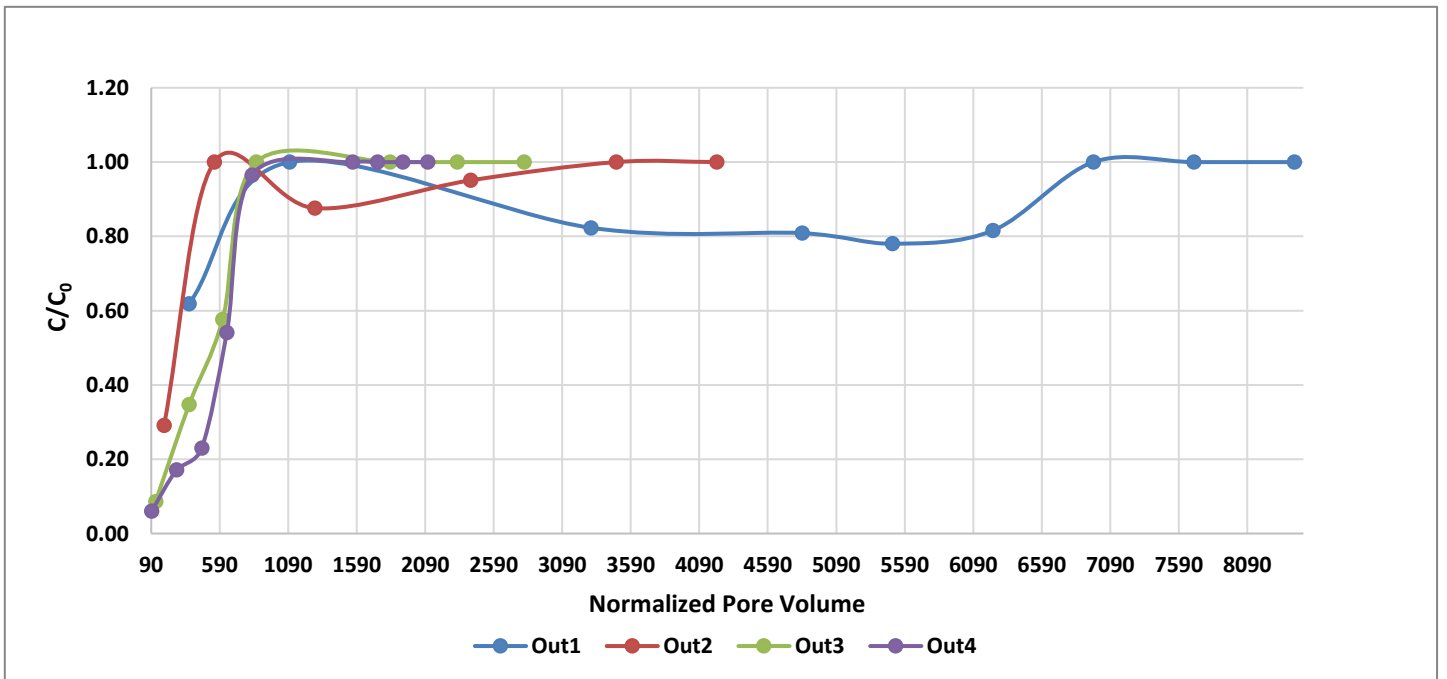
Time (hr)	Treated Volume (L)	Απομάκρυνση (%)			
		BA _{Out1} (%)	BA _{Out2} (%)	BA _{Out3} (%)	BA _{Out4} (%)
12	13	38%	71%	91%	100%
36	39	0%	0%	65%	83%
60	65	51%	26%	42%	77%
84	91		12%	0%	46%
108	117	18%	41%	36%	3%
158	171	19%	5%	49%	
180	194	22%	39%	0%	34%
204	220	18%	40%	20%	0%
228	246	0%		0%	0%
252	272	0%	24%	16%	0%
276	298	0%	0%	0%	0%
300	324				28%

Πίνακας 14.11: Στατιστικά στοιχεία των δειγμάτων της τροφοδοσίας για την κετοπροφένη κατά τον 1^ο πειραματικό κύκλο.

Μέση τιμή εισροής (ng/L)	Τυπική απόκλιση	Συντελεστής μεταβλητότητας (%)
1075	247	23%



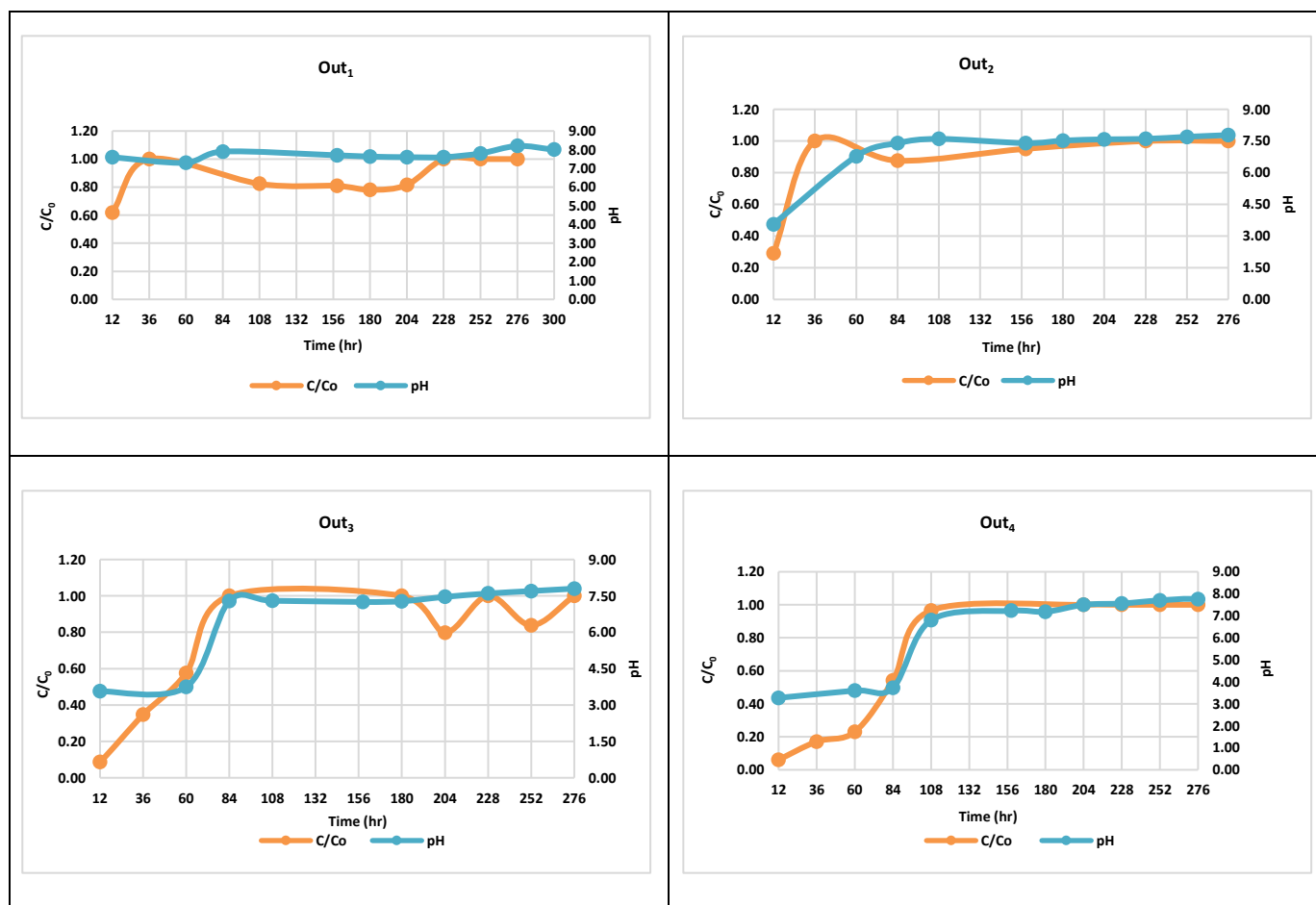
Διάγραμμα 14.3: Χρονική εξέλιξη των λόγων C/C_0 κατά τον 1^ο πειραματικό κύκλο για την κετοπροφένη.



Διάγραμμα 14.4: Λόγος C/C_0 σε συνάρτηση με το NPV για τη κετοπροφένη κατά τον 1^ο πειραματικό κύκλο.

Η ικανότητα της 1^{ης} και της 2^{ης} στήλης εξαντλήθηκε κατά τις 36 ώρες λειτουργίας του συστήματος ($C/C_0=1$). Ενώ η εξάντληση της 3^{ης} και 4^{ης} στήλης παρατηρήθηκε κατά τις 84 και 108 ώρες λειτουργίας, αντίστοιχα. Η μέγιστη απομάκρυνση από την 1^η και 2^η στήλη και είναι ίση με 38% και 71%, αντίστοιχα. Η μέγιστη απομάκρυνση από τη 3^η και 4^η στήλη είναι ίση με 91% και 83%, αντίστοιχα. Παρατηρείται ότι η καμπύλη breakthrough μετατοπίζεται προς τα δεξιά όσο αυξάνεται το ύψος της στήλης. Με βάση το Διάγραμμα 14.4, η 1^η, 2^η, 3^η, 4^η στήλη φτάνει σε κορεσμό σε 1100, 550, 855 και 825 κανονικοποιημένο όγκο πόρων, αντίστοιχα. Οι μειώσεις του λόγου C/C_0 , μετά το σημείο κορεσμού είναι εντός του πειραματικού σφάλματος της μεθόδου προσδιορισμού των συγκεντρώσεων της ένωσης.

Πίνακας 14.12: Χρονική εξέλιξη των λόγων C/C_0 και του pH κάθε στήλης για τη κετοπροφένη κατά τον 1^ο πειραματικό κύκλο.



Το pH στην 1^η στήλη είναι μεγαλύτερο από 7 καθ' όλη τη διάρκεια λειτουργίας του συστήματος και παρατηρήθηκε πλήρης κορεσμός στις 36 ώρες λειτουργίας. Από τα batch πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, παρατηρήθηκε ότι η κετοπροφένη δεν απομακρύνεται σε pH=7 και για αυτό επειδή οι τιμές του pH κυμαίνονται κοντά σε αυτή την τιμή από την αρχή του πειράματος, φαίνεται ότι η ικανότητα της στήλης να απομακρύνει την ουσία-στόχο είναι ήδη μειωμένη. Στην 3^η και 4^η στήλη, ο

βαθμός απομάκρυνσης της κετοπροφένης μειώνεται βαθμιαία με την αύξηση του χρόνου λειτουργίας και το pH αυξάνεται επίσης σταδιακά και επομένως δεν διαφαίνεται εμφανώς εάν αυτή η αδυναμία απομάκρυνσης της ένωσης-στόχου, οφείλεται στην αύξηση του pH ή στο πάχος της στήλης.

14.4 Ναπροξένη

Πίνακας 14.13: Αποτελέσματα για τη συγκέντρωση της ναπροξένης στην τροφοδοσία και στην έξοδο κάθε στήλης κατά τον 1^ο πειραματικό κύκλο.

C						
Time (hr)	Treated Volume (L)	C _{τροφοδοσίας} (ng/L)	C _{Out1} (ng/L)	C _{Out2} (ng/L)	C _{Out3} (ng/L)	C _{Out4} (ng/L)
0	0	985				
12	13	696	660	102	55	
36	39	1000	1033	859	98	55
60	65	715	913	1242	632	117
84	91	865		926	1820	601
108	117	1000	635	948	1048	1884
158	171	904	946	851	744	
180	194	913	940	1026	1185	1020
204	220	719	826	790	778	923
228	246	827	626	963	885	1040
252	272	1129	1055	906	797	1341
276	298	1151	1046	806	1219	1128
300	324	855				618

Πίνακας 14.14: Λόγος C/C₀ για την έξοδο κάθε στήλης για την ναπροξένη κατά τον 1^ο πειραματικό κύκλο.

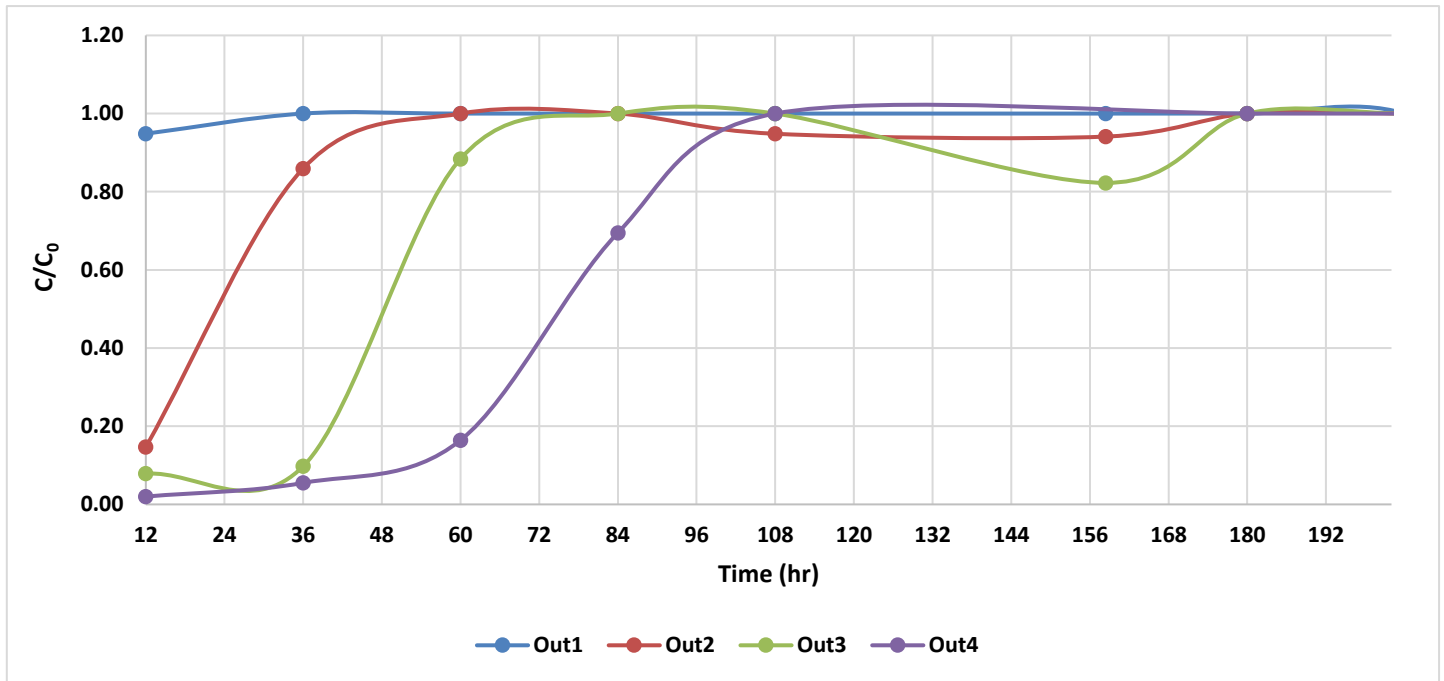
C/C ₀					
Time (hr)	Treated Volume (L)	C/C _{0Out1}	C/C _{0Out2}	C/C _{0Out3}	C/C _{0Out4}
12	3	0.95	0.15	0.08	
36	39	1.03	0.86	0.10	0.06
60	65	1.28	1.74	0.88	0.16
84	91		1.07	2.10	0.69
108	117	0.63	0.95	1.05	1.88
158	171	1.05	0.94	0.82	
180	194	1.03	1.12	1.30	1.12
204	220	1.15	1.10	1.08	1.28
228	246	0.76	1.16	1.07	1.26
252	272	0.93	0.80	0.71	1.19
276	298	0.91	0.70	1.06	0.98
300	324				0.72

Πίνακας 14.15: Βαθμός απομάκρυνσης κάθε στήλης για την ναπροξένη κατά τον 1^ο πειραματικό κύκλο.

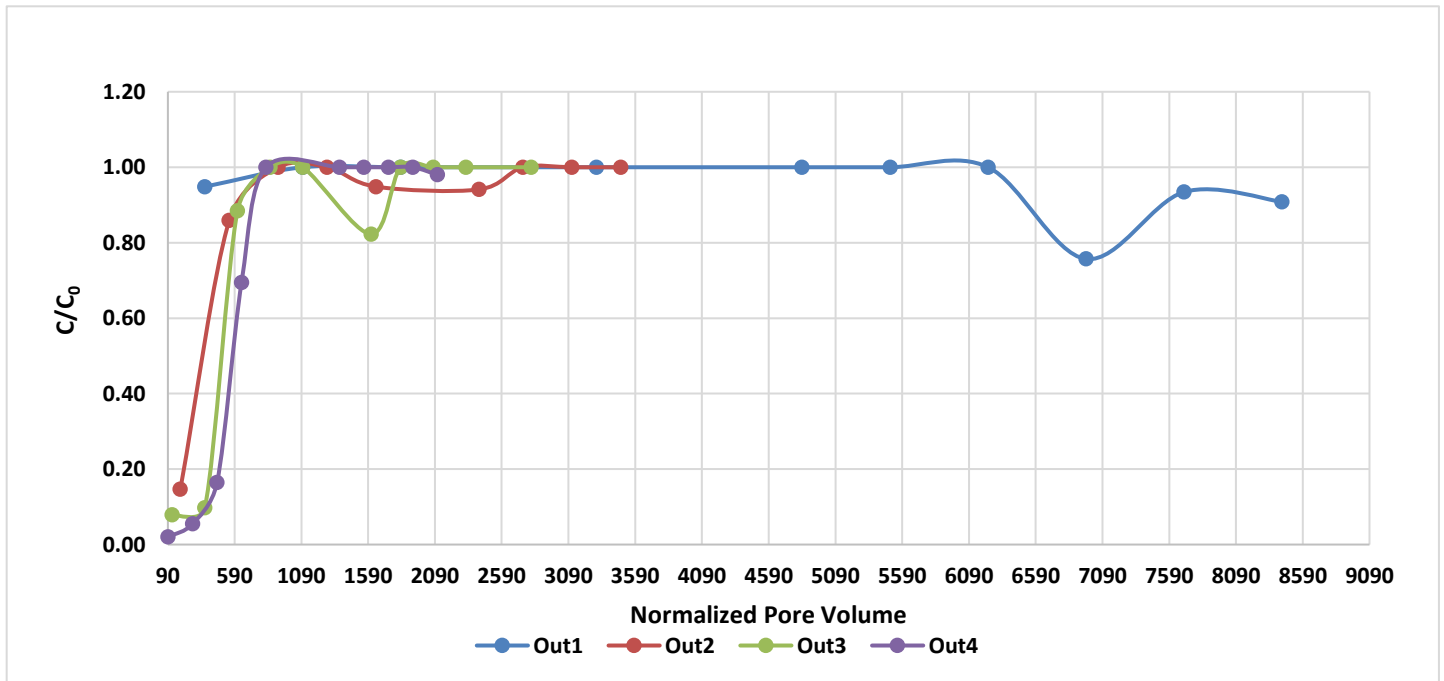
Βαθμός Απομάκρυνσης (%)					
Time (hr)	Treated Volume (L)	BA _{Out1} (%)	BA _{Out2} (%)	BA _{Out3} (%)	BA _{Out4} (%)
12	13	5%	85%	92%	
36	39	-3%	14%	90%	94%
60	65	-28%		12%	84%
84	91		-7%		31%
108	117	37%	5%	-5%	-88%
158	171	-5%	6%	18%	
180	194	-3%	-12%	-30%	-12%
204	220	-15%	-10%	-8%	-28%
228	246	24%	-16%	-7%	-26%
252	272	7%	20%	29%	-19%
276	298	9%	30%	-6%	2%
300	324				28%

Πίνακας 14.16: Στατιστικά στοιχεία των δειγμάτων της τροφοδοσίας για τη ναπροξένη κατά τον 1^ο πειραματικό κύκλο.

Μέση τιμή εισροής (ng/L)	Τυπική Απόκλιση	Συντελεστής μεταβλητότητας (%)
905	147	16%



Διάγραμμα 14.5: Χρονική εξέλιξη των λόγων C/C_0 κατά τον 1^ο πειραματικό κύκλο για τη ναπροξένη.

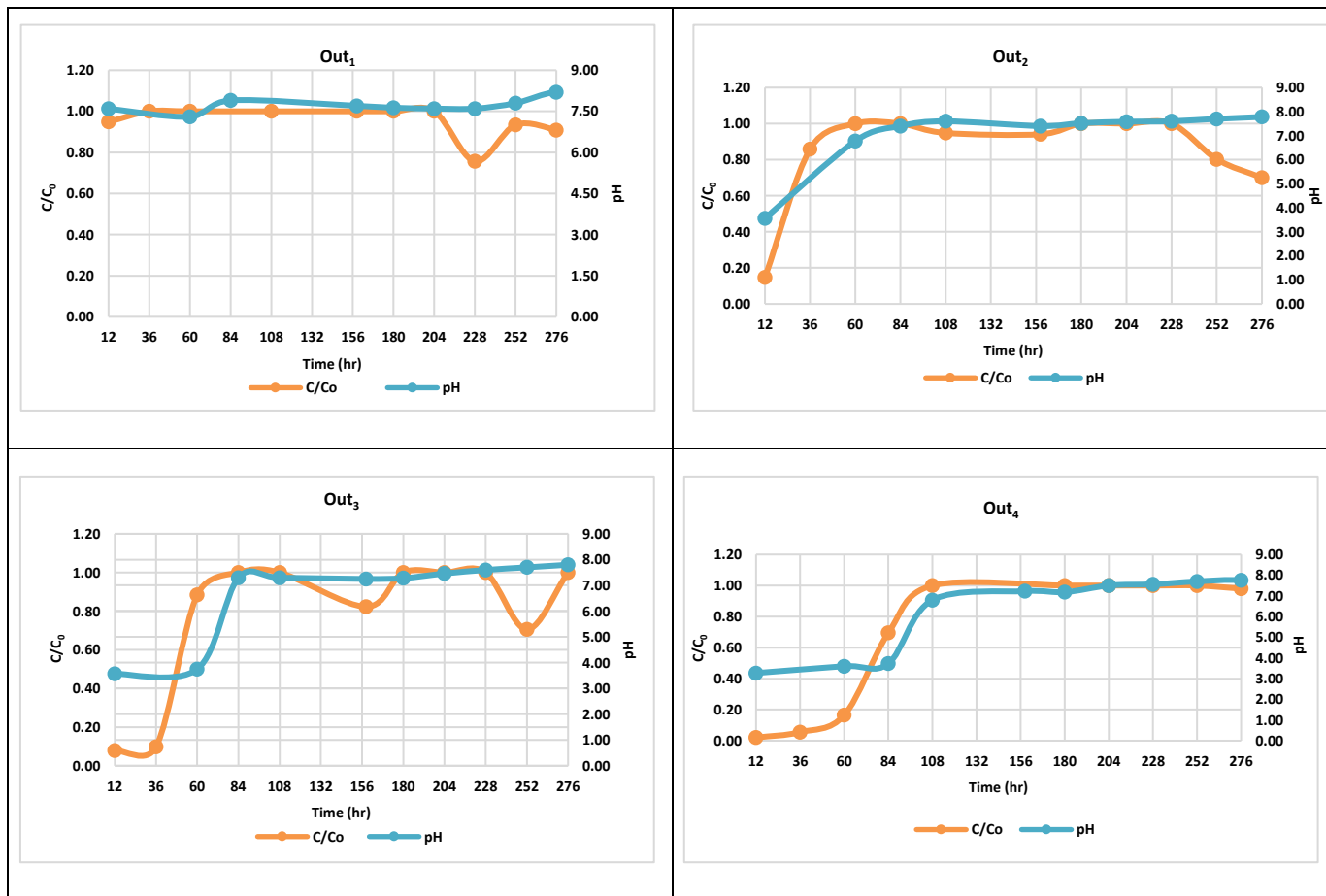


Διάγραμμα 14.6: Λόγος C/C_0 σε συνάρτηση με το NPV για τη ναπροξένη κατά τον 1^ο πειραματικό κύκλο.

Η ικανότητα απομάκρυνσης της 1^{ης} και της 2^{ης} στήλης εξαντλήθηκε κατά τις 12 και 36 ώρες λειτουργίας του συστήματος, αντίστοιχα. Παρατηρείται ότι η καμπύλη breakthrough μετατοπίζεται προς τα δεξιά όσο αυξάνεται το ύψος της στήλης. Η 3^η και 4^η στήλη έφτασε σε κορεσμό κατά τις 60 και 108 ώρες

λειτουργίας, αντίστοιχα. Κατά τις 36 ώρες λειτουργίας, ο βαθμός απομάκρυνσης στη 3^η και 4^η στήλη είναι ίσος με 90% και 94%, αντίστοιχα. Με βάση το Διάγραμμα 14.6, η 1^η, 2^η, 3^η, 4^η στήλη φτάνει σε κορεσμό σε 367, 550, 611 και 825 κανονικοποιημένο όγκο πόρων, αντίστοιχα.

Πίνακας 14.17: Χρονική εξέλιξη των λόγων C/C_0 και του pH κάθε στήλης για τη ναπροξένη κατά τον 1^ο πειραματικό κύκλο.



Στη 1^η στήλη το pH είναι ίσο με 7.60 κατά τις 12 ώρες μετά από την έναρξη λειτουργίας του συστήματος, όπου παρατηρήθηκε και ο πλήρης κορεσμός. Από τα batch πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, παρατηρήθηκε ότι η ναπροξένη δεν απομακρύνεται σε pH=7 και για αυτό επειδή οι τιμές του pH κυμαίνονται κοντά σε αυτή την τιμή από την αρχή του πειράματος, φαίνεται ότι η ικανότητα της στήλης να απομακρύνει την ουσία-στόχο είναι ήδη μειωμένη.

Στη 2^η στήλη στις 12 ώρες λειτουργίας και για pH=3.56, ο λόγος C/C_0 είναι ίσος με 0.15 και με την αύξηση του pH σε 6.78, η ικανότητα απομάκρυνσης έφτασε σε breakthrough στις 36 ώρες λειτουργίας. Στην τρίτη 3^η για pH=3.57 ο βαθμός απομάκρυνσης ο λόγος C/C_0 είναι ίσος με 0.08 κατά τις 12 ώρες λειτουργίας του συστήματος, ενώ κατά τις 24 ώρες λειτουργίας ο λόγος είναι ίσος με 0.88 και το pH είναι

ίσο με 3.75 και με την αύξηση του pH σε 7.29 κατά τις 84 ώρες λειτουργίας, η ικανότητα απομάκρυνσης της στήλης εξαντλήθηκε πλήρως. Επιπλέον, για pH=3.5, στη 4^η στήλη, ο λόγος C/C₀ είναι ίσος με 0.06 και με την αύξηση του pH σε 3.73, ο λόγος C/C₀ είναι ίσος με 0.69 κατά τις 84 ώρες λειτουργίας κατά τις 108 ώρες λειτουργίας σε pH ίσο με 6.8, η στήλη έφτασε σε κορεσμό. Ο βαθμός απομάκρυνσης της ναπροξένης μειώνεται βαθμιαία με την αύξηση του χρόνου λειτουργίας και το pH αυξάνεται επίσης σταδιακά και επομένως δεν διαφαίνεται εμφανώς εάν αυτή η αδυναμία απομάκρυνσης της ένωσης-στόχου, οφείλεται στην αύξηση του pH ή στο πάχος της στήλης.

14.5 Διοφαινόλη Α

Πίνακας 14.18: Αποτελέσματα για τη συγκέντρωση της διοφαινόλης Α στην τροφοδοσία και στην έξοδο κάθε στήλης κατά τον 1^ο πειραματικό κύκλο.

C						
Time (hr)	Treated Volume (L)	C _{τροφοδοσίας} (ng/L)	C _{Out1} (ng/L)	C _{Out2} (ng/L)	C _{Out3} (ng/L)	C _{Out4} (ng/L)
0	0	1272				
12	13	1021	665	671	796	
36	39	1243	887	769	957	652
60	65	657	783	721	743	392
84	91	852		876	768	716
108	117	470	1031	879	1062	810
158	171	1327	1016	853	1068	
180	194	1423	1127	1256	1126	1216
204	220	1051	908	1244	5303	1156
228	246	881	852	1128	855	907
252	272	1646	1184		990	2187
276	298	1129				1176
300	324	1314				1017

Πίνακας 14.19: Λόγος C/C_0 για την έξοδο κάθε στήλης για τη δισφαινόλη Α κατά τον 1^ο πειραματικό κύκλο.

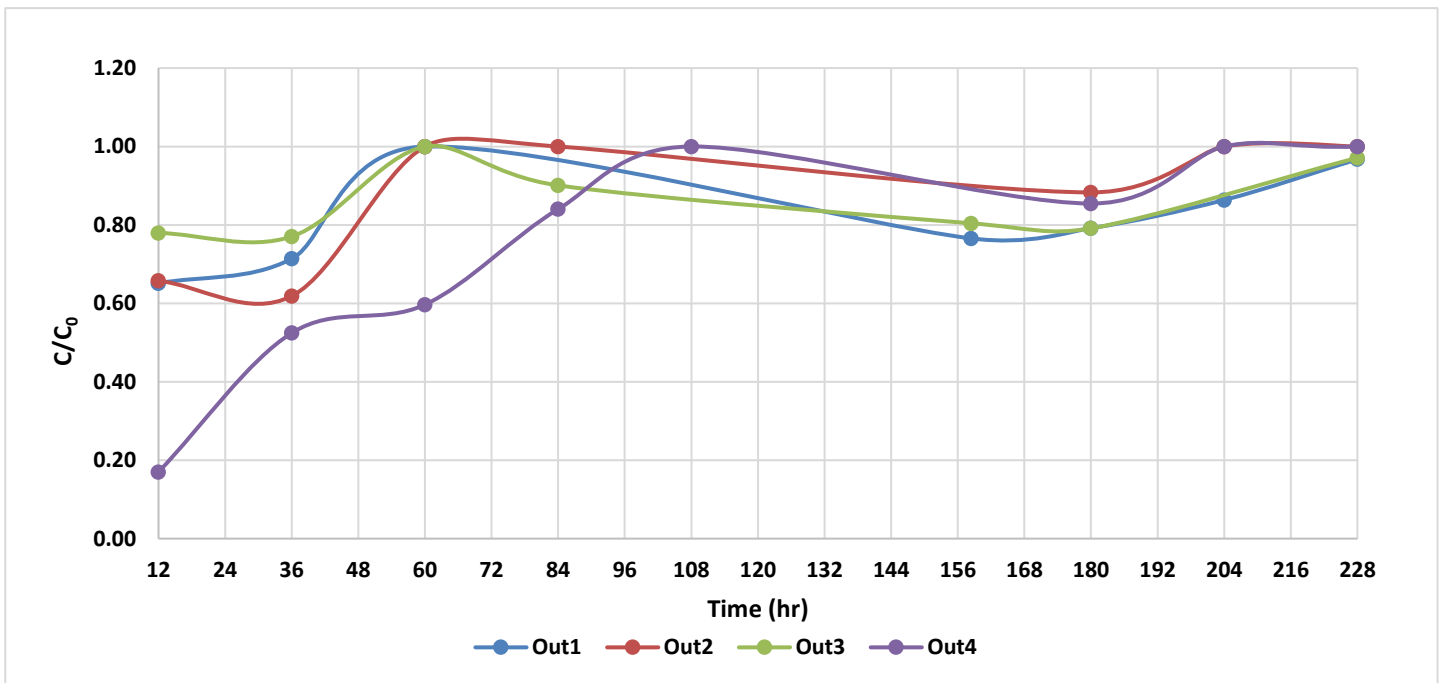
C/C_0					
Time (hr)	Treated Volume (L)	C/C_{0Out1}	C/C_{0Out2}	C/C_{0Out3}	C/C_{0Out4}
0	0	0.00	0.00	0.00	0.00
12	13	0.65	0.66	0.78	
36	39	0.71	0.62	0.77	0.52
60	65	1.19	1.10	1.13	0.60
84	91		1.03	0.90	0.84
108	117	2.19	1.87	2.26	1.72
158	171	0.77	0.64	0.80	
180	194	0.79	0.88	0.79	0.85
204	220	0.86	1.18		1.10
228	246	0.97	1.28	0.97	1.03
252	272	0.72		0.60	
276	298				1.04
300	324				0.77

Πίνακας 14.20: Βαθμός απομάκρυνσης από κάθε στήλη για τη δισφαινόλη Α κατά τον 1^ο πειραματικό κύκλο.

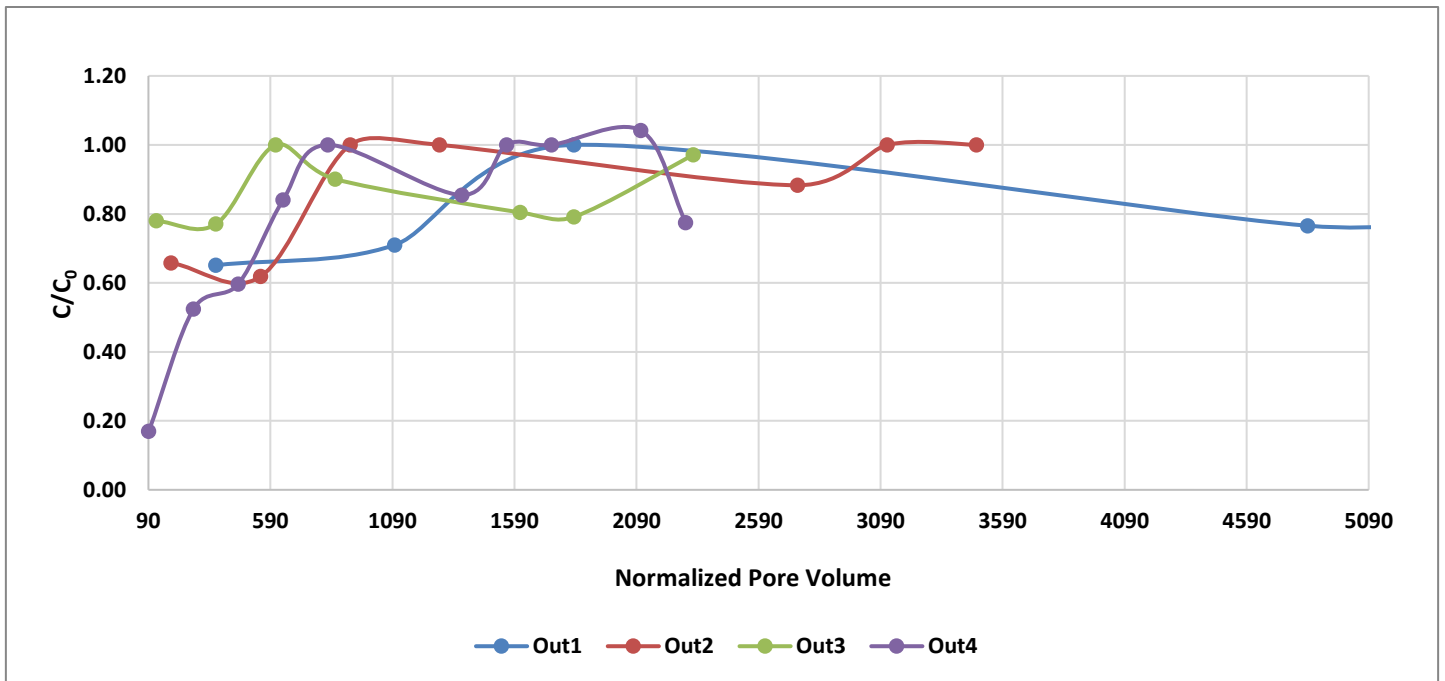
Βαθμός Απομάκρυνσης (%)					
Time (hr)	Treated Volume (L)	BA_{Out1} (%)	BA_{Out2} (%)	BA_{Out3} (%)	BA_{Out4} (%)
0	0	0%	0%	0.00	0.00
12	13	35%	34%	22%	
36	39	29%	38%	23%	48%
60	65	0%	0%		40%
84	91		0%	10%	16%
108	117				-72%
158	171	23%	36%	20%	
180	194	21%	12%	21%	15%
204	220	14%	0%	100%	-10%
228	246	3%	0%	3%	-3%
252	272	28%		40%	
276	298				0%
300	324				23%

Πίνακας 14.21: Στατιστικά στοιχεία των δειγμάτων της τροφοδοσίας για τη δισφαινόλη Α κατά τον 1^ο πειραματικό κύκλο.

Μέση τιμή εισροής (ng/L)	Τυπική Απόκλιση	Συντελεστής μεταβλητότητας (%)
1099	324	30%



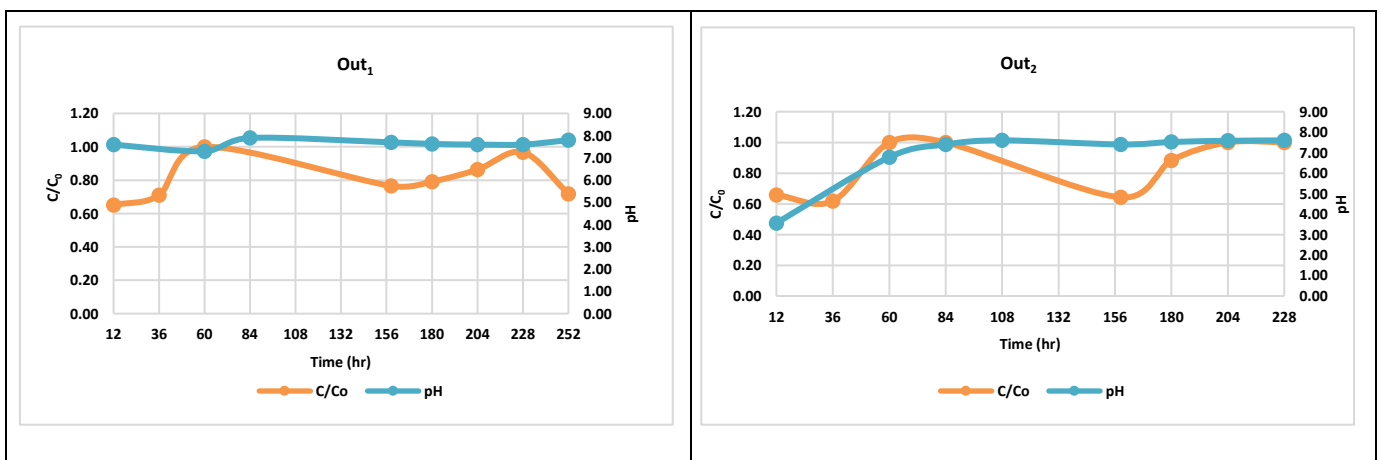
Διάγραμμα 14.7: Χρονική εξέλιξη των λόγων C/C_0 κατά τον 1^ο πειραματικό κύκλο για τη δισφαινόλη Α.

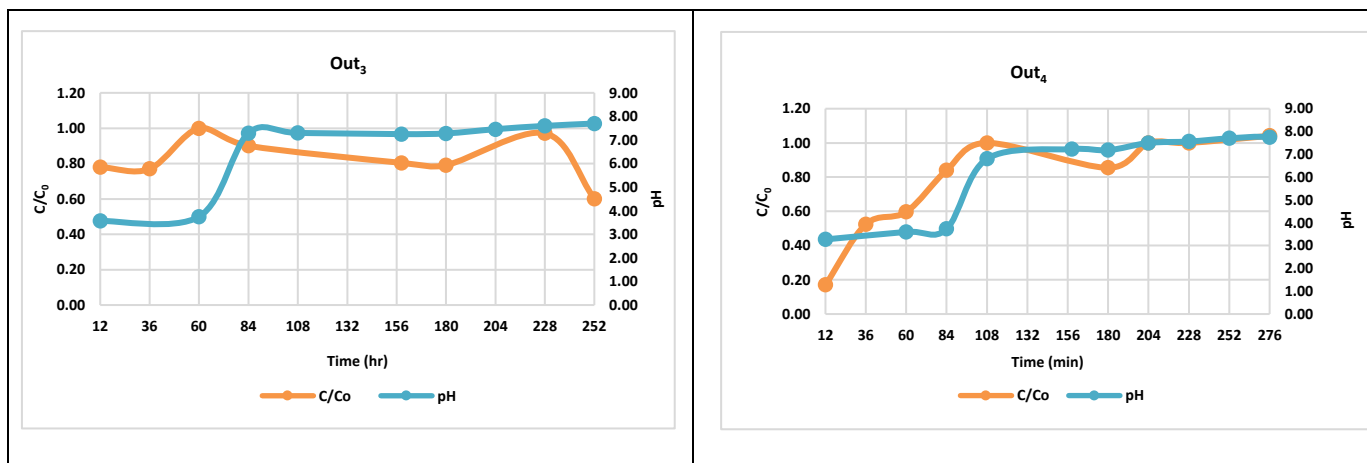


Διάγραμμα 14.8: Λόγος C/C_0 σε συνάρτηση με το NPV για τη δισφαινόλη A κατά τον 1^ο πειραματικό κύκλο.

Η ικανότητα απομάκρυνσης της 1^{ης}, 2^{ης}, 3^{ης} στήλης εξαντλήθηκε κατά τις 60 ώρες λειτουργίας του συστήματος. Τέλος, η ικανότητα απομάκρυνσης της 4^{ης} στήλης εξαντλήθηκε κατά τις 84 ώρες λειτουργίας. Με βάση το Διάγραμμα 14.8, η 1^η, 2^η, 3^η, 4^η στήλη φτάνει σε κορεσμό σε 1833, 917, 611 και 641 κανονικοποιημένο όγκο πόρων, αντίστοιχα. Οι μειώσεις του λόγου C/C_0 , μετά το σημείο κορεσμού είναι εντός του πειραματικού σφάλματος της μεθόδου προσδιορισμού των συγκεντρώσεων της ένωσης.

Πίνακας 14.22: Χρονική εξέλιξη των λόγων C/C_0 και του pH κάθε στήλης για τη δισφαινόλη A κατά τον 1^ο πειραματικό κύκλο.





Η 1^η στήλη για pH=7.60, η απομάκρυνση της BPA από το υδατικό διάλυμα ήταν ίση με 35% κατά τις 12 ώρες λειτουργίας. Στη 2^η στήλη, για pH=3.56, στις 12 ώρες λειτουργίας, η ο λόγος C/C₀ είναι ίσος με 0.66 και με την αύξηση του pH σε 6.78, κατά τις 60 ώρες λειτουργίας, η στήλη έφτασε στο σημείο breakthrough. Στην 3^η στήλη, κατά τις 12 ώρες λειτουργίας και για pH=3.57, ο λόγος C/C₀ ήταν ίσος με 0.78 και με την αύξηση του pH σε 7.29 κατά τις 84 ώρες λειτουργίας, η στήλη έφτασε σε πλήρη κορεσμό. Τέλος, για την 4^η στήλη το pH ήταν ίσο με 3.73 και ο λόγος C/C₀ ήταν ίσος με 0.84 και σε pH ίσο με 6.8 στις 108 ώρες λειτουργίας, έφτασε σε κορεσμό. Ακόμη και για όξινες τιμές του pH, ο λόγος C/C₀ είναι υψηλός και επομένως ο κορεσμός δεν οφείλεται στη μεταβολή του pH.

14.6 Εννεύλοφαινόλη

Πίνακας 14.23: Αποτελέσματα για τη συγκέντρωση της εννεύλοφαινόλης στην τροφοδοσία και στην έξοδο κάθε στήλης κατά τον 1^ο πειραματικό κύκλο.

Time (hr)	Treated Volume (L)	C				
		C _{τροφοδοσίας} (ng/L)	C _{Out1} (ng/L)	C _{Out2} (ng/L)	C _{Out3} (ng/L)	C _{Out4} (ng/L)
0	0	1050	0.00	0.00	0.00	0.00
12	13	1002	1284	1906	1054	
36	39	1250	598	904	830	1708
60	65	1571	1082	591	1456	1370
84	91	1086		1691	889	847
108	117	690	1261	1487	815	1275
158	171	841	942	773	1409	
180	194	922	2159	1907	1660	1710
204	220	1055	1624	757	865	1538
228	246	1635	1852	1233	1436	823
252	272	1263	1143	1489	826	1223
276	298	1203	1267	1392	3944	7252
300	324	1369				1327

Πίνακας 14.24: Λόγος C/C₀ για την έξοδο κάθε στήλης για την εννεύλοφαινόλη κατά τον 1^ο πειραματικό κύκλο.

Time (hr)	Treated Volume (L)	C/C ₀			
		C/C _{0Out1}	C/C _{0Out2}	C/C _{0Out3}	C/C _{0Out4}
0	0	0.00	0.00	0.00	0.00
12	13	1.28	1.90	1.05	
36	39	0.48	0.72	0.66	1.37
60	65	0.69	0.38	0.93	0.87
84	91		1.56	0.82	0.78
108	117	1.83	2.15	1.18	1.85
158	171	1.12	0.92	1.68	
180	194	2.34	2.07	1.80	1.86
204	220	1.54	0.72	0.82	1.46
228	246	1.13	0.75	0.88	0.50
252	272	0.91	1.18	0.65	0.97
276	298	1.05	1.16	3.28	6.03
300	324				0.97

Πίνακας 14.25: Στατιστικά στοιχεία των δειγμάτων της τροφοδοσίας για την εννεύλοφαινόλη κατά τον 1^ο πειραματικό κύκλο.

Μέση τιμή εισροής (ng/L)	Τυπική Απόκλιση	Συντελεστής μεταβλητότητας (%)
1149	272	24%

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την επεξεργασία των δειγμάτων των πειραμάτων για την εννεύλοφαινόλη, είναι αρκετά αντιφατικά και χρήζουν περαιτέρω διερεύνησης και για αυτό το λόγο δεν παρουσιάζονται τα διαγράμματα C/C₀ ως προς το χρόνο λειτουργίας του πιλοτικού συστήματος. Παρατηρείται ότι η εννεύλοφαινόλη αυξάνεται σε μεγάλο βαθμό σε κάποιες χρονικές στιγμές, γεγονός που δηλώνει την πιθανή έκλυση της από την ρητίνη, όπως αναφέρθηκε και στις δοκιμές batch.

14.7 Τρικλοζάνη

Πίνακας 14.26: Αποτελέσματα για τη συγκέντρωση της τρικλοζάνης στην τροφοδοσία και στην έξοδο κάθε στήλης κατά τον 1^ο πειραματικό κύκλο.

C						
Time (hr)	Treated Volume (L)	C _{τροφοδοσίας} (ng/L)	C _{Out1} (ng/L)	C _{Out2} (ng/L)	C _{Out3} (ng/L)	C _{Out4} (ng/L)
0	0	904				
12	13	1082	22	9	-3	0
36	39	985	82	28	0	8
60	65	505	180	30	1	-2
84	91	311		51	23	11
108	117	207	133	55	22	28
158	171	148	128	74	61	
180	194	289	194	156	61	137
204	220	170	162	97	123	
228	246	307	248	123	114	78
252	272	305	277	259	134	116
276	298	452	162	133	107	164
300	324	303				125

Πίνακας 14.27: Λόγος C/C₀ για την έξοδο κάθε στήλης για τη τρικλοζάνη κατά τον 1^ο πειραματικό κύκλο.

C/C ₀					
Time (hr)	Treated Volume (L)	C/C _{0Out1}	C/C _{0Out2}	C/C _{0Out3}	C/C _{0Out4}
0	0	0.00	0.00	0.00	0.00
12	13	0.02	0.01	0.00	
36	39	0.08	0.03	0.00	0.01
60	65	0.36	0.06	0.00	0.00
84	91		0.16	0.07	0.04
108	117	0.64	0.26	0.11	0.14
158	171	0.87	0.50	0.41	
180	194	0.67	0.54	0.21	0.47
204	220	0.95	0.57	0.72	
228	246	0.81	0.40	0.37	0.25
252	272	0.91	0.85	0.44	0.38
276	298	0.36	0.29	0.24	0.36
300	324				0.41

Πίνακας 14.28: Βαθμός απομάκρυνσης από κάθε στήλη για τη τρικλοζάνη κατά τον 1^ο πειραματικό κύκλο.

Απομάκρυνση (%)					
Time (hr)	Treated Volume (L)	BA _{Out1} (%)	BA _{Out2} (%)	BA _{Out3} (%)	BA _{Out4} (%)
0	0	0%	0.00	0.00	0.00
12	13	98%	99%	100%	
36	39	92%	97%	100%	99%
60	65	64%	94%	100%	100%
84	91	100%	84%	93%	96%
108	117	36%	74%	89%	86%
158	171	13%	50%	59%	
180	194	33%	46%	79%	53%
204	220	5%	43%	28%	
228	246	19%	60%	63%	75%
252	272	9%	15%	56%	62%
276	298	64%	71%	76%	64%
300	324				59%

Πίνακας 14.29: Στατιστικά στοιχεία των δειγμάτων της τροφοδοσίας για τη τρικλοζάνη κατά τον 1^ο πειραματικό κύκλο.

Μέση τιμή εισροής (ng/L)	Τυπική Απόκλιση	Συντελεστής μεταβλητότητας (%)
459	304	66%

Πίνακας 14.30: Στατιστικά στοιχεία των δειγμάτων της τροφοδοσίας για τη τρικλοζάνη για την περίοδο 23.10.2020-25.10.2020.

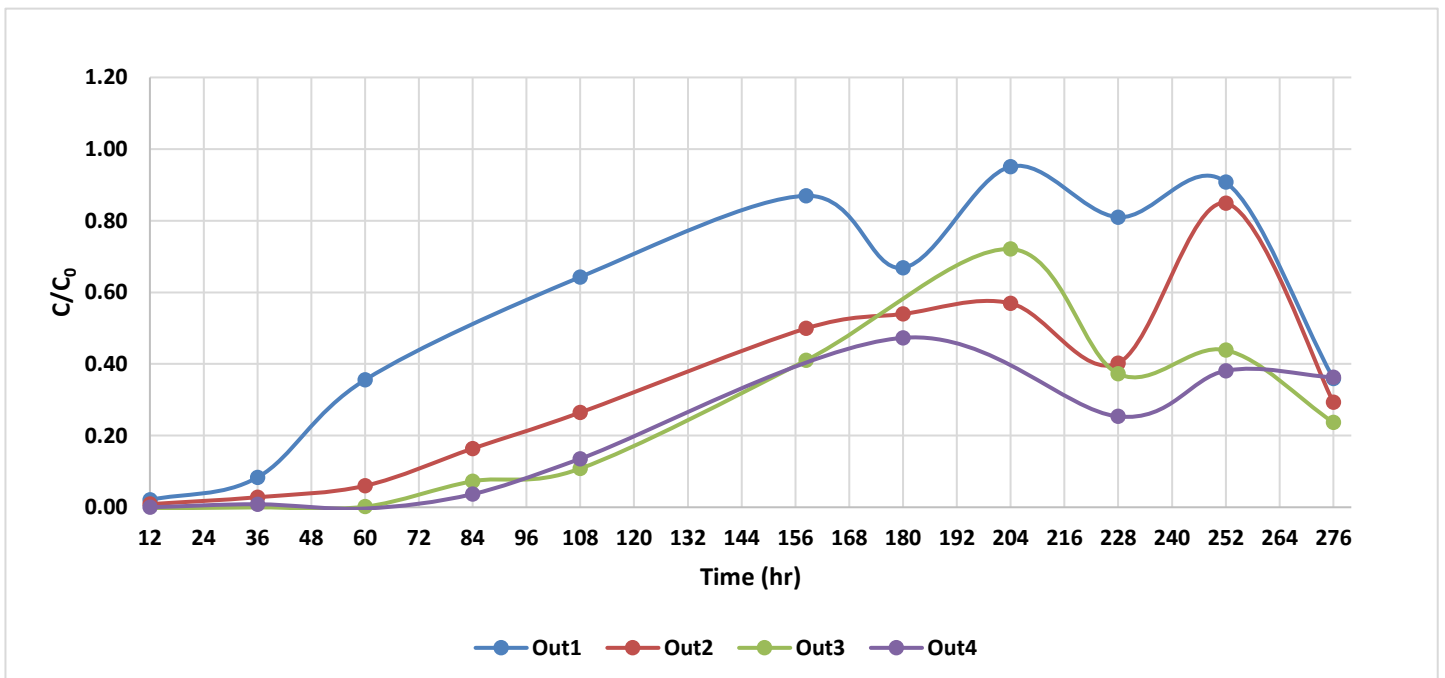
23.10.2020-25.10.2020		
Μέση τιμή εισροής (ng/L)	Τυπική Απόκλιση	Συντελεστής μεταβλητότητας (%)
990	89	9%

Από τον Πίνακα 14.26, παρατηρούνται αρνητικές τιμές της συγκέντρωσης της τρικλοζάνης στις στήλες και επίσης κάποιες τιμές είναι κάτω από το όριο ποσοτικοποίησης, το οποίο είναι ίσο με 30 ng/L, συνεπώς φαίνεται ότι η τρικλοζάνη απομακρύνθηκε 100% από το υδατικό διάλυμα, στις χρονικές στιγμές που παρατηρείται. Επίσης, παρατηρείται όπως και στα προηγούμενα πειράματα το πρόβλημα της ανάκτησης της τρικλοζάνης.

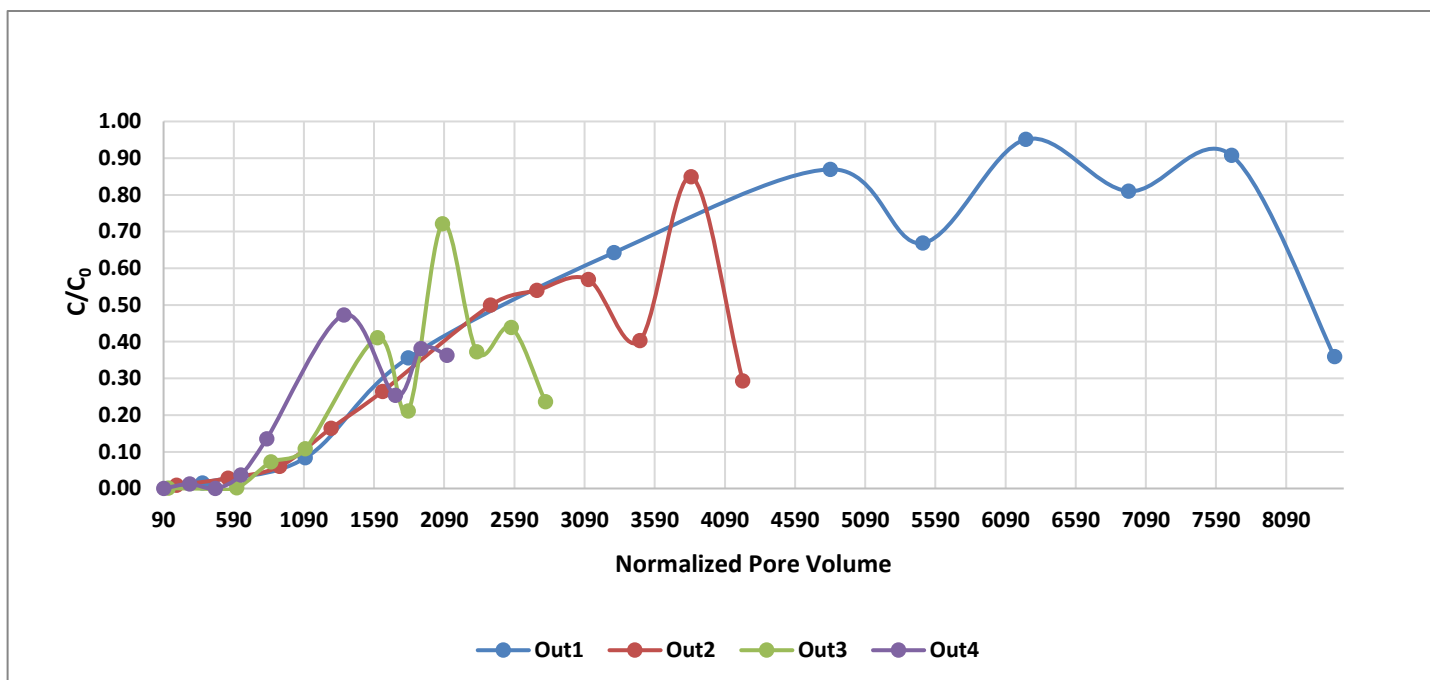
Πίνακας 14.31: Στατιστικά στοιχεία των δειγμάτων της τροφοδοσίας για τη τρικλοζάνη για την περίοδο 26.10.2020-4.11.2020.

26.10.2020- 4.11.2020		
Μέση τιμή εισροής (ng/L)	Τυπική Απόκλιση	Συντελεστής μεταβλητότητας (%)
300	113	38%

Η τρικλοζάνη είναι μία ένωση που απαιτεί περαιτέρω διερεύνηση καθώς και η ανάκτηση της από την ανάλυση της αέριας χρωματογραφίας-φασματομετρίας μάζας δεν είναι ικανοποιητική (παρόλο που κατά τη διενέργεια των πειραμάτων εισάγεται σε ποσότητα ήτοι 1000 ng/L, η ανάκτηση κυμαίνεται στα 148-505 ng/L). Κατά τις δύο πρώτες μέρες λειτουργίας του συστήματος, η αρχική συγκέντρωση της τρικλοζάνης μετρήθηκε κοντά στα 1000 ng/L, όμως για τις επόμενες μέρες λειτουργίας του συστήματος, μετρήθηκε πολύ μικρή συγκέντρωση και για αυτό το λόγο παρουσιάστηκαν δυο ξεχωριστοί πίνακες των στατιστικών στοιχείων.



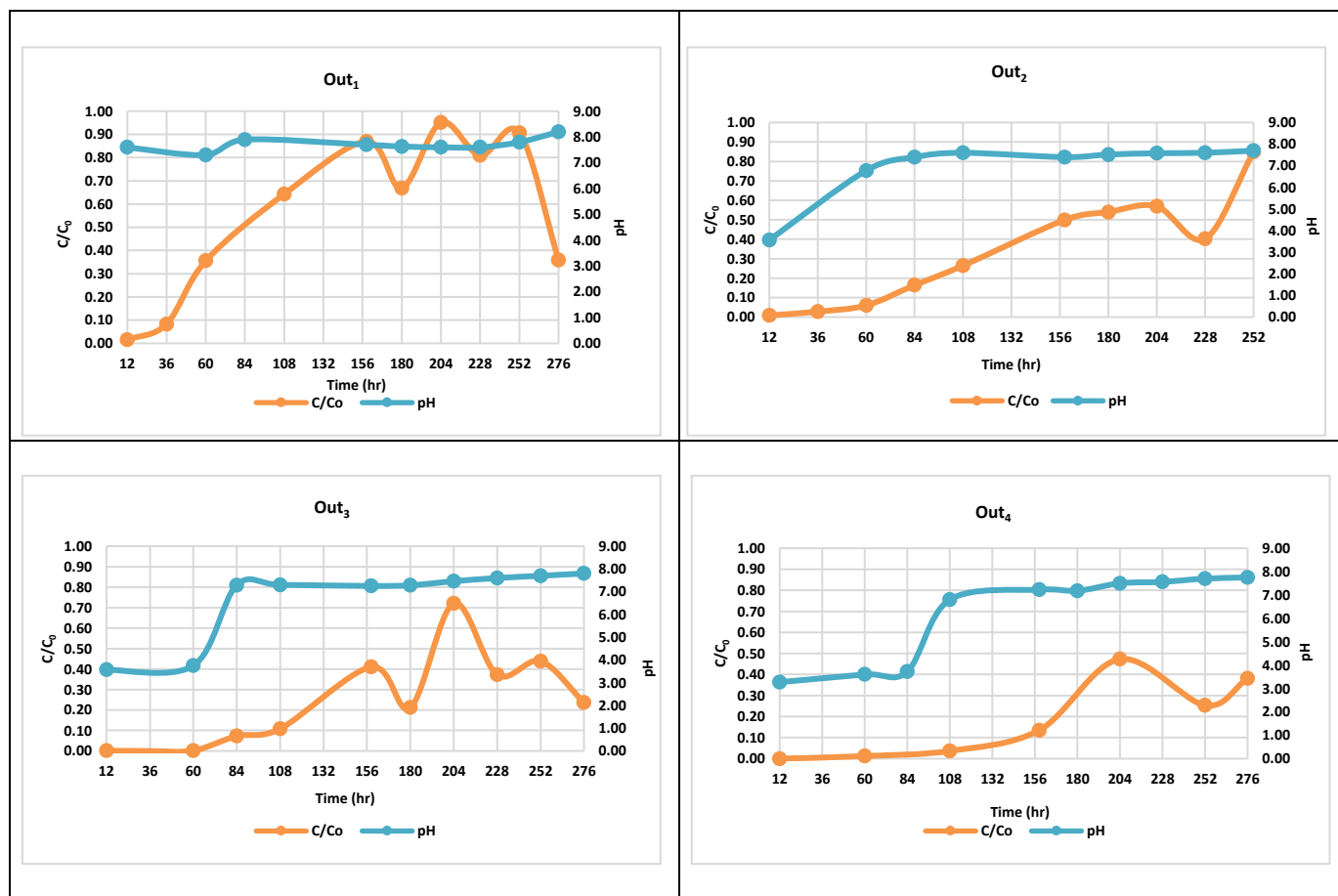
Διάγραμμα 14.9: Χρονική εξέλιξη των λόγων C/C₀ τον 1^ο πειραματικό κύκλο για τη τρικλοζάνη.



Διάγραμμα 14.10: Λόγος C/C_0 σε συνάρτηση με το NPV για τη τρικλοζάνη κατά τον 1^ο πειραματικό κύκλο.

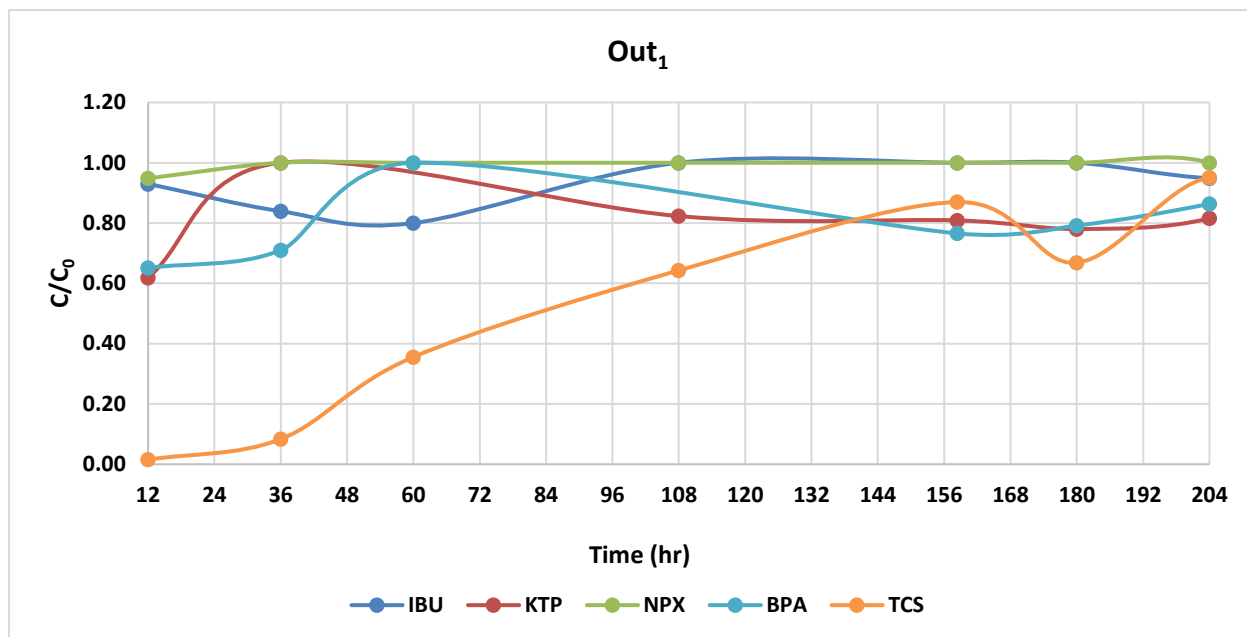
Από το Διάγραμμα 14.9 παρατηρείται ότι η ικανότητα απομάκρυνσης της τρικλοζάνης από την πρώτη στήλη εξαντλήθηκε κατά τις 158 ώρες λειτουργίας ($C/C_0=0.87$). Ενώ η ικανότητα απομάκρυνσης της δεύτερης στήλης εξαντλήθηκε κατά τις 252 ώρες λειτουργίας ($C/C_0=0.85$). Ο μεγάλος βαθμός απόδοσης απομάκρυνσης της τρικλοζάνης από τη 1^η και 2^η στήλη, που παρατηρείται κατά τις 276 ώρες λειτουργίας, οφείλεται πιθανόν στη μικροβιολογική δραστηριότητα που παρατηρήθηκε στους κόκκους της ρητίνης. Σημαντικό, ακόμη ότι η 3^η και 4^η στήλη δεν επήλθαν σε κορεσμό κατά τη διάρκεια λειτουργίας του πειραματικού συστήματος. Επιπλέον, η 1^η στήλη απομάκρυνε σχεδόν το 100% της TCS μέχρι τις 36 ώρες λειτουργίας, ενώ η 2^η μέχρι τις 60 ώρες λειτουργίας και η 3^η και 4^η στήλη μέχρι τις 84 ώρες λειτουργίας. Ο κανονικοποιημένος όγκος πόρων για την 1^η στήλη, για $C/C_0=0.87$ είναι ίσος με 4840, ενώ για τη 2^η στήλη, για $C/C_0=0.85$ είναι ίσος με 3850.

Πίνακας 14.32: Χρονική εξέλιξη των λόγων C/C_0 και του pH κάθε στήλης για τη τρικλοζάνη κατά τον 1^ο πειραματικό κύκλο.



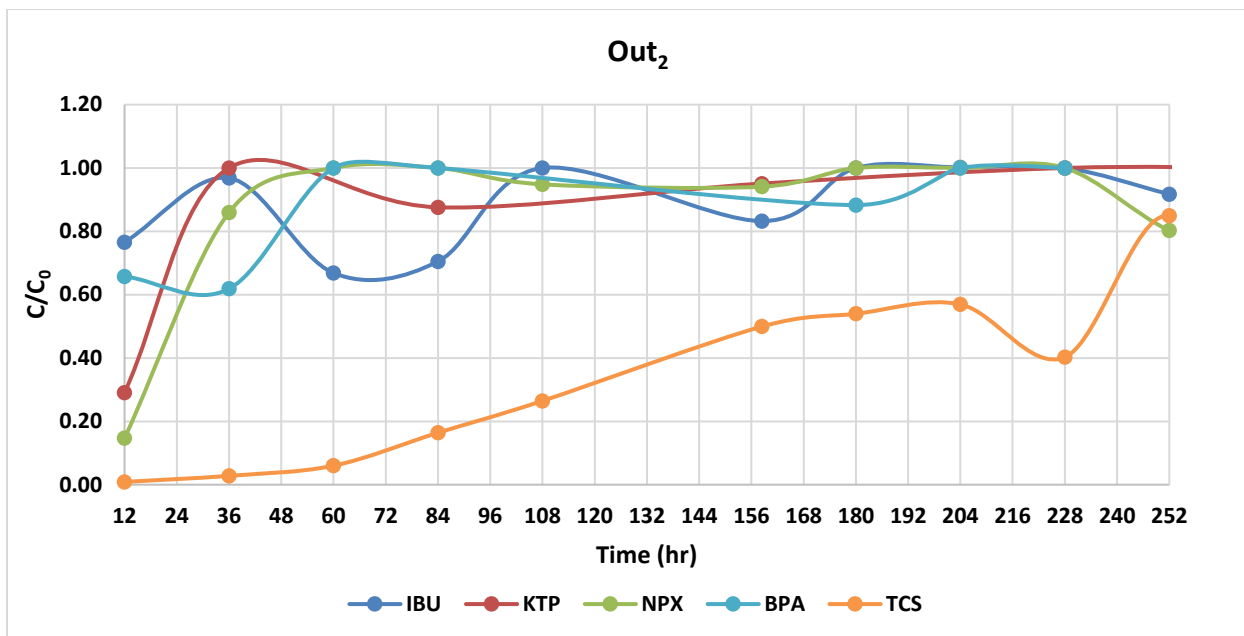
Παρατηρείται από τα παραπάνω διαγράμματα ότι η μεταβολή του pH από όξινες σε ουδέτερες συνθήκες δεν επηρεάζει την απομάκρυνση της τρικλοζάνης από το υδατικό διάλυμα.

14.8 Συγκριτική αξιολόγηση για τις ενώσεις –στόχους για τον 1^ο πειραματικό κύκλο



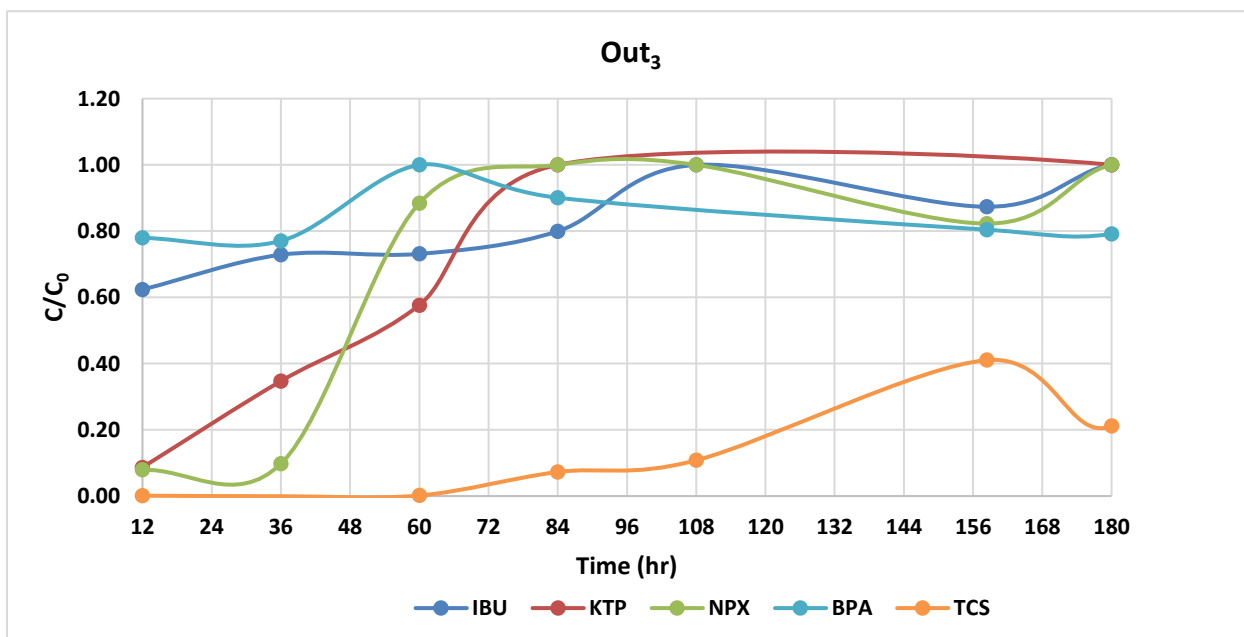
Διάγραμμα 14. 11: Χρονική εξέλιξη των λόγων C/C_0 της 1^{ης} στήλης για όλες τις ενώσεις στόχους κατά τον 1^ο πειραματικό κύκλο.

Παρατηρείται από το Διάγραμμα 14.11 ότι για την ναπροξένη και την ιβουπροφαίνη, η ικανότητα απομάκρυνσης της 1^{ης} στήλης εξαντλήθηκε κατά τις 12 ώρες λειτουργίας του συστήματος. Ενώ, για την κετοπροφένη και την δισφαινόλη Α εξαντλήθηκε κατά τις 36 και 60 ώρες λειτουργίας, αντίστοιχα. Για την τρικλοζάνη, η πρώτη στήλη έφτασε σε κορεσμό κατά τις 158 ώρες λειτουργίας.



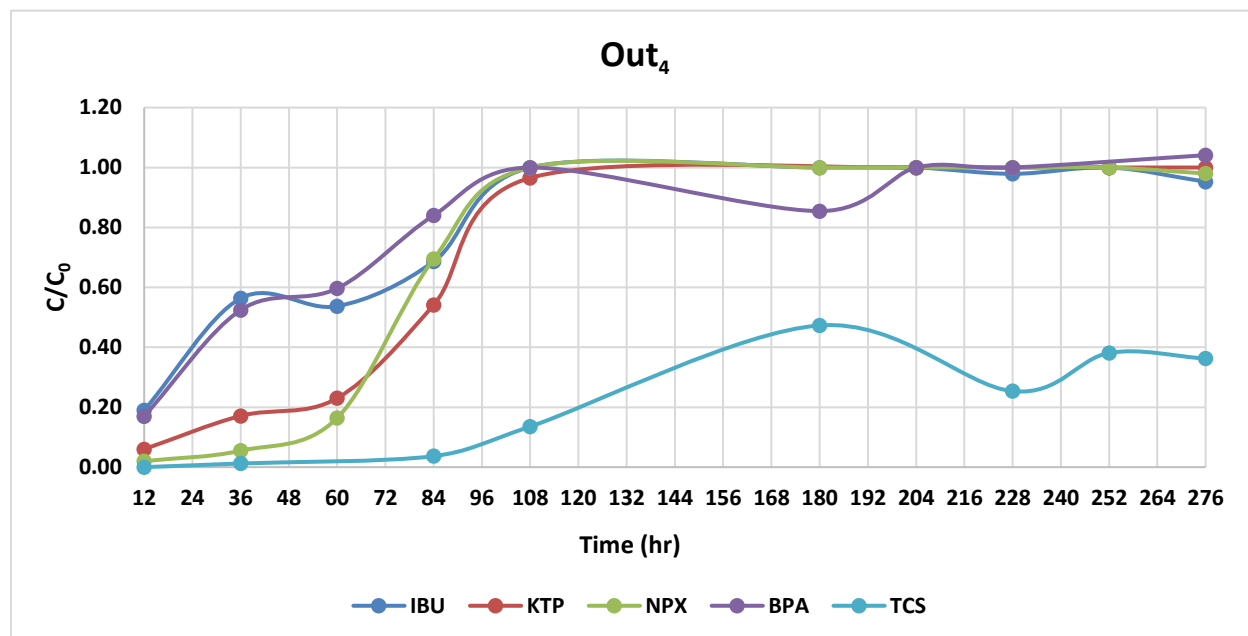
Διάγραμμα 14.12: Χρονική εξέλιξη των λόγων C/C_0 της 2^{ης} στήλης για όλες τις ενώσεις στόχους κατά τον 1^ο πειραματικό κύκλο.

Παρατηρείται από το Διάγραμμα 14.12 ότι για τη κετοπροφένη, ναπροξένη και την ιβουπροφαίνη, η ικανότητα απομάκρυνσης της 2^{ης} στήλης εξαντλήθηκε κατά τις 36 ώρες λειτουργίας του συστήματος. Ενώ, για την δισφαινόλη Α εξαντλήθηκε κατά 60 ώρες λειτουργίας. Η τρικλοζάνη παρουσίασε το μεγαλύτερο βαθμό απομάκρυνσης στην 2^η στήλη, όπου για τις 252 ώρες λειτουργίας ο λόγος C/C_0 είναι ίσος με 0.85.



Διάγραμμα 14.13: Χρονική εξέλιξη των λόγων C/C_0 της 3^{ης} στήλης για όλες τις ενώσεις στόχους κατά τη τον 1^ο πειραματικό κύκλο.

Παρατηρείται από το Διάγραμμα 14.13, ότι για την ιβουπροφαίνη και την κετοπροφένη, η 3^η στήλη εξαντλήθηκε κατά τις 84 ώρες λειτουργίας. Για την δισφαινόλη Α και τη ναπροξένη, η 3^η στήλη έφτασε σε κορεσμό κατά τις 60 ώρες λειτουργίας. Η τρικλοζάνη παρουσίασε το μεγαλύτερο βαθμό απομάκρυνσης στην 3^η στήλη και η οποία δεν έφτασε σε κορεσμό.



Διάγραμμα 14.14: Χρονική εξέλιξη των λόγων C/C_0 της 4^{ης} στήλης για όλες τις ενώσεις στόχους κατά τη τον 1^ο πειραματικό κύκλο.

Παρατηρείται από το Διάγραμμα 14.14 ότι για την ιβουπροφαίνη, κετροπροφένη και ναπροξένη, η ικανότητα απομάκρυνσης της 4^{ης} στήλης εξαντλήθηκε κατά τις 108 ώρες λειτουργίας του συστήματος. Ενώ για την δισφαινόλη Α, η 4^η στήλη έφτασε σε κορεσμό κατά τις 84 ώρες λειτουργίας ($C/C_0=0.84$). Η τρικλοζάνη παρουσίασε το μεγαλύτερο βαθμό απομάκρυνσης στην 4^η στήλη και η οποία δεν έφτασε σε κορεσμό.

Οι τέσσερις στήλες προσομοιώνουν μια στήλη με στρώμα R-nFe ύψους 40 cm (ύψος κλίνης), επομένως, κινούμενοι από την πρώτη στη τέταρτη στήλη, το ύψος του στρώματος της R-nFe αυξάνεται. Όσο αυξάνεται το ύψος του υλικού, αυξάνεται και ο χρόνος επαφής μεταξύ του υλικού R-nFe και των ενώσεων στόχων, επομένως αυξάνεται και η ανθεκτικότητα της στήλης ενάντια στους ρύπους (δηλαδή αντέχει για περισσότερο διάστημα λειτουργίας). Όπως αναφέρθηκε στο υποκεφάλαιο 11.1, ο χρόνος επαφής της 1^{ης}, 2^{ης}, 3^{ης}, και 4^{ης} στήλης είναι ίσος με, 1.96, 3.93, 5.89 και 7.89 λεπτά, αντίστοιχα. Είναι σαφές από αυτά τα διαγράμματα ότι σε μικρότερο ύψος κλίνης ο λόγος C/C_0 γίνεται πιο γρήγορα ίσος με τη μονάδα από ό, τι στο υψηλότερο ύψος κλίνης. Επιπλέον, σε μικρότερο ύψος κλίνης, η κλίση φτάνει σε κορεσμό σε λιγότερο χρόνο σε σύγκριση με το υψηλότερο ύψος κλίνης. Το μεγαλύτερο ύψος κλίνης αυξάνει το χρόνο επαφής μεταξύ του υλικού nZVI και των ενώσεων στόχων, προσφέροντας περισσότερες ενεργές θέσεις για την αντίδραση του R-nFe με τους στοχευόμενους ρύπους.

Πίνακας 14.33: Τιμές pH εισόδου και της εξόδου της κάθε στήλης κατά τον 1^ο πειραματικό κύκλο.

Time (hr)	pH _{In}	pH _{Out1}	pH _{Out2}	pH _{Out3}	pH _{Out4}
0					
12	7.6	7.6	3.56	3.57	3.27
36					
60	7.84	7.3	6.78	3.75	3.6
84	7.9	7.9	7.40	7.29	3.73
108	7.84		7.60	7.30	6.8
158	7.6	7.7	7.40	7.25	7.23
180	7.87	7.63	7.52	7.28	7.18
204	7.8	7.6	7.58	7.46	7.5
228	7.53	7.6	7.60	7.60	7.56
252	7.9	7.8	7.70	7.70	7.7
276	7.7	8.2	7.78	7.80	7.75
300	7.78	8	7.80	7.80	7.34

Πίνακας 14.34: Τιμές του διαλυμένου οξυγόνου (DO) στην είσοδο και σε όλες τις στήλες κατά τον 1^ο πειραματικό κύκλο.

Time (hr)	DO _{In} (mg/L)	DO _{Out1} (mg/L)	DO _{Out2} (mg/L)	DO _{Out3} (mg/L)	DO _{Out4} (mg/L)
108	6.07		3.92	4.11	5.52
158	5.34	3.68	6.04	6.7	6.9
180	8.51	5	4.29	3.76	6.05
204	8.48	7.59	5	4.4	7.43
228	5.52	5.73	6.05	6.7	6.95
252	8.38	5.18	5.05	5.33	7.14
276	8.4	5.65	6.4	5.52	7.64
300	7.32	8.4	8.2	6.8	8.1

Πίνακας 14.35: Θερμοκρασία στην είσοδο και στις στήλες κατά τον 1^ο πειραματικό κύκλο.

Time (hr)	T _{In} (°C)	T _{Out1} (°C)	T _{Out2} (°C)	T _{Out3} (°C)	T _{Out4} (°C)
108	21.4		21.4	21.4	21.8
158	18.9	19.3	18.8	20.1	20.7
180	22.6	22.9	22.9	22.9	22.9
204	22.4	22.5	22.7	22.7	22.6
228	22.3	22.2	22.2	22.2	21.8
252	21.2	21.2	22	22	21.9
276	22.3	22.3	22.3	22.3	22.2
300	21.7	21.3	21.9	22	21.8

Η τιμή του pH ήταν όξινη στην αρχή του πειράματος λόγω της όξινης φύσης τόσο του nZVI όσο και της ρητίνης που περιέχει τις όξινες σουλφονικές ρίζες. Το pH αυξήθηκε σταδιακά με την αύξηση του επεξεργασμένου όγκου μέχρι να εξισωθεί με το pH του διαλύματος της δεξαμενής εισόδου, ξεκινώντας την πρώτη έως την τελευταία στήλη. Επιπλέον, η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου, όπου οι τιμές του δηλώνουν ότι επικρατούν αερόβιες συνθήκες και η θερμοκρασία παραμένουν σταθερές κατά τη διάρκεια λειτουργίας του συστήματος, σε όλες τις στήλες.

15 Αποτελέσματα για κάθε ένωση στόχο για τον 2^ο πειραματικό κύκλο

Για κάθε στήλη και χρονική στιγμή υπολογίστηκε ο κανονικοποιημένος όγκος πόρων (Normalized Pore Volume, NPV), ο οποίος είναι ίσος με τον λόγο του επεξεργασμένου όγκου (Vt) κάθε στήλης προς τον όγκο των κενών της ρητίνης (V_{pore}), όπου είναι ίσος με $\frac{\pi D^2}{4} \times (\text{ύψος R} - \text{nFe}) \times \theta$, όπου θ το πορώδες και D η διάμετρος της στήλης. Ο NPV αντιπροσωπεύει πόσες φορές παραπάνω έχει επεξεργαστεί ο όγκος του διαλύματος από τον όγκο των κενών της ρητίνης. Οι αναλυτικοί υπολογισμοί παρουσιάζονται στο Παράρτημα. Ο NPV για κάθε στήλη παρουσιάζεται στον Πίνακα 15.1. Επιπλέον, παρουσιάζονται οι συνολικοί επεξεργασμένοι όγκοι στον Πίνακα 15.2.

Πίνακας 15.1: Τιμές του κανονικοποιημένου όγκου πόρων για κάθε στήλη.

Time (hr)	Normalized Pore Volume Out1	Normalized Pore Volume Out2	Normalized Pore Volume Out3	Normalized Pore Volume Out4
0	43	13	2	0
2	172	73	37	26
4	193	79	37	26
6	247	101	49	34
8	687	310	187	138
24	819	363	221	163
30	1268	569	356	263
48	1947	884	584	416
72	2462	1112	734	526
96	3137	1419	935	675
120	3304	1480	971	700
144	4128	1868	1260	886
192	4488	2018	1397	953
288	7380	3443	2336	1657

Πίνακας 15.2: Συνολικοί επεξεργασμένοι όγκοι κάθε στήλης.

Time(hr)	Vt _{Out1} (mL)	Vt _{Out2} (mL)	Vt _{Out3} (mL)	Vt _{Out4} (mL)
0	0	0	0.	0
2	1522	904	191	-15
4	6079	5147	3946	3657
6	6807	5570	3952	3657
8	8723	7152	5144	4850
24	24293	21905	19838	19544
30	28939	25638	23395	23071
48	44832	40246	37770	37148
72	68827	62452	61911	58785
96	87028	78636	77830	74419
120	110880	100269	99139	95473
144	116765	104638	102919	98990
192	145894	132040	133555	125318
288	158636	142673	148069	134717
408	260842	243359	247725	234232

Ο κορεσμός της κάθε στήλης (breakthrough) θεωρήθηκε ότι συνέβη όταν η συγκέντρωση (C) των ενώσεων στόχων στην εκροή από κάθε στήλη ήταν μεγαλύτερη από το 80% της αρχικής συγκέντρωσης στη δεξαμενή εισόδου (C₀).

15.1 Δικλοφενάκη

Πίνακας 15.3: Αποτελέσματα για τη συγκέντρωση της δικλοφενάκης στην τροφοδοσία και στην έξοδο κάθε στήλης κατά τον 2^ο πειραματικό κύκλο.

Time (hr)	C				
	C _{τροφοδοσίας} (ng/L)	C _{Out1} (ng/L)	C _{Out2} (ng/L)	C _{Out3} (ng/L)	C _{Out4} (ng/L)
2	5351	1525	507	392	163
4	5351	2623	651	498	666
6	5351	3087	1187	893	1125
8	5975	3093	1133	116	75
24	6243	6016	6638	3509	821
30	6243	4598		3600	1359
48	4518	5037	4187		
72	4744	4689	4429	5233	5485
96 ¹	984	2058	1982	3407	4264
120 ¹	1023	1175	899	2719	3566
144 ¹	1023	1843	153	450	3329
192 ¹	2178	1126	303	2071	2582
288 ¹	2823	608	157	93	2955
408 ¹	2385	1546	2397	4092	1470

¹ Οι τιμές εισόδου της δικλοφενάκης στη δεξαμενή τροφοδοσίας είναι μικρότερες από 5μg/L και επομένως δεν λήφθηκαν υπόψιν στην αξιολόγηση των αποτελεσμάτων.

Πίνακας 15.4: Λόγος C/C₀ για την έξοδο κάθε στήλης για την δικλοφενάκη κατά τον 2^ο πειραματικό κύκλο.

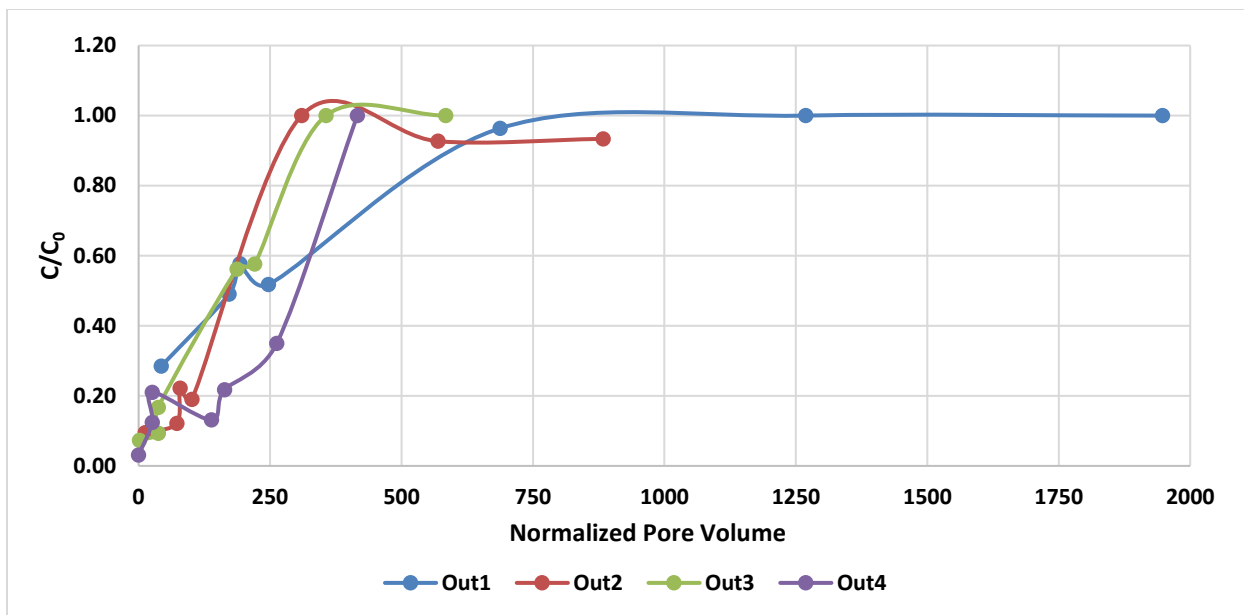
C/C ₀				
Time (hr)	C/C _{0Out1}	C/C _{0Out2}	C/C _{0Out3}	C/C _{0Out4}
2	0.28	0.09	0.07	0.03
4	0.49	0.12	0.09	0.12
6	0.58	0.22	0.17	0.21
8	0.52	0.19	0.02	0.01
24	0.96	1.06	0.56	0.13
30	0.74		0.58	0.22
48	1.12	0.93		
72	0.99	0.93	1.10	1.16

Πίνακας 15.5: Βαθμός απομάκρυνσης από κάθε στήλη για τη δικλοφενάκη κατά τον 2^ο πειραματικό κύκλο.

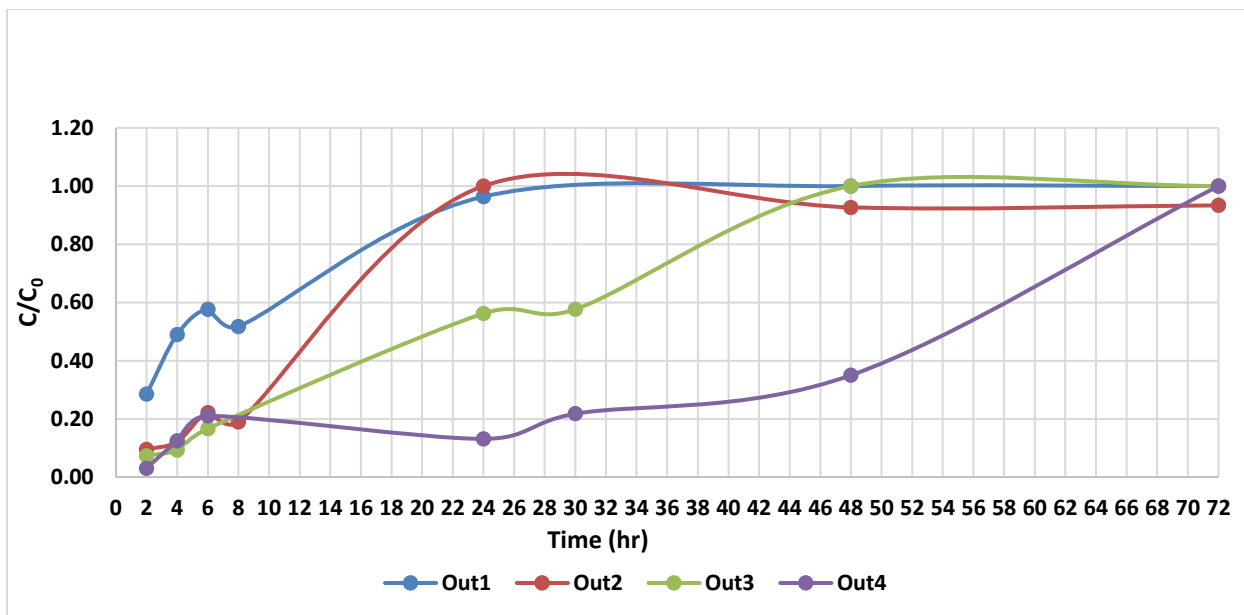
Απομάκρυνση (%)				
Time (hr)	BA _{Out1} (%)	BA _{Out2} (%)	BA _{Out3} (%)	BA _{Out4} (%)
2	72%	91%	93%	97%
4	51%	88%	91%	88%
6	42%	78%	83%	79%
8	48%	81%	98%	99%
24	4%	0%	44%	87%
30	26%		42%	78%
48	0%	7%		
72	1%	7%	0%	0%

Πίνακας 15.6: Στατιστικά στοιχεία των δειγμάτων της τροφοδοσίας για τη δικλοφενάκη κατά τον 2^ο πειραματικό κύκλο και μέχρι τις 72 ώρες λειτουργίας του συστήματος.

Μέση τιμή εισροής (ng/L)	Τυπική απόκλιση	Συντελεστής μεταβλητότητας (%)
5366	750	14%



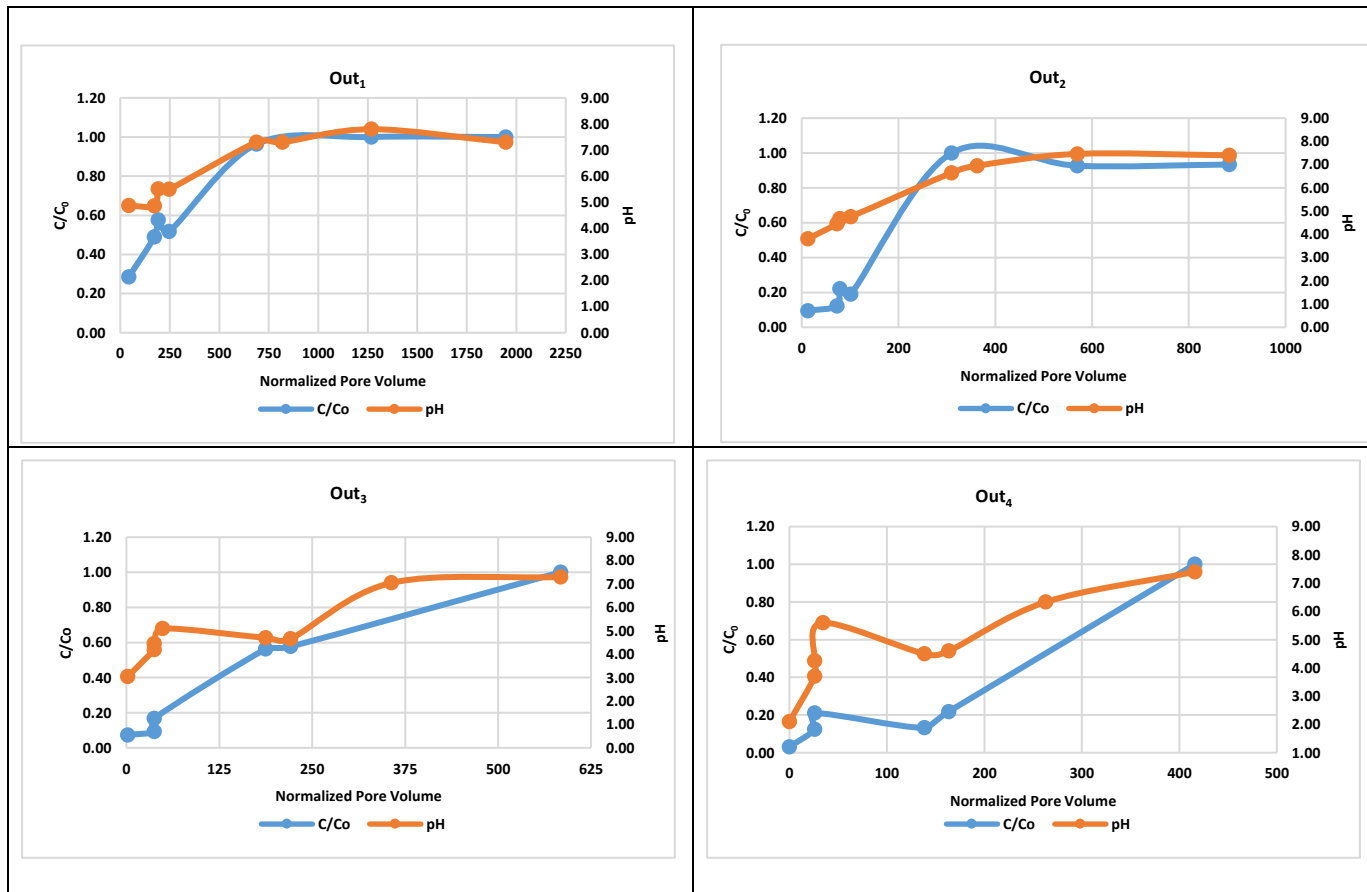
Διάγραμμα 15.1: Λόγος C/C_0 σε συνάρτηση με το NPV για τη δικλοφενάκη κατά τον 2^ο πειραματικό κύκλο.



Διάγραμμα 15.2: Χρονική εξέλιξη των λόγων C/C_0 κατά τον 2^ο πειραματικό κύκλο για τη δικλοφενάκη.

Σύμφωνα με το Διάγραμμα 15.1, η ικανότητα απομάκρυνσης των στηλών εξαντλείται σε ένα εύρος NPV ίσο με 310-690. Από το Διάγραμμα 15.2 παρατηρείται ότι όπως και κατά τον 1^ο πειραματικό κύκλο, αυξανόμενου του στρώματος R-nFe, η κλίση φτάνει σε κορεσμό σε μεγαλύτερο χρόνο. Συγκεκριμένα, η 1^η και η 2^η στήλη φτάνουν σε κορεσμό κατά τις 24 ώρες λειτουργίας του πιλοτικού συστήματος, αντίστοιχα. Ενώ, η 3^η και 4^η στήλη φτάνουν σε κορεσμό κατά τις 48 και 72 ώρες λειτουργίας, αντίστοιχα.

Πίνακας 15.7: Λόγος C/C_0 και το pH σε συνάρτηση του NPV κάθε στήλης για τη δικλοφενάκη κατά τον 2^ο πειραματικό κύκλο.



Το προφίλ του λόγου C/C_0 για την 1^η, 2^η, 3^η και 4^η στήλη είναι περίπου παράλληλο με το προφίλ του pH. Στην 1^η στήλη με την αύξηση του pH από 5.5 σε 7.3, ο λόγος C/C_0 αυξήθηκε από 0.52 σε 0.96. Στη 2^η στήλη με την αύξηση του pH από 4.76 σε 6.65, ο λόγος C/C_0 αυξήθηκε από 0.19 σε 1. Επιπλέον, στη 3^η στήλη για pH ίσο με 4.66, ο λόγος C/C_0 είναι ίσος με 0.58, ενώ για pH ίσο με 7.3 η στήλη φτάνει σε πλήρη κορεσμό. Στη 4^η στήλη για pH ίσο με 4.6, ο λόγος C/C_0 είναι ίσος με 0.22 και για pH ίσο με 7.4, η στήλη φτάνει σε πλήρη κορεσμό. Συνεπώς, φαίνεται ότι ταυτόχρονα με την αύξηση του pH από όξινες σε ουδέτερες συνθήκες, οι στήλες φτάνουν σε κορεσμό και επομένως το pH φαίνεται να παίζει σημαντικό ρόλο στην απομάκρυνση της δικλοφενάκης από το υλικό R-nFe.

15.2 Ιβουπροφαίνη

Πίνακας 15.8: Αποτελέσματα για τη συγκέντρωση της ιβουπροφαίνης στην τροφοδοσία και στην έξοδο κάθε στήλης κατά τον 2^ο πειραματικό κύκλο.

C					
Time (hr)	C _{τροφοδοσίας} (ng/L)	C _{Out1} (ng/L)	C _{Out2} (ng/L)	C _{Out3} (ng/L)	C _{Out4} (ng/L)
2	4787	2443	254	193	421
4	4787	3287	1430	271	279
6	4787	4919	2614	1616	697
8	5526	5298	2345	969	372
24	4980	4696	5377	4288	2737
30	4980	4548		6213	4537
48	4882	5262	5412	5538	
72	4949	4726	4504	5545	4997
96	4505	4908	4674	4967	4467
120	6281	5588	5215	4220	6450
144	6281	5308	5193	4992	5444
192	6574	5978	6258	5940	5848
288	5885	4757	5956	5540	5611
408	5885	6429	5780	6436	5857

Πίνακας 15.9: Λόγος C/C₀ για την έξοδο κάθε στήλης για την ιβουπροφαίνη κατά τον 2^ο πειραματικό κύκλο.

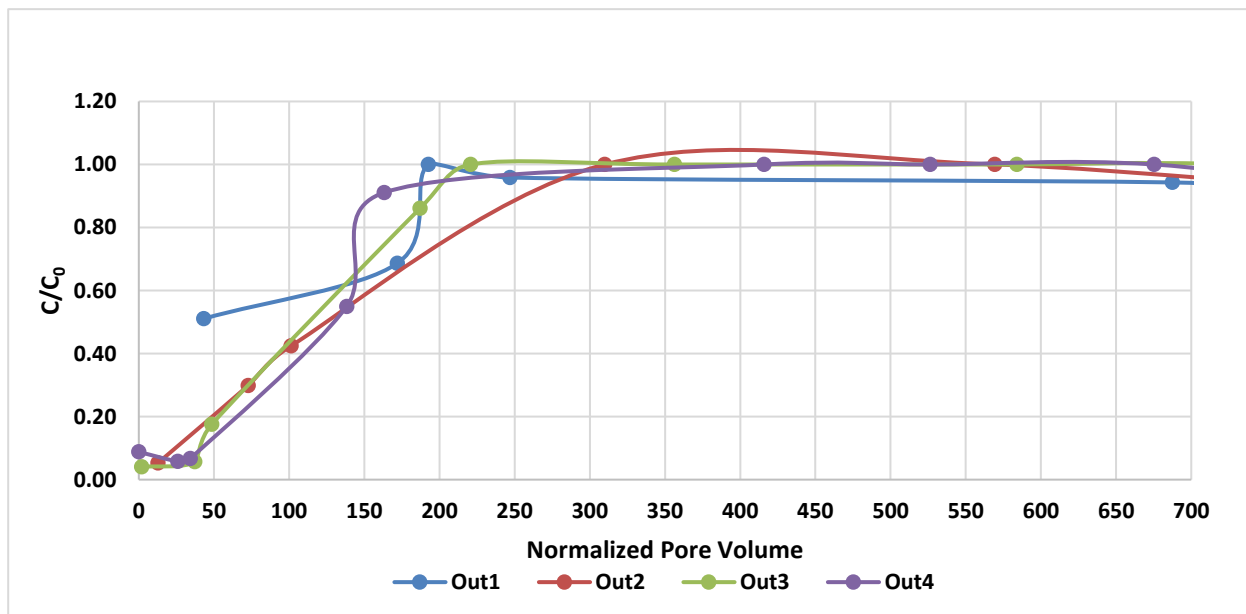
C/C ₀				
Time (hr)	C/C _{0Out1}	C/C _{0Out2}	C/C _{0Out3}	C/C _{0Out4}
2	0.51	0.05	0.04	0.09
4	0.69	0.30	0.06	0.06
6	1.03	0.55	0.34	0.15
8	0.96	0.42	0.18	0.07
24	0.94	1.08	0.86	0.55
30	0.91		1.25	0.91
48	1.08	1.11	1.13	
72	0.95	0.91	1.12	1.01
96	1.09	1.04	1.10	0.99
120	0.89	0.83	0.67	1.03
144	0.85	0.83	0.79	0.87
192	0.91	0.95	0.90	0.89
288	0.81	1.01	0.94	0.95
408	1.09	0.98	1.09	1.00

Πίνακας 15.10: Βαθμός απομάκρυνσης από κάθε στήλη για την ιβουπροφαίνη κατά τον 2^ο πειραματικό κύκλο.

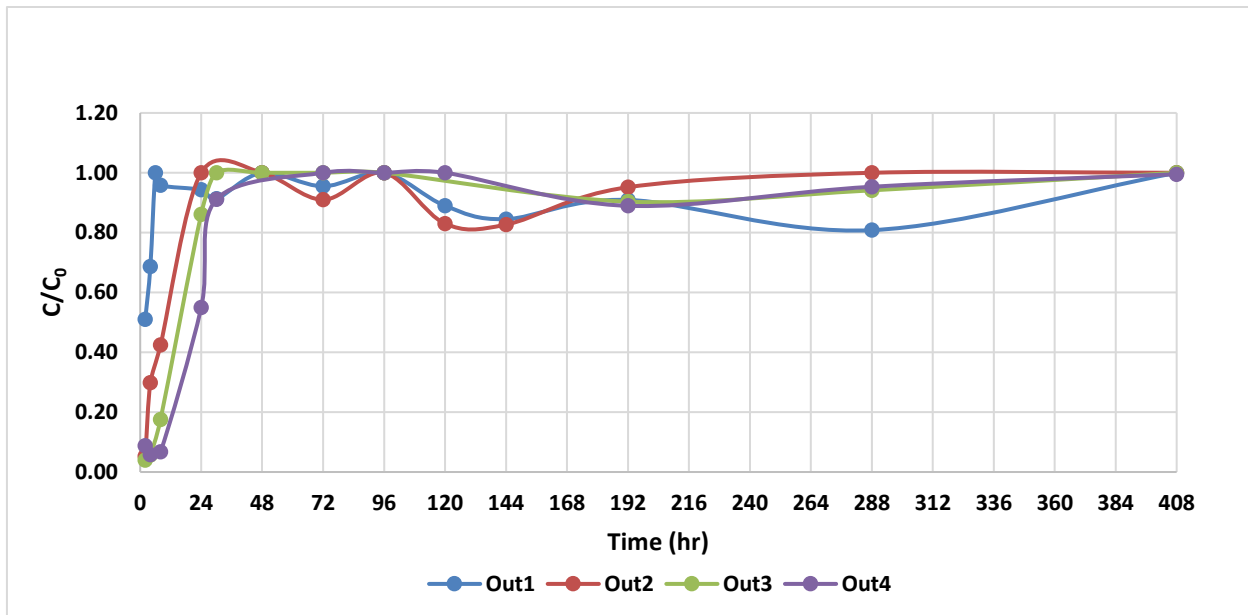
Απομάκρυνση (%)				
Time (hr)	BA _{Out1} (%)	BA _{Out2} (%)	BA _{Out3} (%)	BA _{Out4} (%)
2	49%	95%	96%	91%
4	31%	70%	94%	94%
6	-3%	45%	66%	85%
8	4%	58%	82%	93%
24	6%	-8%	14%	45%
30	9%		-25%	9%
48	-8%	-11%	-13%	
72	5%	9%	-12%	-1%
96	-9%	-4%	-10%	1%
120	11%	17%	33%	-3%
144	15%	17%	21%	13%
192	9%	5%	10%	11%
288	19%	-1%	6%	5%

Πίνακας 15.11: Στατιστικά στοιχεία των δειγμάτων της τροφοδοσίας για την ιβουπροφαίνη κατά τον 2^ο πειραματικό κύκλο.

Μέση τιμή εισροής (ng/L)	Τυπική απόκλιση	Συντελεστής μεταβλητότητας (%)
5375	727	14%



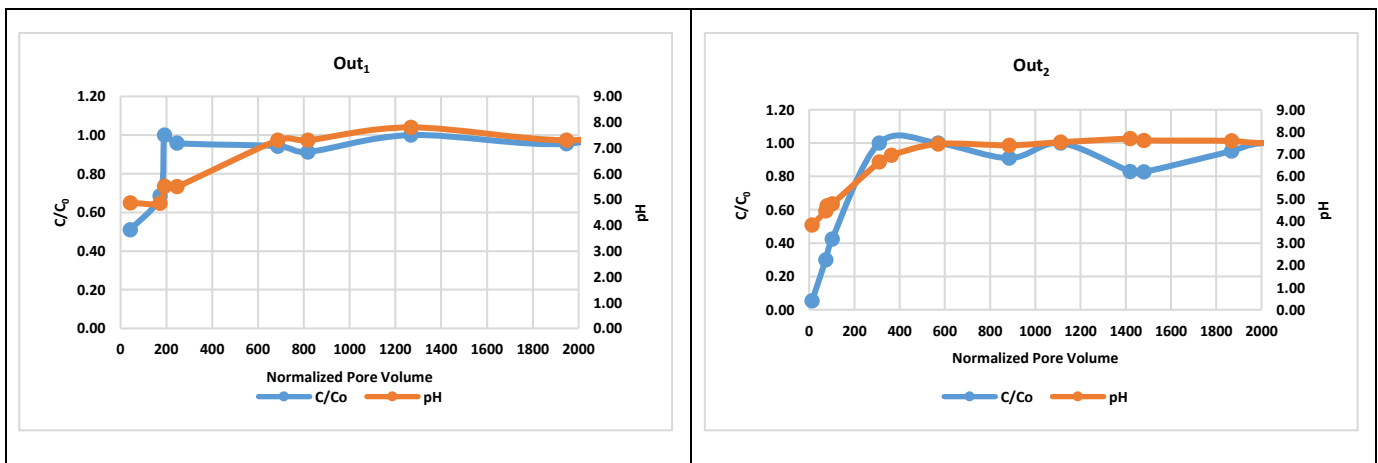
Διάγραμμα 15.3: Λόγος C/C₀ σε συνάρτηση με το NPV για την ιβουπροφαίνη κατά τον 2^ο πειραματικό κύκλο.

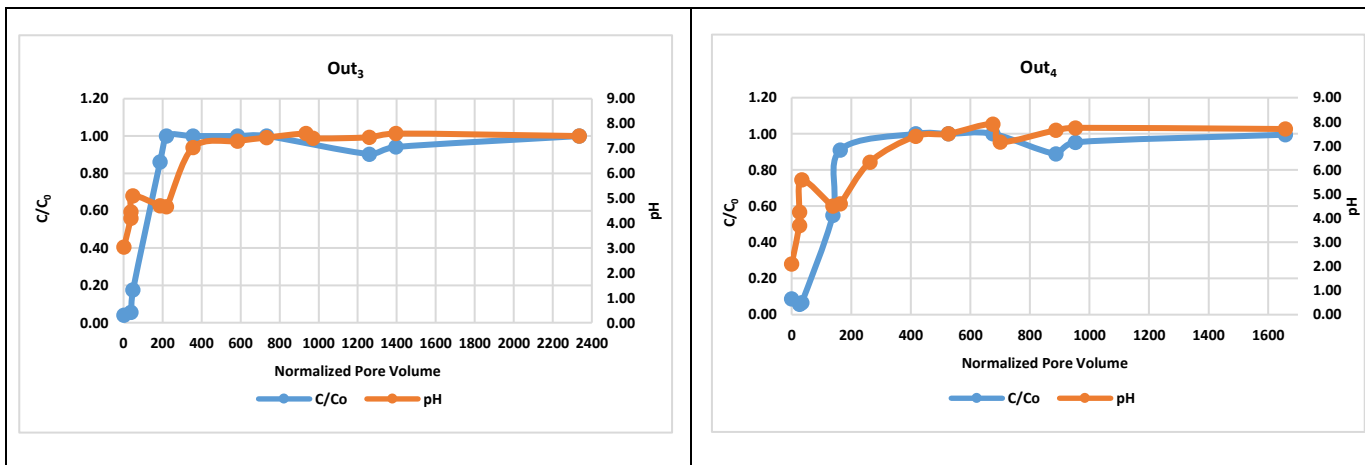


Διάγραμμα 15.4: Χρονική εξέλιξη των λόγων C/C_0 κατά τον 2^ο πειραματικό κύκλο για την ιβουπροφαίνη.

Σύμφωνα με το Διάγραμμα 15.3, η ικανότητα απομάκρυνσης των στηλών εξαντλείται σε ένα εύρος NPV ίσο με 160-310. Από το Διάγραμμα 15.4 παρατηρείται ότι όπως και κατά τον 1^ο πειραματικό κύκλο, αυξανόμενου του στρώματος R-nFe, η κλίση φτάνει σε κορεσμό σε μεγαλύτερο χρόνο. Συγκεκριμένα, η 1^η και η 2^η στήλη φτάνουν σε κορεσμό κατά τις 6 και 24 ώρες λειτουργίας του πιλοτικού συστήματος, αντίστοιχα. Ο λόγος C/C_0 της 3^{ης} στήλης για τις 24 ώρες λειτουργίας είναι ίσος με 0.86 και κατά τις 30 ώρες λειτουργίας έχει φτάσει σε πλήρη κορεσμό ($C/C_0=1$). Τέλος, ο λόγος C/C_0 της 4^{ης} στήλης για τις 30 ώρες λειτουργίας είναι ίσος με 0.91 και έχει φτάσει επομένως σε κορεσμό. Οι μειώσεις του λόγου C/C_0 , μετά το σημείο κορεσμού είναι εντός του πειραματικού σφάλματος της μεθόδου προσδιορισμού των συγκεντρώσεων της ένωσης.

Πίνακας 15.12: Λόγος C/C_0 και το pH σε συνάρτηση του NPV κάθε στήλης για την ιβουπροφαίνη κατά τον 2^ο πειραματικό κύκλο.





Το προφίλ του λόγου C/C_0 για την 1^η, 2^η, 3^η και 4^η στήλη είναι παράλληλο με το προφίλ του pH. Για τη 1^η στήλη παρατηρείται για NPV=43 και pH=4.9, ο λόγος C/C_0 είναι ίσος με 0.51, ενώ για NPV=193, και pH=5.5 παρατηρείται πλήρης κορεσμός της,. Επομένως, ο κορεσμός της στήλης πραγματοποιήθηκε για όξινες συνθήκες και δεν οφείλεται στο pH αλλά σ' ότι δεν επαρκεί το πάχος του στρώματος R-nFe.

Για τη 2^η στήλη, για NPV=101 και με pH=4.8, ο λόγος C/C_0 είναι ίσος με 0.4, ενώ για NPV=310 και pH=6.7, η στήλη φτάνει σε πλήρη κορεσμό. Για τη 3^η στήλη για pH=5.1 και NPV=49, ο λόγος C/C_0 είναι ίσος με 0.18, ενώ για pH=4.7 και NPV=187, ο λόγος C/C_0 είναι ίσος με 0.86. Στην 4^η στήλη για pH=5.6 και NPV=34, ο λόγος C/C_0 είναι ίσος με 0.07, ενώ για pH=4.6 και NPV=163, ο λόγος C/C_0 είναι ίσος με 0.91. Επομένως, ο πλήρης κορεσμός της 3^{ης} και 4^{ης} στήλης πραγματοποιήθηκε κάτω από όξινες συνθήκες και το pH δεν είχε επίδραση στην απομάκρυνση, αλλά ο κορεσμός συνέβη λόγω των μη επαρκών ενεργών θέσεων για την αντίδραση του υλικού R-nFe με την ιβουπροφαίνη.

15.3 Κετοπροφένη

Πίνακας 15.13: Αποτελέσματα για τη συγκέντρωση της κετοπροφένης στην τροφοδοσία και στην έξοδο κάθε στήλης κατά τον 2^ο πειραματικό κύκλο.

C					
Time (hr)	C _{τροφοδοσίας} (ng/L)	C _{Out1} (ng/L)	C _{Out2} (ng/L)	C _{Out3} (ng/L)	C _{Out4} (ng/L)
2	5302	1102	366	1943	1011
4	5302	2038	452	545	1059
6	5302	3860	1202	770	519
8	6290	4441	1098	393	118
24	5173	4700		4023	1012
30	5173	5905		5280	2414
48	5416	5795	5796		
72	6172	5301	5122	7031	6388
96	5037	5840	5740	5637	4626
120	5391	6227	5758	4991	6542
144	5391	6108	5068	4493	5506
192	5970	5824	6345	5193	5748
288	6377	3729	5747	4983	6387
408	6377	5239	5237	3692	5760

Πίνακας 15.14: Λόγος C/C₀ για την έξοδο κάθε στήλης για την κετοπροφένη κατά τον 2^ο πειραματικό κύκλο.

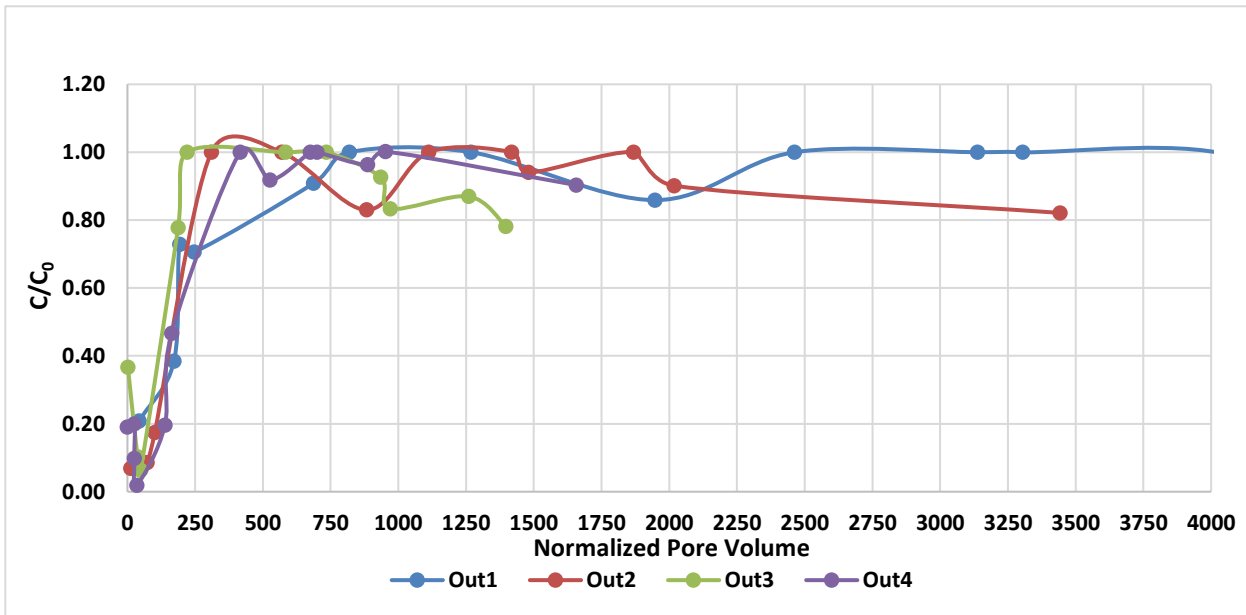
C/C ₀				
Time (hr)	C/C _{0Out1}	C/C _{0Out2}	C/C _{0Out3}	C/C _{0Out4}
2	0.21	0.07	0.37	0.19
4	0.38	0.09	0.10	0.20
6	0.73	0.23	0.15	0.10
8	0.71	0.17	0.06	0.02
24	0.91	1.00	0.78	0.20
30	1.14		1.02	0.47
48	1.07	1.07		
72	0.86	0.83	1.14	1.03
96	1.16	1.14	1.12	0.92
120	1.16	1.07	0.93	1.21
144	1.13	0.94	0.83	1.02
192	0.98	1.06	0.87	0.96
288	0.58	0.90	0.78	1.00
408	0.82	0.82	0.58	0.90

Πίνακας 15.15: Βαθμός απομάκρυνσης κάθε στήλης για τη κετοπροφένη κατά τον 2^ο πειραματικό κύκλο.

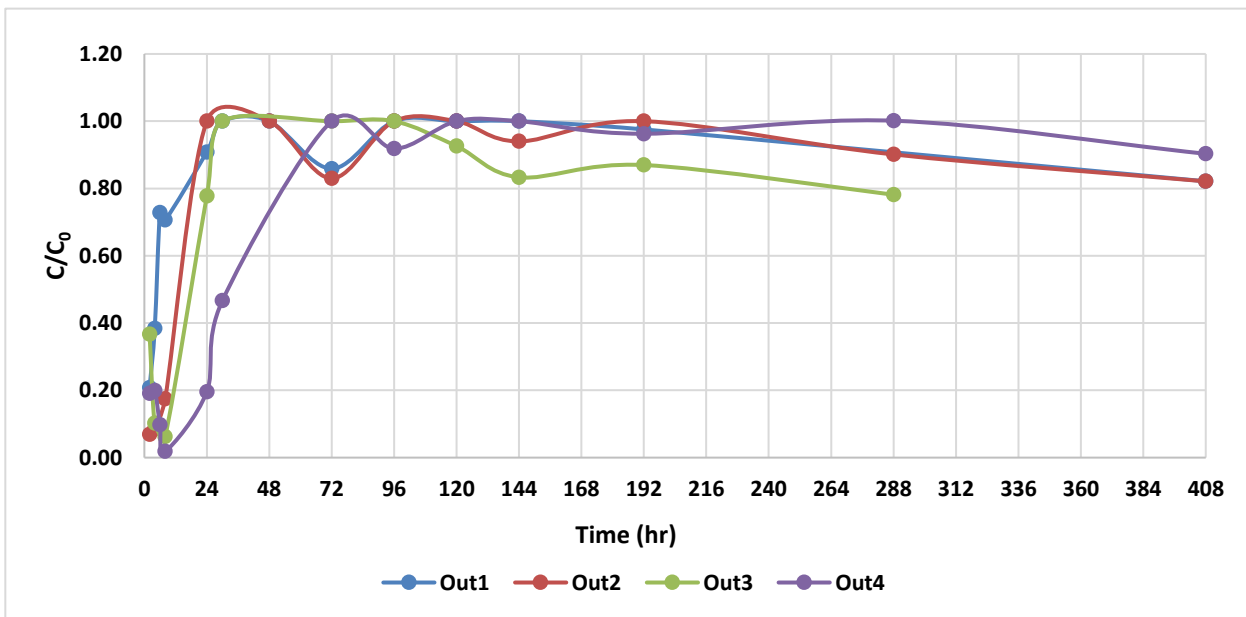
Απομάκρυνση (%)				
Time (hr)	BA _{Out1} (%)	BA _{Out2} (%)	BA _{Out3} (%)	BA _{Out4} (%)
2	79%	93%	63%	81%
4	62%	91%	90%	80%
6	27%	77%	85%	90%
8	29%	83%	94%	98%
24	9%		22%	80%
30	-14%		-2%	53%
48	-7%	-7%		
72	14%	17%	-14%	-3%
96	-16%	-14%	-12%	8%
120	-16%	-7%	7%	-21%
144	-13%	6%	17%	-2%
192	2%	-6%	13%	4%
288	42%	10%	22%	0%
408	18%	18%	42%	10%

Πίνακας 15.16: Στατιστικά στοιχεία των δειγμάτων της τροφοδοσίας για την κετοπροφένη κατά τον 2^ο πειραματικό κύκλο.

Μέση τιμή εισροής (ng/L)	Τυπική απόκλιση	Συντελεστής μεταβλητότητας (%)
5148	430	8%



Διάγραμμα 15.5: Λόγος C/C_0 σε συνάρτηση με το NPV για τη κετοπροφένη κατά τον 2^ο πειραματικό κύκλο.

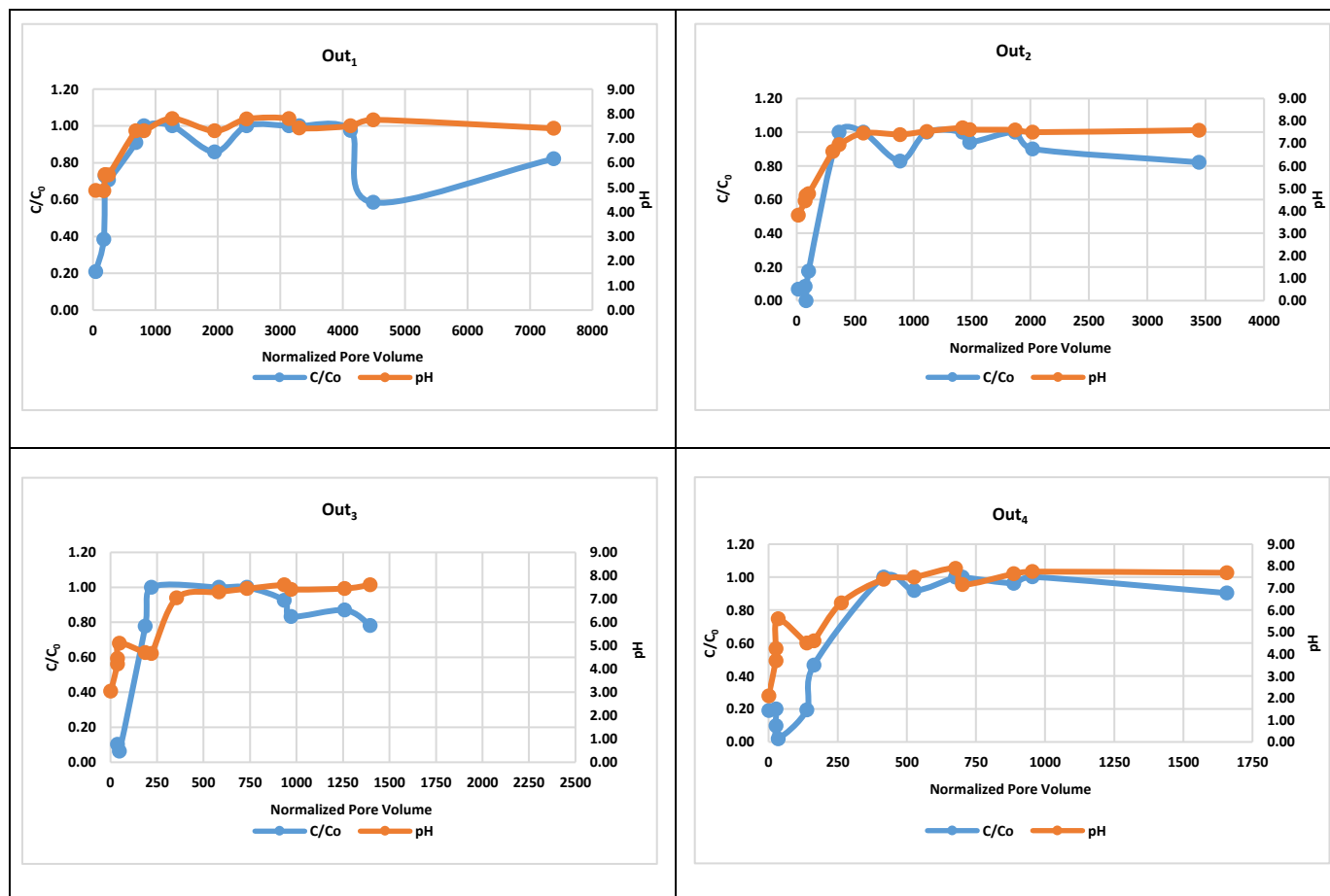


Διάγραμμα 15.6: Χρονική εξέλιξη του λόγου C/C_0 κατά τον 2^ο πειραματικό κύκλο για τη κετοπροφένη.

Σύμφωνα με το Διάγραμμα 15.5, η ικανότητα απομάκρυνσης των στηλών εξαντλείται σε ένα εύρος NPV ίσο με 220-690. Από το Διάγραμμα 15.6 παρατηρείται ότι όπως και κατά τον 1^ο πειραματικό κύκλο, αυξανόμενου του στρώματος R-nFe, η κλίση φτάνει σε κορεσμό σε μεγαλύτερο χρόνο. Συγκεκριμένα, η

1^η και η 2^η στήλη φτάνουν σε κορεσμό κατά τις 24 ώρες λειτουργίας του πιλοτικού συστήματος. Η 3^η και η 4^η στήλη φτάνουν σε πλήρη κορεσμό κατά τις 30 και 72 ώρες λειτουργίας, αντίστοιχα.

Πίνακας 15.17: Λόγος C/C_0 και το pH σε συνάρτηση του NPV κάθε στήλης για τη κετοπροφένη κατά τον 2^ο πειραματικό κύκλο.



Για την 1^η στήλη και για pH ίσο με 5.5 και NPV 247, ο λόγος C/C_0 είναι ίσος με 0.71 και με την αύξηση pH σε 7.3, ο λόγος C/C_0 γίνεται ίσος με 0.91 για NPV 687. Η διαφορά ανάμεσα στις δυο τιμές C/C_0 , είναι πολύ μικρή και επομένως πιθανόν να οφείλεται στο πάχος της στήλης, δηλαδή ότι δεν υπάρχουν αρκετές ενεργές θέσεις για την αντίδραση του R-nFe και της κετοπροφένης και όχι στη μεταβολή του pH από όξινης σε ουδέτερες συνθήκες. Για τη 2^η στήλη, για NPV ίσο με 101 και για pH ίσο με 4.8, ο λόγος C/C_0 είναι ίσος με 0.17, ενώ για NPV ίσο με 363 και pH ίσο με 6.95, η στήλη φτάνει σε πλήρη κορεσμό. Επομένως, ο κορεσμός πιθανόν να προκλήθηκε με την μεταβολή του pH από όξινης σε ουδέτερες συνθήκες. Για τη 3^η στήλη και για pH=5.1 και για NPV ίσο με 49, ο λόγος C/C_0 είναι ίσος με 0.06 και για pH ίσο με 4.6 και για NPV ίσο 221 ο λόγος C/C_0 γίνεται ίσος με 1. Επομένως, η 3^η στήλη έφτασε σε κορεσμό λόγω του μικρού πάχους και όχι λόγω μεταβολής του pH. Στη 4^η στήλη, για pH ίσο με 4.5 και για NPV ίσο με 138, ο λόγος C/C_0 είναι ίσος με 0.20, ενώ με την αύξηση του NPV σε 163 και με σταθερό pH, ο λόγος

γίνεται ίσος με 0.47 και στη συνέχεια με την αύξηση του pH σε 7.40 και του NPV σε 416, η στήλη φτάνει σε πλήρη κορεσμό. Δεν διαφαίνεται εμφανώς εάν αυτή η αδυναμία απομάκρυνσης της κετοπροφένης, οφείλεται στην αύξηση του pH ή στο πάχος της στήλης.

15.4 Ναπροξένη

Πίνακας 15.18: Αποτελέσματα για τη συγκέντρωση της ναπροξένης στην τροφοδοσία και στην έξοδο κάθε στήλης κατά τον 2^ο πειραματικό κύκλο.

C					
Time (hr)	C _{τροφοδοσίας} (ng/L)	C _{Out1} (ng/L)	C _{Out2} (ng/L)	C _{Out3} (ng/L)	C _{Out4} (ng/L)
2	4799	636	205	451	376
4	4799	1510	203	217	325
6	4799	2243	744	910	699
8	5774	3249	379	130	133
24	5242	4916	6623	1761	221
30	5242	4804		2985	494
48	5075	5566	5244	6464	
72	5308	5066	4425	5758	5450
96	4290	4915	4666	4658	4249
120	5234	5462	5431	4329	5701
144	5234	4938	3880	5943	5075
192	5563	4529	4760	4578	4862
288	5043	3403	4194	2240	4882
408	5043	5434	4223	5602	3643

Πίνακας 15.19: Λόγος C/C₀ για την έξοδο κάθε στήλης για την ναπροξένη κατά τον 2^ο πειραματικό κύκλο.

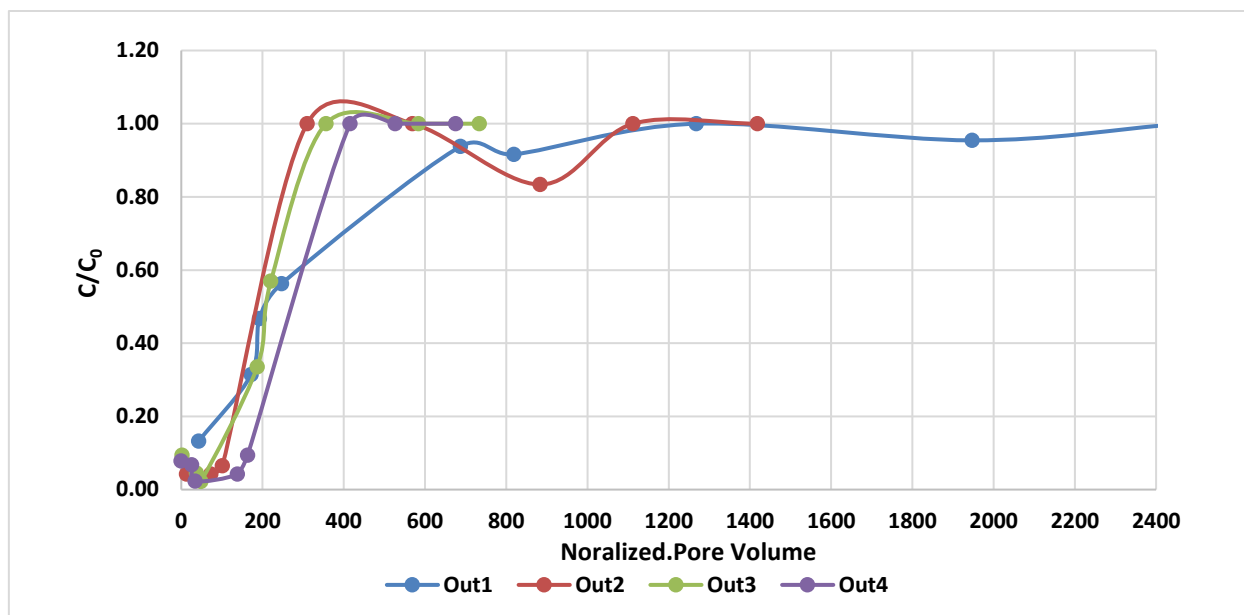
C/C ₀				
Time (hr)	C/C _{0Out1}	C/C _{0Out2}	C/C _{0Out3}	C/C _{0Out4}
2	0.13	0.04	0.09	0.08
4	0.31	0.04	0.05	0.07
6	0.47	0.16	0.19	0.15
8	0.56	0.07	0.02	0.02
24	0.94	1.26	0.34	0.04
30	0.92		0.57	0.09
48	1.10	1.03	1.27	
72	0.95	0.83	1.08	1.03
96	1.15	1.09	1.09	0.99
120	1.04	1.04	0.83	1.09
144	0.94			
192	0.81	0.86	0.82	0.87
288	0.67	0.83	0.44	0.97
408	1.08	0.84	1.11	0.72

Πίνακας 15.20: Βαθμός απομάκρυνσης κάθε στήλης για τη ναπροξένη κατά τον 2^ο πειραματικό κύκλο.

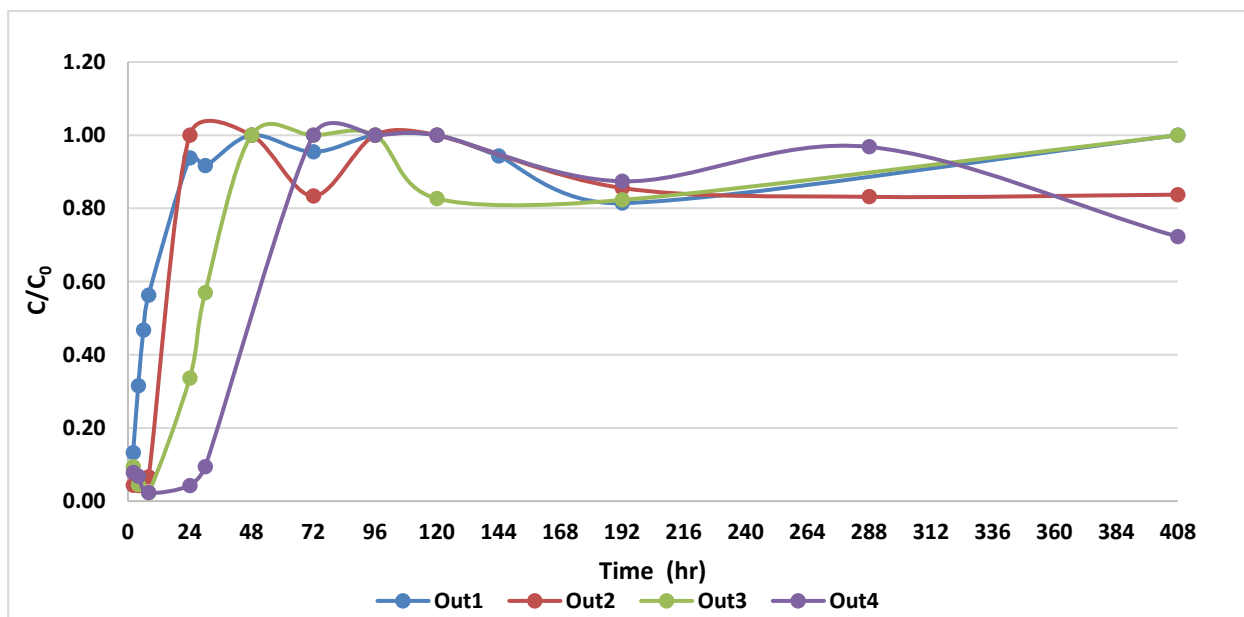
Απομάκρυνση (%)				
Time (hr)	BA _{Out1} (%)	BA _{Out2} (%)	BA _{Out3} (%)	BA _{Out4} (%)
2	87%	96%	91%	92%
4	69%	96%	95%	93%
6	53%	84%	81%	85%
8	44%	93%	98%	98%
24	6%	-26%	66%	96%
30	8%		43%	91%
48	-10%	-3%	-27%	100%
72	5%	17%	-8%	-3%
96	-15%	-9%	-9%	1%
120	-4%	-4%	17%	-9%
144	6%			
192	19%	14%	18%	13%
288	33%	17%	56%	3%
408	-8%	16%	-11%	28%

Πίνακας 15.21: Στατιστικά στοιχεία των δειγμάτων της τροφοδοσίας για τη ναπροξένη κατά τον 2^ο πειραματικό κύκλο.

Μέση τιμή εισροής (ng/L)	Τυπική απόκλιση	Συντελεστής μεταβλητότητας (%)
5148	430	8%



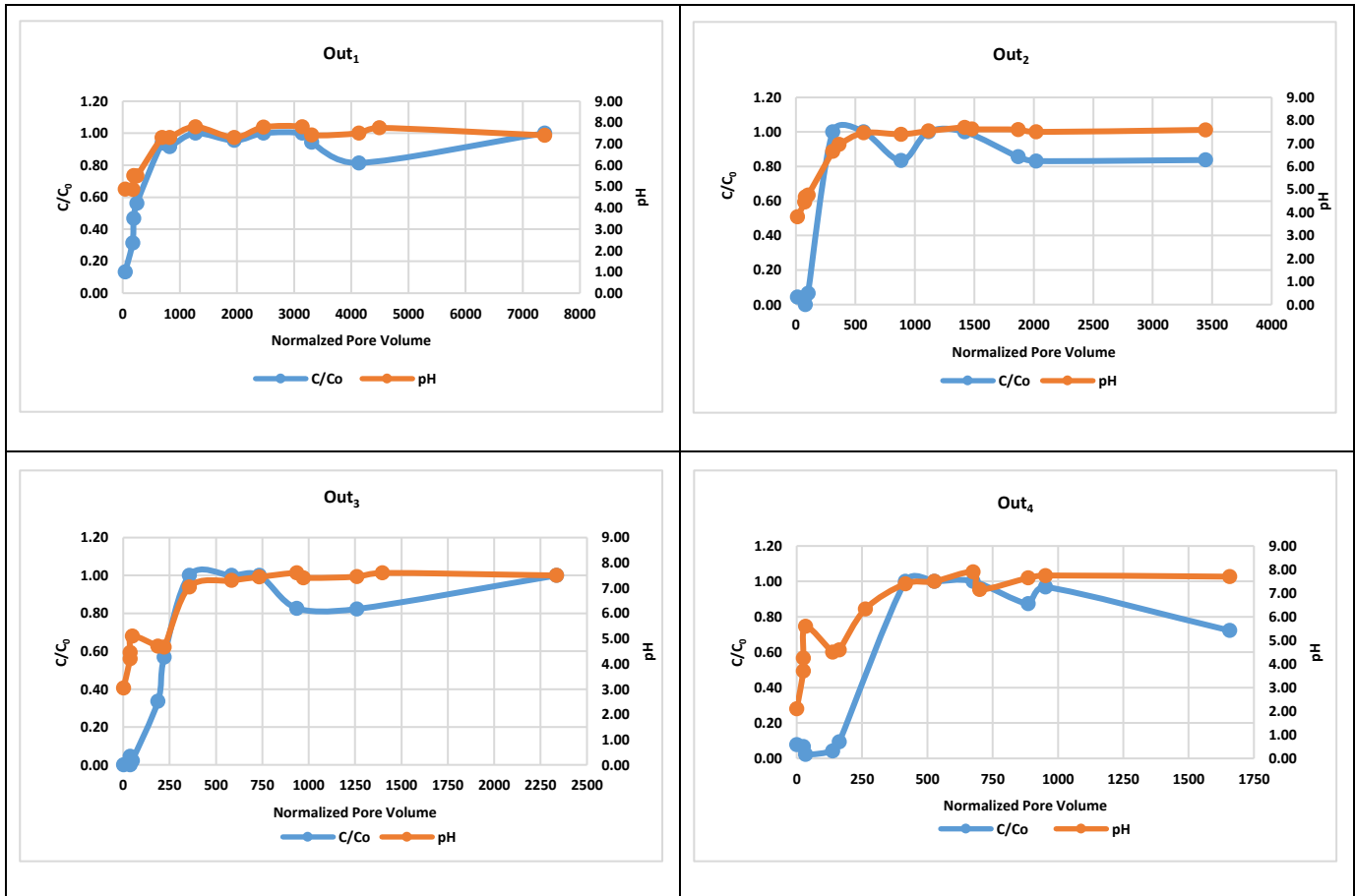
Διάγραμμα 15.7: Λόγος C/C_0 σε συνάρτηση με το NPV για τη ναπροξένη κατά τον 2^ο πειραματικό κύκλο.



Διάγραμμα 15.8: Χρονική εξέλιξη των λόγων C/C_0 κατά τον 2^ο πειραματικό κύκλο για τη ναπροξένη.

Σύμφωνα με το Διάγραμμα 15.7 η ικανότητα απομάκρυνσης των στηλών εξαντλείται σε ένα εύρος NPV ίσο με 310-690. Από το Διάγραμμα 15.8 παρατηρείται ότι όπως και κατά τον 1^ο πειραματικό κύκλο, αυξανόμενου του στρώματος R-nFe, η κλίση φτάνει σε κορεσμό σε μεγαλύτερο χρόνο. Συγκεκριμένα, η 1^η και η 2^η στήλη φτάνουν σε κορεσμό κατά τις 24 ώρες λειτουργίας του πιλοτικού συστήματος, αντίστοιχα. Ενώ, η 3^η και 4^η στήλη φτάνουν σε κορεσμό κατά τις 48 και 72 ώρες λειτουργίας, αντίστοιχα.

Πίνακας 15.22: Λόγος C/C_0 και το pH σε συνάρτηση του NPV κάθε στήλης για τη ναπροξένη κατά τον 2^ο πειραματικό κύκλο.



Στη 1^η στήλη για pH 5.5 και για NPV ίσο με 247, ο λόγος C/C_0 είναι ίσος με 0.56, ενώ με την αύξηση του pH σε 7.3 και του NPV σε 687, η στήλη υφίσταται πλήρη κορεσμό. Στη 2^η στήλη για pH 4.8 και NPV 101, ο λόγος C/C_0 είναι ίσος με 0.07, και με την αύξηση του pH σε 6.7 και του NPV σε 310, η στήλη φτάνει σε πλήρη κορεσμό. Στη 3^η στήλη όταν το pH είναι ίσο με 4.7 και ο NPV ίσος με 221, ο λόγος C/C_0 είναι ίσος με 0.57, ενώ με την αύξηση του pH σε 7 και του NPV σε 356, η ικανότητα απομάκρυνσης της στήλης εξαντλείται. Επιπλέον, για την 4^η στήλη όταν το pH είναι ίσο με 4.6 και ο NPV ίσος με 163, ο λόγος C/C_0 είναι ίσος με 0.09 και με την αύξηση του pH σε 7.4 και του NPV σε 416, η στήλη φτάνει σε κορεσμό. Συνεπώς, παρατηρείται ότι ταυτόχρονα με την αύξηση του pH σε τιμές μεγαλύτερες του 7, οι στήλες φτάνουν σε breakthrough. Όπως, παρατηρήθηκε και στα batch πειράματα η ναπροξένη δεν απομακρυνόταν από το υδατικό διάλυμα σε pH ίσο με 7.

15.5 Διοφαινόλη Α

Πίνακας 15.23: Αποτελέσματα για τη συγκέντρωση της διοφαινόλης Α στην τροφοδοσία και στην έξοδο κάθε στήλης κατά τον 2^ο πειραματικό κύκλο.

C					
Time (hr)	C _{τροφοδοσίας} (ng/L)	C _{Out1} (ng/L)	C _{Out2} (ng/L)	C _{Out3} (ng/L)	C _{Out4} (ng/L)
2	6481	648	382	825	619
4	6481	1513	294	399	569
6	6481	1683	988	491	467
8	5502	2074	683	447	521
24	5664	3751	2398	1612	788
30	5664	3601		1377	627
48	5833	5115	2845	2462	2183
72	5641	5079	3973	2342	1565
96	5047	5132	4337	3202	1708
120	5955	4773	4187	4089	2717
144	5955	5020	4852	4872	3474
192	6267	5518	4945	4517	6773
288	5414	5387	5147	5890	4749
408	5873	5367	6012	6336	5156

Πίνακας 15.24: Λόγος C/C₀ για την έξοδο κάθε στήλης για τη διοφαινόλη Α κατά τον 2^ο πειραματικό κύκλο.

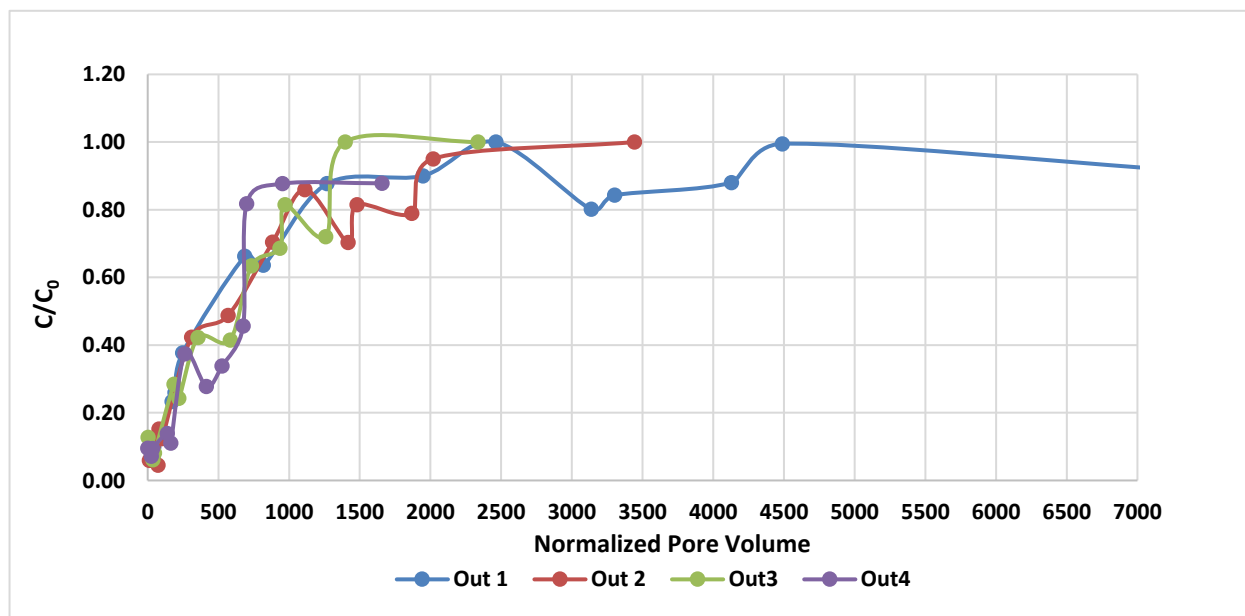
C/C ₀				
Time (hr)	C/C _{0Out1}	C/C _{0Out2}	C/C _{0Out3}	C/C _{0Out4}
2	0.10	0.06	0.13	0.10
4	0.23	0.05	0.06	0.09
6	0.26	0.15	0.08	0.07
8	0.38	0.12	0.08	0.09
24	0.66	0.42	0.28	0.14
30	0.64		0.24	0.11
48	0.88	0.49	0.42	0.37
72	0.90	0.70	0.42	0.28
96	1.02	0.86	0.63	0.34
120	0.80	0.70	0.69	0.46
144	0.84	0.81	0.81	0.82
192	0.88	0.79	0.72	
288	0.99	0.95	1.09	0.88
408	0.91	1.02	1.08	0.88

Πίνακας 15.25: Βαθμός απομάκρυνσης κάθε στήλης για τη δισφαινόλη Α κατά τον 2^ο πειραματικό κύκλο.

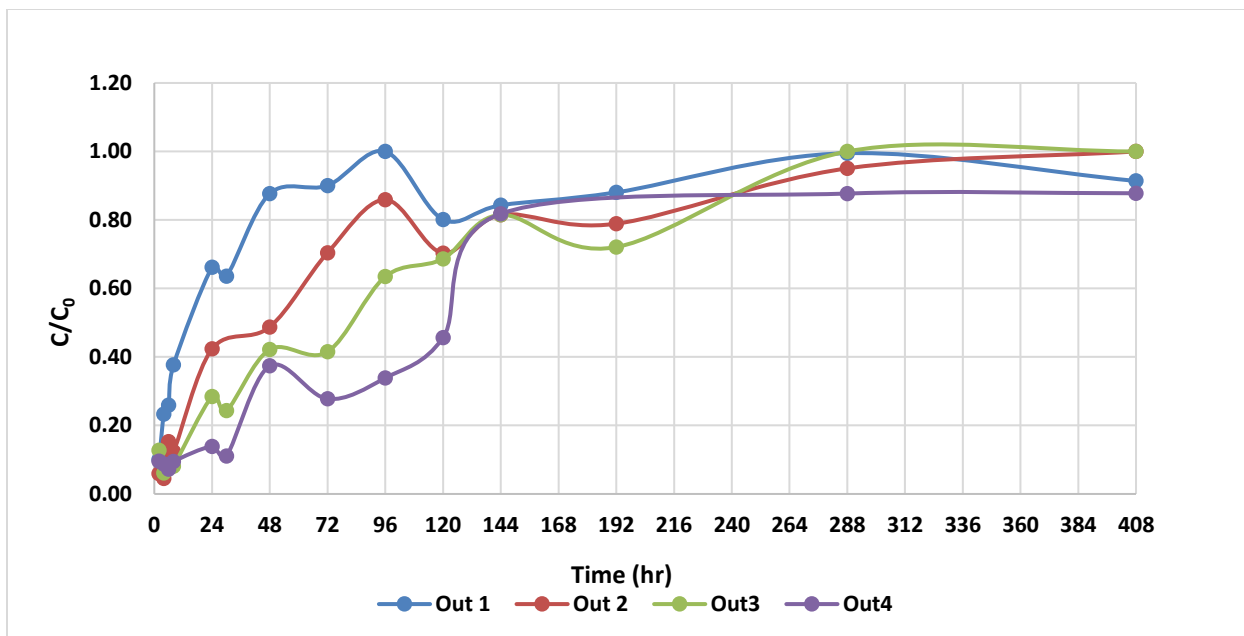
Απομάκρυνση (%)				
Time (hr)	BA _{Out1} (%)	BA _{Out2} (%)	BA _{Out3} (%)	BA _{Out4} (%)
2	90%	94%	87%	90%
4	77%	95%	94%	91%
6	74%	85%	92%	93%
8				
24	62%	88%	92%	91%
30	34%	58%	72%	86%
48	36%		76%	89%
72	12%	51%	58%	63%
96	10%	30%	58%	72%
120	-2%	14%	37%	66%
144	20%	30%	31%	54%
192	16%	19%	19%	18%
288	12%	21%	28%	100%
408	1%	5%	-9%	12%

Πίνακας 15.26: Στατιστικά στοιχεία των δειγμάτων της τροφοδοσίας για τη δισφαινόλη Α κατά τον 2^ο πειραματικό κύκλο.

Μέση τιμή εισροής (ng/L)	Τυπική απόκλιση	Συντελεστής μεταβλητότητας (%)
5785	398	7%



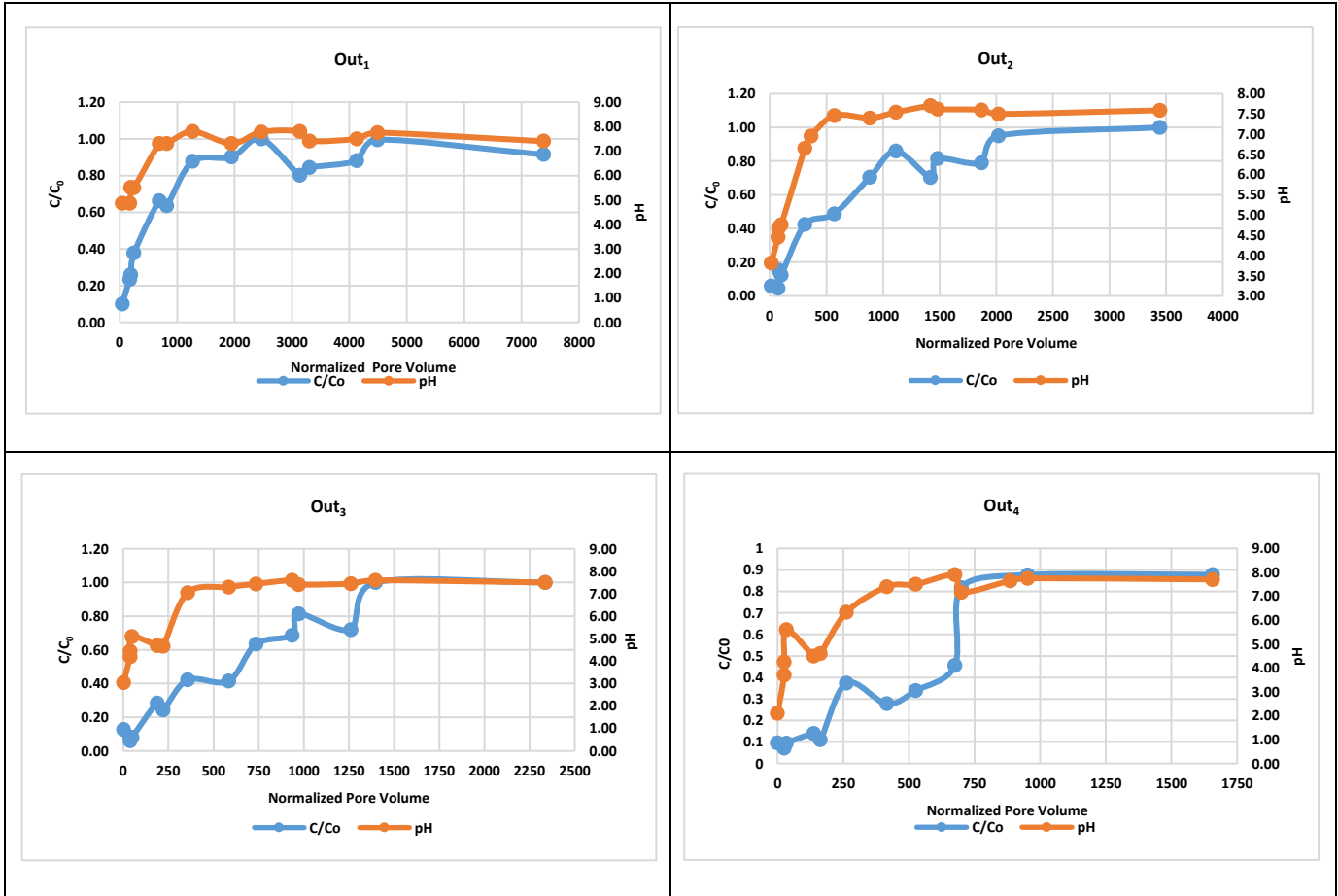
Διάγραμμα 15.9: Λόγος C/C_0 σε συνάρτηση με το NPV για τη δισφαινόλη Α κατά τον 2^ο πειραματικό κύκλο.



Διάγραμμα 15.10: Χρονική εξέλιξη των λόγων C/C_0 κατά τον 2^ο πειραματικό κύκλο για τη δισφαινόλη A.

Στην 1^η στήλη για 1268 κανονικοποιημένους όγκους πόρων, ο λόγος C/C_0 είναι ίσος με 0.88. Στην 2^η στήλη για 1112 NPV, ο λόγος C/C_0 είναι ίσος με 0.86. Για τη 3^η στήλη για 971 NPV, ο λόγος C/C_0 είναι ίσος με 0.81 και για 1397 NPV, η ικανότητα απομάκρυνσης της δισφαινόλης A στη στήλη εξαντλείται πλήρως. Ενώ, στη 4^η στήλη για 700 NPV, ο λόγος C/C_0 , είναι ίσος με 0.82. Από το Διάγραμμα 15.10 παρατηρείται ότι όπως και κατά τον 1^ο πειραματικό κύκλο, αυξανόμενου του στρώματος R-nFe, η κλίση φτάνει σε κορεσμό σε μεγαλύτερο χρόνο. Συγκεκριμένα, η 1^η στήλη φτάνει σε κορεσμό κατά τις 48 ώρες λειτουργίας του πιλοτικού συστήματος. Η 2^η και η 3^η στήλη φτάνουν σε πλήρη κορεσμό κατά τις 96 και 144 ώρες λειτουργίας. Τέλος, στη 4^η στήλη, ο λόγος C/C_0 για τις 144 ώρες λειτουργίας είναι ίσος με 0.82 και άρα έφτασε στο κορεσμό.

Πίνακας 15.27: Λόγος C/C_0 και το pH σε συνάρτηση του NPV κάθε στήλης για τη δισφαινόλη A κατά τον 2^ο πειραματικό κύκλο.



Το προφίλ του C/C_0 για όλες τις στήλες είναι παράλληλο με το προφίλ του pH. Από τα παραπάνω διαγράμματα, δεν φαίνεται να επηρεάζει η μεταβολή του pH από όξινες σε ουδέτερες προς αλκαλικές συνθήκες, επειδή για $\text{pH} \geq 7$, η BPA απομακρύνεται με ικανοποιητικό βαθμό.

15.6 Εννεύλοφαινόλη

Πίνακας 15.28: Αποτελέσματα για τη συγκέντρωση της εννεύλοφαινόλης στην τροφοδοσία και στην έξοδο κάθε στήλης κατά τον 2^ο πειραματικό κύκλο.

C					
Time (hr)	C _{τροφοδοσίας} (ng/L)	C _{Out1} (ng/L)	C _{Out2} (ng/L)	C _{Out3} (ng/L)	C _{Out4} (ng/L)
2	3280		4831		7980
4	3280	3468		6908	7137
6	3280	3704	5599	7232	5603
8	2641	3219	3489	5284	
24	3674	2824	4619	3147	2449
30	3674	2717		6213	7539
48	3217	3468		4051	5147
72	2752		2666	3299	6492
96	2404	1919	2065	2850	4019
120	5907	2887	2084	2219	2143
144	5907	1932	2883	3738	3735
192	6399	4425	4978	4058	5428
288	1575	3885	3715	2947	1761
408	4588	1807	4342	3044	1695

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την επεξεργασία των δειγμάτων από κάθε στήλη για την εννεύλοφαινόλη, είναι αρκετά αντιφατικά και χρήζουν περαιτέρω διερεύνησης και για αυτό το λόγο δεν χρησιμοποιήθηκαν για την αξιολόγηση. Παρατηρείται ότι η εννεύλοφαινόλη αυξάνεται στις στήλες σε μεγάλο βαθμό σε κάποιες χρονικές στιγμές, γεγονός που δηλώνει την πιθανή έκλυση της από την ρητίνη. Οι Soto κ.ά. 1991 παρατήρησαν ότι σωλήνες πολυστυρενίου εκλύουν εννεύλοφαινόλη κατά τις εργαστηριακές διαδικασίες. Η ισχυρά κατιονική ιοντοανταλλακτική ρητίνη που χρησιμοποιήθηκε στη παρούσα διπλωματική εργασία αποτελείται από μήτρα πολυστυρενίου και αυτό υποδηλώνει ότι πιθανόν η έκλυση εννεύλοφαινόλης να πραγματοποιείται όπως την έρευνα των Soto κ.ά. 1991.

15.7 Τρικλοζάνη

Πίνακας 15.29: Αποτελέσματα για τη συγκέντρωση της τρικλοζάνης στην τροφοδοσία και στην έξοδο κάθε στήλης κατά τον 2^ο πειραματικό κύκλο.

C					
Time (hr)	C _{τροφοδοσίας} (ng/L)	C _{Out1} (ng/L)	C _{Out2} (ng/L)	C _{Out3} (ng/L)	C _{Out4} (ng/L)
2	1070	174	44	316	361
4	1070	89	-15	-42	2
6	1070			19	27
8	713	9	-31	-10	-52
24	1091	56		8	15
30	1091	147		42	36
48	1858	683	155	150	-2
72	1451	864	22	28	22
96	621	474	93	37	21
120	4431	323	198	48	-17
144	886	45	249	68	16
192	3968	2262	955	63	-15
288	875	1248	421	146	17
408	5824	238	348	508	225

Από τον Πίνακα 15.29, παρατηρούνται αρνητικές τιμές της συγκέντρωσης της τρικλοζάνης στις στήλες και επίσης κάποιες τιμές είναι κάτω από το όριο ποσοτικοποίησης, το οποίο είναι ίσο με 30 ng/L, συνεπώς φαίνεται ότι η τρικλοζάνη απομακρύνθηκε 100% από το υδατικό διάλυμα στις χρονικές στιγμές που παρατηρείται. Επίσης, παρατηρείται όπως και στα προηγούμενα πειράματα το πρόβλημα της ανάκτησης της τρικλοζάνης.

Πίνακας 15.30: Στατιστικά στοιχεία των δειγμάτων της τροφοδοσίας για τη τρικλοζάνη κατά τον 2^ο πειραματικό κύκλο.

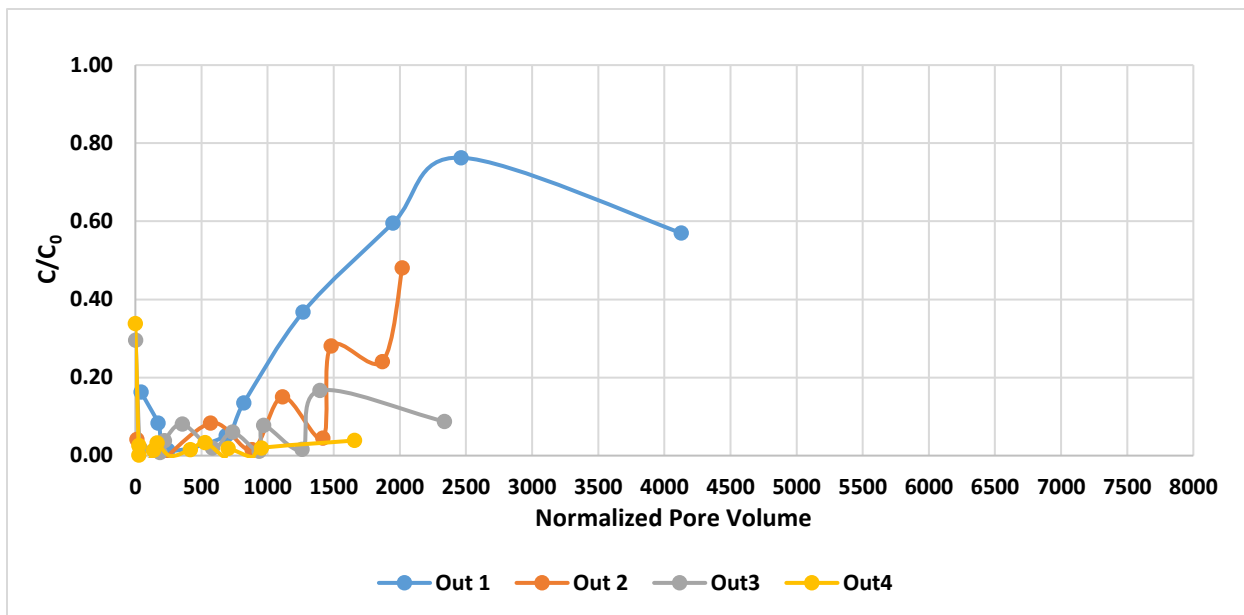
Μέση τιμή εισροής (ng/L)	Τυπική απόκλιση	Συντελεστής μεταβλητότητας (%)	Ώρες λειτουργίας συστήματος
2072	1801	87%	Για όλες
2768	2248	81%	>72h
1237	435	35%	<72h

Πίνακας 15.31: Λόγος C/C_0 για την έξοδο κάθε στήλης για τη τρικλοζάνη κατά τον 2^ο πειραματικό κύκλο.

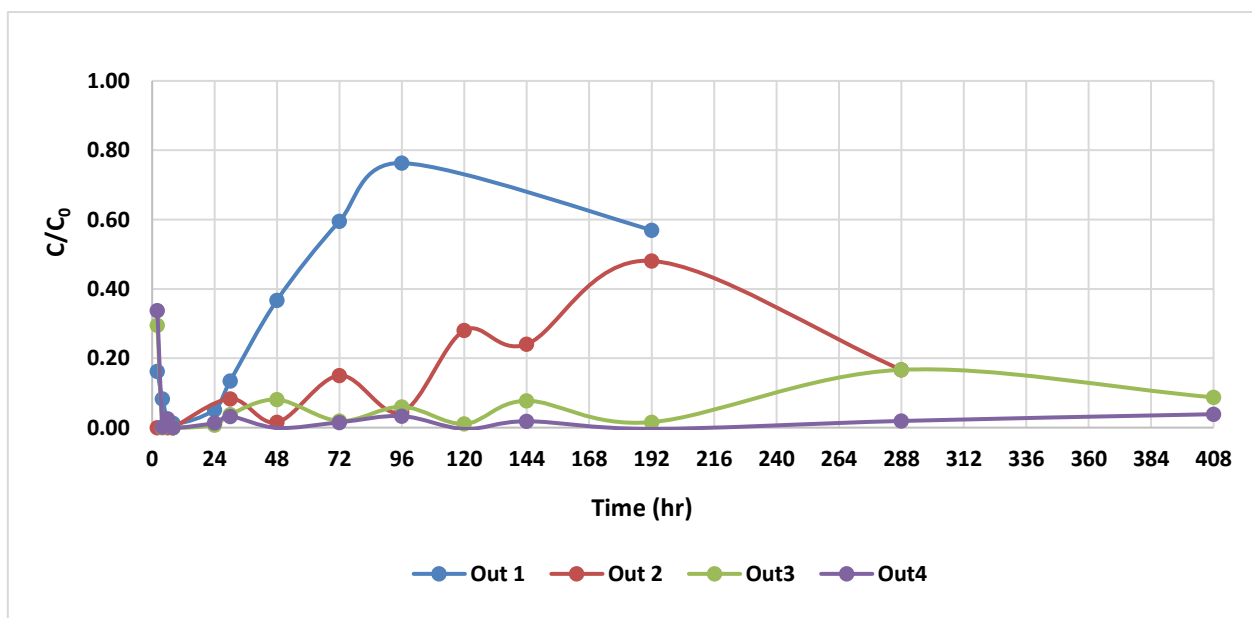
Time (hr)	C/C_0			
	C/C_{0Out1}	C/C_{0Out2}	C/C_{0Out3}	C/C_{0Out4}
2	0.16	0.04	0.30	0.34
4	0.08	-0.01	-0.04	0.00
6			0.02	0.03
8	0.01	-0.04	-0.01	-0.07
24	0.05		0.01	0.01
30	0.13		0.04	0.03
48	0.37	0.08	0.08	0.00
72	0.60	0.02	0.02	0.02
96	0.76	0.15	0.06	0.03
120	0.07	0.04	0.01	0.00
144	0.05	0.28	0.08	0.02
192	0.57	0.24	0.02	0.00
288		0.48	0.17	0.02
408	0.04	0.06	0.09	0.04

Πίνακας 15.32: Βαθμός απομάκρυνσης κάθε στήλης για τη τρικλοζάνη κατά τον 2^ο πειραματικό κύκλο.

Time (hr)	Απομάκρυνση (%)			
	BA_{Out1} (%)	BA_{Out2} (%)	BA_{Out3} (%)	BA_{Out4} (%)
2	84%	96%	70%	66%
4	92%	100%	100%	100%
6			98%	97%
8	99%	100%	100%	100%
24	95%		99%	99%
30	87%		96%	97%
48	63%	92%	92%	100%
72	40%	98%	98%	98%
96	24%	85%	94%	97%
120	93%	96%	99%	100%
144	95%	72%	92%	98%
192	43%	76%	98%	100%
288		52%	83%	98%
408	96%	94%	91%	96%



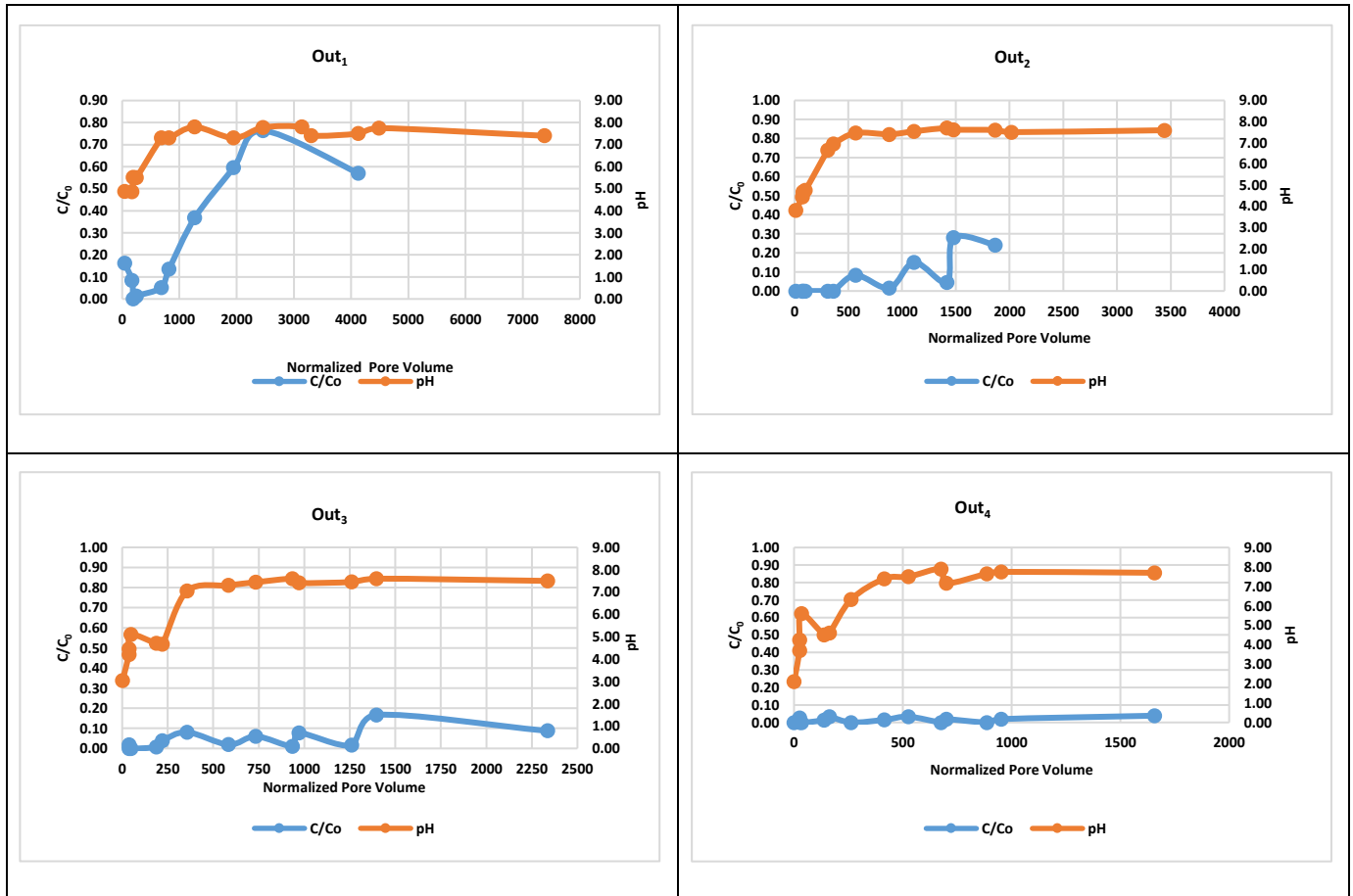
Διάγραμμα 14.15: Λόγος C/C_0 σε συνάρτηση με το NPV για τη τρικλοζάνη κατά τον 2^ο πειραματικό κύκλο.



Διάγραμμα 15.11: Χρονική εξέλιξη των λόγων C/C_0 κατά τον 2^ο πειραματικό κύκλο για τη τρικλοζάνη.

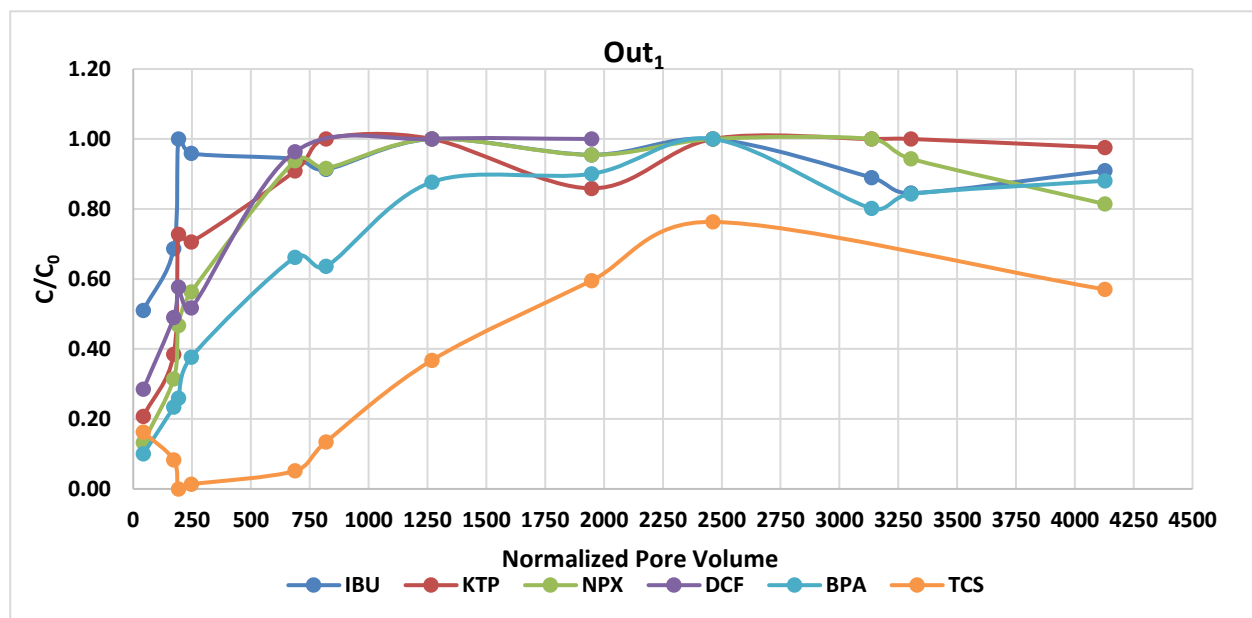
Από τα παραπάνω διαγράμματα, παρατηρείται ότι η ικανότητα απομάκρυνσης της τρικλοζάνης από τις στήλες δεν εξαντλείται καθ' όλη τη διάρκεια λειτουργίας του πιλοτικού συστήματος. Οι στήλες πετυχαίνουν βαθμό απομάκρυνσης της τάξης του 100%.

Πίνακας 13.29: Λόγος C/C_0 και το pH σε συνάρτηση του NPV κάθε στήλης για τη τρικλοζάνη κατά τον 2^ο πειραματικό κύκλο.



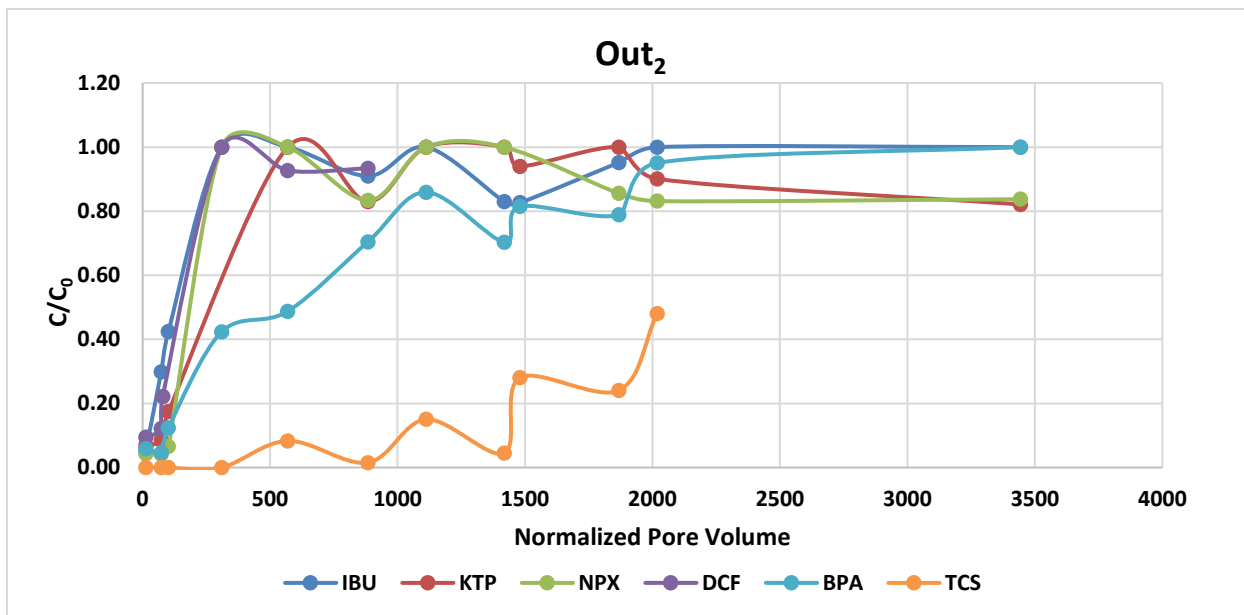
Παρατηρείται από τα παραπάνω διαγράμματα ότι η μεταβολή του pH από όξινες σε ουδέτερες συνθήκες δεν επηρεάζει την απομάκρυνση της τρικλοζάνης από το υδατικό διάλυμα.

15.8 Συγκριτική αξιολόγηση για τις ενώσεις –στόχους για τον 2^ο πειραματικό κύκλο



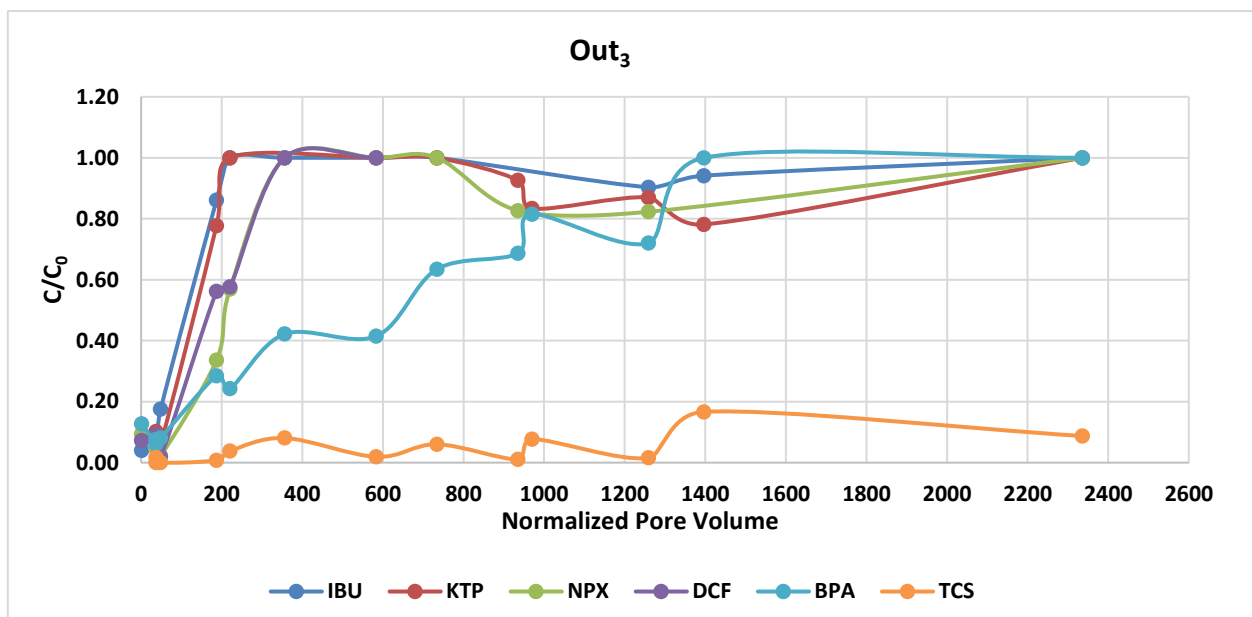
Διάγραμμα 15.12: Λόγος C/C_0 σε συνάρτηση του NPV για την 1^η στήλη για όλες τις ενώσεις στόχους κατά τον 2^ο πειραματικό κύκλο.

Η 1^η στήλη έφτασε πρώτα στο πλήρη κορεσμό για την ιβουπροφαίνη σε κανονικοποιημένο όγκο πόρων ίσο με 193, για τις πρώτες 6 ώρες λειτουργίας του συστήματος. Ενώ για την κετοπροφένη, ναπροξένη και τη δικλοφενάκη, η 1^η στήλη έφτασε σε πλήρη κορεσμό σε κανονικοποιημένο όγκο πόρων ίσο με 687, κατά τις 24 ώρες λειτουργίας του συστήματος. Επομένως, μετά τις 24 ώρες λειτουργίας του συστήματος, η 1^η στήλη δεν απομάκρυνε τις φαρμακευτικές ενώσεις. Η ικανότητα απομάκρυνσης της δισφαινόλη Α εξαντλήθηκε σε κανονικοποιημένο όγκο ίσο με 1268, οποίος αντιστοιχούσε στις 48 ώρες λειτουργίας του πιλοτικού συστήματος. Η τρικλοζάνη, για τις 96 ώρες λειτουργίας, παρουσίασε ποσοστό απομάκρυνσης ίσο με 24%. Συνεπώς, η 1^η στήλη έδειξε μεγαλύτερη ικανότητα απομάκρυνσης για τους ενδοκρινικούς διαταράκτες, από ότι για τις φαρμακευτικές ενώσεις, επειδή για τη τρικλοζάνη, η 1^η στήλη έφτασε σχεδόν σε κορεσμό κατά το τέλος λειτουργίας του συστήματος και για τη δισφαινόλη Α η ικανότητα απομάκρυνσης της στήλης εξαντλήθηκε σε μεγάλο κανονικοποιημένο όγκο πόρων.



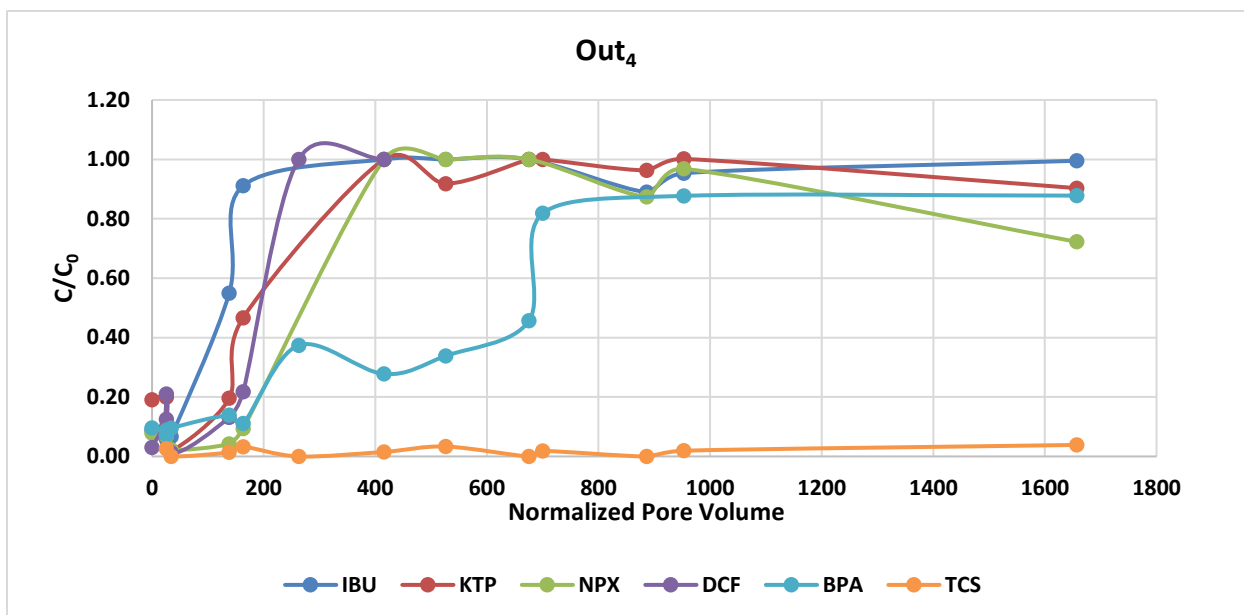
Διάγραμμα 15.13: Λόγος C/C_0 σε συνάρτηση του NPV για την 2^η στήλη για όλες τις ενώσεις στόχους κατά τον 2^ο πειραματικό κύκλο.

Στη 2^η στήλη όλες οι φαρμακευτικές ενώσεις φτάνουν σε πλήρη κορεσμό σε κανονικοποιημένο όγκο ίσο με 310 κατά τις 24 ώρες λειτουργίας του συστήματος. Για τη δισφαινόλη A σε αρκετά μεγαλύτερο κανονικοποιημένο όγκο ίσο με 1112 και κατά τις 96 ώρες λειτουργίας, ο λόγος C/C_0 ήταν ίσος με 0.86 και επομένως η στήλη είχε κορεσθεί. Συνεπώς, η 2^η στήλη έδειξε μεγαλύτερη ικανότητα απομάκρυνσης για τους ενδοκρινικούς διαταράκτες από ότι για τις φαρμακευτικές ενώσεις αφού η τρικλοζάνη απομακρυνόταν με υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης καθ' όλη τη λειτουργία του συστήματος και για τη δισφαινόλη A, η ικανότητα απομάκρυνσης της στήλης εξαντλήθηκε σε μεγάλο κανονικοποιημένο όγκο πόρων.



Διάγραμμα 15.14: Λόγος C/C_0 σε συνάρτηση του NPV για την 3^η στήλη για όλες τις ενώσεις στόχους κατά τον 2^ο πειραματικό κύκλο.

Η 3^η στήλη έφτασε πρώτα στο πλήρη κορεσμό για την ιβουπροφαίνη σε κανονικοποιημένο όγκο πόρων ίσο με 187, για τις 24 ώρες λειτουργίας του συστήματος. Ενώ για την κετοπροφένη, έφτασε σε κορεσμό για κανονικοποιημένο όγκο πόρων ίσο με 221, για τις 30 ώρες λειτουργίας του συστήματος. Ενώ για την ναπροξένη και τη δικλοφενάκη, η 3^η στήλη έφτασε σε πλήρη κορεσμό σε κανονικοποιημένο όγκο πόρων ίσο με 356, κατά τις 48 ώρες λειτουργίας του συστήματος. Επομένως, μετά τις 48 ώρες λειτουργίας του συστήματος, η 3^η στήλη δεν απομάκρυνε τις φαρμακευτικές ενώσεις. Για τη δισφαινόλη A σε κανονικοποιημένο όγκο ίσο με 971 και κατά τις 144 ώρες λειτουργίας, ο λόγος C/C_0 είναι ίσος με 0.81. Ακόμη, η τρικλοζάνη απομακρύνθηκε με μεγάλη απόδοση (>90%). Συνεπώς, η 3^η στήλη έδειξε μεγαλύτερη ικανότητα απομάκρυνσης για τους ενδοκρινικούς διαταράκτες, από ότι για τις φαρμακευτικές ενώσεις.



Διάγραμμα 15.15: Λόγος C/C_0 σε συνάρτηση του NPV για την 4^η στήλη για όλες τις ενώσεις στόχους κατά τον 2^ο πειραματικό κύκλο.

Η 4^η στήλη έφτασε πρώτα στο πλήρη κορεσμό για την ιβουπροφαίνη σε κανονικοποιημένο όγκο πόρων ίσο με 163, για τις 30 ώρες λειτουργίας του συστήματος. Ενώ, για τη δικλοφενάκη, τη κετοπροφένη και τη ναπροξένη, η 4^η στήλη έφτασε σε πλήρη κορεσμό κατά τις 72 ώρες λειτουργίας για κανονικοποιημένο όγκο πόρων ίσο με 416. Επομένως, μετά τις 72 ώρες λειτουργίας του συστήματος, η 4^η στήλη δεν απομάκρυνε τις φαρμακευτικές ενώσεις. Για τη δισφαινόλη A, ο λόγος C/C_0 ήταν ίσος με 0.88 στο τέλος λειτουργίας του συστήματος. Ακόμη, η τρικλοζάνη απομακρύνθηκε με μεγάλη απόδοση (~100%). Συνεπώς, η 4^η στήλη έδειξε μεγαλύτερη ικανότητα απομάκρυνσης για τους ενδοκρινικούς διαταράκτες, από ότι για τις φαρμακευτικές ενώσεις.

Πίνακας 15.33: Τιμές pH εισόδου και της εξόδου της κάθε στήλης κατά τον 2^ο πειραματικό κύκλο.

Time (hr)	pH _{In}	pH _{Out1}	pH _{Out2}	pH _{Out3}	pH _{Out4}
2	7.5	4.9	3.8	3.0	2.1
4	7.2	4.9	4.5	4.2	3.7
6	7.5	5.5	4.7	4.5	4.3
8	7.5	5.5	4.8	5.1	5.6
24	8.1	7.3	6.7	4.7	4.5
30	7.6	7.3	7.0	4.7	4.6
48	8.1	7.8	7.5	7.0	6.3
72	8.0	7.3	7.4	7.3	7.4
96	7.9	7.8	7.5	7.4	7.5
120	7.6	7.8	7.7	7.6	7.9
144	7.7	7.4	7.6	7.4	7.2
192	7.8	7.5	7.6	7.5	7.7
288	7.8	7.8	7.5	7.6	7.8
408	7.8	7.4	7.6	7.5	7.7

Πίνακας 15.34: Τιμές του διαλυμένου οξυγόνου (DO) στην είσοδο και σε όλες τις στήλες κατά τον 2^ο πειραματικό κύκλο.

Time (hr)	DO _{In} (mg/L)	DO _{Out1} (mg/L)	DO _{Out2} (mg/L)	DO _{Out3} (mg/L)	DO _{Out4} (mg/L)
2	9.02	9.84	9.65	9.52	9.67
4	9.01	9.47	9.88	9.76	9.55
6	8.85	9.33	9.71	9.75	9.68
8	9.18	9.33	9.75	9.7	9.67
24	9.56	9.4	9.44	9.54	9.45
30	9	9.55	9.1	9.3	9.23
48	9.3	9.66	9.24	8.64	9.25
72	9.21	9.35	9.76	9.23	9.46
96	9.2	8.52	8.5	9.16	9.24
120				8.37	9.2
144	8.47	7.05	8.18	7.1	8.33
192	6.32	6	5.78	6.24	7.75
288	8.38	8.4	6.49	7.62	8.25
408	7.68	5.97	6	8.41	

Πίνακας 15.35: Θερμοκρασία στην είσοδο και στις στήλες κατά τον 2^ο πειραματικό κύκλο.

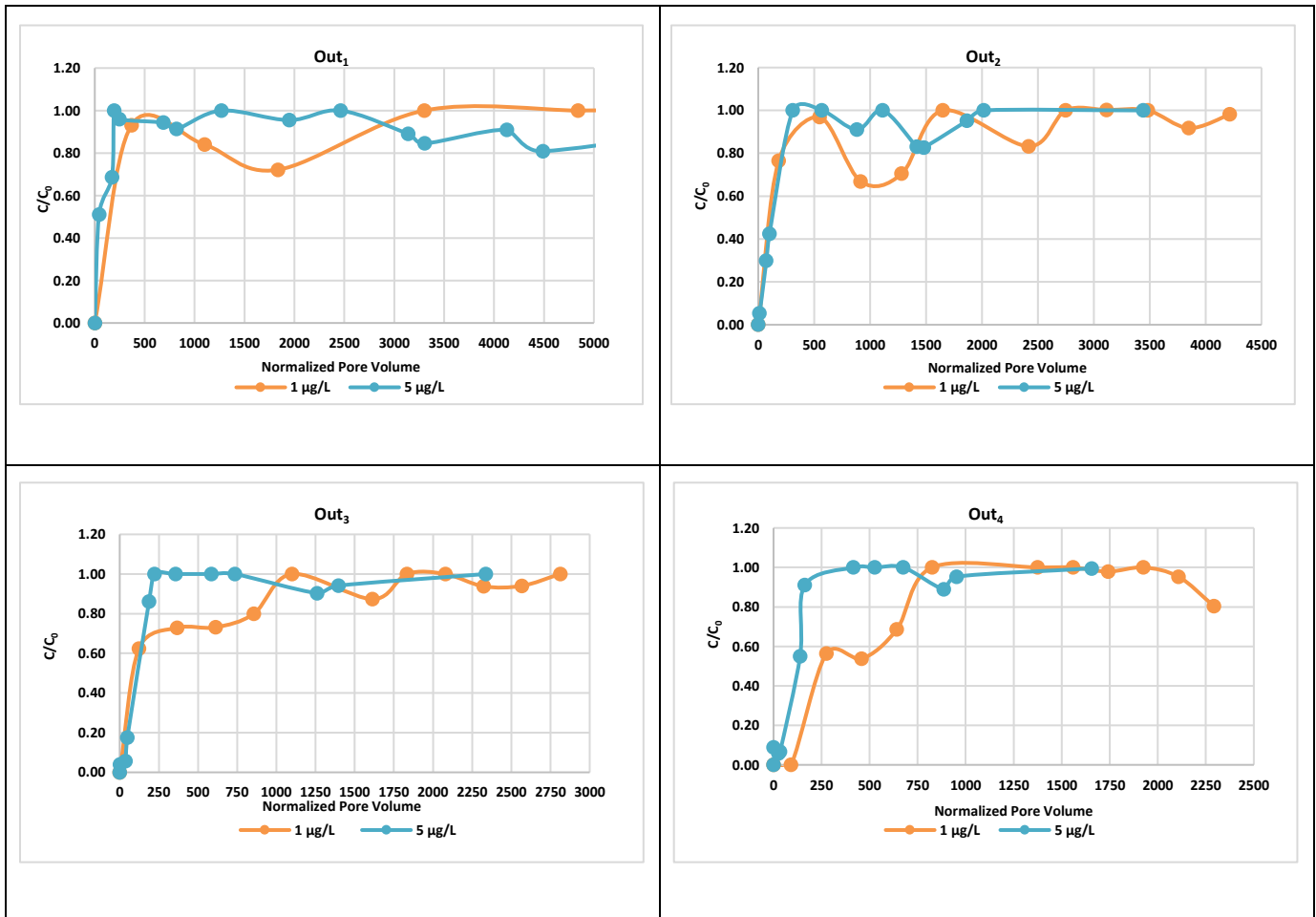
T _{In} (°C)	T _{Out1} (°C)	T _{Out2} (°C)	T _{Out3} (°C)	T _{Out4} (°C)	T _{In} (°C)
2	16.6	16.3	16.5	16.7	16.9
4	16.7	16.4	16.3	16.2	16.6
6	16.5	16.2	16.5	16.8	16.7
8	15.9	16	16.3	16.3	16.4
24	16.1	15.8	15.8	15.8	15.6
30	15.7	16.3	16.4	16.6	16.4
48	15.8	16	16	16	16.2
72	16	16.1	16.2	15.9	16.1
96	15.7	16	16.2	16.2	16.2
120	16.1	15.7	15.8	16.1	16.1
144	15.6	16.2	16.4	16.4	15.8
192	15.7	15.9	15.9	15.9	15.8
288	16.3	16.6	16.6	16.6	16.4
408	16.5	16.4	16.4	16.5	16.4

Το pH όπως και στο 1^ο πειραματικό κύκλο αυξήθηκε σταδιακά με την αύξηση του επεξεργασμένου όγκου μέχρι να εξισωθεί με το pH του διαλύματος της δεξαμενής εισόδου, ξεκινώντας την πρώτη έως την τελευταία στήλη. Επιπλέον, η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου, όπου οι τιμές του δηλώνουν ότι επικρατούν αερόβιες συνθήκες (5.78-9.88 mg/L) και η θερμοκρασία (15.6-16.9°C) παραμένουν σταθερές κατά τη διάρκεια λειτουργίας του πιλοτικού συστήματος, σε όλες τις στήλες.

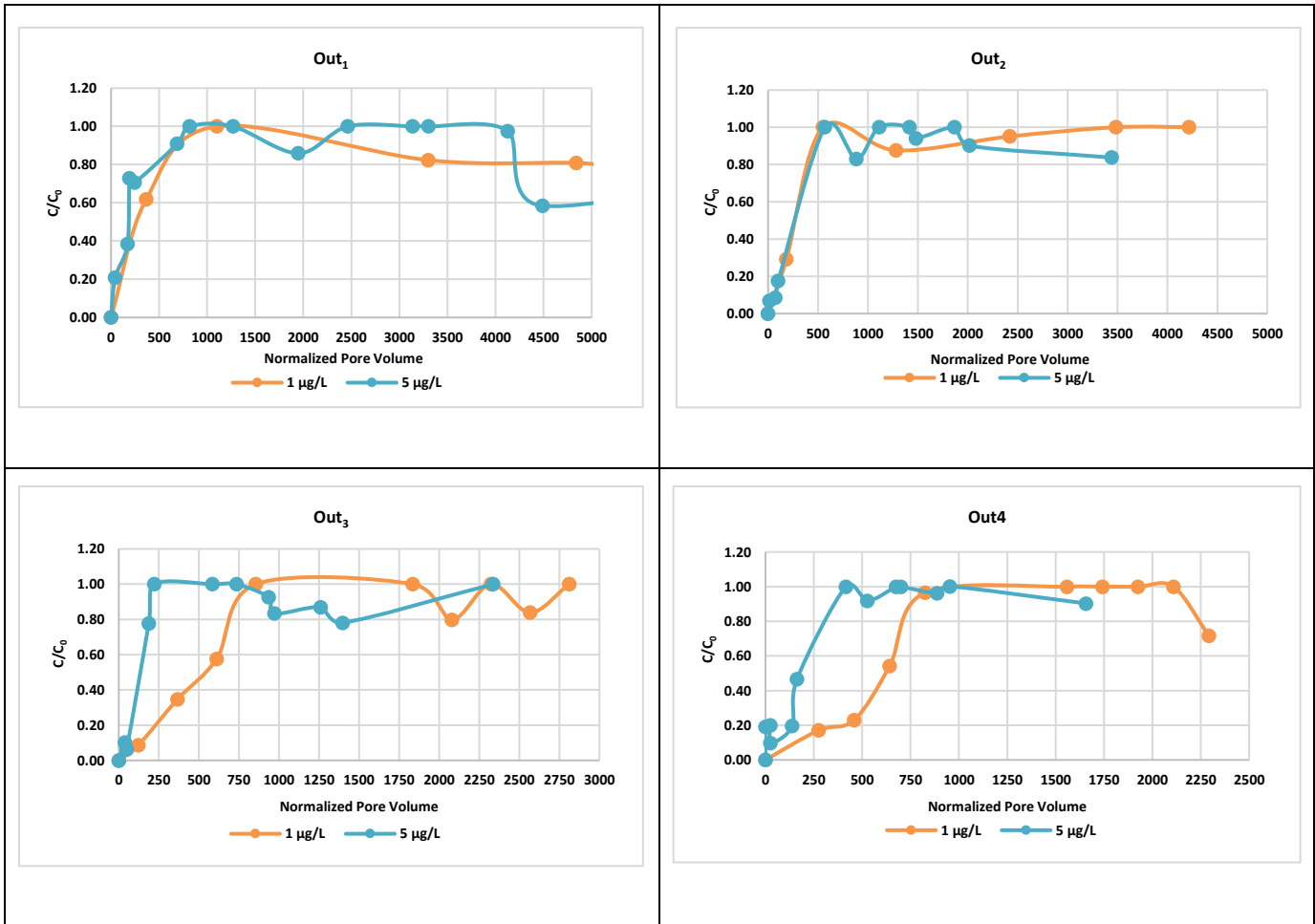
16 Συγκριτική αξιολόγηση των δύο πειραματικών κύκλων

Για να είναι συγκρίσιμα τα διαγράμματα του λόγου C/C_0 σε συνάρτηση του κανονικοποιημένου όγκου για τους δυο πειραματικούς κύκλους, ως σημείο έναρξης λήφθηκε το μηδέν.

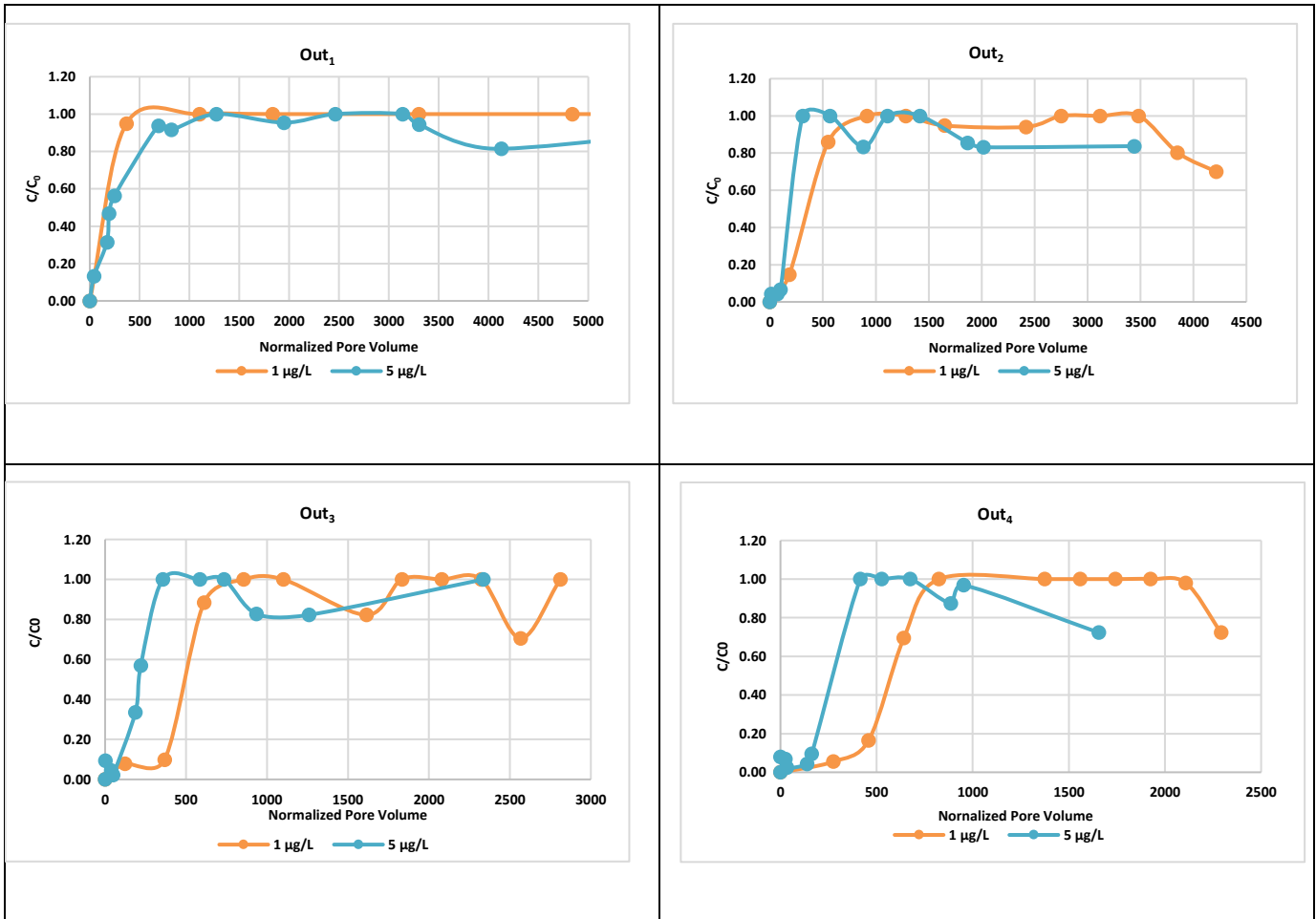
Πίνακας 16.1: Σύγκριση των δύο πειραματικών κύκλων σε όλες τις στήλες για την IBU και για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις, C_0 1 $\mu\text{g/L}$ και 5 $\mu\text{g/L}$.



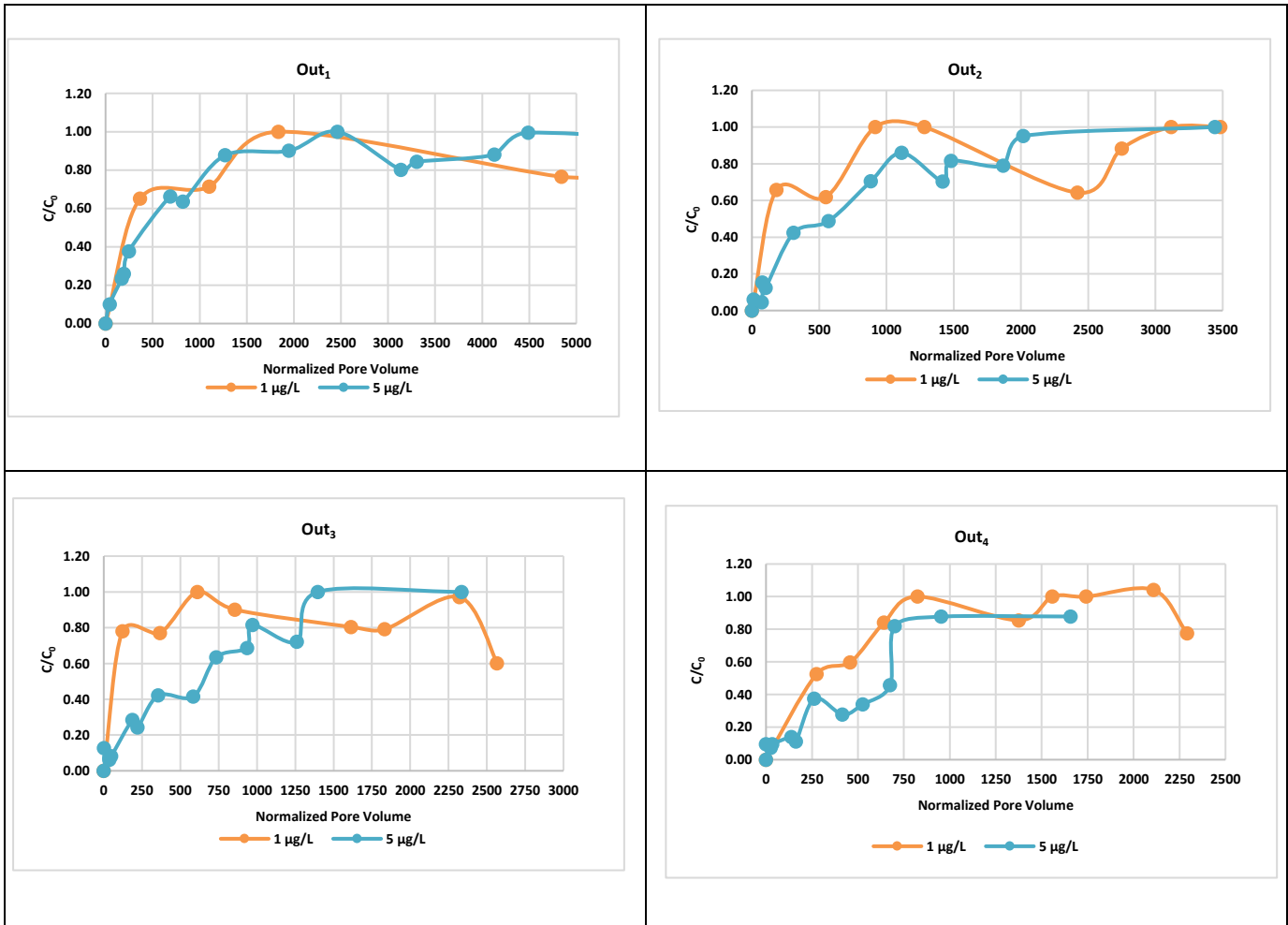
Πίνακας 16.2: Σύγκριση των δύο πειραματικών κύκλων σε όλες τις στήλες για την ΚΤΡ και για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις, C_0 1 $\mu\text{g/L}$ και 5 $\mu\text{g/L}$.



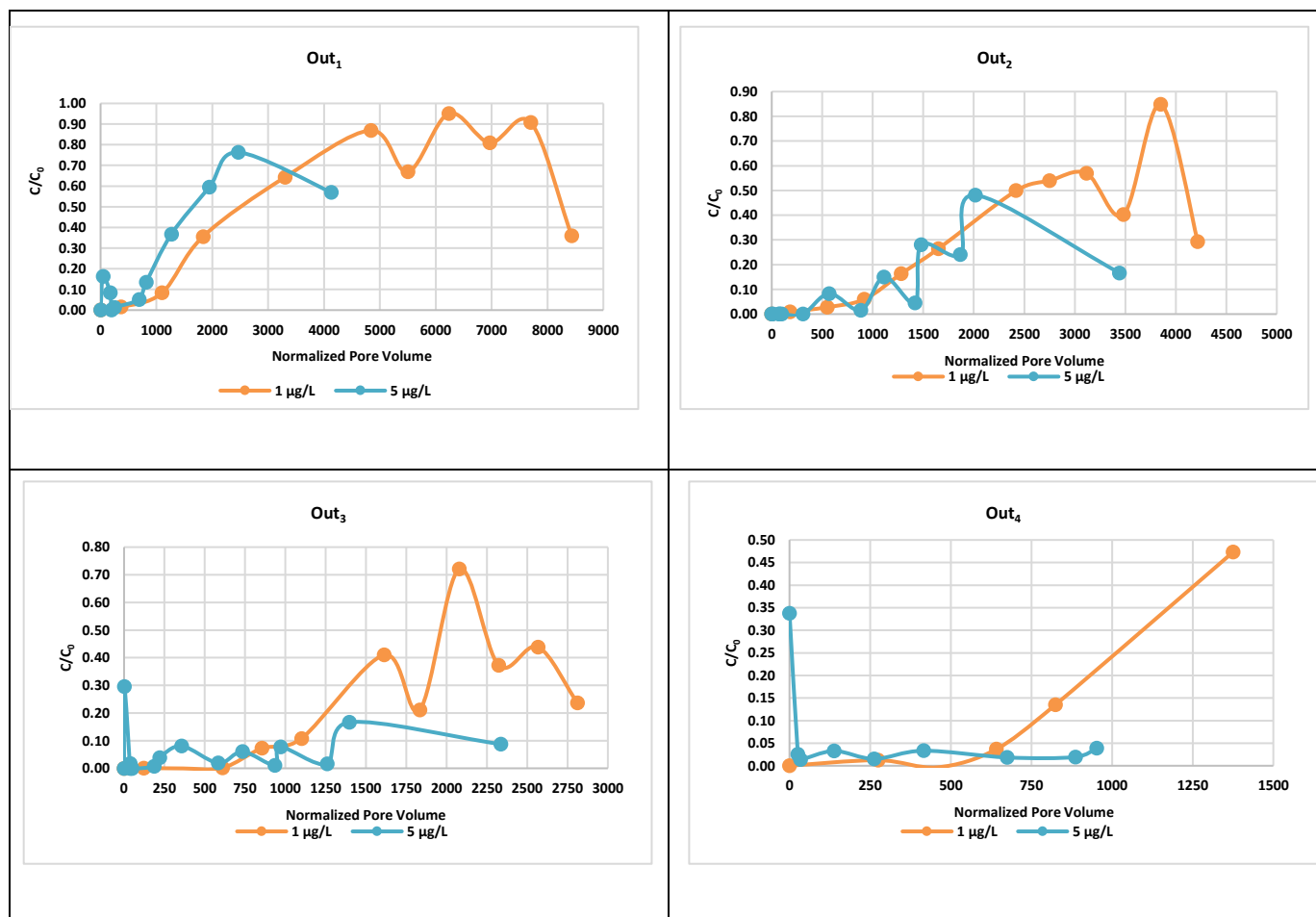
Πίνακας 16.3: Σύγκριση των δύο πειραματικών κύκλων σε όλες τις στήλες για την ΝΡΧ και για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις, C_0 1 $\mu\text{g/L}$ και 5 $\mu\text{g/L}$.



Πίνακας 16.4: Σύγκριση των δύο πειραματικών κύκλων σε όλες τις στήλες για την BPA και για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις, C_0 1 $\mu\text{g/L}$ και 5 $\mu\text{g/L}$.



Πίνακας 16.5: Σύγκριση των δύο πειραματικών κύκλων σε όλες τις στήλες για την TCS και για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις, C_0 1 $\mu\text{g/L}$ και 5 $\mu\text{g/L}$.



Για τη διερεύνηση της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης των ρύπων, πραγματοποιήθηκαν δύο πειραματικές δοκιμές, μία με την αρχική συγκέντρωση των ενώσεων στη δεξαμενή εισόδου να είναι 1 $\mu\text{g/L}$ και η δεύτερη με 5 $\mu\text{g/L}$. Όπως απεικονίζεται στα παραπάνω διαγράμματα για την IBU, KTR, NPX, η αυξημένη αρχική συγκέντρωση των ρύπων οδήγησε σε μειωμένη απόδοση απομάκρυνσης, το υλικό R-nFe έχασε νωρίτερα και σε μικρότερο κανονικοποιημένο όγκο την ικανότητα να απομακρύνει τις ενώσεις αυτές. Όσο υψηλότερη είναι η αρχική συγκέντρωση, τόσο πιο γρήγορες είναι οι καμπύλες breakthrough, αφού τα φορτία που δέχεται το υλικό R-nFe είναι υψηλότερα σε υψηλότερη αρχική συγκέντρωση. Όμως, με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης της BPA από 1 σε 5 $\mu\text{g/L}$, η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης της BPA αυξήθηκε. Παρόμοια αποτελέσματα παρατήρησαν και οι Dehghani κ.ά. 2020, όπου με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης BPA από 2 σε 6 mg/L , η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης της BPA αυξήθηκε από 84% σε 90%. Για την BPA φαίνεται ότι, η αύξηση της αποτελεσματικότητας απομάκρυνσης με την αύξηση της συγκέντρωσης του ρυπαντικού παράγοντα μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης της, περισσότερα μόρια της BPA μπορούν να απομακρυνθούν από τη διαθέσιμη επιφάνεια των νανοσωματιδίων.

V ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η διερεύνηση της απόδοσης του στοιχειακού σιδήρου σε νανοκλίμακα (nZVI) στην απομάκρυνση μικροοργανικών ρύπων. Ο nZVI ενσωματώθηκε σε μια κατιονική μακροπορώδη ρητίνη και παρασκευάστηκε μέσω μιας καινοτόμου πράσινης σύνθεσης, με τη χρήση φυτικών εκχυλισμάτων πράσινου τσαγιού, τα οποία περιέχουν πολυφαινόλες οι οποίες έχουν την ικανότητα αναγωγής των ιόντων Fe^{3+} σε στοιχειακό σίδηρο Fe^0 . Η μέθοδος αυτή είναι φιλική και πλεονεκτεί των χημικών μεθόδων παραγωγής nZVI, ως προς το κόστος, τη φιλικότητα προς το περιβάλλον και την αποφυγή παραγωγής πιθανών τοξικών παραπροϊόντων.

Μέσω πειραμάτων δοκιμής παρτίδας διερευνήθηκε η επίδραση της δόσης R-nFe για την απομάκρυνση των ενώσεων στόχων. Τα πειράματα διεξάχθηκαν σε pH=3 για τις δόσεις R-nFe 1,5,10 g/L και για pH=7 για τη δόση R-nFe 30 g/L με αρχική συγκέντρωση ρύπων 1 μ g/L. Επίσης, διερευνήθηκε η επίδραση της υποστηρικτικής ρητίνης R χωρίς την εφαρμογή της πράσινης σύνθεσης του nZVI στις ίδιες συνθήκες. Στη συνέχεια, διερευνήθηκε η απόδοση του υλικού R-nFe σε ένα σύστημα συνεχούς ροής. Συγκεκριμένα, το πιλοτικό σύστημα αποτελείται από τέσσερις στήλες οι οποίες περιείχαν ίδια ποσότητα ρητίνης, ίση με 200 g και πάχους 10cm. Με αυτή τη διάταξη, δίνεται η δυνατότητα εξέτασης διαφορετικών χρόνων παραμονής. Για τη διερεύνηση της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης των ρύπων, πραγματοποιήθηκαν δύο πειραματικές δοκιμές συνεχούς ροής, μία με την αρχική συγκέντρωση των ενώσεων στη δεξαμενή εισόδου να είναι 1 μ g/L και η δεύτερη με 5 μ g/L, αντίστοιχα.

Με βάση τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων, τα κυριότερα συμπεράσματα για τα batch πειράματα συνοψίζονται ως εξής:

- ∞ Στα πειράματα batch η προσθήκη του nZVI δεν βελτιώνει την απομάκρυνση της δικλοφενάκης από το υδατικό διάλυμα, ανεξαρτήτως του pH. Συγκεκριμένα, για R-Na 30 g/L και για pH ίσο με 7, ο βαθμός απομάκρυνσης είναι ίσος με 81%, ενώ αντίστοιχα για R-nFe 30 g/L, ο βαθμός απόδοσης είναι ίσος με 49%. Επίσης, για R-Na 10 g/L και για pH=3, ο βαθμός απομάκρυνσης της DCF είναι ίσος με 78%, ενώ αντίστοιχα για R-nFe 10 g/L είναι ίσος με 36%. Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρήθηκαν και από τους (Haddad κ.ά. 2019) όπου χρησιμοποίησαν δύο εμπορικά διαθέσιμες πολυμερικές ρητίνες με μήτρα πολυστυρενίου σε pH 7. Παρατηρήθηκε, μεγάλη προσρόφηση της DCF σε πολυμερική ρητίνη με μήτρα πολυστυρενίου, όπου για χρόνο επαφής ίσο με 120 λεπτά και δόση 4.6 mL/L (pH 7, T=22°C) η DCF προσροφάται σχεδόν πλήρως, με βαθμό απομάκρυνσης >80%.
- ∞ Η απομάκρυνση των μη στεροειδή αντιφλεγμονωδών φαρμάκων, ιβουπροφαίνη, ναπροξένη και κετοπροφένη, φαίνεται να μην ευνοείται για μεγάλη δόση R-nFe 30 g/L και R-Na 30 g/L για pH ίσο με 7. Για pH>pKa, οι όξινες αυτές φαρμακευτικές ενώσεις βρίσκονται στην ιονισμένη μορφή τους και επομένως είναι αρνητικά φορτισμένες. Συγκεκριμένα, το ποσοστό ιονισμού τους είναι μεγαλύτερο από 99%. Επομένως, λόγω της ανιονικής τους μορφής δεν δύναται να έλκονται από τη ρητίνη καθώς η λειτουργική της ομάδα είναι οι όξινες σουλφονικές ρίζες (SO_3^-) που έλκουν κατιόντα. Συνεπώς, η επίδραση του pH στην απομάκρυνση της ιβουπροφαίνης, ναπροξένης και κετοπροφένης φαίνεται να παίζει μεγαλύτερο ρόλο από ό,τι η δόση της ρητίνης.
- ∞ Παρατηρήθηκε, ότι η δόση R-Na 10 g/L και R-nFe 10 g/L (53% και 55%, αντίστοιχα) παρουσίασαν τον μέγιστο βαθμό απομάκρυνσης της κετοπροφένης από το υδατικό διάλυμα. Επίσης, οι μικρότερες

δόσεις R-nFe 5 g/L και R-Na 5 g/L παρουσίασαν ουσιαστικά παρόμοιο βαθμό απομάκρυνσης, υποδηλώνοντας ότι η δόση των 5 g/L επαρκεί για να παρατηρηθεί μέγιστη απομάκρυνση της κετοπροφένης σε pH 3.

- ∞ Ο μεγαλύτερος βαθμός απομάκρυνσης για την ιβουπροφαίνη παρατηρήθηκε για R-nFe 10 g/L, pH=3 και είναι ίσος με 47%. Για τη δόση R-Na 10 g/L, pH=3, ο βαθμός απόδοσης είναι ίσος με 20% και επομένως, η προσθήκη του nZVI ενίσχυσε την απόδοση απομάκρυνσης. Επιπλέον, για τη δόση R-nFe 5 g/L, pH=3 δεν παρατηρήθηκε απομάκρυνση της ιβουπροφαίνης και επομένως αυξανόμενη της δόσης R-nFe άνω των 5 g/L αυξάνονται σημαντικά οι ενεργές θέσεις προσρόφησης και ο βαθμός απόδοσης, ενώ μικρότερες δόσεις δεν επαρκούν για να παρατηρηθεί ικανή απομάκρυνση.
- ∞ Παρατηρείται, ότι η προσθήκη του nZVI για τη δόση των 10 g/L και για pH=3 ενίσχυσε την απομάκρυνση της ναπροξένης από το υδατικό διάλυμα (66%), ενώ για τη ρητίνη χωρίς την ενσωμάτωση του nZVI η απομάκρυνση είναι πιο χαμηλή (53%). Για την R-Na δε διαφαίνεται ιδιαίτερη βελτίωση σε όρους απομάκρυνσης με την αύξηση της δόσης από 5 g/L σε 10g/L, ενώ δεν ισχύει το ίδιο για την R-nFe.
- ∞ Για pH ίσο με 3 η επιφάνεια του nZVI είναι θετικά φορτισμένη και η ιβουπροφαίνη και η ναπροξένη για pH<pKa βρίσκονται στην μη ιονισμένη τους μορφή και επομένως είναι στην ουδέτερη τους μορφή και η προσρόφηση πιθανόν περιλαμβάνει δεσμούς υδρογόνου ή και λόγω των δυνάμεων van der Waals.
- ∞ Η ρητίνη (R-Na 30 g/L) στην οποία δεν έχει ενσωματωθεί ο nZVI με την σύνθεση της «πράσινης τεχνολογίας», παρουσίασε μεγαλύτερο βαθμό απόδοσης ως προς την απομάκρυνση της δισφαινόλης Α από το υδατικό διάλυμα και ίσο με 77% στο τέλος του πειράματος. Η μέγιστη απομάκρυνση που παρουσίασε ο nZVI (R-nFe 30 g/L) στο τέλος του πειράματος είναι ίση με 66%. Για R-Na 10 g/L, pH=3 η απομάκρυνση της δισφαινόλης Α είναι ίση με 47%, ενώ για R-nFe 10 g/L είναι ίση με 27%. Συνεπώς, η προσθήκη του nZVI δεν ενισχύει την απομάκρυνση της δισφαινόλης Α από το υδατικό διάλυμα και η προσρόφηση στη ρητίνη ενδεχομένως διαδραματίζει σημαντικό ρόλο.
- ∞ Η τρικλοζάνη απομακρύνθηκε από το υδατικό διάλυμα κατά 100% με τη R-nFe 10 g/L, pH=3, ενώ για R-Na 10 g/L, pH=3, απομακρύνθηκε κατά 89%. Επομένως, η προσθήκη του nZVI για αυτή τη δόση ρητίνης και pH, ενίσχυσε ελαφρώς την απομάκρυνση της τρικλοζάνης από το υδατικό διάλυμα. Ενώ τα συστήματα R-nFe 30 g/L, pH=7 και R-Na 30 g/L, pH=3, ανέπτυξαν παρόμοιο σημαντικό βαθμό απομάκρυνσης (89% και 96%, αντίστοιχα).
- ∞ Για τη δόση ρητίνης R-nFe 30 g/L και για το pH του διαλύματος ίσο με 7, φαίνεται να ευνοείται η απομάκρυνση των ενδοκρινικών διαταρακτών. Η δικλοφενάκη και η κετοπροφένη από τη κατηγορία των NSAIDs εμφάνισαν την καλύτερη απόδοση με την δικλοφενάκη να απομακρύνεται με αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης ίση με 49% και η κετοπροφένη με 30% στο τέλος του πειράματος.
- ∞ Για τη δόση ρητίνης R-Na 30 g/L και για το pH του διαλύματος ίσο με 7, φαίνεται να ευνοείται η απομάκρυνση των ενδοκρινικών διαταρακτών. Η δικλοφενάκη (81%) από τη κατηγορία των NSAIDs εμφάνισε τη καλύτερη απόδοση, ενώ η ναπροξένη απομακρύνθηκε κατά 20%.
- ∞ Η δόση R-nFe και R-Na 1 g/L είναι πολύ μικρή και δεν επαρκεί για την απομάκρυνση των μικροοργανισμών από το υδατικό διάλυμα.
- ∞ Για τη δόση ρητίνης R 1 g/L και για το pH του διαλύματος ίσο με 3, φαίνεται να ευνοείται μόνο η απομάκρυνση της δικλοφενάκης με μέγιστο βαθμό απόδοσης ίσο με 63%.
- ∞ Για τη δόση R-nFe 5 g/L, pH=3 η τρικλοζάνη παρουσίασε τη μεγαλύτερη απόδοση (71%), αν και η συγκέντρωση της κατά την έναρξη του πειράματος μετρήθηκε ίση με (142 ng/L). Η BPA που ανήκει

και αυτή στη κατηγορία των ενδοκρινικών διαταρακτών, απομακρύνθηκε μόνο κατά 25% στο τέλος του πειράματος. Από τα μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα, η κετοπροφένη απομακρύνθηκε κατά μεγαλύτερο ποσοστό σε σύγκριση με τα υπόλοιπα (42%). Η δικλοφενάκη και ιβουπροφαίνη παρουσίασαν την χειρότερη απόδοση (12%).

- ∞ Για τη δόση R-Na 5 g/L, pH=3, η κετοπροφένη απομακρύνθηκε κατά 55%, η ναπροξένη κατά 59% και η δικλοφενάκη κατά 44%. Η δισφαινόλη Α και η ιβουπροφαίνη παρουσίασαν τη χειρότερη απόδοση, απομακρύνθηκαν κατά 27% και 32%, αντίστοιχα.
- ∞ Για τη δόση R-nFe 10 g/L, pH=3 η τρικλοζάνη παρουσίασε το μεγαλύτερο βαθμό απόδοσης (~100%). Από τα NSAIDs, η ναπροξένη έχει τη μεγαλύτερη απόδοση απομάκρυνσης (66%), ενώ τη χειρότερη απόδοση παρουσιάζει η δικλοφενάκη (36%).
- ∞ Για τη δόση R-Na 10 g/L, pH=3 η τρικλοζάνη παρουσίασε το μεγαλύτερο βαθμό απόδοσης (~89%).

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται οι χρονικές στιγμές σε ώρες όπου οι στήλες έφτασαν σε κορεσμό. Συγκεκριμένα, ο κορεσμός της κάθε στήλης (breakthrough) θεωρήθηκε ότι συνέβη όταν η συγκέντρωση (C) των ενώσεων στόχων στην εκροή από κάθε στήλη ήταν μεγαλύτερη από το 80% της αρχικής συγκέντρωσης στη δεξαμενή εισόδου (C₀).

Πίνακας 1: Χρονικές στιγμές όπου οι στήλες έφτασαν σε κορεσμό κατά τον 1^ο πειραματικό κύκλο.

Ένωση- Στόχος	Ώρες			
	1 ^η Στήλη	2 ^η Στήλη	3 ^η Στήλη	4 ^η Στήλη
Ιβουπροφαίνη	12	36	84	108
Κετοπροφένη	36	36	84	108
Ναπροξένη	12	36	60	108
Δισφαινόλη Α	60	60	60	84
Τρικλοζάνη	158	252	-	-

Πίνακας 2: Χρονικές στιγμές όπου οι στήλες έφτασαν σε κορεσμό κατά τον 2^ο πειραματικό κύκλο.

Ένωση- Στόχος	Ώρες			
	1 ^η Στήλη	2 ^η Στήλη	3 ^η Στήλη	4 ^η Στήλη
Δικλοφενάκη	24	24	48	72
Ιβουπροφαίνη	6	24	24	30
Κετοπροφένη	24	24	30	72
Ναπροξένη	24	24	48	72
Δισφαινόλη Α	48	96	144	144
Τρικλοζάνη	-	-	-	-

Με βάση τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων, τα κυριότερα συμπεράσματα για τη λειτουργία του 1^{ου} και 2^{ου} πιλοτικού συστήματος, συνοψίζονται ως εξής:

- ∞ Παρατηρείται, ότι η ικανότητα απομάκρυνσης των φαρμακευτικών ενώσεων από στις στήλες εξαντλήθηκε πιο γρήγορα από ότι για τους ενδοκρινικούς διαταράκτες. Η ικανότητα απομάκρυνσης της ιβουπροφαίνης από τη 1^η στήλη εξαντλήθηκε πρώτη και κατά τους δυο πειραματικούς κύκλους.
- ∞ Κατά τον 1^ο πειραματικό κύκλο η 4^η στήλη έφτασε σε κορεσμό μετά από 4.5 μέρες λειτουργίας του συστήματος, για όλες τις ενώσεις εκτός από τη τρικλοζάνη. Ενώ κατά το 2^ο πειραματικό κύκλο έφτασε σε κορεσμό κατά τις 3 μέρες λειτουργίας για τη δικλοφενάκη, την ναπροξένη και την κετοπροφένη. Ενώ για την ιβουπροφαίνη έφτασε σε κορεσμό μετά από 1 μέρα και 6 ώρες λειτουργίας. Για την δισφαινόλη Α έφτασε σε κορεσμό μετά από 6 μέρες λειτουργίας του συστήματος.
- ∞ Η ικανότητα απομάκρυνσης της τρικλοζάνης ήταν μεγαλύτερη σε σύγκριση με τις άλλες ενώσεις στόχους κατά τους δυο πειραματικούς κύκλους. Συγκεκριμένα, η ικανότητα απομάκρυνσης της από την 1^η και 2^η στήλη έφτασε σε κορεσμό κατά τις 158 και 252 ώρες λειτουργίας, ενώ η ικανότητα απομάκρυνσης της από την 3^η και 4^η στήλη δεν έφτασε σε κορεσμό καθ' όλη τη διάρκεια λειτουργίας του συστήματος κατά τον 1^ο πειραματικό κύκλο. Ενώ, κατά τον 2^ο πειραματικό κύκλο, η ικανότητα απομάκρυνσης δεν εξαντλήθηκε από τις στήλες.
- ∞ Κινούμενοι από την 1^η στήλη προς την 4^η, ο πλήρης κορεσμός της κάθε στήλης πραγματοποιείται σε μεγαλύτερο χρόνο. Στις στήλες με το μικρότερο στρώμα υλικού R-nFe, ο λόγος C/C₀ αυξάνεται πιο γρήγορα, από ότι στις στήλες με το μεγαλύτερο στρώμα. Αυξάνοντας, το ύψος της κλίνης αυξάνεται ο χρόνος που θα πραγματοποιηθεί ο πλήρης κορεσμός της κλίνης αλλά και ο χρόνος παραμονής των ουσιών. Επομένως, σε μικρότερο ύψος κλίνης, οι στήλες φτάνουν σε πλήρη κορεσμό πιο γρήγορα απ' ότι οι στήλες με το μεγαλύτερο ύψος κλίνης. Ο χρόνος επαφής της 1^{ης}, 2^{ης}, 3^{ης}, και 4^{ης} στήλης είναι ίσος με, 1.96, 3.93, 5.89 και 7.89 λεπτά, αντίστοιχα. Το μεγαλύτερο ύψος κλίνης αυξάνει το χρόνο επαφής μεταξύ του υλικού nZVI και των ενώσεων στόχων, προσφέροντας περισσότερες ενεργές θέσεις για την αντίδραση του R-nFe με τις ενώσεις στόχους. Συνεπώς, η στήλη με το μεγαλύτερο πάχος στρώματος, καθυστερεί να φτάσει σε πλήρη κορεσμό λόγω του μεγαλύτερου χρόνου επαφής από ότι η στήλη με το μικρότερο πάχος.
- ∞ Ο βαθμός απομάκρυνσης των ενώσεων μειώνεται βαθμιαία με την αύξηση του χρόνου λειτουργίας και το pH αυξάνεται επίσης σταδιακά και επομένως δεν διαφαίνεται εμφανώς εάν αυτή η αδυναμία απομάκρυνσης των ενώσεων-στόχων, οφείλεται στην αύξηση του pH ή στο πάχος της στήλης. Όμως, για τη δικλοφενάκη και τη ναπροξένη κατά το 2^ο πειραματικό κύκλο φαίνεται ότι ταυτόχρονα με την αύξηση του pH από όξινες σε ουδέτερες συνθήκες, οι στήλες φτάνουν σε κορεσμό και επομένως το pH φαίνεται να παίζει σημαντικό ρόλο στην απομάκρυνση της δικλοφενάκης και της ναπροξένης από το υλικό R-nFe.
- ∞ Για τη τρικλοζάνη τόσο κατά τον 1^ο πειραματικό κύκλο, όσο και κατά τον 2^ο πειραματικό κύκλο, ο βαθμός απομάκρυνσης δεν επηρεάστηκε από τις μεταβολές του pH.
- ∞ Για τη δισφαινόλη Α, για τη αρχική συγκέντρωση των ενώσεων στόχων ίση με 1 μg/L, παρατηρήθηκε ότι ακόμα και σε όξινο pH (3.5), ο λόγος C/C₀ είναι υψηλός σε όλες τις στήλες (0.65, 0.66, 0.78, 0.52). Με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης από 1 μg/L σε 5 μg/L, οι στήλες φαίνεται να ήρθαν σε κορεσμό λόγω του μικρού στρώματος R-nFe και όχι λόγω της αύξησης του pH, αφού στη 4^η στήλη για pH ίσο με 7.4, ο λόγος C/C₀ είναι ίσος με 0.28.

- ∞ Η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης των μικροοργανικών ρύπων από 1 μg/L σε 5 μg/L οδήγησε σε μειωμένη απόδοση απομάκρυνσης, το υλικό R-nFe έχασε νωρίτερα και σε μικρότερο κανονικοποιημένο όγκο πόρων την ικανότητα να απομακρύνει τις ενώσεις αυτές. Όσο υψηλότερη είναι η αρχική συγκέντρωση, τόσο πιο γρήγορες είναι οι καμπύλες breakthrough, αφού τα φορτία που δέχεται το υλικό R-nFe είναι υψηλότερα σε υψηλότερη αρχική συγκέντρωση. Όμως, με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης της BPA από 1 σε 5 μg/L, η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης της BPA αυξήθηκε. Παρόμοια αποτελέσματα παρατήρησαν και οι Dehghani κ.ά. 2020, όπου με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης BPA από 2 σε 6 mg/L, η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης της BPA αυξήθηκε από 84% σε 90%. Για την BPA φαίνεται ότι, η αύξηση της αποτελεσματικότητας απομάκρυνσης με την αύξηση της συγκέντρωσης του ρυπαντικού παράγοντα μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης της, περισσότερα μόρια της BPA μπορούν να απομακρυνθούν από τη διαθέσιμη επιφάνεια των νανοσωματιδίων.
- ∞ Παρατηρήθηκε ότι η εννεύλοφαινόλη αυξήθηκε σε μεγάλο βαθμό σε κάποιες χρονικές στιγμές τόσο κατά τη διάρκεια λειτουργία των στηλών αλλά και κατά τις δοκιμές batch, γεγονός που δηλώνει την πιθανή έκλυση της από την ρητίνη. Οι Soto κ.ά. 1991 παρατήρησαν ότι σωλήνες πολυστυρενίου εκλύουν εννεύλοφαινόλη κατά τις εργαστηριακές διαδικασίες. Η ισχυρά κατιονική ιοντοανταλλακτική ρητίνη που χρησιμοποιήθηκε στη παρούσα διπλωματική εργασία αποτελείται από μήτρα πολυστυρενίου και αυτό υποδηλώνει ότι πιθανόν η έκλυση εννεύλοφαινόλης να πραγματοποιείται όπως την έρευνα των Soto κ.ά. 1991.

VI ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

- ∞ Να πραγματοποιηθούν πειράματα σε συστήματα συνεχούς ροής με σταθερή τιμή pH, έτσι ώστε να διερευνηθεί κατά πόσο το pH επηρεάζει το βαθμό απομάκρυνσης των μικροοργανικών ρύπων με τη χρήση του υλικού R-nFe.
- ∞ Για εφαρμογές σε μεγάλη κλίμακα, το υλικό R-nFe είναι δύσκολο να χρησιμοποιηθεί λόγω των απαιτούμενων μεγάλων ποσοτήτων και επομένως είναι απαραίτητο να διερευνηθεί η αναγέννηση του υλικού, έτσι ώστε να μπορεί να χρησιμοποιείται πολλές φορές.
- ∞ Να πραγματοποιηθούν πειράματα σε συστήματα συνεχούς ροής με τριτοβάθμια επεξεργασμένα λύματα, έτσι ώστε να διερευνηθεί η απόδοση τους σε πραγματικές συνθήκες.
- ∞ Χρήση Προχωρημένων μεθόδων επεξεργασίας (AOPs), όπως η χρήση υπερθειικών (PS), όπου είναι πηγή θειικών ριζών, οι οποίες έχουν την ικανότητα να αποδομήσουν μεγάλο εύρος οργανικών ρύπων. Επομένως, μεγάλο ενδιαφέρον προκαλεί, η διερεύνηση του σύνθετου υλικού R-nFe για την αποτελεσματικότητα ενεργοποίησης των υπερθειικών για την παραγωγή αντιδραστικών ριζών (SO_4^-).

VII ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

British Poultry Council. 2018. 'Antibiotic stewardship: REPORT 2018, British Poultry Council'.

Θεοδωρίδης, Γεώργιος. 2015. 'Κεφάλαιο 12: Φασματομετρία Μάζας'.

Κουμάκη, Ελένη. 2018. '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, Βικτωρία. 2015. 'Κεφάλαιο 6: Τεχνικές Προκατεργασίας Βιολογικών Δειγμάτων'.

Τόλη, Αικατερίνη. 2020. "“ Ανάπτυξη νανοϋλικών σε πορώδη μέσα για την επεξεργασία ρυπασμένων νερών”". Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών, Ε.Μ.Π, Αθήνα.

Abbott, Timothy, και Cigdem Eskicioglu. 2020. 'Comparison of Anaerobic, Cycling Aerobic/Anoxic, and Sequential Anaerobic/Aerobic/Anoxic Digestion to Remove Triclosan and Triclosan Metabolites from Municipal Biosolids'. *Science of The Total Environment* 745:140953. doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.140953.

Acero, Juan L., F. Javier Benitez, Francisco J. Real, και Elena Rodriguez. 2015. 'Elimination of Selected Emerging Contaminants by the Combination of Membrane Filtration and Chemical Oxidation Processes'. *Water, Air, & Soil Pollution* 226(5):139. doi: 10.1007/s11270-015-2404-8.

Acuña, V., A. Ginebreda, J. R. Mor, M. Petrovic, S. Sabater, J. Sumpter, και D. Barceló. 2015. 'Balancing the Health Benefits and Environmental Risks of Pharmaceuticals: Diclofenac as an Example'. *Environment International* 85:327–33. doi: 10.1016/j.envint.2015.09.023.

Addison, R. S., S. L. Parker-Scott, W. D. Hooper, M. J. Eadie, και R. G. Dickinson. 2000. 'Effect of Naproxen Co-Administration on Valproate Disposition'. *Biopharmaceutics & Drug Disposition* 21(6):235–42. doi: 10.1002/bdd.235.

Aguilar, Claudia Marissa, Isaac Chairez, Julia Liliana Rodríguez, Hugo Tiznado, Ricardo Santillán, Daniel Arrieta, και Tatiana Poznyak. 2019. 'Inhibition Effect of Ethanol in Naproxen Degradation by Catalytic Ozonation with NiO'. *RSC Advances* 9(26):14822–33. doi: 10.1039/C9RA02133G.

Aguirre-Martínez, Gabriela V., Sara Buratti, Elena Fabbri, Angel T. DelValls, και M. Laura Martín-Díaz. 2013. 'Using Lysosomal Membrane Stability of Haemocytes in Ruditapes Philippinarum as a Biomarker of Cellular Stress to Assess Contamination by Caffeine, Ibuprofen, Carbamazepine and Novobiocin'. *Journal of Environmental Sciences* 25(7):1408–18. doi: 10.1016/S1001-0742(12)60207-1.

Ahel, M., J. McEvoy, και W. Giger. 1993. 'Bioaccumulation of the Lipophilic Metabolites of Nonionic Surfactants in Freshwater Organisms'. *Environmental Pollution* 79(3):243–48. doi: 10.1016/0269-7491(93)90096-7.

Ahel, Marijan, και Walter Giger. 1993. 'Partitioning of Alkylphenols and Alkylphenol Polyethoxylates between Water and Organic Solvents'. *Chemosphere* 26(8):1471–78. doi: 10.1016/0045-6535(93)90214-P.

- Ahmad, Mahtab, Sang Soo Lee, Xiaomin Dou, Dinesh Mohan, Jwa-Kyung Sung, Jae E. Yang, και Yong Sik Ok. 2012. 'Effects of Pyrolysis Temperature on Soybean Stover- and Peanut Shell-Derived Biochar Properties and TCE Adsorption in Water'. *Bioresource Technology* 118:536–44. doi: 10.1016/j.biortech.2012.05.042.
- Ahmed, Mohammad Boshir, John L. Zhou, Huu Hao Ngo, και Wenshan Guo. 2015. 'Adsorptive Removal of Antibiotics from Water and Wastewater: Progress and Challenges'. *Science of The Total Environment* 532:112–26. doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.05.130.
- Ahmed, Mohammad Boshir, John L. Zhou, Huu Hao Ngo, Wenshan Guo, Nikolaos S. Thomaidis, και Jiang Xu. 2017. 'Progress in the Biological and Chemical Treatment Technologies for Emerging Contaminant Removal from Wastewater: A Critical Review'. *Journal of Hazardous Materials* 323:274–98. doi: 10.1016/j.jhazmat.2016.04.045.
- Almeida, B., H. Kjeldal, I. Lolas, A. D. Knudsen, G. Carvalho, K. L. Nielsen, M. T. Barreto Crespo, A. Stensballe, και J. L. Nielsen. 2013. 'Quantitative Proteomic Analysis of Ibuprofen-Degrading *Patulibacter* Sp. Strain I11'. *Biodegradation* 24(5):615–30. doi: 10.1007/s10532-012-9610-5.
- Al-Rifai, Jawad H., Candace L. Gabelish, και Andrea Schäfer. 2007. 'Occurrence of Pharmaceutically Active and Non-Steroidal Estrogenic Compounds in Three Different Wastewater Recycling Schemes in Australia'. doi: 10.1016/j.chemosphere.2007.04.069.
- Al-Rifai, Jawad H., Hadi Khabbaz, και Andrea I. Schäfer. 2011. 'Removal of Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Compounds in a Water Recycling Process Using Reverse Osmosis Systems'. *Separation and Purification Technology* 77(1):60–67. doi: 10.1016/j.seppur.2010.11.020.
- Alvarino, T., S. Suarez, J. Lema, και F. Omil. 2018. 'Understanding the Sorption and Biotransformation of Organic Micropollutants in Innovative Biological Wastewater Treatment Technologies'. *Science of The Total Environment* 615:297–306. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.09.278.
- Amjad, Z. 1993. 'Reverse Osmosis : Membrane Technology, Water Chemistry and Industrial Applications'. *Undefined*. Ανακτήθηκε 6 Δεκέμβριος 2020 (/paper/Reverse-osmosis-%3A-membrane-technology%2C-water-and-Amjad/67b9fa47d22f8a26234e66a78211faa23823c27d).
- Amos Sibeko, Pheko, Devrani Naicker, Phumlane Selby Mdluli, και Lawrence Mzukisi Madikizela. 2019. 'Naproxen, Ibuprofen, and Diclofenac Residues in River Water, Sediments and *Eichhornia Crassipes* of Mbokodweni River in South Africa: An Initial Screening'. *Environmental Forensics* 20(2):129–38. doi: 10.1080/15275922.2019.1597780.
- Andreozzi, Roberto, Marotta Raffaele, και Paxéus Nicklas. 2003. 'Pharmaceuticals in STP Effluents and Their Solar Photodegradation in Aquatic Environment'. *Chemosphere* 50(10):1319–30. doi: 10.1016/S0045-6535(02)00769-5.
- Angiolillo, Dominick J., και Steven M. Weisman. 2017. 'Clinical Pharmacology and Cardiovascular Safety of Naproxen'. *American Journal of Cardiovascular Drugs* 17(2):97–107. doi: 10.1007/s40256-016-0200-5.
- Anglada, Ángela, Ane Urriaga, και Inmaculada Ortiz. 2009. 'Contributions of Electrochemical Oxidation to Waste-Water Treatment: Fundamentals and Review of Applications'. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 84(12):1747–55. doi: <https://doi.org/10.1002/jctb.2214>.

- Aranami, Kazushi, και James W. Readman. 2007. 'Photolytic Degradation of Triclosan in Freshwater and Seawater'. *Chemosphere* 66(6):1052–56. doi: 10.1016/j.chemosphere.2006.07.010.
- Arditsoglou, Anastasia, και Dimitra Voutsas. 2010. 'Partitioning of Endocrine Disrupting Compounds in Inland Waters and Wastewaters Discharged into the Coastal Area of Thessaloniki, Northern Greece'. *Environmental Science and Pollution Research* 17(3):529–38. doi: 10.1007/s11356-009-0172-y.
- Arnold, Kathryn E., Alistair B. A. Boxall, A. Ross Brown, Richard J. Cuthbert, Sally Gaw, Thomas H. Hutchinson, Susan Jobling, Judith C. Madden, Chris D. Metcalfe, Vinny Naidoo, Richard F. Shore, Judit E. Smits, Mark A. Taggart, και Helen M. Thompson. 2013. 'Assessing the exposure risk and impacts of pharmaceuticals in the environment on individuals and ecosystems'. *Biology Letters* 9(4):20130492. doi: 10.1098/rsbl.2013.0492.
- Ashfaq, Muhammad, Nayyar Noor, Muhammad Saif-Ur-Rehman, Qian Sun, Ghulam Mustafa, Muhammad Faizan Nazar, και Chang-Ping Yu. 2017. 'Determination of Commonly Used Pharmaceuticals in Hospital Waste of Pakistan and Evaluation of Their Ecological Risk Assessment: General'. *CLEAN - Soil, Air, Water* 45(6):1500392. doi: 10.1002/clen.201500392.
- Auffan, Mélanie, Wafa Achouak, Jérôme Rose, Marie-Anne Roncato, Corinne Chanéac, David T. Waite, Armand Masion, Joseph C. Woicik, Mark R. Wiesner, και Jean-Yves Bottero. 2008. 'Relation between the Redox State of Iron-Based Nanoparticles and Their Cytotoxicity toward *Escherichia coli*'. *Environmental Science & Technology* 42(17):6730–35. doi: 10.1021/es800086f.
- Azevedo, Débora de A., Silvia Lacorte, Paula Viana, και Damià Barceló. 2001. 'Occurrence of Nonylphenol and Bisphenol-A in Surface Waters from Portugal'. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 12(4):532–37. doi: 10.1590/S0103-50532001000400015.
- Babuponnusami, Arjunan, και Karuppan Muthukumar. 2014a. 'A Review on Fenton and Improvements to the Fenton Process for Wastewater Treatment'. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2(1):557–72. doi: 10.1016/j.jece.2013.10.011.
- Babuponnusami, Arjunan, και Karuppan Muthukumar. 2014b. 'A Review on Fenton and Improvements to the Fenton Process for Wastewater Treatment'. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2(1):557–72. doi: 10.1016/j.jece.2013.10.011.
- Baccar, R., M. Sarrà, J. Bouzid, M. Feki, και P. Blánquez. 2012. 'Removal of Pharmaceutical Compounds by Activated Carbon Prepared from Agricultural By-Product'. *Chemical Engineering Journal* 211–212:310–17. doi: 10.1016/j.cej.2012.09.099.
- Balabanič, Damjan, Metka Filipič, Aleksandra Krivograd Klemenčič, και Bojana Žegura. 2017. 'Raw and Biologically Treated Paper Mill Wastewater Effluents and the Recipient Surface Waters: Cytotoxic and Genotoxic Activity and the Presence of Endocrine Disrupting Compounds'. *Science of The Total Environment* 574:78–89. doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.09.030.
- Balabanič, Damjan, Marjan Rupnik, και Aleksandra Krivograd Klemenčič. 2011. 'Negative Impact of Endocrine-Disrupting Compounds on Human Reproductive Health'. *Reproduction, Fertility, and Development* 23(3):403–16. doi: 10.1071/RD09300.

Balmer, Marianne E., Thomas Poiger, Christian Droz, Kathrin Romanin, Per-Anders Bergqvist, Markus D. Müller, και Hans-Rudolf Buser. 2004. 'Occurrence of Methyl Triclosan, a Transformation Product of the Bactericide Triclosan, in Fish from Various Lakes in Switzerland'. *Environmental Science & Technology* 38(2):390–95. doi: 10.1021/es030068p.

Bao, Teng, Mekdimu Mezemir Dامتie, Ahmad Hosseinzadeh, Wei Wei, Jie Jin, Hoang Nhat Phong Vo, Jing Song Ye, Yiwen Liu, Xiao Fei Wang, Zhi Min Yu, Zhi Jie Chen, Ke Wu, Ray L. Frost, και Bing-Jie Ni. 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* 260:110105. doi: 10.1016/j.jenvman.2020.110105.

Barcella, Carlo Alberto, Morten Lamberts, Patricia McGettigan, Emil Loldrup Fosbøl, Jesper Lindhardsen, Christian Torp-Pedersen, Gunnar Hilmar Gislason, και Anne-Marie Schjerning Olsen. 2019. 'Differences in Cardiovascular Safety with Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drug Therapy—A Nationwide Study in Patients with Osteoarthritis'. *Basic & Clinical Pharmacology & Toxicology* 124(5):629–41. doi: <https://doi.org/10.1111/bcpt.13182>.

Bardos, Paul, Brian Bone, Padraig Daly, Daniel Elliott, Sarah Jones, Gregory Lowry, Corinne Merly, Stephan Bartke, Jürgen Braun, Nicola Harries, Niels Hartog, Thilo Hofmann, Stephan Wagner, και Paul Nathanail. 2014. *A Risk/Benefit Appraisal for the Application of Nano-Scale Zero Valent Iron (nZVI) for the Remediation of Contaminated Sites*.

Barnes, Kimberlee K., Dana W. Kolpin, Michael J. Focazio, Edward T. Furlong, Michael T. Meyer, Steven D. Zaugg, Sheridan K. Haack, Larry B. Barber, και E. Michael Thurman. 2008. *Water-quality data for pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in ground water and in untreated drinking water sources in the United States, 2000-01*. τ. 2008–1293. *USGS Numbered Series*. 2008–1293. Reston, VA: U.S. Geological Survey.

Barnes, Kimberlee K., Dana W. Kolpin, Edward T. Furlong, Steven D. Zaugg, Michael T. Meyer, και Larry B. Barber. 2008. 'A National Reconnaissance of Pharmaceuticals and Other Organic Wastewater Contaminants in the United States--I) Groundwater'. *The Science of the Total Environment* 402(2–3):192–200. doi: 10.1016/j.scitotenv.2008.04.028.

Behera, Shishir Kumar, Hyeong Woo Kim, Jeong-Eun Oh, και Hung-Suck Park. 2011. 'Occurrence and Removal of Antibiotics, Hormones and Several Other Pharmaceuticals in Wastewater Treatment Plants of the Largest Industrial City of Korea'. *Science of The Total Environment* 409(20):4351–60. doi: 10.1016/j.scitotenv.2011.07.015.

Belfroid, Angélique, Martin van Velzen, Bert van der Horst, και Dick Vethaak. 2002. 'Occurrence of Bisphenol A in Surface Water and Uptake in Fish: Evaluation of Field Measurements'. *Chemosphere* 49(1):97–103. doi: 10.1016/s0045-6535(02)00157-1.

Bendz, David, Nicklas A. Paxéus, Timothy R. Ginn, και Frank J. Loge. 2005. 'Occurrence and Fate of Pharmaceutically Active Compounds in the Environment, a Case Study: Höje River in Sweden'. *Journal of Hazardous Materials* 122(3):195–204. doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.03.012.

- Benotti, Mark J., Rebecca A. Trenholm, Brett J. Vanderford, Janie C. Holady, Benjamin D. Stanford, και Shane A. Snyder. 2009. 'Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Compounds in U.S. Drinking Water'. *Environmental Science & Technology* 43(3):597–603. doi: 10.1021/es801845a.
- Berge, Nicole D., και C. Andrew Ramsburg. 2009. 'Oil-in-Water Emulsions for Encapsulated Delivery of Reactive Iron Particles'. *Environmental Science & Technology* 43(13):5060–66. doi: 10.1021/es900358p.
- Berge, Nicole D., και C. Andrew Ramsburg. 2010. 'Iron-Mediated Trichloroethene Reduction within Nonaqueous Phase Liquid'. *Journal of Contaminant Hydrology* 118(3):105–16. doi: 10.1016/j.jconhyd.2010.07.006.
- Bester, K. 2003. 'Triclosan in a Sewage Treatment Process--Balances and Monitoring Data'. *Water Research* 37(16):3891–96. doi: 10.1016/S0043-1354(03)00335-X.
- Bester, Kai. 2005. 'Fate of Triclosan and Triclosan-Methyl in Sewage Treatment Plants and Surface Waters'. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 49(1):9–17. doi: 10.1007/s00244-004-0155-4.
- Bhargava, H. N., και Patricia A. Leonard. 1996. 'Triclosan: Applications and Safety'. *American Journal of Infection Control* 24(3):209–18. doi: 10.1016/S0196-6553(96)90017-6.
- BMEL. 2019. 'Press Release - Use of antibiotics in livestock farming is decreasing - Resistance situation improved (in Germany)'.
<https://www.bmel.de/EN/Presse/Pressemitteilungen/2019/2019-07-10-antibiotika-01.html>
- Bock, Michael, Jennifer Lyndall, Timothy Barber, Phyllis Fuchsman, Elyse Perruchon, και Marie Capdevielle. 2010. 'Probabilistic Application of a Fugacity Model to Predict Triclosan Fate during Wastewater Treatment'. *Integrated Environmental Assessment and Management* 6(3):393–404. doi: 10.1897/IEAM_2009-070.1.
- Bolade, Oladotun P., Akan B. Williams, και Nsikak U. Benson. 2020. 'Green Synthesis of Iron-Based Nanomaterials for Environmental Remediation: A Review'. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management* 13:100279. doi: 10.1016/j.enmm.2019.100279.
- Bouissou-Schurtz, Camille, Paul Houeto, Michel Guerbet, Morgane Bachelot, Claude Casellas, Anne-Cécile Mauclair, Pascale Panetier, Cécile Delval, και Dominique Masset. 2014. 'Ecological Risk Assessment of the Presence of Pharmaceutical Residues in a French National Water Survey'. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 69(3):296–303. doi: 10.1016/j.yrtph.2014.04.006.
- Brix, Rikke, Cristina Postigo, Susana González, Marta Villagrasa, Asuncion Navarro, Marina Kuster, Maria J. Lopez de Alda, και Damià Barceló. 2010. 'Analysis and Occurrence of Alkylphenolic Compounds and Estrogens in a European River Basin and an Evaluation of Their Importance as Priority Pollutants'. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 396(3):1301–9. doi: 10.1007/s00216-009-3358-8.
- Brozinski, Jenny-Maria, Marja Lahti, Axel Meierjohann, Aimo Oikari, και Leif Kronberg. 2013. 'The Anti-Inflammatory Drugs Diclofenac, Naproxen and Ibuprofen Are Found in the Bile of Wild Fish Caught Downstream of a Wastewater Treatment Plant'. *Environmental Science & Technology* 47(1):342–48. doi: 10.1021/es303013j.
- Budd, George C., Alan F. Hess, Holly Shorney-Darby, Jeff J. Neemann, Catherine M. Spencer, Julia D. Bellamy, και Paul H. Hargette. 2004. 'Coagulation Applications for New Treatment Goals'. *Journal AWWA* 96(2):102–13. doi: <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.2004.tb10559.x>.

- Bui, X. T., T. P. T. Vo, H. H. Ngo, W. S. Guo, και T. T. Nguyen. 2016. 'Multicriteria Assessment of Advanced Treatment Technologies for Micropollutants Removal at Large-Scale Applications'. *Science of The Total Environment* 563–564:1050–67. doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.04.191.
- Buser, Hans-Rudolf, Thomas Poiger, και Markus D. Müller. 1999. 'Occurrence and Environmental Behavior of the Chiral Pharmaceutical Drug Ibuprofen in Surface Waters and in Wastewater'. *Environmental Science & Technology* 33(15):2529–35. doi: 10.1021/es981014w.
- Buth, Jeffrey M., Michael R. Ross, Kristopher McNeill, και William A. Arnold. 2011. 'Removal and Formation of Chlorinated Triclosan Derivatives in Wastewater Treatment Plants Using Chlorine and UV Disinfection'. *Chemosphere* 84(9):1238–43. doi: 10.1016/j.chemosphere.2011.05.017.
- Cabrera, I., B. Ruiz, A. S. Mestre, I. M. Fonseca, A. P. Carvalho, και C. O. Ania. 2010. 'Removal of an Analgesic Using Activated Carbons Prepared from Urban and Industrial Residues'. *Chemical Engineering Journal* 163(3):249–55. doi: 10.1016/j.cej.2010.07.058.
- Caliman, Florentina Anca, και Maria Gavrilescu. 2009. 'Pharmaceuticals, Personal Care Products and Endocrine Disrupting Agents in the Environment – A Review'. *CLEAN – Soil, Air, Water* 37(4–5):277–303. doi: <https://doi.org/10.1002/clen.200900038>.
- Camacho-Muñoz, D., J. Martín, J. L. Santos, I. Aparicio, και E. Alonso. 2012. 'Effectiveness of Conventional and Low-Cost Wastewater Treatments in the Removal of Pharmaceutically Active Compounds'. *Water, Air, & Soil Pollution* 223(5):2611–21. doi: 10.1007/s11270-011-1053-9.
- Camacho-Muñoz, Dolores, Julia Martín, Juan Luis Santos, Irene Aparicio, και Esteban Alonso. 2014. 'Concentration Evolution of Pharmaceutically Active Compounds in Raw Urban and Industrial Wastewater'. *Chemosphere* 111:70–79. doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.03.043.
- Carballa, Marta, Francisco Omil, Juan M. Lema, María Llompart, Carmen García-Jares, Isaac Rodríguez, Mariano Gómez, και Thomas Ternes. 2004. 'Behavior of Pharmaceuticals, Cosmetics and Hormones in a Sewage Treatment Plant'. *Water Research* 38(12):2918–26. doi: 10.1016/j.watres.2004.03.029.
- Carter, Laura J., Eleanor Harris, Mike Williams, Jim J. Ryan, Rai S. Kookana, και Alistair B. A. Boxall. 2014. 'Fate and Uptake of Pharmaceuticals in Soil-Plant Systems'. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 62(4):816–25. doi: 10.1021/jf404282y.
- Chalew, Talia E. A., και Rolf U. Halden. 2009. 'Environmental Exposure of Aquatic and Terrestrial Biota to Triclosan and Triclocarban1'. *JAWRA Journal of the American Water Resources Association* 45(1):4–13. doi: <https://doi.org/10.1111/j.1752-1688.2008.00284.x>.
- Chalew, Talia E., και Rolf U. Halden. 2009. 'Environmental Exposure of Aquatic and Terrestrial Biota to Triclosan and Triclocarban'. *Journal - American Water Works Association* 45(1):4–13. doi: 10.1111/j.1752-1688.2008.00284.x.
- Chang, Chun, Fei Lian, και Lingyan Zhu. 2011. 'Simultaneous Adsorption and Degradation of γ -HCH by NZVI/Cu Bimetallic Nanoparticles with Activated Carbon Support'. *Environmental Pollution* 159(10):2507–14. doi: 10.1016/j.envpol.2011.06.021.

Chanthapon, Nopphorn, Sudipta Sarkar, Pinit Kidkhunthod, και Surapol Padungthon. 2018. 'Lead Removal by a Reusable Gel Cation Exchange Resin Containing Nano-Scale Zero Valent Iron'. *Chemical Engineering Journal* 331:545–55. doi: 10.1016/j.cej.2017.08.133.

Chaube, Radha, Geeta J. Gautam, και Keerikattil P. Joy. 2013. 'Teratogenic Effects of 4-Nonylphenol on Early Embryonic and Larval Development of the Catfish *Heteropneustes Fossilis*'. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 64(4):554–61. doi: 10.1007/s00244-012-9851-7.

Chawla*, Gita, Chanda Ranjan, και Jagdish Kumar and Anees A. Siddiqui. 2016. 'Chemical Modifications of Ketoprofen (NSAID) in Search of Better Lead Compounds: A Review of Literature From 2004-2016'. *Anti-Inflammatory & Anti-Allergy Agents in Medicinal Chemistry* 15(3):154–77. Ανακτήθηκε 1 Φεβρουάριος 2021 (<https://www.eurekaselect.com/150185/article>).

Chen, H. W., C. H. Liang, Z. M. Wu, E. E. Chang, T. F. Lin, P. C. Chiang, και G. S. Wang. 2013. 'Occurrence and Assessment of Treatment Efficiency of Nonylphenol, Octylphenol and Bisphenol-A in Drinking Water in Taiwan'. *Science of The Total Environment* 449:20–28. doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.01.038.

Chen, Ting-Chien, και Yi-Lung Yeh. 2009. 'Ecological Risk, Mass Loading, and Occurrence of Nonylphenol (NP), NP Mono-, and Diethoxylate in Kaoping River and its Tributaries, Taiwan'. *Water Air and Soil Pollution* 208:209–20. doi: 10.1007/s11270-009-0160-3.

Chen, Xijuan, Jeppe Lund Nielsen, Karolina Furgal, Yaling Liu, Ihab Bishara Lolas, και Kai Bester. 2011. 'Biodegradation of Triclosan and Formation of Methyl-Triclosan in Activated Sludge under Aerobic Conditions'. *Chemosphere* 84(4):452–56. doi: 10.1016/j.chemosphere.2011.03.042.

Cho, Hyun Hee, Haiou Huang, και Kellogg Schwab. 2011. 'Effects of Solution Chemistry on the Adsorption of Ibuprofen and Triclosan onto Carbon Nanotubes'. *Langmuir* 27(21):12960–67. doi: 10.1021/la202459g.

Chopra, Sunil, και Dharmender Kumar. 2020. 'Ibuprofen as an Emerging Organic Contaminant in Environment, Distribution and Remediation'. *Heliyon* 6(6):e04087. doi: 10.1016/j.heliyon.2020.e04087.

Chung, CH. 2002. 'The Use of Injectable Nonsteroidal Anti-Inflammatory Drugs in Local Accident & Emergency Practice'. *Hong Kong Journal of Emergency Medicine* 9(2):65–71. doi: 10.1177/102490790200900201.

Ciniglia, Claudia, Carmela Cascone, Roberto Giudice, Gabriele Pinto, και Antonino Pollio. 2005. 'Application of methods for assessing the geno- and cytotoxicity of Triclosan to *C. ehrenbergii*'. *Journal of hazardous materials* 122:227–32. doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.03.002.

Civity. 2017. 'Pharmaceutical Usage in the Context of Demographic Change | Civity Management Consultants'. Ανακτήθηκε 24 Απρίλιος 2021 (<https://civity.de/en/publications/pharmaceutical-usage-in-the-context-of-demographic-change/>).

Clara, M., N. Kreuzinger, B. Strenn, O. Gans, και H. Kroiss. 2005. 'The Solids Retention Time—a Suitable Design Parameter to Evaluate the Capacity of Wastewater Treatment Plants to Remove Micropollutants'. *Water Research* 39(1):97–106. doi: 10.1016/j.watres.2004.08.036.

Clara, M., B. Strenn, O. Gans, E. Martinez, N. Kreuzinger, και H. Kroiss. 2005. 'Removal of Selected Pharmaceuticals, Fragrances and Endocrine Disrupting Compounds in a Membrane Bioreactor and

Conventional Wastewater Treatment Plants'. *Water Research* 39(19):4797–4807. doi: 10.1016/j.watres.2005.09.015.

Clarke, Bradley O., και Stephen R. Smith. 2011. 'Review of 'Emerging' Organic Contaminants in Biosolids and Assessment of International Research Priorities for the Agricultural Use of Biosolids'. *Environment International* 37(1):226–47. doi: 10.1016/j.envint.2010.06.004.

Cleuvers, Michael. 2004. 'Mixture Toxicity of the Anti-Inflammatory Drugs Diclofenac, Ibuprofen, Naproxen, and Acetylsalicylic Acid'. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 59(3):309–15. doi: 10.1016/S0147-6513(03)00141-6.

Colin, Adeline, Cristina Bach, Christophe Rosin, Jean-François Munoz, και Xavier Dauchy. 2014. 'Is Drinking Water a Major Route of Human Exposure to Alkylphenol and Bisphenol Contaminants in France?' *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 66(1):86–99. doi: 10.1007/s00244-013-9942-0.

Coogan, Melinda A., και Thomas W. La Point. 2008. 'Snail Bioaccumulation of Triclocarban, Triclosan, and Methyltriclosan in a North Texas, USA, Stream Affected by Wastewater Treatment Plant Runoff'. *Environmental Toxicology and Chemistry* 27(8):1788–93. doi: 10.1897/07-374.1.

Correia de Velosa, Adriana, και Raquel F. Pupo Nogueira. 2013. '2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2,4-D) Degradation Promoted by Nanoparticulate Zerovalent Iron (NZVI) in Aerobic Suspensions'. *Journal of Environmental Management* 121:72–79. doi: 10.1016/j.jenvman.2013.02.031.

Crain, D. Andrew, Marcus Eriksen, Taisen Iguchi, Susan Jobling, Hans Laufer, Gerald A. LeBlanc, και Louis J. Guillette. 2007. 'An Ecological Assessment of Bisphenol-A: Evidence from Comparative Biology'. *Reproductive Toxicology* 24(2):225–39. doi: 10.1016/j.reprotox.2007.05.008.

Crane, R. A., και T. B. Scott. 2012. 'Nanoscale Zero-Valent Iron: Future Prospects for an Emerging Water Treatment Technology'. *Journal of Hazardous Materials* 211–212:112–25. doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.11.073.

Dai, Guohua, Bin Wang, Jun Huang, Rui Dong, Shubo Deng, και Gang Yu. 2015. 'Occurrence and Source Apportionment of Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Beiyun River of Beijing, China'. *Chemosphere* 119:1033–39. doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.08.056.

Daneshvar, Atlasi, Jesper Svanfelt, Leif Kronberg, και Gesa A. Weyhenmeyer. 2012. 'Neglected Sources of Pharmaceuticals in River Water—Footprints of a Reggae Festival'. *Journal of Environmental Monitoring* 14(2):596–603. doi: 10.1039/C1EM10551E.

Dann, Andrea B., και Alice Hontela. 2011. 'Triclosan: Environmental Exposure, Toxicity and Mechanisms of Action'. *Journal of Applied Toxicology* 31(4):285–311. doi: <https://doi.org/10.1002/jat.1660>.

Dasenaki, Marilena E., και Nikolaos S. Thomaidis. 2015. 'Multianalyte Method for the Determination of Pharmaceuticals in Wastewater Samples Using Solid-Phase Extraction and Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry'. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 407(15):4229–45. doi: 10.1007/s00216-015-8654-x.

Daughton, C. G., και T. A. Ternes. 1999. 'Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Agents of Subtle Change?' *Environmental Health Perspectives* 107(suppl 6):907–38. doi: 10.1289/ehp.99107s6907.

- Dayan, A. D. 2007. 'Risk Assessment of Triclosan [Irgasan®] in Human Breast Milk'. *Food and Chemical Toxicology* 45(1):125–29. doi: 10.1016/j.fct.2006.08.009.
- De Lange, H. J., W. Noordoven, A. J. Murk, M. Lürling, και E. T. H. M. Peeters. 2006. 'Behavioural Responses of Gammarus Pulex (Crustacea, Amphipoda) to Low Concentrations of Pharmaceuticals'. *Aquatic Toxicology* 78(3):209–16. doi: 10.1016/j.aquatox.2006.03.002.
- Dehghani, Mohammad Hadi, Rama Rao Karri, Mahmood Alimohammadi, Shahrokh Nazmara, Ahmad Zarei, και Zhyar Saeedi. 2020. 'Insights into Endocrine-Disrupting Bisphenol-A Adsorption from Pharmaceutical Effluent by Chitosan Immobilized Nanoscale Zero-Valent Iron Nanoparticles'. *Journal of Molecular Liquids* 311:113317. doi: 10.1016/j.molliq.2020.113317.
- DellaGreca, M., M. Brigante, M. Isidori, A. Nardelli, L. Previtiera, M. Rubino, και F. Temussi. 2003. 'Phototransformation and Ecotoxicity of the Drug Naproxen-Na'. *Environmental Chemistry Letters* 1(4):237–41. doi: 10.1007/s10311-003-0045-4.
- Deng, Yaocheng, Lin Tang, Guangming Zeng, Zhejing Zhu, Ming Yan, Yaoyu Zhou, Jiajia Wang, Yani Liu, και Jingjing Wang. 2017. 'Insight into Highly Efficient Simultaneous Photocatalytic Removal of Cr(VI) and 2,4-Dichlorophenol under Visible Light Irradiation by Phosphorus Doped Porous Ultrathin g-C₃N₄ Nanosheets from Aqueous Media: Performance and Reaction Mechanism'. *Applied Catalysis B: Environmental* 203:343–54. doi: 10.1016/j.apcatb.2016.10.046.
- Desmond F. Lawler, Mark M. Benjamin. 2013. 'Water Quality Engineering: Physical / Chemical Treatment Processes | Wiley'. *Wiley.Com*. Ανακτήθηκε 19 Μάρτιος 2021 (<https://www.wiley.com/en-us/Water+Quality+Engineering%3A+Physical+Chemical+Treatment+Processes-p-9781118169650>).
- Dhillon, Gurpreet Singh, Surinder Kaur, Rama Pulicharla, Satinder Kaur Brar, Maximiliano Cledón, Mausam Verma, και Rao Y. Surampalli. 2015a. 'Triclosan: Current Status, Occurrence, Environmental Risks and Bioaccumulation Potential'. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 12(5):5657–84. doi: 10.3390/ijerph120505657.
- Dhillon, Gurpreet Singh, Surinder Kaur, Rama Pulicharla, Satinder Kaur Brar, Maximiliano Cledón, Mausam Verma, και Rao Y. Surampalli. 2015b. 'Triclosan: Current Status, Occurrence, Environmental Risks and Bioaccumulation Potential'. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 12(5):5657–84. doi: 10.3390/ijerph120505657.
- Diao, Zeng-Hui, Xiang-Rong Xu, Hui Chen, Dan Jiang, Yu-Xi Yang, Ling-Jun Kong, Yu-Xin Sun, Yong-Xia Hu, Qin-Wei Hao, και Ling Liu. 2016. 'Simultaneous Removal of Cr(VI) and Phenol by Persulfate Activated with Bentonite-Supported Nanoscale Zero-Valent Iron: Reactivity and Mechanism'. *Journal of Hazardous Materials* 316:186–93. doi: 10.1016/j.jhazmat.2016.05.041.
- Diao, Zeng-Hui, Xiang-Rong Xu, Dan Jiang, Ling-Jun Kong, Yu-Xin Sun, Yong-Xia Hu, Qin-Wei Hao, και Hui Chen. 2016. 'Bentonite-Supported Nanoscale Zero-Valent Iron/Persulfate System for the Simultaneous Removal of Cr(VI) and Phenol from Aqueous Solutions'. *Chemical Engineering Journal* 302:213–22. doi: 10.1016/j.cej.2016.05.062.
- Ding, Tengda, Kunde Lin, Bo Yang, Mengting Yang, Juying Li, Wenying Li, και Jay Gan. 2017. 'Biodegradation of Naproxen by Freshwater Algae Cymbella Sp. and Scenedesmus Quadricauda and the Comparative Toxicity'. *Bioresource Technology* 238:164–73. doi: 10.1016/j.biortech.2017.04.018.

Drury, Bradley, John Scott, Emma J. Rosi-Marshall, και John J. Kelly. 2013. 'Triclosan Exposure Increases Triclosan Resistance and Influences Taxonomic Composition of Benthic Bacterial Communities'. *Environmental Science & Technology* 47(15):8923–30. doi: 10.1021/es401919k.

Duan, Yan-Ping, Xiang-Zhou Meng, Zhi-Hao Wen, και Ling Chen. 2013. 'Acidic Pharmaceuticals in Domestic Wastewater and Receiving Water from Hyper-Urbanization City of China (Shanghai): Environmental Release and Ecological Risk'. *Environmental Science and Pollution Research* 20(1):108–16. doi: 10.1007/s11356-012-1000-3.

Dzionic, Anna, Danuta Wojcieszńska, Katarzyna Hupert-Kocurek, Małgorzata Adamczyk-Habrajska, και Urszula Guzik. 2018. 'Immobilization of *Planococcus* Sp. S5 Strain on the Loofah Sponge and Its Application in Naproxen Removal'. *Catalysts* 8(5):176. doi: 10.3390/catal8050176.

Elnaz, Iravani, Dehghani Mohammad Hadi, Mahvi Amir Hossein, και Rastkari Noushin. 2013. 'REMOVAL OF BISPHENOL A FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING SINGLE WALLED CARBON NANOTUBES: INVESTIGATION OF ADSORPTION ISOTHERMS'. 6(2):257–64.

Etzel, Taylor M., Antonia M. Calafat, Xiaoyun Ye, Aimin Chen, Bruce P. Lanphear, David A. Savitz, Kimberly Yolton, και Joseph M. Braun. 2017. 'Urinary Triclosan Concentrations during Pregnancy and Birth Outcomes'. *Environmental Research* 156:505–11. doi: 10.1016/j.envres.2017.04.015.

European Food Safety Authority. 2007. 'Opinion of the Scientific Panel on Food Additives, Flavourings, Processing Aids and Materials in Contact with Food (AFC) Related to 2,2-BIS(4-HYDROXYPHENYL)PROPANE'. *EFSA Journal* 5(1):428. doi: <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2007.428>.

Evgenidou, Eleni N., Ioannis K. Konstantinou, και Dimitra A. Lambropoulou. 2015. 'Occurrence and Removal of Transformation Products of PPCPs and Illicit Drugs in Wastewaters: A Review'. *Science of The Total Environment* 505:905–26. doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.10.021.

Fan, Zixi, Qian Zhang, Bin Gao, Meng Li, Chaoying Liu, και Yue Qiu. 2019. 'Removal of Hexavalent Chromium by Biochar Supported NZVI Composite: Batch and Fixed-Bed Column Evaluations, Mechanisms, and Secondary Contamination Prevention'. *Chemosphere* 217:85–94. doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.11.009.

Fang, JIA-LONG, ROBIN L. STINGLEY, FREDERICK A. BELAND, Wafa Harrouk, DEBBIE L. LUMPKINS, και PAUL HOWARD. 2010. 'Occurrence, Efficacy, Metabolism, and Toxicity of Triclosan'. *Journal of Environmental Science and Health, Part C* 28(3):147–71. doi: 10.1080/10590501.2010.504978.

Fang, Zhanqiang, Jinhong Chen, Xinhong Qiu, Xiuqi Qiu, Wen Cheng, και Licai Zhu. 2011. 'Effective Removal of Antibiotic Metronidazole from Water by Nanoscale Zero-Valent Iron Particles'. *Desalination* 268(1):60–67. doi: 10.1016/j.desal.2010.09.051.

Fatta-Kassinos, Despo, E. Hapeshi, A. Achilleos, S. Meric, M. Gros, M. Petrovic, και D. Barcelo. 2011. 'Existence of Pharmaceutical Compounds in Tertiary Treated Urban Wastewater That Is Utilized for Reuse Applications'. *Water Resources Management* 25(4):1183–93. doi: 10.1007/s11269-010-9646-4.

Fatta-Kassinos, Despo, Sureyya Meric, και Anastasia Nikolaou. 2011. 'Pharmaceutical Residues in Environmental Waters and Wastewater: Current State of Knowledge and Future Research'. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 399(1):251–75. doi: 10.1007/s00216-010-4300-9.

- Federle, Thomas W., Sandra K. Kaiser, και Barbara A. Nuck. 2002. 'Fate and Effects of Triclosan in Activated Sludge'. *Environmental Toxicology and Chemistry* 21(7):1330–37. doi: 10.1002/etc.5620210702.
- Feng, Ling, Michael J. Watts, Daniel Yeh, Giovanni Esposito, και Eric D. van Hullebusch. 2015. 'The Efficacy of Ozone/BAC Treatment on Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drug Removal from Drinking Water and Surface Water'. *Ozone: Science & Engineering* 37(4):343–56. doi: 10.1080/01919512.2014.999910.
- Feng, Yixing, Pin Zhang, Zhaobin Zhang, Jiachen Shi, Zhihao Jiao, και Bing Shao. 2016. 'Endocrine Disrupting Effects of Triclosan on the Placenta in Pregnant Rats'. *PLOS ONE* 11(5):e0154758. doi: 10.1371/journal.pone.0154758.
- Fent, Gunnar, Werner J. Hein, Martin J. Moendel, και Roland Kubiak. 2003. 'Fate of 14C-Bisphenol A in Soils'. *Chemosphere* 51(8):735–46. doi: 10.1016/S0045-6535(03)00100-0.
- Fernandez, Marc P., Michael G. Ikonou, και Ian Buchanan. 2007. 'An Assessment of Estrogenic Organic Contaminants in Canadian Wastewaters'. *Science of The Total Environment* 373(1):250–69. doi: 10.1016/j.scitotenv.2006.11.018.
- Ferrando-Climent, Laura, Neus Collado, Gianluigi Buttiglieri, Meritxell Gros, Ignasi Rodriguez-Roda, Sara Rodriguez-Mozaz, και Damià Barceló. 2012. 'Comprehensive Study of Ibuprofen and Its Metabolites in Activated Sludge Batch Experiments and Aquatic Environment'. *Science of The Total Environment* 438:404–13. doi: 10.1016/j.scitotenv.2012.08.073.
- Ferrari, Benoît, Nicklas Paxéus, Roberto Lo Giudice, Antonino Pollio, και Jeanne Garric. 2003. 'Ecotoxicological Impact of Pharmaceuticals Found in Treated Wastewaters: Study of Carbamazepine, Clofibric Acid, and Diclofenac'. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 55(3):359–70. doi: 10.1016/S0147-6513(02)00082-9.
- Finnish Medicines Agency. 2013. 'Finnish statistic on medicines years 2008–2011 (in Finnish).' Ανακτήθηκε 8 Μάρτιος 2021 (http://www.fimea.fi/laakehaut_ja_luettelot/kulutustiedot).
- Fleming, C. A., A. Mezei, E. Bourricaudy, M. Canizares, και M. Ashbury. 2011. 'Factors Influencing the Rate of Gold Cyanide Leaching and Adsorption on Activated Carbon, and Their Impact on the Design of CIL and CIP Circuits'. *Minerals Engineering* 24(6):484–94. doi: 10.1016/j.mineng.2011.03.021.
- Flint, Shelby, Tricia Markle, Sarah Thompson, και Elizabeth Wallace. 2012. 'Bisphenol A Exposure, Effects, and Policy: A Wildlife Perspective'. *Journal of Environmental Management* 104:19–34. doi: 10.1016/j.jenvman.2012.03.021.
- Flippin, Jennifer L., Duane Huggett, και Christy M. Foran. 2007. 'Changes in the Timing of Reproduction Following Chronic Exposure to Ibuprofen in Japanese Medaka, *Oryzias Latipes*'. *Aquatic Toxicology* 81(1):73–78. doi: 10.1016/j.aquatox.2006.11.002.
- Fourie, Tamsyn, Duncan Cromarty, Neil Duncan, Kerri Wolter, και Vinny Naidoo. 2015. 'The Safety and Pharmacokinetics of Carprofen, Flunixin and Phenylbutazone in the Cape Vulture (*Gyps Coprotheres*) Following Oral Exposure'. *PLOS ONE* 10(10):e0141419. doi: 10.1371/journal.pone.0141419.
- Fu, Fenglian, Dionysios D. Dionysiou, και Hong Liu. 2014. 'The Use of Zero-Valent Iron for Groundwater Remediation and Wastewater Treatment: A Review'. *Journal of Hazardous Materials* 267:194–205. doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.12.062.

- Fu, Mingzhu, Zhengyan Li, και Huiwang Gao. 2007. 'Distribution Characteristics of Nonylphenol in Jiaozhou Bay of Qingdao and Its Adjacent Rivers'. *Chemosphere* 69(7):1009–16. doi: 10.1016/j.chemosphere.2007.04.061.
- Fu, Qiuguo, Chunyang Liao, Xinyu Du, Daniel Schlenk, και Jay Gan. 2018. 'Back Conversion from Product to Parent: Methyl Triclosan to Triclosan in Plants'. *Environmental Science & Technology Letters* 5(3):181–85. doi: 10.1021/acs.estlett.8b00071.
- Fu, Qiuguo, Edmond Sanganyado, Qingfu Ye, και Jay Gan. 2016. 'Meta-Analysis of Biosolid Effects on Persistence of Triclosan and Triclocarban in Soil'. *Environmental Pollution* 210:137–44. doi: 10.1016/j.envpol.2015.12.003.
- Fuchsman, Phyllis, Jennifer Lyndall, Michael Bock, Darrel Lauren, Timothy Barber, Katrina Leigh, Elyse Perruchon, και Marie Capdevielle. 2010. 'Terrestrial Ecological Risk Evaluation for Triclosan in Land-Applied Biosolids'. *Integrated Environmental Assessment and Management* 6(3):405–18. doi: 10.1897/IEAM_2009-071.1.
- Gao, Jing-Feng, Zhi-Long Wu, Wan-Jun Duan, και Wen-Zhi Zhang. 2019. 'Simultaneous Adsorption and Degradation of Triclosan by Ginkgo Biloba L. Stabilized Fe/Co Bimetallic Nanoparticles'. *Science of The Total Environment* 662:978–89. doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.01.194.
- Gao, Li, Tao Yuan, Peng Cheng, Qifeng Bai, Chuanqi Zhou, Junjie Ao, Wenhua Wang, και Haimou Zhang. 2015. 'Effects of Triclosan and Triclocarban on the Growth Inhibition, Cell Viability, Genotoxicity and Multixenobiotic Resistance Responses of Tetrahymena Thermophila'. *Chemosphere* 139:434–40. doi: 10.1016/j.chemosphere.2015.07.059.
- Garrido-Ramírez, E. G., B. K. G. Theng, και M. L. Mora. 2010. 'Clays and Oxide Minerals as Catalysts and Nanocatalysts in Fenton-like Reactions — A Review'. *Applied Clay Science* 47(3):182–92. doi: 10.1016/j.clay.2009.11.044.
- Geens, Tinne, Leo Goeyens, και Adrian Covaci. 2011. 'Are Potential Sources for Human Exposure to Bisphenol-A Overlooked?' *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 214(5):339–47. doi: 10.1016/j.ijheh.2011.04.005.
- Geissen, Violette, Hans Mol, Erwin Klumpp, Günter Umlauf, Marti Nadal, Martine van der Ploeg, Sjoerd E. A. T. M. van de Zee, και Coen J. Ritsema. 2015. 'Emerging Pollutants in the Environment: A Challenge for Water Resource Management'. *International Soil and Water Conservation Research* 3(1):57–65. doi: 10.1016/j.iswcr.2015.03.002.
- Gentilcore, Daniela, Immacolata Porreca, Francesca Rizzo, Erdentuya Ganbaatar, Emanuele Carchia, Massimo Mallardo, Mario De Felice, και Concetta Ambrosino. 2013. 'Bisphenol A Interferes with Thyroid Specific Gene Expression'. *Toxicology* 304:21–31. doi: 10.1016/j.tox.2012.12.001.
- Genuis, Stephen J., Sanjay Beesoon, Detlef Birkholz, και Rebecca A. Lobo. 2012. 'Human Excretion of Bisphenol A: Blood, Urine, and Sweat (BUS) Study'. *Journal of Environmental and Public Health* 2012:1–10. doi: 10.1155/2012/185731.

- Ghauch, Antoine, Almuthanna Tuqan, και Hala Abou Assi. 2009. 'Antibiotic Removal from Water: Elimination of Amoxicillin and Ampicillin by Microscale and Nanoscale Iron Particles'. *Environmental Pollution* 157(5):1626–35. doi: 10.1016/j.envpol.2008.12.024.
- Gibson, Richard, Juan C. Durán-Álvarez, Karina León Estrada, Alma Chávez, και Blanca Jiménez Cisneros. 2010. 'Accumulation and Leaching Potential of Some Pharmaceuticals and Potential Endocrine Disruptors in Soils Irrigated with Wastewater in the Tula Valley, Mexico'. *Chemosphere* 81(11):1437–45. doi: 10.1016/j.chemosphere.2010.09.006.
- Giesy, John P., Susan L. Pierens, Erin M. Snyder, Stephanie Miles-Richardson, Vincent J. Kramer, Shane A. Snyder, Krista M. Nichols, και Daniel A. Villeneuve. 2000. 'Effects of 4-Nonylphenol on Fecundity and Biomarkers of Estrogenicity in Fathead Minnows (*Pimephales Promelas*)'. *Environmental Toxicology and Chemistry* 19(5):1368–77. doi: <https://doi.org/10.1002/etc.5620190520>.
- Ginebreda, Antoni, Isabel Muñoz, Miren López de Alda, Rikke Brix, Julio López-Doval, και Damià Barceló. 2010. 'Environmental Risk Assessment of Pharmaceuticals in Rivers: Relationships between Hazard Indexes and Aquatic Macroinvertebrate Diversity Indexes in the Llobregat River (NE Spain)'. *Environment International* 36(2):153–62. doi: 10.1016/j.envint.2009.10.003.
- Gogoi, Anindita, Payal Mazumder, Vinay Kumar Tyagi, G. G. Tushara Chaminda, Alicia Kyoungjin An, και Manish Kumar. 2018. 'Occurrence and Fate of Emerging Contaminants in Water Environment: A Review'. *Groundwater for Sustainable Development* 6:169–80. doi: 10.1016/j.gsd.2017.12.009.
- Gómez, M. J., M. J. Martínez Bueno, S. Lacorte, A. R. Fernández-Alba, και A. Agüera. 2007. 'Pilot Survey Monitoring Pharmaceuticals and Related Compounds in a Sewage Treatment Plant Located on the Mediterranean Coast'. *Chemosphere* 66(6):993–1002. doi: 10.1016/j.chemosphere.2006.07.051.
- Gonzalez-Rey, Maria, και Maria João Bebianno. 2012. 'Does Non-Steroidal Anti-Inflammatory (NSAID) Ibuprofen Induce Antioxidant Stress and Endocrine Disruption in Mussel *Mytilus Galloprovincialis*?' *Environmental Toxicology and Pharmacology* 33(2):361–71. doi: 10.1016/j.etap.2011.12.017.
- Gonzalez-Rey, Maria, και Maria João Bebianno. 2014. 'Effects of Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drug (NSAID) Diclofenac Exposure in Mussel *Mytilus Galloprovincialis*'. *Aquatic Toxicology* 148:221–30. doi: 10.1016/j.aquatox.2014.01.011.
- Goto, Rensuke, Toru Kubota, Yuko Ibuki, Kazuhiko Kaji, και Ayako Goto. 2004. 'Degradation of Nonylphenol Polyethoxylates by Ultraviolet B Irradiation and Effects of Their Products on Mammalian Cultured Cells'. *Toxicology* 202(3):237–47. doi: 10.1016/j.tox.2004.05.017.
- Gracia-Lor, Emma, Juan V. Sancho, Roque Serrano, και Félix Hernández. 2012. 'Occurrence and Removal of Pharmaceuticals in Wastewater Treatment Plants at the Spanish Mediterranean Area of Valencia'. *Chemosphere* 87(5):453–62. doi: 10.1016/j.chemosphere.2011.12.025.
- Gray, Michelle A., και Chris D. Metcalfe. 1997. 'Induction of Testis-Ova in Japanese Medaka (*Oryzias Latipes*) Exposed to p-Nonylphenol'. *Environmental Toxicology and Chemistry* 16(5):1082–86. doi: <https://doi.org/10.1002/etc.5620160531>.
- Grenni, Paola, Luisa Patrolecco, Nicoletta Ademollo, Martina Di Lenola, και Anna Barra Caracciolo. 2014. 'Capability of the Natural Microbial Community in a River Water Ecosystem to Degrade the Drug

Naproxen'. *Environmental Science and Pollution Research* 21(23):13470–79. doi: 10.1007/s11356-014-3276-y.

Grenni, Paola, Luisa Patrolecco, Nicoletta Ademollo, Antonella Tolomei, και Anna Barra Caracciolo. 2013. 'Degradation of Gemfibrozil and Naproxen in a River Water Ecosystem'. *Microchemical Journal* 107:158–64. doi: 10.1016/j.microc.2012.06.008.

Gros, Meritxell, Mira Petrović, και Damià Barceló. 2007. 'Wastewater Treatment Plants as a Pathway for Aquatic Contamination by Pharmaceuticals in the Ebro River Basin (Northeast Spain)'. *Environmental Toxicology and Chemistry* 26(8):1553–62. doi: <https://doi.org/10.1897/06-495R.1>.

Gross-Sorokin, Melanie Y., Stephen D. Roast, και Geoffrey C. Brighty. 2006. 'Assessment of Feminization of Male Fish in English Rivers by the Environment Agency of England and Wales'. *Environmental Health Perspectives* 114(Suppl 1):147–51. doi: 10.1289/ehp.8068.

Grover, D. P., J. L. Zhou, P. E. Frickers, και J. W. Readman. 2011. 'Improved Removal of Estrogenic and Pharmaceutical Compounds in Sewage Effluent by Full Scale Granular Activated Carbon: Impact on Receiving River Water'. *Journal of Hazardous Materials* 185(2):1005–11. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.10.005.

Guenther, Klaus, Volkmar Heinke, Bjoern Thiele, Einhard Kleist, Hartmut Prast, και Torsten Raecker. 2002. 'Endocrine Disrupting Nonylphenols Are Ubiquitous in Food'. *Environmental Science & Technology* 36(8):1676–80. doi: 10.1021/es010199v.

Guerra, P., M. Kim, A. Shah, M. Alae, και S. A. Smyth. 2014. 'Occurrence and Fate of Antibiotic, Analgesic/Anti-Inflammatory, and Antifungal Compounds in Five Wastewater Treatment Processes'. *Science of The Total Environment* 473–474:235–43. doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.12.008.

Guerra, P., M. Kim, S. Teslic, M. Alae, και S. A. Smyth. 2015. 'Bisphenol-A Removal in Various Wastewater Treatment Processes: Operational Conditions, Mass Balance, and Optimization'. *Journal of Environmental Management* 152:192–200. doi: 10.1016/j.jenvman.2015.01.044.

Guler, Ulker Asli. 2017. 'Removal of tetracycline from aqueous solutions using nanoscale zero valent iron and functional pumice modified nanoscale zero valent iron'. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management* 25(3):223–33. doi: 10.3846/16486897.2016.1210156.

Haap, Timo, Rita Triebkorn, και Heinz-R. Köhler. 2008. 'Acute Effects of Diclofenac and DMSO to Daphnia Magna: Immobilisation and Hsp70-Induction'. *Chemosphere* 73(3):353–59. doi: 10.1016/j.chemosphere.2008.05.062.

Haddad, Maryam, Celso Oie, Sung Vo Duy, Sébastien Sauvé, και Benoit Barbeau. 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* 660:1449–58. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.12.247.

Halden, Rolf U., και Daniel H. Paull. 2005. 'Co-Occurrence of Triclocarban and Triclosan in U.S. Water Resources'. *Environmental Science & Technology* 39(6):1420–26. doi: 10.1021/es049071e.

Hale, Robert. 2003. 'Endocrine Disruptors in Wastewater and Sludge Treatment Processes'. *Environmental Health Perspectives* 111.

- Hallare, A. V., H. R. Köhler, και R. Triebkorn. 2004. 'Developmental Toxicity and Stress Protein Responses in Zebrafish Embryos after Exposure to Diclofenac and Its Solvent, DMSO'. *Chemosphere* 56(7):659–66. doi: 10.1016/j.chemosphere.2004.04.007.
- Han, Yanlai, Michael D. Y. Yang, Weixian Zhang, και Weile Yan. 2015. 'Optimizing Synthesis Conditions of Nanoscale Zero-Valent Iron (NZVI) through Aqueous Reactivity Assessment'. *Frontiers of Environmental Science & Engineering* 9(5):813–22. doi: 10.1007/s11783-015-0784-z.
- Hanamoto, Seiya, Eisuke Hasegawa, Norihide Nakada, Naoyuki Yamashita, και Hiroaki Tanaka. 2016. 'Modeling the Fate of a Photoproduct of Ketoprofen in Urban Rivers Receiving Wastewater Treatment Plant Effluent'. *Science of The Total Environment* 573:810–16. doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.08.189.
- Hanamoto, Seiya, Tsukasa Kawakami, Norihide Nakada, Naoyuki Yamashita, και Hiroaki Tanaka. 2014. 'Evaluation of the Photolysis of Pharmaceuticals within a River by 2 Year Field Observations and Toxicity Changes by Sunlight'. *Environmental Science: Processes & Impacts* 16(12):2796–2803. doi: 10.1039/C4EM00448E.
- Hanay, Ozge, και Hande TÜRK. 2019. 'AN OVERVIEW ON USAGE OF NANOSCALE ZERO VALENT IRON FOR PHARMACEUTICALS ELIMINATION'. *Eskişehir Teknik Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi B - Teorik Bilimler* 222–39. doi: 10.20290/estubtdb.609899.
- Hashim, Nor H., και Stuart J. Khan. 2011. 'Enantioselective Analysis of Ibuprofen, Ketoprofen and Naproxen in Wastewater and Environmental Water Samples'. *Journal of Chromatography A* 1218(29):4746–54. doi: 10.1016/j.chroma.2011.05.046.
- Hatch, E. E., J. W. Nelson, R. W. Stahlhut, και T. F. Webster. 2010. 'Association of Endocrine Disruptors and Obesity: Perspectives from Epidemiological Studies'. *International Journal of Andrology* 33(2):324–32. doi: <https://doi.org/10.1111/j.1365-2605.2009.01035.x>.
- Haubruge, E., F. Petit, και M. J. Gage. 2000. 'Reduced sperm counts in guppies (*Poecilia reticulata*) following exposure to low levels of tributyltin and bisphenol A.' *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences* 267(1459):2333–37.
- Heberer, Thomas. 2002a. 'Occurrence, Fate, and Removal of Pharmaceutical Residues in the Aquatic Environment: A Review of Recent Research Data'. *Toxicology Letters* 131(1):5–17. doi: 10.1016/S0378-4274(02)00041-3.
- Heberer, Thomas. 2002b. 'Tracking Persistent Pharmaceutical Residues from Municipal Sewage to Drinking Water'. *Journal of Hydrology* 266(3):175–89. doi: 10.1016/S0022-1694(02)00165-8.
- Heidler, Jochen, και Rolf U. Halden. 2007. 'Mass Balance Assessment of Triclosan Removal during Conventional Sewage Treatment'. *Chemosphere* 66(2):362–69. doi: 10.1016/j.chemosphere.2006.04.066.
- Helenkár, A., Á. Sebők, Gy. Zárny, I. Molnár-Perl, και A. Vasanits-Zsigrai. 2010. 'The Role of the Acquisition Methods in the Analysis of the Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs in Danube River by Gas Chromatography - Mass Spectrometry'. *Talanta* 82(2):600–607. doi: 10.1016/j.talanta.2010.05.014.
- Heo, Jiyong, Joseph R. V. Flora, Namguk Her, Yong-Gyun Park, Jaeweon Cho, Ahjeong Son, και Yeomin Yoon. 2012. 'Removal of Bisphenol A and 17β-Estradiol in Single Walled Carbon Nanotubes–Ultrafiltration

(SWNTs–UF) Membrane Systems’. *Separation and Purification Technology* 90:39–52. doi: 10.1016/j.seppur.2012.02.007.

Ho, Hien, και Tsunemi Watanabe. 2017. ‘Distribution and Removal of Nonylphenol Ethoxylates and Nonylphenol from Textile Wastewater—A Comparison of a Cotton and a Synthetic Fiber Factory in Vietnam’. *Water* 9(6):386. doi: 10.3390/w9060386.

Hoag, George E., John B. Collins, Jennifer L. Holcomb, Jessica R. Hoag, Mallikarjuna N. Nadagouda, και Rajender S. Varma. 2009. ‘Degradation of Bromothymol Blue by ‘Greener’ Nano-Scale Zero-Valent Iron Synthesized Using Tea Polyphenols’. *Journal of Materials Chemistry* 19(45):8671–77. doi: 10.1039/B909148C.

Hoeger, Birgit, Bernd Köllner, Daniel R. Dietrich, και Bettina Hitzfeld. 2005. ‘Water-Borne Diclofenac Affects Kidney and Gill Integrity and Selected Immune Parameters in Brown Trout (*Salmo Trutta* f. *Fario*)’. *Aquatic Toxicology* 75(1):53–64. doi: 10.1016/j.aquatox.2005.07.006.

Hohenblum, P., O. Gans, W. Moche, S. Scharf, και G. Lorbeer. 2004. ‘Monitoring of Selected Estrogenic Hormones and Industrial Chemicals in Groundwaters and Surface Waters in Austria’. *Science of The Total Environment* 333(1):185–93. doi: 10.1016/j.scitotenv.2004.05.009.

Hou, Mingtao, Yang Tang, Jie Xu, Yuan Pu, Aijun Lin, Lili Zhang, Jinping Xiong, Xiao Jin Yang, και Pingyu Wan. 2015. ‘Nitrate Reduction in Water by Aluminum–Iron Alloy Particles Catalyzed by Copper’. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3(4, Part A):2401–7. doi: 10.1016/j.jece.2015.08.014.

Houtman, Corine J., Annemiek M. van Oostveen, Abraham Brouwer, Marja H. Lamoree, και Juliette Legler. 2004. ‘Identification of Estrogenic Compounds in Fish Bile Using Bioassay-Directed Fractionation’. *Environmental Science & Technology* 38(23):6415–23. doi: 10.1021/es049750p.

HSDB. 2000. ‘HSDB (Hazardous Substances Data Bank)’. Ανακτήθηκε 1 Μάρτιος 2021 (<https://www.nlm.nih.gov/databases/download/hsdb.html>).

Hu, Xia-lin, Jin-feng Peng, Jing-fu Liu, Gui-bin Jiang, και Jan Åke Jönsson. 2006. ‘Evaluating the Impacts of Some Environmentally Relevant Factors on the Availability of Bisphenol A with Negligible-Depletion SPME’. *Chemosphere* 65(11):1935–41. doi: 10.1016/j.chemosphere.2006.07.028.

Hu, Xiang, και Zhao Cheng. 2015. ‘Removal of Diclofenac from Aqueous Solution with Multi-Walled Carbon Nanotubes Modified by Nitric Acid’. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 23(9):1551–56. doi: 10.1016/j.cjche.2015.06.010.

Huang, Bin, Xiaoman Li, Wenwen Sun, Dong Ren, Xiao Li, Xiaonan Li, Ying Liu, Qiang Li, και Xuejun Pan. 2014a. ‘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):12898–908. doi: 10.1007/s11356-014-3236-6.

Huang, Bin, Xiaoman Li, Wenwen Sun, Dong Ren, Xiao Li, Xiaonan Li, Ying Liu, Qiang Li, και Xuejun Pan. 2014b. ‘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):12898–908. doi: 10.1007/s11356-014-3236-6.

- Huang, Chu-Long, Olusegun K. Abass, και Chang-Ping Yu. 2016. 'Triclosan: A Review on Systematic Risk Assessment and Control from the Perspective of Substance Flow Analysis'. *Science of The Total Environment* 566–567:771–85. doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.05.002.
- Huang, Qiansheng, Yajie Chen, Lifeng Lin, Yiyao Liu, Yulang Chi, Yi Lin, Guozhu Ye, Huiming Zhu, και Sijun Dong. 2017. 'Different Effects of Bisphenol a and Its Halogenated Derivatives on the Reproduction and Development of *Oryzias Melastigma* under Environmentally Relevant Doses'. *Science of The Total Environment* 595:752–58. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.03.263.
- Huang, Y. Q., C. K. C. Wong, J. S. Zheng, H. Bouwman, R. Barra, B. Wahlström, L. Neretin, και M. H. Wong. 2012. 'Bisphenol A (BPA) in China: A Review of Sources, Environmental Levels, and Potential Human Health Impacts'. *Environment International* 42:91–99. doi: 10.1016/j.envint.2011.04.010.
- Huppert, N., Marion Würtele, και Hermann H. Hahn. 1998. 'Determination of the Plasticizer N-Butylbenzenesulfonamide and the Pharmaceutical Ibuprofen in Wastewater Using Solid Phase Microextraction (SPME)'. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 362(6):529–36. doi: 10.1007/s002160051119.
- Hussain, Imtyaz, Mingyu Li, Yongqing Zhang, Yichun Li, Shaobin Huang, Xiaodong Du, Guoqiang Liu, Waseem Hayat, και Nazia Anwar. 2017. 'Insights into the Mechanism of Persulfate Activation with NZVI/BC Nanocomposite for the Degradation of Nonylphenol'. *Chemical Engineering Journal* 311:163–72. doi: 10.1016/j.cej.2016.11.085.
- Hynes, Michael J., και Máirtín Ó Coinceanainn. 2001. 'The Kinetics and Mechanisms of the Reaction of Iron(III) with Gallic Acid, Gallic Acid Methyl Ester and Catechin'. *Journal of Inorganic Biochemistry* 85(2):131–42. doi: 10.1016/S0162-0134(01)00205-7.
- ICON. 2001. 'Pollutants in Urban Waste Water and Sewage Sludge'. 13.
- Ignat, Ioana, Irina Volf, και Valentin I. Popa. 2011. 'A Critical Review of Methods for Characterisation of Polyphenolic Compounds in Fruits and Vegetables'. *Food Chemistry* 126(4):1821–35. doi: 10.1016/j.foodchem.2010.12.026.
- Iravani, Siavash. 2011. 'Green Synthesis of Metal Nanoparticles Using Plants'. *Green Chemistry* 13(10):2638–50. doi: 10.1039/C1GC15386B.
- Ishibashi, Hiroshi, Naomi Matsumura, Masashi Hirano, Munekazu Matsuoka, Hideki Shiratsuchi, Yasuhiro Ishibashi, Yuji Takao, και Koji Arizono. 2004. 'Effects of Triclosan on the Early Life Stages and Reproduction of Medaka *Oryzias Latipes* and Induction of Hepatic Vitellogenin'. *Aquatic Toxicology* 67(2):167–79. doi: 10.1016/j.aquatox.2003.12.005.
- Jagini, Shruti, Sindhu Thaduri, Srilatha Konda, Vijaya Krishna Saranga, Bhagawan Dheeravath, και Himabindu Vurimindi. 2020. 'Emerging Contaminant (Triclosan) Removal by Adsorption and Oxidation Process: Comparative Study'. *Modeling Earth Systems and Environment*. doi: 10.1007/s40808-020-01020-4.
- Jallouli, Nabil, Kais Elghniji, Olfa Hentati, Ana R. Ribeiro, Adrián M. T. Silva, και Mohamed Ksibi. 2016. 'UV and Solar Photo-Degradation of Naproxen: TiO₂ Catalyst Effect, Reaction Kinetics, Products Identification

and Toxicity Assessment'. *Journal of Hazardous Materials* 304:329–36. doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.10.045.

Jamei, Mir Roozbeh, Mohamad Reza Khosravi, και Bagher Anvaripour. 2013. 'Investigation of Ultrasonic Effect on Synthesis of Nano Zero Valent Iron Particles and Comparison with Conventional Method'. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering* 8(5):767–74. doi: <https://doi.org/10.1002/apj.1720>.

James, Margaret O., Christopher J. Marth, και Laura Rowland-Faux. 2012. 'Slow O-Demethylation of Methyl Triclosan to Triclosan, Which Is Rapidly Glucuronidated and Sulfonated in Channel Catfish Liver and Intestine'. *Aquatic Toxicology* 124–125:72–82. doi: 10.1016/j.aquatox.2012.07.009.

Jelic, Aleksandra, Meritxell Gros, Antoni Ginebreda, Raquel Cespedes-Sánchez, Francesc Ventura, Mira Petrovic, και Damia Barcelo. 2011. 'Occurrence, Partition and Removal of Pharmaceuticals in Sewage Water and Sludge during Wastewater Treatment'. *Water Research* 45(3):1165–76. doi: 10.1016/j.watres.2010.11.010.

Ji, Kyunghye, Xiaoshan Liu, Saeram Lee, Sungeun Kang, Younglim Kho, John P. Giesy, και Kyungho Choi. 2013. 'Effects of Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs on Hormones and Genes of the Hypothalamic-Pituitary-Gonad Axis, and Reproduction of Zebrafish'. *Journal of Hazardous Materials* 254–255:242–51. doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.03.036.

Ji, Liangliang, Wei Chen, Jun Bi, Shourong Zheng, Zhaoyi Xu, Dongqiang Zhu, και Pedro J. Alvarez. 2010. 'Adsorption of Tetracycline on Single-Walled and Multi-Walled Carbon Nanotubes as Affected by Aqueous Solution Chemistry'. *Environmental Toxicology and Chemistry* 29(12):2713–19. doi: <https://doi.org/10.1002/etc.350>.

Jia, Yu, Per Aagaard, και Gijs D. Breedveld. 2007. 'Sorption of Triazoles to Soil and Iron Minerals'. *Chemosphere* 67(2):250–58. doi: 10.1016/j.chemosphere.2006.10.021.

Jiang, Zhenmao, Lu Lv, Weiming Zhang, Qiong Du, Bingcai Pan, Lei Yang, και Quanxing Zhang. 2011. 'Nitrate Reduction Using Nanosized Zero-Valent Iron Supported by Polystyrene Resins: Role of Surface Functional Groups'. *Water Research* 45(6):2191–98. doi: 10.1016/j.watres.2011.01.005.

Jonkers, Niels, Hans-Peter E. Kohler, Anna Damshäuser, και Walter Giger. 2009. 'Mass Flows of Endocrine Disruptors in the Glatt River during Varying Weather Conditions'. *Environmental Pollution* 157(3):714–23. doi: 10.1016/j.envpol.2008.11.029.

Jortner, Joshua, και C. Rao. 2002. 'Nanostructured advanced materials. Perspectives and directions'. *Pure and Applied Chemistry - PURE APPL CHEM* 74:1491–1506. doi: 10.1351/pac200274091491.

Joseph, Lesley, Jiyong Heo, Yong-Gyun Park, Joseph R. V. Flora, και Yeomin Yoon. 2011. 'Adsorption of Bisphenol A and 17 α -Ethinyl Estradiol on Single Walled Carbon Nanotubes from Seawater and Brackish Water'. *Desalination* 281:68–74. doi: 10.1016/j.desal.2011.07.044.

Joss, Adriano, Elvira Keller, Alfredo C. Alder, Anke Göbel, Christa S. McArdell, Thomas Ternes, και Hansruedi Siegrist. 2005. 'Removal of Pharmaceuticals and Fragrances in Biological Wastewater Treatment'. *Water Research* 39(14):3139–52. doi: 10.1016/j.watres.2005.05.031.

Joss, Adriano, Sebastian Zabczynski, Anke Göbel, Burkhard Hoffmann, Dirk Löffler, Christa S. McArdell, Thomas A. Ternes, Angela Thomsen, και Hansruedi Siegrist. 2006. 'Biological Degradation of

Pharmaceuticals in Municipal Wastewater Treatment: Proposing a Classification Scheme'. *Water Research* 40(8):1686–96. doi: 10.1016/j.watres.2006.02.014.

Jung, Chanil, Ahjeong Son, Namguk Her, Kyung-Duk Zoh, Jaeweon Cho, και Yeomin Yoon. 2015. 'Removal of Endocrine Disrupting Compounds, Pharmaceuticals, and Personal Care Products in Water Using Carbon Nanotubes: A Review'. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 27:1–11. doi: 10.1016/j.jiec.2014.12.035.

Jung, Chanil, Ahjeong Son, Nam-Guk Her, Kyung-Duk Zoh, Jaeweon Cho, και Yeomin Yoon. 2015. 'Removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals, and personal care products in water using carbon nanotubes: A review'. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 27:1–11. doi: 10.1016/j.jiec.2014.12.035.

Kabir, Eva Rahman, Monica Sharfin Rahman, και Imon Rahman. 2015. 'A Review on Endocrine Disruptors and Their Possible Impacts on Human Health'. *Environmental Toxicology and Pharmacology* 40(1):241–58. doi: 10.1016/j.etap.2015.06.009.

Kalaiarasi, R., N. Jayalakshmi, και P. Venkatachalam. 2010. 'Phytosynthesis of Nanoparticles and Its Applications - A Review'. *PLANT CELL BIOTECHNOLOGY AND MOLECULAR BIOLOGY* 1–16.

Kallel, M., C. Belaid, T. Mechichi, M. Ksibi, και B. Elleuch. 2009. 'Removal of Organic Load and Phenolic Compounds from Olive Mill Wastewater by Fenton Oxidation with Zero-Valent Iron'. *Chemical Engineering Journal* 150(2):391–95. doi: 10.1016/j.cej.2009.01.017.

Kallio, Jenny-Maria, Marja Lahti, Aimo Oikari, και Leif Kronberg. 2010. 'Metabolites of the Aquatic Pollutant Diclofenac in Fish Bile'. *Environmental Science & Technology* 44(19):7213–19. doi: 10.1021/es903402c.

Kanda, Rakesh, Paul Griffin, Huw A. James, και James Fothergill. 2003. 'Pharmaceutical and Personal Care Products in Sewage Treatment Works'. *Journal of Environmental Monitoring: JEM* 5(5):823–30. doi: 10.1039/b306355k.

Kang, Jeong-Hun, και Fusao Kondo. 2005. 'Bisphenol A Degradation in Seawater Is Different from That in River Water'. *Chemosphere* 60(9):1288–92. doi: 10.1016/j.chemosphere.2005.01.058.

Kang, Jeong-Hun, Fusao Kondo, και Yoshiki Katayama. 2006. 'Human Exposure to Bisphenol A'. *Toxicology* 226(2):79–89. doi: 10.1016/j.tox.2006.06.009.

Kasprzyk-Hordern, Barbara, Richard M. Dinsdale, και Alan J. Guwy. 2008. 'The Occurrence of Pharmaceuticals, Personal Care Products, Endocrine Disruptors and Illicit Drugs in Surface Water in South Wales, UK'. *Water Research* 42(13):3498–3518. doi: 10.1016/j.watres.2008.04.026.

Kasprzyk-Hordern, Barbara, Richard M. Dinsdale, και Alan J. Guwy. 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):363–80. doi: 10.1016/j.watres.2008.10.047.

Katsigiannis, A., C. Noutsopoulos, J. Mantziaras, και M. Gioldasi. 2015. 'Removal of Emerging Pollutants through Granular Activated Carbon'. *Chemical Engineering Journal* 280:49–57. doi: 10.1016/j.cej.2015.05.109.

- Keller, Arturo A., Kendra Garner, Robert J. Miller, και Hunter S. Lenihan. 2012. 'Toxicity of Nano-Zero Valent Iron to Freshwater and Marine Organisms'. *PLOS ONE* 7(8):e43983. doi: 10.1371/journal.pone.0043983.
- Khan, Stuart J., και Jerry E. Ongerth. 2004. 'Modelling of Pharmaceutical Residues in Australian Sewage by Quantities of Use and Fugacity Calculations'. *Chemosphere* 54(3):355–67. doi: 10.1016/j.chemosphere.2003.07.001.
- Kharisov, Boris I., H. V. Rasika Dias, Oxana V. Kharissova, Victor Manuel Jiménez-Pérez, Betsabee Olvera Pérez, και Blanca Muñoz Flores. 2012. 'Iron-Containing Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Environmental Applications'. *RSC Advances* 2(25):9325–58. doi: 10.1039/C2RA20812A.
- Khin, Mya Mya, A. Sreekumaran Nair, V. Jagadeesh Babu, Rajendiran Murugan, και Seeram Ramakrishna. 2012. 'A Review on Nanomaterials for Environmental Remediation'. *Energy & Environmental Science* 5(8):8075–8109. doi: 10.1039/C2EE21818F.
- Khori, Nor Khoriha Eliysa Mohd, Tony Hadibarata, Mohamed S. Elshikh, Abdullah Ahmed Al-Ghamdi, Salmiati, και Zulkifli Yusop. 2018. 'Triclosan Removal by Adsorption Using Activated Carbon Derived from Waste Biomass: Isotherms and Kinetic Studies'. *Journal of the Chinese Chemical Society* 65(8):951–59. doi: <https://doi.org/10.1002/jccs.201700427>.
- Kim, Moon-Kyung, και Kyung-Duk Zoh. 2016. 'Occurrence and Removals of Micropollutants in Water Environment'. *Environmental Engineering Research* 21(4):319–32. doi: 10.4491/eer.2016.115.
- Kim, Sang D., Jaeweon Cho, In S. Kim, Brett J. Vanderford, και Shane A. Snyder. 2007. 'Occurrence and Removal of Pharmaceuticals and Endocrine Disruptors in South Korean Surface, Drinking, and Waste Waters'. *Water Research* 41(5):1013–21. doi: 10.1016/j.watres.2006.06.034.
- Kimura, Katsuki, Hiroe Hara, και Yoshimasa Watanabe. 2005. 'Removal of Pharmaceutical Compounds by Submerged Membrane Bioreactors (MBRs)'. *Desalination* 178(1):135–40. doi: 10.1016/j.desal.2004.11.033.
- Kinch, Cassandra D., Deborah M. Kurrasch, και Hamid R. Habibi. 2016. 'Adverse Morphological Development in Embryonic Zebrafish Exposed to Environmental Concentrations of Contaminants Individually and in Mixture'. *Aquatic Toxicology* 175:286–98. doi: 10.1016/j.aquatox.2016.03.021.
- Kinney, Chad A., Edward T. Furlong, Dana W. Kolpin, Mark R. Burkhardt, Steven D. Zaugg, Stephen L. Werner, Joseph P. Bossio, και Mark J. Benotti. 2008. 'Bioaccumulation of Pharmaceuticals and Other Anthropogenic Waste Indicators in Earthworms from Agricultural Soil Amended With Biosolid or Swine Manure'. *Environmental Science & Technology* 42(6):1863–70. doi: 10.1021/es702304c.
- Kiruba Daniel, S. C. G., G. Vinothini, N. Subramanian, K. Nehru, και M. Sivakumar. 2012. 'Biosynthesis of Cu, ZVI, and Ag Nanoparticles Using Dodonaea Viscosa Extract for Antibacterial Activity against Human Pathogens'. *Journal of Nanoparticle Research* 15(1):1319. doi: 10.1007/s11051-012-1319-1.
- Klečka, Gary M., Charles A. Staples, Kathryn E. Clark, Nelly van der Hoeven, David E. Thomas, και Steven G. Hentges. 2009. 'Exposure Analysis of Bisphenol A in Surface Water Systems in North America and Europe'. *Environmental Science & Technology* 43(16):6145–50. doi: 10.1021/es900598e.

Klevenz, H. 2004. 'Nanobiotechnology: From Molecules to Systems'. *Engineering in Life Sciences* 4(3):211–18. doi: <https://doi.org/10.1002/elsc.200402090>.

Kleywegt, Sonya, Vince Pileggi, Paul Yang, Chunyan Hao, Xiaoming Zhao, Carline Rocks, Serei Thach, Patrick Cheung, και Brian Whitehead. 2011. 'Pharmaceuticals, Hormones and Bisphenol A in Untreated Source and Finished Drinking Water in Ontario, Canada — Occurrence and Treatment Efficiency'. *Science of The Total Environment* 409(8):1481–88. doi: 10.1016/j.scitotenv.2011.01.010.

Kobayashi, Kayo, Satoshi Tamotsu, Keiko Yasuda, και Tadashi Oishi. 2005. 'Vitellogenin-Immunohistochemistry in the Liver and the Testis of the Medaka, *Oryzias Latipes*, Exposed to 17beta-Estradiol and p-Nonylphenol'. *Zoological Science* 22(4):453–61. doi: 10.2108/zsj.22.453.

Köber, R., D. Schafer, M. Ebert, και A. Dahmke. 2002. 'Coupled in Situ Reactors Using Fe and Activated Carbon for the Remediation of Complex Contaminant Mixtures in Groundwater'. 5.

Koduru, Janardhan Reddy, Lakshmi Prasanna Lingamdinne, Jiwan Singh, και Kwang-Ho Choo. 2016. 'Effective Removal of Bisphenol A (BPA) from Water Using a Goethite/Activated Carbon Composite'. *Process Safety and Environmental Protection* 103:87–96. doi: 10.1016/j.psep.2016.06.038.

Kolpin, Dana W., Edward T. Furlong, Michael T. Meyer, E. Michael Thurman, Steven D. Zaugg, Larry B. Barber, και Herbert T. Buxton. 2002. 'Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999–2000: A National Reconnaissance'. *Environmental Science & Technology* 36(6):1202–11. doi: 10.1021/es011055j.

Komori, K., Y. Suzuki, M. Minamiyama, και A. Harada. 2013. 'Occurrence of Selected Pharmaceuticals in River Water in Japan and Assessment of Their Environmental Risk'. *Environmental Monitoring and Assessment* 185(6):4529–36. doi: 10.1007/s10661-012-2886-4.

K'oreje, Kenneth Otieno, Maurice Okoth, Herman Van Langenhove, και Kristof Demeestere. 2020. 'Occurrence and Treatment of Contaminants of Emerging Concern in the African Aquatic Environment: Literature Review and a Look Ahead'. *Journal of Environmental Management* 254:109752. doi: 10.1016/j.jenvman.2019.109752.

Kosjek, Tina, Ester Heath, και Aleš Krbavčič. 2005. 'Determination of Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drug (NSAIDs) Residues in Water Samples'. *Environment International* 31(5):679–85. doi: 10.1016/j.envint.2004.12.001.

Kosma, Christina I., Dimitra A. Lambropoulou, και Triantafyllos A. Albanis. 2014. 'Investigation of PPCPs in Wastewater Treatment Plants in Greece: Occurrence, Removal and Environmental Risk Assessment'. *Science of The Total Environment* 466–467:421–38. doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.07.044.

Kuch, Holger M., και Karlheinz Ballschmiter. 2001. 'Determination of Endocrine-Disrupting Phenolic Compounds and Estrogens in Surface and Drinking Water by HRGC–(NCI)–MS in the Picogram per Liter Range'. *Environmental Science & Technology* 35(15):3201–6. doi: 10.1021/es010034m.

Kumar, Kurunthachalam Senthil, S. Mahalakshmi Priya, Aaron M. Peck, και Kenneth S. Sajwan. 2010. 'Mass Loadings of Triclosan and Triclocarbon from Four Wastewater Treatment Plants to Three Rivers and Landfill in Savannah, Georgia, USA'. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 58(2):275–85. doi: 10.1007/s00244-009-9383-y.

- Kümmerer, Klaus. 2010. 'Pharmaceuticals in the Environment'. *Annual Review of Environment and Resources* 35(1):57–75. doi: 10.1146/annurev-environ-052809-161223.
- Kuroda, Keisuke, Norihide Nakada, Seiya Hanamoto, Manami Inaba, Hiroyuki Katayama, An Thuan Do, Tran Thi Viet Nga, Kumiko Oguma, Takeshi Hayashi, και Satoshi Takizawa. 2015. 'Pepper Mild Mottle Virus as an Indicator and a Tracer of Fecal Pollution in Water Environments: Comparative Evaluation with Wastewater-Tracer Pharmaceuticals in Hanoi, Vietnam'. *Science of The Total Environment* 506–507:287–98. doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.11.021.
- Lacina, Petr, Ludmila Mravcová, και Milada Vávrová. 2013. 'Application of Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography with Mass Spectrometric Detection for the Analysis of Selected Drug Residues in Wastewater and Surface Water'. *Journal of Environmental Sciences* 25(1):204–12. doi: 10.1016/S1001-0742(12)60006-0.
- Lahnsteiner, Franz, Beate Berger, Manfred Kletzl, και Thomas Weismann. 2005. 'Effect of Bisphenol A on Maturation and Quality of Semen and Eggs in the Brown Trout, *Salmo Trutta f. Fario*'. *Aquatic Toxicology* 75(3):213–24. doi: 10.1016/j.aquatox.2005.08.004.
- Lapworth, D. J., N. Baran, M. E. Stuart, και R. S. Ward. 2012a. 'Emerging Organic Contaminants in Groundwater: A Review of Sources, Fate and Occurrence'. *Environmental Pollution* 163:287–303. doi: 10.1016/j.envpol.2011.12.034.
- Lapworth, D. J., N. Baran, M. E. Stuart, και R. S. Ward. 2012b. 'Emerging Organic Contaminants in Groundwater: A Review of Sources, Fate and Occurrence'. *Environmental Pollution* 163:287–303. doi: 10.1016/j.envpol.2011.12.034.
- Lara, Ivi Valentini, Ivana Zanella, και Solange Binotto Fagan. 2014. 'Functionalization of Carbon Nanotube by Carboxyl Group under Radial Deformation'. *Chemical Physics* 428:117–20. doi: 10.1016/j.chemphys.2013.11.007.
- Latch, Douglas E., Jennifer L. Packer, William A. Arnold, και Kristopher McNeill. 2003. 'Photochemical Conversion of Triclosan to 2,8-Dichlorodibenzo-p-Dioxin in Aqueous Solution'. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 158(1):63–66. doi: 10.1016/S1010-6030(03)00103-5.
- Lee, Jinyoung, Kyunghye Ji, Young Lim Kho, Pilje Kim, και Kyungho Choi. 2011. 'Chronic Exposure to Diclofenac on Two Freshwater Cladocerans and Japanese Medaka'. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 74(5):1216–25. doi: 10.1016/j.ecoenv.2011.03.014.
- Lee, Kah Peng, Tom C. Arnot, και Davide Mattia. 2011. 'A Review of Reverse Osmosis Membrane Materials for Desalination—Development to Date and Future Potential'. *Journal of Membrane Science* 370(1):1–22. doi: 10.1016/j.memsci.2010.12.036.
- Lee, P. C., και W. Lee. 1996. 'In Vivo Estrogenic Action of Nonylphenol in Immature Female Rats'. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 57(3):341–48. doi: 10.1007/s001289900196.
- Lee, Young-Mi, Jae-Sung Rhee, Dae-Sik Hwang, Il-Chan Kim, Sheikh Raisuddin, και Jae-Seong Lee. 2007. 'Mining of Biomarker Genes from Expressed Sequence Tags and Differential Display Reverse Transcriptase-Polymerase Chain Reaction in the Self-Fertilizing Fish, *Kryptolebias Marmoratus* and Their

Expression Patterns in Response to Exposure to an Endocrine-Disrupting Alkylphenol, Bisphenol A'. *Molecules and Cells* 23(3):287–303.

Lemos, M. F. L., C. A. M. van Gestel, και A. M. V. M. Soares. 2010. 'Developmental Toxicity of Endocrine Disrupters Bisphenol A and Vinclozolin in a Terrestrial Isopod'. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 59(2):274–81. doi: 10.1007/s00244-010-9474-9.

Lemos, Marco F. L., Cornelis A. M. van Gestel, και Amadeu M. V. M. Soares. 2009. 'Endocrine Disruption in a Terrestrial Isopod under Exposure to Bisphenol A and Vinclozolin'. *Journal of Soils and Sediments* 9(5):492–500. doi: 10.1007/s11368-009-0104-y.

Letzel, Marion, Gerhard Metzner, και Thomas Letzel. 2009. 'Exposure Assessment of the Pharmaceutical Diclofenac Based on Long-Term Measurements of the Aquatic Input'. *Environment International* 35(2):363–68. doi: 10.1016/j.envint.2008.09.002.

Li, Jianzhong, Lu Jiang, Xiang Liu, και Jiachen Lv. 2013. 'Adsorption and Aerobic Biodegradation of Four Selected Endocrine Disrupting Chemicals in Soil–Water System'. *International Biodeterioration & Biodegradation* 76:3–7. doi: 10.1016/j.ibiod.2012.06.004.

Li, Qian, Peipei Wang, Ling Chen, Hongwen Gao, και Lingling Wu. 2016. 'Acute Toxicity and Histopathological Effects of Naproxen in Zebrafish (*Danio Rerio*) Early Life Stages'. *Environmental Science and Pollution Research* 23(18):18832–41. doi: 10.1007/s11356-016-7092-4.

Li, Shaolin, Weile Yan, και Wei-xian Zhang. 2009. 'Solvent-Free Production of Nanoscale Zero-Valent Iron (NZVI) with Precision Milling'. *Green Chemistry* 11(10):1618–26. doi: 10.1039/B913056J.

Li, Xiao-qin, Daniel W. Elliott, και Wei-xian Zhang. 2006a. 'Zero-Valent Iron Nanoparticles for Abatement of Environmental Pollutants: Materials and Engineering Aspects'. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 31(4):111–22. doi: 10.1080/10408430601057611.

Li, Xiao-qin, Daniel W. Elliott, και Wei-xian Zhang. 2006b. 'Zero-Valent Iron Nanoparticles for Abatement of Environmental Pollutants: Materials and Engineering Aspects'. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 31(4):111–22. doi: 10.1080/10408430601057611.

Lien, Hsing-Lung, και Wei-xian Zhang. 2001. 'Nanoscale Iron Particles for Complete Reduction of Chlorinated Ethenes'. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 191(1):97–105. doi: 10.1016/S0927-7757(01)00767-1.

Lindholm-Lehto, Petra C., Heidi S. J. Ahkola, Juha S. Knuutinen, και Sirpa H. Herve. 2016. 'Widespread Occurrence and Seasonal Variation of Pharmaceuticals in Surface Waters and Municipal Wastewater Treatment Plants in Central Finland'. *Environmental Science and Pollution Research* 23(8):7985–97. doi: 10.1007/s11356-015-5997-y.

Lindqvist, Niina, Tuula Tuhkanen, και Leif Kronberg. 2005. 'Occurrence of Acidic Pharmaceuticals in Raw and Treated Sewages and in Receiving Waters'. *Water Research* 39(11):2219–28. doi: 10.1016/j.watres.2005.04.003.

Lindström, Anton, Ignaz J. Buerge, Thomas Poiger, Per-Anders Bergqvist, Markus D. Müller, και Hans-Rudolf Buser. 2002. 'Occurrence and Environmental Behavior of the Bactericide Triclosan and Its Methyl

Derivative in Surface Waters and in Wastewater'. *Environmental Science & Technology* 36(11):2322–29. doi: 10.1021/es0114254.

Ling, Xiaofeng, Jiansheng Li, Wen Zhu, Yaoyao Zhu, Xiuyun Sun, Jinyou Shen, Weiqing Han, και Lianjun Wang. 2012. 'Synthesis of Nanoscale Zero-Valent Iron/Ordered Mesoporous Carbon for Adsorption and Synergistic Reduction of Nitrobenzene'. *Chemosphere* 87(6):655–60. doi: 10.1016/j.chemosphere.2012.02.002.

Litter, Marta I., και Mariel Slodowicz. 2017. 'An Overview on Heterogeneous Fenton and PhotoFenton Reactions Using Zerovalent Iron Materials'. *Journal of Advanced Oxidation Technologies* 20(1). doi: 10.1515/jaots-2016-0164.

Liu, Chang, Yan He, Fengting Li, και Hongtao Wang. 2013. 'Preparation of poly ferric sulfate and the application in micro-polluted raw water treatment'. *Journal of the Chinese Advanced Materials Society* 1(3):210–18. doi: 10.1080/22243682.2013.835120.

Liu, Cui-Mei, Zeng-Hui Diao, Wen-Yi Huo, Ling-Jun Kong, και Jian-Jun Du. 2018. 'Simultaneous Removal of Cu²⁺ and Bisphenol A by a Novel Biochar-Supported Zero Valent Iron from Aqueous Solution: Synthesis, Reactivity and Mechanism'. *Environmental Pollution* 239:698–705. doi: 10.1016/j.envpol.2018.04.084.

Liu, Fan, Asbjørn Haaning Nielsen, και Jes Vollertsen. 2019. 'Sorptions and Degradation Potential of Pharmaceuticals in Sediments from a Stormwater Retention Pond'. *Water* 11(3):526. doi: 10.3390/w11030526.

Liu, Huibiao, Xu Jialiang, Li Yongjun, και Li Yuliang. 2010. 'Aggregate Nanostructures of Organic Molecular Materials'. *Accounts of Chemical Research* 43(12). doi: 10.1021/ar100084y.

Liu, Tingyi, Xi Yang, Zhong-Liang Wang, και Xiaoxing Yan. 2013. 'Enhanced Chitosan Beads-Supported FeO-Nanoparticles for Removal of Heavy Metals from Electroplating Wastewater in Permeable Reactive Barriers'. *Water Research* 47(17):6691–6700. doi: 10.1016/j.watres.2013.09.006.

Liu, Tingyi, Lin Zhao, Desheng Sun, και Xin Tan. 2010. 'Entrapment of Nanoscale Zero-Valent Iron in Chitosan Beads for Hexavalent Chromium Removal from Wastewater'. *Journal of Hazardous Materials* 184(1):724–30. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.08.099.

Liu, Wu-Jun, Ting-Ting Qian, και Hong Jiang. 2014. 'Bimetallic Fe Nanoparticles: Recent Advances in Synthesis and Application in Catalytic Elimination of Environmental Pollutants'. *Chemical Engineering Journal* 236:448–63. doi: 10.1016/j.cej.2013.10.062.

Liu, Xue, Zhen Cao, Zilin Yuan, Jing Zhang, Xingpan Guo, Yi Yang, Feng He, Yaping Zhao, και Jiang Xu. 2018. 'Insight into the Kinetics and Mechanism of Removal of Aqueous Chlorinated Nitroaromatic Antibiotic Chloramphenicol by Nanoscale Zero-Valent Iron'. *Chemical Engineering Journal* 334:508–18. doi: 10.1016/j.cej.2017.10.060.

Liu, Yueqiang, και Gregory V. Lowry. 2006. 'Effect of Particle Age (FeO Content) and Solution pH On NZVI Reactivity: H₂ Evolution and TCE Dechlorination'. *Environmental Science & Technology* 40(19):6085–90. doi: 10.1021/es060685o.

Liu, Ze-hua, Yoshinori Kanjo, και Satoshi Mizutani. 2009. 'Removal Mechanisms for Endocrine Disrupting Compounds (EDCs) in Wastewater Treatment — Physical Means, Biodegradation, and Chemical Advanced

Oxidation: A Review'. *Science of The Total Environment* 407(2):731–48. doi: 10.1016/j.scitotenv.2008.08.039.

Liu, Ze-hua, Gui-ning Lu, Hua Yin, και Zhi Dang. 2015. 'Do We Underestimate the Concentration of Estriol in Raw Municipal Wastewater?' *Environmental Science and Pollution Research* 22(6):4753–58. doi: 10.1007/s11356-014-3981-6.

Lolić, Aleksandar, Paula Paíga, Lúcia H. M. L. M. Santos, Sandra Ramos, Manuela Correia, και Cristina Delerue-Matos. 2015. 'Assessment of Non-Steroidal Anti-Inflammatory and Analgesic Pharmaceuticals in Seawaters of North of Portugal: Occurrence and Environmental Risk'. *Science of The Total Environment* 508:240–50. doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.11.097.

Lonappan, Linson, Satinder Kaur Brar, Ratul Kumar Das, Mausam Verma, και Rao Y. Surampalli. 2016. 'Diclofenac and Its Transformation Products: Environmental Occurrence and Toxicity - A Review'. *Environment International* 96:127–38. doi: 10.1016/j.envint.2016.09.014.

Lonappan, Linson, Rama Pulicharla, Tarek Rouissi, Satinder K. Brar, Mausam Verma, Rao Y. Surampalli, και José R. Valero. 2016. 'Diclofenac in Municipal Wastewater Treatment Plant: Quantification Using Laser Diode Thermal Desorption—Atmospheric Pressure Chemical Ionization—Tandem Mass Spectrometry Approach in Comparison with an Established Liquid Chromatography-Electrospray Ionization—Tandem Mass Spectrometry Method'. *Journal of Chromatography A* 1433:106–13. doi: 10.1016/j.chroma.2016.01.030.

Long, Tao, και C. Andrew Ramsburg. 2011. 'Encapsulation of NZVI Particles Using a Gum Arabic Stabilized Oil-in-Water Emulsion'. *Journal of Hazardous Materials* 189(3):801–8. doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.02.084.

Loos, Robert, Bernd Manfred Gawlik, Giovanni Locoro, Erika Rimaviciute, Serafino Contini, και Giovanni Bidoglio. 2009. 'EU-Wide Survey of Polar Organic Persistent Pollutants in European River Waters'. *Environmental Pollution* 157(2):561–68. doi: 10.1016/j.envpol.2008.09.020.

Loos, Robert, Georg Hanke, Gunther Umlauf, και Steven J. Eisenreich. 2007. 'LC–MS–MS Analysis and Occurrence of Octyl- and Nonylphenol, Their Ethoxylates and Their Carboxylates in Belgian and Italian Textile Industry, Waste Water Treatment Plant Effluents and Surface Waters'. *Chemosphere* 66(4):690–99. doi: 10.1016/j.chemosphere.2006.07.060.

Loos, Robert, Giovanni Locoro, Sara Comero, Serafino Contini, David Schwesig, Friedrich Werres, Peter Balsaa, Oliver Gans, Stefan Weiss, Ludek Blaha, Monica Bolchi, και Bernd Manfred Gawlik. 2010. 'Pan-European Survey on the Occurrence of Selected Polar Organic Persistent Pollutants in Ground Water'. *Water Research* 44(14):4115–26. doi: 10.1016/j.watres.2010.05.032.

López-Serna, Rebeca, Anna Jurado, Enric Vázquez-Suñé, Jesus Carrera, Mira Petrović, και Damià Barceló. 2013. 'Occurrence of 95 Pharmaceuticals and Transformation Products in Urban Groundwaters Underlying the Metropolis of Barcelona, Spain'. *Environmental Pollution* 174:305–15. doi: 10.1016/j.envpol.2012.11.022.

Lorenzo, José Manuel, και Paulo Eduardo Sichetti Munekata. 2016. 'Phenolic Compounds of Green Tea: Health Benefits and Technological Application in Food'. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine* 6(8):709–19. doi: 10.1016/j.apjtb.2016.06.010.

- Luo, Yunlong, Wenshan Guo, Huu Hao Ngo, Long Duc Nghiem, Faisal Ibney Hai, Jian Zhang, Shuang Liang, και Xiaochang C. Wang. 2014a. 'A Review on the Occurrence of Micropollutants in the Aquatic Environment and Their Fate and Removal during Wastewater Treatment'. *Science of The Total Environment* 473–474:619–41. doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.12.065.
- Luo, Yunlong, Wenshan Guo, Huu Hao Ngo, Long Duc Nghiem, Faisal Ibney Hai, Jian Zhang, Shuang Liang, και Xiaochang C. Wang. 2014b. 'A Review on the Occurrence of Micropollutants in the Aquatic Environment and Their Fate and Removal during Wastewater Treatment'. *Science of The Total Environment* 473–474:619–41. doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.12.065.
- Luo, Yunlong, Wenshan Guo, Huu Hao Ngo, Long Duc Nghiem, Faisal Ibney Hai, Jian Zhang, Shuang Liang, και Xiaochang C. Wang. 2014c. 'A Review on the Occurrence of Micropollutants in the Aquatic Environment and Their Fate and Removal during Wastewater Treatment'. *Science of The Total Environment* 473–474:619–41. doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.12.065.
- Lyndall, Jennifer, Timothy Barber, Wendy Mahaney, Michael Bock, και Marie Capdevielle. 2017. 'Evaluation of Triclosan in Minnesota Lakes and Rivers: Part I – Ecological Risk Assessment'. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 142:578–87. doi: 10.1016/j.ecoenv.2017.04.049.
- Lyndall, Jennifer, Phyllis Fuchsman, Michael Bock, Timothy Barber, Darrel Lauren, Katrina Leigh, Elyse Perruchon, και Marie Capdevielle. 2010. 'Probabilistic Risk Evaluation for Triclosan in Surface Water, Sediments, and Aquatic Biota Tissues'. *Integrated Environmental Assessment and Management* 6(3):419–40. doi: https://doi.org/10.1897/IEAM_2009-072.1.
- Ma, Dujuan, Guoguang Liu, Wenying Lv, Kun Yao, Xiangdan Zhang, και Huahua Xiao. 2014. 'Photodegradation of Naproxen in Water under Simulated Solar Radiation: Mechanism, Kinetics, and Toxicity Variation'. *Environmental Science and Pollution Research* 21(13):7797–7804. doi: 10.1007/s11356-014-2721-2.
- Ma, Ruixue, Bin Wang, Shaoyong Lu, Yizhe Zhang, Lina Yin, Jun Huang, Shubo Deng, Yujue Wang, και Gang Yu. 2016. 'Characterization of Pharmaceutically Active Compounds in Dongting Lake, China: Occurrence, Chiral Profiling and Environmental Risk'. *Science of The Total Environment* 557–558:268–75. doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.03.053.
- Maamoun, Ibrahim, Osama Eljamal, Ahmed M. E. Khalil, Yuji Sugihara, και Nobuhiro Matsunaga. 2018. 'Phosphate Removal Through Nano-Zero-Valent Iron Permeable Reactive Barrier; Column Experiment and Reactive Solute Transport Modeling'. *Transport in Porous Media* 125(2):395–412. doi: 10.1007/s11242-018-1124-0.
- Machado, S., S. L. Pinto, J. P. Grosso, H. P. A. Nouws, J. T. Albergaria, και C. Delerue-Matos. 2013. 'Green Production of Zero-Valent Iron Nanoparticles Using Tree Leaf Extracts'. *Science of The Total Environment* 445–446:1–8. doi: 10.1016/j.scitotenv.2012.12.033.
- Machado, S., W. Stawiński, P. Slonina, A. R. Pinto, J. P. Grosso, H. P. A. Nouws, J. T. Albergaria, και C. Delerue-Matos. 2013. 'Application of Green Zero-Valent Iron Nanoparticles to the Remediation of Soils Contaminated with Ibuprofen'. *Science of The Total Environment* 461–462:323–29. doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.05.016.

- Madikizela, Lawrence, Phumlani Mdluli, και Luke Chimuka. 2017. 'An Initial Assessment of Naproxen, Ibuprofen and Diclofenac in Ladysmith Water Resources in South Africa using Molecularly Imprinted Solid-Phase Extraction followed by High Performance Liquid Chromatography-Photodiode Array Detection'. *South African Journal of Chemistry* 70:145–53. doi: 10.17159/0379-4350/2017/v70a21.
- Madikizela, Lawrence Mzukisi, και Luke Chimuka. 2017. 'Occurrence of Naproxen, Ibuprofen, and Diclofenac Residues in Wastewater and River Water of KwaZulu-Natal Province in South Africa'. *Environmental Monitoring and Assessment* 189(7):348. doi: 10.1007/s10661-017-6069-1.
- Mailler, R., J. Gasperi, Y. Coquet, S. Deshayes, S. Zedek, C. Cren-Olivé, N. Cartiser, V. Eudes, A. Bressy, E. Caupos, R. Moilleron, G. Chebbo, και V. Rocher. 2015. 'Study of a Large Scale Powdered Activated Carbon Pilot: Removals of a Wide Range of Emerging and Priority Micropollutants from Wastewater Treatment Plant Effluents'. *Water Research* 72:315–30. doi: 10.1016/j.watres.2014.10.047.
- Makhathini, Thobeka Pearl, Jean Mulopo, και Babatunde Femi Bakare. 2021. 'Enriched Co-Treatment of Pharmaceutical and Acidic Metal-Containing Wastewater with Nano Zero-Valent Iron'. *Minerals* 11(2):220. doi: 10.3390/min11020220.
- Mandich, A., S. Bottero, E. Benfenati, A. Cevasco, C. Erratico, S. Maggioni, A. Massari, F. Pedemonte, και L. Viganò. 2007. 'In Vivo Exposure of Carp to Graded Concentrations of Bisphenol A'. *General and Comparative Endocrinology* 153(1):15–24. doi: 10.1016/j.ygcen.2007.01.004.
- Manquían-Cerda, Karen, Edgardo Cruces, María Angélica Rubio, Camila Reyes, και Nicolás Arancibia-Miranda. 2017. 'Preparation of Nanoscale Iron (Oxide, Oxyhydroxides and Zero-Valent) Particles Derived from Blueberries: Reactivity, Characterization and Removal Mechanism of Arsenate'. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 145:69–77. doi: 10.1016/j.ecoenv.2017.07.004.
- Marchese, S., D. Perret, A. Gentili, R. Curini, και F. Pastori. 2003. 'Determination of Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs in Surface Water and Wastewater by Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry'. *Chromatographia* 58(5):263–69. doi: 10.1365/s10337-003-0052-4.
- Marcial, Helen S., Atsushi Hagiwara, και Terry W. Snell. 2003. 'Estrogenic Compounds Affect Development of Harpacticoid Copepod Tigriopus Japonicus'. *Environmental Toxicology and Chemistry* 22(12):3025–30. doi: <https://doi.org/10.1897/02-622>.
- Marco-Urrea, Ernest, Miriam Pérez-Trujillo, Paqui Blánquez, Teresa Vicent, και Gloria Caminal. 2010. 'Biodegradation of the Analgesic Naproxen by *Trametes Versicolor* and Identification of Intermediates Using HPLC-DAD-MS and NMR'. *Bioresource Technology* 101(7):2159–66. doi: 10.1016/j.biortech.2009.11.019.
- Markova, Zdenka, Petr Novak, Josef Kaslik, Pavla Plachtova, Marketa Brazdova, Daniel Jancula, Karolina Machalova Siskova, Libor Machala, Blahos Marsalek, Radek Zboril, και Rajender Varma. 2014. 'Iron(II,III)-Polyphenol Complex Nanoparticles Derived from Green Tea with Remarkable Ecotoxicological Impact'. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2(7):1674–80. doi: 10.1021/sc5001435.
- Marotta, Raffaele, Danilo Spasiano, Ilaria Di Somma, και Roberto Andreozzi. 2013. 'Photodegradation of Naproxen and Its Photoproducts in Aqueous Solution at 254 Nm: A Kinetic Investigation'. *Water Research* 47(1):373–83. doi: 10.1016/j.watres.2012.10.016.

- Martín, J., D. Camacho-Muñoz, J. L. Santos, I. Aparicio, και E. Alonso. 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* 239–240:40–47. doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.04.068.
- Martínez-Hernández, Virtudes, Raffaella Meffe, Sonia Herrera López, και Irene de Bustamante. 2016. 'The Role of Sorption and Biodegradation in the Removal of Acetaminophen, Carbamazepine, Caffeine, Naproxen and Sulfamethoxazole during Soil Contact: A Kinetics Study'. *Science of The Total Environment* 559:232–41. doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.03.131.
- Martins, Diana, Marta S. Monteiro, Amadeu M. V. M. Soares, και Carla Quintaneiro. 2017. 'Effects of 4-MBC and Triclosan in Embryos of the Frog *Pelophylax perezi*'. *Chemosphere* 178:325–32. doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.03.038.
- Marty, M. Sue, Chris Borgert, Katie Coady, Richard Green, Steven L. Levine, Ellen Mihaich, Lisa Ortego, James R. Wheeler, Kun Don Yi, και Leah M. Zorrilla. 2018. 'Distinguishing between Endocrine Disruption and Non-Specific Effects on Endocrine Systems'. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 99:142–58. doi: 10.1016/j.yrtph.2018.09.002.
- Masud, Arvid, Nita G. Chavez Soria, Diana S. Aga, και Nirupam Aich. 2020. 'Adsorption and Advanced Oxidation of Diverse Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) from Water Using Highly Efficient RGO–NZVI Nanohybrids'. *Environmental Science: Water Research & Technology* 6(8):2223–38. doi: 10.1039/D0EW00140F.
- Matilainen, Anu, Mikko Vepsäläinen, και Mika Sillanpää. 2010. 'Natural Organic Matter Removal by Coagulation during Drinking Water Treatment: A Review'. *Advances in Colloid and Interface Science* 159(2):189–97. doi: 10.1016/j.cis.2010.06.007.
- Matongo, Solomon, Grace Birungi, Brenda Moodley, και Patrick Ndungu. 2015. 'Pharmaceutical Residues in Water and Sediment of Msunduzi River, KwaZulu-Natal, South Africa'. *Chemosphere* 134:133–40. doi: 10.1016/j.chemosphere.2015.03.093.
- McAvoy, Drew C., Bert Schatowitz, Martin Jacob, Armin Hauk, και William S. Eckhoff. 2002. 'Measurement of Triclosan in Wastewater Treatment Systems'. *Environmental Toxicology and Chemistry* 21(7):1323–29. doi: <https://doi.org/10.1002/etc.5620210701>.
- McGettigan, Patricia, και David Henry. 2013. 'Use of Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs That Elevate Cardiovascular Risk: An Examination of Sales and Essential Medicines Lists in Low-, Middle-, and High-Income Countries'. *PLOS Medicine* 10(2):e1001388. doi: 10.1371/journal.pmed.1001388.
- Melcer, Henryk, και Gary Klečka. 2011. 'Treatment of Wastewaters Containing Bisphenol A: State of the Science Review'. *Water Environment Research* 83(7):650–66. doi: <https://doi.org/10.2175/106143010X12851009156925>.
- Melcer, Henryk, H. Monteith, Charles Staples, και Gary Klecka. 2006. 'The Removal of Alkylphenol Ethoxylate Surfactants in Activated Sludge Systems'. *Proceedings of the Water Environment Federation* 2006:1695–1708. doi: 10.2175/193864706783750051.

- Melzer, David, Neil E. Rice, Ceri Lewis, William E. Henley, και Tamara S. Galloway. 2010. 'Association of Urinary Bisphenol A Concentration with Heart Disease: Evidence from NHANES 2003/06'. *PLOS ONE* 5(1):e8673. doi: 10.1371/journal.pone.0008673.
- Mendoza, A., J. Aceña, S. Pérez, M. López de Alda, D. Barceló, A. Gil, και Y. Valcárcel. 2015. 'Pharmaceuticals and Iodinated Contrast Media in a Hospital Wastewater: A Case Study to Analyse Their Presence and Characterise Their Environmental Risk and Hazard'. *Environmental Research* 140:225–41. doi: 10.1016/j.envres.2015.04.003.
- Metcalf & Eddy, Inc an AECOM Company, Takashi Asano, Franklin Burton, και Harold Leverenz. 2007. *Water Reuse: Issues, Technologies, and Applications*. McGraw-Hill Education.
- Metcalf & Eddy, George Tchobanoglous, Franklin Burton, και H. David Stense. 2013. *Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery*. 5th Edition. McGraw-Hill.
- Metcalf, Chris D., Xiu-Sheng Miao, Brenda G. Koenig, και John Struger. 2003. 'Distribution of Acidic and Neutral Drugs in Surface Waters near Sewage Treatment Plants in the Lower Great Lakes, Canada'. *Environmental Toxicology and Chemistry* 22(12):2881–89. doi: <https://doi.org/10.1897/02-627>.
- Michałowicz, Jaromir. 2014. 'Bisphenol A – Sources, Toxicity and Biotransformation'. *Environmental Toxicology and Pharmacology* 37(2):738–58. doi: 10.1016/j.etap.2014.02.003.
- Micić, Vesna, και Thilo Hofmann. 2009. 'Occurrence and Behaviour of Selected Hydrophobic Alkylphenolic Compounds in the Danube River'. *Environmental Pollution* 157(10):2759–68. doi: 10.1016/j.envpol.2009.04.028.
- Miège, C., J. M. Choubert, L. Ribeiro, M. Eusèbe, και M. Coquery. 2009. 'Fate of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Wastewater Treatment Plants – Conception of a Database and First Results'. *Environmental Pollution* 157(5):1721–26. doi: 10.1016/j.envpol.2008.11.045.
- Miranda-García, N., M. Ignacio Maldonado, J. M. Coronado, και Sixto Malato. 2010. 'Degradation Study of 15 Emerging Contaminants at Low Concentration by Immobilized TiO₂ in a Pilot Plant'. *Catalysis Today* 151(1):107–13. doi: 10.1016/j.cattod.2010.02.044.
- Mohd Zanuri, Norlaila Binti, Matthew G. Bentley, και Gary S. Caldwell. 2017. 'Assessing the Impact of Diclofenac, Ibuprofen and Sildenafil Citrate (Viagra®) on the Fertilisation Biology of Broadcast Spawning Marine Invertebrates'. *Marine Environmental Research* 127:126–36. doi: 10.1016/j.marenvres.2017.04.005.
- Moldovan, Zaharie. 2006. 'Occurrences of Pharmaceutical and Personal Care Products as Micropollutants in Rivers from Romania'. *Chemosphere* 64(11):1808–17. doi: 10.1016/j.chemosphere.2006.02.003.
- Moon, Byung-Hyun, Young-Bae Park, και Kyung-Hun Park. 2011. 'Fenton Oxidation of Orange II by Pre-Reduction Using Nanoscale Zero-Valent Iron'. *Desalination* 268(1):249–52. doi: 10.1016/j.desal.2010.10.036.
- Morrall, Donna, Drew McAvoy, Bert Schatowitz, Josef Inauen, Martin Jacob, Armin Hauk, και William Eckhoff. 2004. 'A Field Study of Triclosan Loss Rates in River Water (Cibolo Creek, TX)'. *Chemosphere* 54(5):653–60. doi: 10.1016/j.chemosphere.2003.08.002.

- Morsi, Rania E., Ahmed M. Alsabagh, Shima A. Nasr, και Manal M. Zaki. 2017. 'Multifunctional Nanocomposites of Chitosan, Silver Nanoparticles, Copper Nanoparticles and Carbon Nanotubes for Water Treatment: Antimicrobial Characteristics'. *International Journal of Biological Macromolecules* 97:264–69. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2017.01.032.
- Mueller, Nicole C., και Bernd Nowack. 2010. 'Nanoparticles for Remediation: Solving Big Problems with Little Particles'. *Elements* 6(6):395–400. doi: 10.2113/gselements.6.6.395.
- Mukherjee, Ritika, Rahul Kumar, Alok Sinha, Yangdup Lama, και Amal Krishna Saha. 2016. 'A review on synthesis, characterization, and applications of nano zero valent iron (nZVI) for environmental remediation'. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 46(5):443–66. doi: 10.1080/10643389.2015.1103832.
- Mukunthan, K. S., και S. Balaji. 2012. 'Silver Nanoparticles Shoot Up from the Root of *Daucus carota* (L.)'. *International Journal of Green Nanotechnology* 4(1):54–61. doi: 10.1080/19430892.2012.654745.
- Mulder, Marcel, και J. Mulder. 1996. *Basic Principles of Membrane Technology*. Springer Science & Business Media.
- Munguía-López, E. M., S. Gerardo-Lugo, E. Peralta, S. Bolumen, και H. Soto-Valdez. 2005. 'Migration of bisphenol A (BPA) from can coatings into a fatty-food simulant and tuna fish'. *Food Additives & Contaminants* 22(9):892–98. doi: 10.1080/02652030500163674.
- Mystrioti, C., N. Papassiopi, A. Xenidis, D. Dermatas, και M. Chrysochoou. 2015. 'Column Study for the Evaluation of the Transport Properties of Polyphenol-Coated Nanoiron'. *Journal of Hazardous Materials* 281:64–69. doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.05.050.
- Mystrioti, C., A. Xenidis, και N. Papassiopi. 2015. 'Reduction of hexavalent chromium with polyphenol-coated nano zero-valent iron: column studies'. *Desalination and Water Treatment* 56(5):1162–70. doi: 10.1080/19443994.2014.941298.
- Nakada, N., M. Yasojima, Y. Okayasu, K. Komori, και Y. Suzuki. 2010. 'Mass Balance Analysis of Triclosan, Diethyltoluamide, Crotamiton and Carbamazepine in Sewage Treatment Plants'. *Water Science and Technology: A Journal of the International Association on Water Pollution Research* 61(7):1739–47. doi: 10.2166/wst.2010.100.
- Nakada, Norihide, Hiroyuki Shinohara, Ayako Murata, Kentaro Kiri, Satoshi Managaki, Nobuyuki Sato, και Hideshige Takada. 2007. 'Removal of Selected Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) and Endocrine-Disrupting Chemicals (EDCs) during Sand Filtration and Ozonation at a Municipal Sewage Treatment Plant'. *Water Research* 41(19):4373–82. doi: 10.1016/j.watres.2007.06.038.
- Nakada, Norihide, Toshikatsu Tanishima, Hiroyuki Shinohara, Kentaro Kiri, και Hideshige Takada. 2006. 'Pharmaceutical Chemicals and Endocrine Disrupters in Municipal Wastewater in Tokyo and Their Removal during Activated Sludge Treatment'. *Water Research* 40(17):3297–3303. doi: 10.1016/j.watres.2006.06.039.
- Nam, Seung-Woo, Byung-Il Jo, Yeomin Yoon, και Kyung-Duk Zoh. 2014. 'Occurrence and Removal of Selected Micropollutants in a Water Treatment Plant'. *Chemosphere* 95:156–65. doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.08.055.

- Nam, Sung-Hyun, Young-Min Seo, και Man-Goo Kim. 2010. 'Bisphenol A Migration from Polycarbonate Baby Bottle with Repeated Use'. *Chemosphere* 79(9):949–52. doi: 10.1016/j.chemosphere.2010.02.049.
- Nassef, Mohamed, Shuhei Matsumoto, Masanori Seki, Fatma Khalil, Ik Joon Kang, Yohei Shimasaki, Yuji Oshima, και Tsuneo Honjo. 2010. 'Acute Effects of Triclosan, Diclofenac and Carbamazepine on Feeding Performance of Japanese Medaka Fish (*Oryzias Latipes*)'. *Chemosphere* 80(9):1095–1100. doi: 10.1016/j.chemosphere.2010.04.073.
- Neyens, E., και J. Baeyens. 2003. 'A Review of Classic Fenton's Peroxidation as an Advanced Oxidation Technique'. *Journal of Hazardous Materials* 98(1):33–50. doi: 10.1016/S0304-3894(02)00282-0.
- Nidheesh, P. V., Jayraj Khatri, T. S. Anantha Singh, R. Gandhimathi, και S. T. Ramesh. 2018. 'Review of Zero-Valent Aluminium Based Water and Wastewater Treatment Methods'. *Chemosphere* 200:621–31. doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.02.155.
- Nie, Yafeng, Zhimin Qiang, Heqing Zhang, και Weiwei Ben. 2012. 'Fate and Seasonal Variation of Endocrine-Disrupting Chemicals in a Sewage Treatment Plant with A/A/O Process'. *Separation and Purification Technology* 84:9–15. doi: 10.1016/j.seppur.2011.01.030.
- Nishi, Iwaki, Tsuyoshi Kawakami, και Sukeo Onodera. 2015. 'Monitoring the concentrations of nonsteroidal anti-inflammatory drugs and cyclooxygenase-inhibiting activities in the surface waters of the Tone Canal and Edo River Basin'. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 50(11):1108–15. doi: 10.1080/10934529.2015.1047647.
- Niu, Yumin, Jing Zhang, Yongning Wu, και Bing Shao. 2012. 'Analysis of Bisphenol A and Alkylphenols in Cereals by Automated On-Line Solid-Phase Extraction and Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry'. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 60(24):6116–22. doi: 10.1021/jf301401k.
- Noubactep, C. 2008a. 'Comments on "Sorption of Triazoles to Soil and Iron Minerals" by Y. Jia et al. [Chemosphere 67 (2007) 250–258]'. *Chemosphere* 71(4):802–6. doi: 10.1016/j.chemosphere.2007.11.056.
- Noubactep, C. 2008b. 'Comments on "Sorption of Triazoles to Soil and Iron Minerals" by Y. Jia et al. [Chemosphere 67 (2007) 250–258]'. *Chemosphere* 71(4):802–6. doi: 10.1016/j.chemosphere.2007.11.056.
- Noubactep, C. 2010. 'Review: The Fundamental Mechanism of Aqueous Contaminant Removal by Metallic Iron'. *Water SA* 36(5). doi: 10.4314/wsa.v36i5.62000.
- Nurmi, James T., Paul G. Tratnyek, Vaishnavi Sarathy, Donald R. Baer, James E. Amonette, Klaus Pecher, Chongmin Wang, John C. Linehan, Dean W. Matson, R. Lee Penn, και Michelle D. Driessen. 2005. 'Characterization and Properties of Metallic Iron Nanoparticles: Spectroscopy, Electrochemistry, and Kinetics'. *Environmental Science & Technology* 39(5):1221–30. doi: 10.1021/es049190u.
- Oaks, J. Lindsay, Martin Gilbert, Munir Z. Virani, Richard T. Watson, Carol U. Meteyer, Bruce A. Rideout, H. L. Shivaprasad, Shakeel Ahmed, Muhammad Jamshed Iqbal Chaudhry, Muhammad Arshad, Shahid Mahmood, Ahmad Ali, και Aleem Ahmed Khan. 2004. 'Diclofenac Residues as the Cause of Vulture Population Decline in Pakistan'. *Nature* 427(6975):630–33. doi: 10.1038/nature02317.

O'Carroll, Denis, Brent Sleep, Magdalena Krol, Hardiljeet Boparai, και Chris Kocur. 2013. 'Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation. Adv'. *Advances in Water Resources* 51:104–22. doi: 10.1016/j.advwatres.2012.02.005.

Oehlmann, Jrg, Ulrike Schulte-Oehlmann, Werner Kloas, Oana Jagnytsch, Ilka Lutz, Kresten O. Kusk, Leah Wollenberger, Eduarda M. Santos, Gregory C. Paull, Katrien J. W. Van Look, και Charles R. Tyler. 2009. 'A Critical Analysis of the Biological Impacts of Plasticizers on Wildlife'. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*. doi: 10.1098/rstb.2008.0242.

Oh, Seok-Young, Yong-Deuk Seo, και Kwang-Sun Ryu. 2016. 'Reductive Removal of 2,4-Dinitrotoluene and 2,4-Dichlorophenol with Zero-Valent Iron-Included Biochar'. *Bioresource Technology* 216:1014–21. doi: 10.1016/j.biortech.2016.06.061.

Okumura, Tameo, και Yoshinori Nishikawa. 1996. 'Gas Chromatography—Mass Spectrometry Determination of Triclosans in Water, Sediment and Fish Samples via Methylation with Diazomethane'. *Analytica Chimica Acta* 325(3):175–84. doi: 10.1016/0003-2670(96)00027-X.

O'Neil, Maryadele J. 2006. *The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*. Whitehouse Station, N.J.: Merck.

Orvos, David R., Donald J. Versteeg, Josef Inauen, Marie Capdevielle, Arthur Rothenstein, και Virginia Cunningham. 2002. 'Aquatic Toxicity of Triclosan'. *Environmental Toxicology and Chemistry* 21(7):1338–49. doi: <https://doi.org/10.1002/etc.5620210703>.

Osorio, Victoria, Marta Imbert-Bouchard, Bozo Zonja, José-Luis Abad, Sandra Pérez, και Damià Barceló. 2014. 'Simultaneous Determination of Diclofenac, Its Human Metabolites and Microbial Nitration/Nitrosation Transformation Products in Wastewaters by Liquid Chromatography/Quadrupole-Linear Ion Trap Mass Spectrometry'. *Journal of Chromatography A* 1347:63–71. doi: 10.1016/j.chroma.2014.04.058.

Özlem, Çakal Arslan, και Parlak Hatice. 2008. 'Effects of Bisphenol A on the Embryonic Development of Sea Urchin (*Paracentrotus Lividus*)'. *Environmental Toxicology* 23(3):387–92. doi: <https://doi.org/10.1002/tox.20349>.

Packer, Jennifer L., Jeffrey J. Werner, Douglas E. Latch, Kristopher McNeill, και William A. Arnold. 2003. 'Photochemical Fate of Pharmaceuticals in the Environment: Naproxen, Diclofenac, Clofibric Acid, and Ibuprofen'. *Aquatic Sciences* 65(4):342–51. doi: 10.1007/s00027-003-0671-8.

Pal, Amrita, Karina Yew-Hoong Gin, Angela Yu-Chen Lin, και Martin Reinhard. 2010. 'Impacts of Emerging Organic Contaminants on Freshwater Resources: Review of Recent Occurrences, Sources, Fate and Effects'. *Science of The Total Environment* 408(24):6062–69. doi: 10.1016/j.scitotenv.2010.09.026.

Palomer, Albert, Jaume Pascual, Marta Cabré, Liset Borràs, Gracia González, Mònica Aparici, Assumpta Carabaza, Francesc Cabré, M. Luisa García, και David Mauleón. 2002. 'Structure-Based Design of Cyclooxygenase-2 Selectivity into Ketoprofen'. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* 12(4):533–37. doi: 10.1016/S0960-894X(01)00800-9.

Papageorgiou, Myrsini, Christina Kosma, και Dimitra Lambropoulou. 2016. 'Seasonal Occurrence, Removal, Mass Loading and Environmental Risk Assessment of 55 Pharmaceuticals and Personal Care

Products in a Municipal Wastewater Treatment Plant in Central Greece'. *Science of The Total Environment* 543:547–69. doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.11.047.

Park, Hak-Soon, Janardhan Reddy Koduru, Kwang-Ho Choo, και Byungwhan Lee. 2015. 'Activated Carbons Impregnated with Iron Oxide Nanoparticles for Enhanced Removal of Bisphenol A and Natural Organic Matter'. *Journal of Hazardous Materials* 286:315–24. doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.11.012.

Parolini, Marco, και Andrea Binelli. 2012. 'Sub-Lethal Effects Induced by a Mixture of Three Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs (NSAIDs) on the Freshwater Bivalve *Dreissena Polymorpha*'. *Ecotoxicology* 21(2):379–92. doi: 10.1007/s10646-011-0799-6.

Parolini, Marco, Andrea Binelli, και Alfredo Provini. 2011. 'Chronic Effects Induced by Ibuprofen on the Freshwater Bivalve *Dreissena Polymorpha*'. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 74(6):1586–94. doi: 10.1016/j.ecoenv.2011.04.025.

Patel, Mrudula, και Maeve M. Coogan. 2008. 'Antifungal Activity of the Plant *Dodonaea Viscosa* Var. *Angustifolia* on *Candida Albicans* from HIV-Infected Patients'. *Journal of Ethnopharmacology* 118(1):173–76. doi: 10.1016/j.jep.2008.03.009.

Patiño, Yolanda, Eva Díaz, και Salvador Ordóñez. 2015. 'Performance of Different Carbonaceous Materials for Emerging Pollutants Adsorption'. *Chemosphere* 119:S124–30. doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.05.025.

Paxéus, Nicklas, Kai Bester, και Haitham El-taliawy. 2016. 'Temporal variations and trends in loads of commonly used pharmaceuticals to large wastewater treatment plants in Sweden, a case study (Ryaverket)'. *Water Science and Technology* 73. doi: 10.2166/wst.2016.179.

Peng, Xianzhi, Yiyi Yu, Caiming Tang, Jianhua Tan, Qiuxin Huang, και Zhendi Wang. 2008. 'Occurrence of Steroid Estrogens, Endocrine-Disrupting Phenols, and Acid Pharmaceutical Residues in Urban Riverine Water of the Pearl River Delta, South China'. *Science of The Total Environment* 397(1):158–66. doi: 10.1016/j.scitotenv.2008.02.059.

Pereira, Camilo D. Seabra, Luciane A. Maranhão, Fernando S. Cortez, Fabio H. Pusceddu, Aldo R. Santos, Daniel A. Ribeiro, Augusto Cesar, και Luciana L. Guimarães. 2016. 'Occurrence of Pharmaceuticals and Cocaine in a Brazilian Coastal Zone'. *Science of The Total Environment* 548–549:148–54. doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.01.051.

Pérez, G., A. R. Fernández-Alba, A. M. Urtiaga, και I. Ortiz. 2010. 'Electro-Oxidation of Reverse Osmosis Concentrates Generated in Tertiary Water Treatment'. *Water Research* 44(9):2763–72. doi: 10.1016/j.watres.2010.02.017.

Pesqueira, Joana F. J. R., M. Fernando R. Pereira, και Adrián M. T. Silva. 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* 261:121078. doi: 10.1016/j.jclepro.2020.121078.

Petrie, Bruce, Ruth Barden, και Barbara Kasprzyk-Hordern. 2015. 'A Review on Emerging Contaminants in Wastewaters and the Environment: Current Knowledge, Understudied Areas and Recommendations for Future Monitoring'. *Water Research* 72:3–27. doi: 10.1016/j.watres.2014.08.053.

- Petrović, Mira, Biljana Škrbić, Jelena Živančev, Laura Ferrando-Climent, και Damia Barcelo. 2014. 'Determination of 81 Pharmaceutical Drugs by High Performance Liquid Chromatography Coupled to Mass Spectrometry with Hybrid Triple Quadrupole–Linear Ion Trap in Different Types of Water in Serbia'. *Science of The Total Environment* 468–469:415–28. doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.08.079.
- Pintado-Herrera, Marina G., Eduardo González-Mazo, και Pablo A. Lara-Martín. 2014. 'Determining the Distribution of Triclosan and Methyl Triclosan in Estuarine Settings'. *Chemosphere* 95:478–85. doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.09.101.
- Planas, C., J. M. Guadayol, M. Droguet, A. Escalas, J. Rivera, και J. Caixach. 2002. 'Degradation of Polyethoxylated Nonylphenols in a Sewage Treatment Plant. Quantitative Analysis by Isotopic Dilution-HRGC/MS'. *Water Research* 36(4):982–88. doi: 10.1016/S0043-1354(01)00306-2.
- Poole, Angela C., Lauren Pischel, Catherine Ley, Gina Suh, Julia K. Goodrich, Thomas D. Haggerty, Ruth E. Ley, και Julie Parsonnet. 2016. 'Crossover Control Study of the Effect of Personal Care Products Containing Triclosan on the Microbiome'. *MSphere* 1(3). doi: 10.1128/mSphere.00056-15.
- Pothitou, Paraskevi, και Dimitra Voutsas. 2008. 'Endocrine Disrupting Compounds in Municipal and Industrial Wastewater Treatment Plants in Northern Greece'. *Chemosphere* 73(11):1716–23. doi: 10.1016/j.chemosphere.2008.09.037.
- Praskova, Eva, Stanislava Stepanova, Lucie Chromcova, Lucie Plhalova, Eva Voslarova, Vladimira Pistekova, Miroslav Prokes, και Zdenka Svobodova. 2013. 'The effects of subchronic exposure to ketoprofen on early developmental stages of common carp'. *Acta Veterinaria Brno* 82:343–47. doi: 10.2754/avb201382030343.
- Praskova, Eva, Eva Voslarova, Zuzana Siroka, Stanislava Macova, Lucie Plhalova, Iveta Bedanova, Petr Marsalek, Vladimira Pistekova, και Zdenka Svobodova. 2011. 'Comparison of Acute Toxicity of Ketoprofen to Juvenile and Embryonic Stages of Danio Rerio'. *Neuro Endocrinology Letters* 32 Suppl 1:117–20.
- Prieto-Rodríguez, L., I. Oller, N. Klamerth, A. Agüera, E. M. Rodríguez, και S. Malato. 2013. 'Application of Solar AOPs and Ozonation for Elimination of Micropollutants in Municipal Wastewater Treatment Plant Effluents'. *Water Research* 47(4):1521–28. doi: 10.1016/j.watres.2012.11.002.
- Product Stewardship Council. 2018. 'Global Best Practices for Drug Take-Back Programs - Product Stewardship Institute (PSI)'. Ανακτήθηκε 24 Απρίλιος 2021 (<https://www.productstewardship.us/>).
- Qiu, Xiuqi, Zhanqiang Fang, Xiaomin Yan, Fenglong Gu, και Feng Jiang. 2012. 'Emergency Remediation of Simulated Chromium (VI)-Polluted River by Nanoscale Zero-Valent Iron: Laboratory Study and Numerical Simulation'. *Chemical Engineering Journal* 193–194:358–65. doi: 10.1016/j.cej.2012.04.067.
- Quinn, Jacqueline, Cherie Geiger, Chris Clausen, Kathleen Brooks, Christina Coon, Suzanne O'Hara, Thomas Krug, David Major, Woong-Sang Yoon, Arun Gavaskar, και Thomas Holdsworth. 2005. 'Field Demonstration of DNAPL Dehalogenation Using Emulsified Zero-Valent Iron'. *Environmental Science & Technology* 39(5):1309–18. doi: 10.1021/es0490018.
- Quintana, José Benito, Stefan Weiss, και Thorsten Reemtsma. 2005. 'Pathways and Metabolites of Microbial Degradation of Selected Acidic Pharmaceutical and Their Occurrence in Municipal Wastewater Treated by a Membrane Bioreactor'. *Water Research* 39(12):2654–64. doi: 10.1016/j.watres.2005.04.068.

- Rabiet, Marion, Anne Togola, Francois Brissaud, Jean-Luc Seidel, Hélène Budzinski, και Françoise Elbaz-Poulichet. 2006. 'Consequences of Treated Water Recycling as Regards Pharmaceuticals and Drugs in Surface and Ground Waters of a Medium-sized Mediterranean Catchment'. *Environmental Science & Technology* 40(17):5282–88. doi: 10.1021/es060528p.
- Rahmani, Ali Reza, Mehdi Salari, Amir Shabanloo, Nader Shabanloo, Somaye Bajalan, και Yaser Vaziri. 2020. 'Sono-Catalytic Activation of Persulfate by NZVI-Reduced Graphene Oxide for Degradation of Nonylphenol in Aqueous Solution: Process Optimization, Synergistic Effect and Degradation Pathway'. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8(5):104202. doi: 10.1016/j.jece.2020.104202.
- Ramaswamy, Babu Rajendran, Govindaraj Shanmugam, Geetha Velu, Bhuvaneshwari Rengarajan, και D. G. Joakim Larsson. 2011. 'GC–MS Analysis and Ecotoxicological Risk Assessment of Triclosan, Carbamazepine and Parabens in Indian Rivers'. *Journal of Hazardous Materials* 186(2):1586–93. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.12.037.
- Ranjan, Shashi, Brijesh Kumar Yadav, και Himanshu Joshi. 2020. 'Development of NZVI-Pumice/Zeolite Composites for Effective Removal of Arsenic (III) from Aqueous Solution'. *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste* 24(3):04020014. doi: 10.1061/(ASCE)HZ.2153-5515.0000507.
- Rathi, B. Senthil, P. Senthil Kumar, και Pau-Loke Show. 2021. 'A Review on Effective Removal of Emerging Contaminants from Aquatic Systems: Current Trends and Scope for Further Research'. *Journal of Hazardous Materials* 409:124413. doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124413.
- Ratola, Nuno, Alessandra Cincinelli, Arminda Alves, και Athanasios Katsoyiannis. 2012. 'Occurrence of Organic Microcontaminants in the Wastewater Treatment Process. A Mini Review'. *Journal of Hazardous Materials* 239–240:1–18. doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.05.040.
- Ravikumar, K. V. G., Deepak Kumar, A. Rajeshwari, G. M. Madhu, P. Mrudula, Natarajan Chandrasekaran, και Amitava Mukherjee. 2016. 'A Comparative Study with Biologically and Chemically Synthesized NZVI: Applications in Cr (VI) Removal and Ecotoxicity Assessment Using Indigenous Microorganisms from Chromium-Contaminated Site'. *Environmental Science and Pollution Research* 23(3):2613–27. doi: 10.1007/s11356-015-5382-x.
- Raychoudhury, Trishikhi, και Traugott Scheytt. 2013. 'Potential of zerovalent iron nanoparticles for remediation of environmental organic contaminants in water: a review'. *Water Science and Technology* 68(7):1425–39. doi: 10.2166/wst.2013.358.
- Reddy, D. Harikishore Kumar, και Seung-Mok Lee. 2013. 'Application of Magnetic Chitosan Composites for the Removal of Toxic Metal and Dyes from Aqueous Solutions'. *Advances in Colloid and Interface Science* 201–202:68–93. doi: 10.1016/j.cis.2013.10.002.
- Reijnders, L. 2006. 'Cleaner Nanotechnology and Hazard Reduction of Manufactured Nanoparticles'. *Journal of Cleaner Production* 14(2):124–33. doi: 10.1016/j.jclepro.2005.03.018.
- Reinstorf, F., G. Strauch, K. Schirmer, H. R. Gläser, M. Möder, R. Wennrich, K. Osenbrück, και M. Schirmer. 2008. 'Mass Fluxes and Spatial Trends of Xenobiotics in the Waters of the City of Halle, Germany'. *Environmental Pollution* 152(2):452–60. doi: 10.1016/j.envpol.2007.05.033.

- Reiss, Richard, Neil Mackay, Cliff Habig, και John Griffin. 2002. 'An Ecological Risk Assessment for Triclosan in Lotic Systems Following Discharge from Wastewater Treatment Plants in the United States'. *Environmental Toxicology and Chemistry* 21(11):2483–92. doi: <https://doi.org/10.1002/etc.5620211130>.
- Ritter, Len, Keith Solomon, Paul Sibley, Ken Hall, Patricia Keen, Gevan Mattu, και Beth Linton. 2002. 'Sources, Pathways, and Relative Risks of Contaminants in Surface Water and Groundwater: A Perspective Prepared for the Walkerton Inquiry'. *Journal of Toxicology and Environmental Health. Part A* 65(1):1–142. doi: 10.1080/152873902753338572.
- Rivera-Utrilla, José, Manuel Sánchez-Polo, María Ángeles Ferro-García, Gonzalo Prados-Joya, και Raúl Ocampo-Pérez. 2013. 'Pharmaceuticals as Emerging Contaminants and Their Removal from Water. A Review'. *Chemosphere* 93(7):1268–87. doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.07.059.
- Roberts, Sarah, Christopher Higgins, και John McCray. 2014. 'Sorption of Emerging Organic Wastewater Contaminants to Four Soils'. *Water* 6(4):1028–42. doi: 10.3390/w6041028.
- Rochester, Johanna R. 2013. 'Bisphenol A and Human Health: A Review of the Literature'. *Reproductive Toxicology* 42:132–55. doi: 10.1016/j.reprotox.2013.08.008.
- Roco, M. C. 1999. 'Nanoparticles and Nanotechnology Research'. *Journal of Nanoparticle Research* 1(1):1–6. doi: 10.1023/A:1010093308079.
- Rodriguez-Narvaez, Oscar M., Juan Manuel Peralta-Hernandez, Ashantha Goonetilleke, και Erick R. Bandala. 2017. 'Treatment Technologies for Emerging Contaminants in Water: A Review'. *Chemical Engineering Journal* 323:361–80. doi: 10.1016/j.cej.2017.04.106.
- Rogers, James A., Luanne Metz, και V. Wee Yong. 2013. 'Review: Endocrine Disrupting Chemicals and Immune Responses: A Focus on Bisphenol-A and Its Potential Mechanisms'. *Molecular Immunology* 53(4):421–30. doi: 10.1016/j.molimm.2012.09.013.
- Röhricht, Markus, Jürgen Krisam, Ulrich Weise, Uta R. Kraus, και Rolf-A. Düring. 2009. 'Elimination of Carbamazepine, Diclofenac and Naproxen from Treated Wastewater by Nanofiltration'. *CLEAN – Soil, Air, Water* 37(8):638–41. doi: 10.1002/clen.200900040.
- Rubin, Beverly S., και Ana M. Soto. 2009. 'Bisphenol A: Perinatal Exposure and Body Weight'. *Molecular and Cellular Endocrinology* 304(1):55–62. doi: 10.1016/j.mce.2009.02.023.
- Sabaliunas, Darius, Simon F. Webb, Armin Hauk, Martin Jacob, και William S. Eckhoff. 2003. 'Environmental Fate of Triclosan in the River Aire Basin, UK'. *Water Research* 37(13):3145–54. doi: 10.1016/S0043-1354(03)00164-7.
- Sacco, James C., και Margaret O. James. 2005. 'SULFONATION OF ENVIRONMENTAL CHEMICALS AND THEIR METABOLITES IN THE POLAR BEAR (*Ursus Maritimus*)'. *Drug Metabolism and Disposition* 33(9):1341–48. doi: 10.1124/dmd.105.004648.
- Sahu, A. R., Sanjeev Kumar, S. K. Jain, και R. R. Chethan. 2019. 'Relative mRNA Expression of Cellular Retinol-Binding Protein IV Gene in Various Tissues of Rhode Island Red Chicken'. *Indian Journal of Poultry Science* 54(1):1. doi: 10.5958/0974-8180.2019.00001.1.

- Sajiki, Junko, και Jun Yonekubo. 2003. 'Leaching of Bisphenol A (BPA) to Seawater from Polycarbonate Plastic and Its Degradation by Reactive Oxygen Species'. *Chemosphere* 51(1):55–62. doi: 10.1016/S0045-6535(02)00789-0.
- Salgado, R., R. Marques, J. P. Noronha, G. Carvalho, A. Oehmen, και M. A. M. Reis. 2012. 'Assessing the Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products in a Full-Scale Activated Sludge Plant'. *Environmental Science and Pollution Research* 19(5):1818–27. doi: 10.1007/s11356-011-0693-z.
- Salgado, R., J. P. Noronha, A. Oehmen, G. Carvalho, και M. A. M. Reis. 2010. 'Analysis of 65 pharmaceuticals and personal care products in 5 wastewater treatment plants in Portugal using a simplified analytical methodology'. *Water Science and Technology* 62(12):2862–71. doi: 10.2166/wst.2010.985.
- Samaras, Vasilios G., Athanasios S. Stasinakis, Daniel Mamais, Nikolaos S. Thomaidis, και Themistokles D. Lekkas. 2013a. 'Fate of Selected Pharmaceuticals and Synthetic Endocrine Disrupting Compounds during Wastewater Treatment and Sludge Anaerobic Digestion'. *Journal of Hazardous Materials* 244–245:259–67. doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.11.039.
- Samaras, Vasilios G., Athanasios S. Stasinakis, Daniel Mamais, Nikolaos S. Thomaidis, και Themistokles D. Lekkas. 2013b. 'Fate of Selected Pharmaceuticals and Synthetic Endocrine Disrupting Compounds during Wastewater Treatment and Sludge Anaerobic Digestion'. *Journal of Hazardous Materials* 244–245:259–67. doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.11.039.
- Samaras, Vasilios G., Nikolaos S. Thomaidis, Athanasios S. Stasinakis, και Themistokles D. Lekkas. 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):2549–61. doi: 10.1007/s00216-010-4607-6.
- Santos, Lúcia H. M. L. M., Meritxell Gros, Sara Rodriguez-Mozaz, Cristina Delerue-Matos, Angelina Pena, Damià Barceló, και M. Conceição B. S. M. Montenegro. 2013. 'Contribution of Hospital Effluents to the Load of Pharmaceuticals in Urban Wastewaters: Identification of Ecologically Relevant Pharmaceuticals'. *Science of The Total Environment* 461–462:302–16. doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.04.077.
- Sarangapani, C., M. Danaher, Brijesh Tiwari, Peng Lu, Paula Bourke, και P. J. Cullen. 2017. 'Efficacy and Mechanistic Insights into Endocrine Disruptor Degradation Using Atmospheric Air Plasma'. *Chemical Engineering Journal* 326:700–714. doi: 10.1016/j.cej.2017.05.178.
- Sarzi-Puttini, Piercarlo, Fabiola Atzeni, Luigi Lanata, και Michela Bagnasco. 2013. 'Efficacy of Ketoprofen vs. Ibuprofen and Diclofenac: A Systematic Review of the Literature and Meta-Analysis'. *Clinical and Experimental Rheumatology* 31(5):731–38.
- Scheurell, M., S. Franke, R. M. Shah, και H. Hühnerfuss. 2009. 'Occurrence of Diclofenac and Its Metabolites in Surface Water and Effluent Samples from Karachi, Pakistan'. *Chemosphere* 77(6):870–76. doi: 10.1016/j.chemosphere.2009.07.066.
- Schmitt-Jansen, Mechthild, Peter Bartels, Nicole Adler, και Rolf Altenburger. 2007. 'Phytotoxicity Assessment of Diclofenac and Its Phototransformation Products'. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 387(4):1389–96. doi: 10.1007/s00216-006-0825-3.

- Schrack, Bettina, Jennifer L. Blough, A. Daniel Jones, και Thomas E. Mallouk. 2002. 'Hydrodechlorination of Trichloroethylene to Hydrocarbons Using Bimetallic Nickel–Iron Nanoparticles'. *Chemistry of Materials* 14(12):5140–47. doi: 10.1021/cm020737i.
- Segura, Y., F. Martínez, J. A. Melero, και J. L. G. Fierro. 2015. 'Zero Valent Iron (ZVI) Mediated Fenton Degradation of Industrial Wastewater: Treatment Performance and Characterization of Final Composites'. *Chemical Engineering Journal* 269:298–305. doi: 10.1016/j.cej.2015.01.102.
- Segura, Yolanda, Fernando Martínez, και Juan Antonio Melero. 2014. 'Pharmaceutical wastewater degradation: effective and economical treatment using waste-metallic iron shavings'. *International Journal of Environmental Studies* 71(2):200–208. doi: 10.1080/00207233.2014.903128.
- Shahwan, T., S. Abu Sirriah, M. Nairat, E. Boyacı, A. E. Eroğlu, T. B. Scott, και K. R. Hallam. 2011. 'Green Synthesis of Iron Nanoparticles and Their Application as a Fenton-like Catalyst for the Degradation of Aqueous Cationic and Anionic Dyes'. *Chemical Engineering Journal* 172(1):258–66. doi: 10.1016/j.cej.2011.05.103.
- Shan, Guobin, S. Yan, R. D. Tyagi, Rao Y. Surampalli, και Tian C. Zhang. 2009. 'Applications of Nanomaterials in Environmental Science and Engineering: Review'. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management* 13(2):110–19. doi: 10.1061/(ASCE)1090-025X(2009)13:2(110).
- Shanmugam, Govindaraj, Karthik Ramasamy, Krishna Kumar Selvaraj, Srimurali Sampath, και Babu Rajendran Ramaswamy. 2014. 'Triclosan in Fresh Water Fish Gibelion Catla from the Kaveri River, India, and Its Consumption Risk Assessment'. *Environmental Forensics* 15(3):207–12. doi: 10.1080/15275922.2014.930940.
- Shanmugam, Govindaraj, Srimurali Sampath, Krishna Kumar Selvaraj, D. G. Joakim Larsson, και Babu Rajendran Ramaswamy. 2014. 'Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs in Indian Rivers'. *Environmental Science and Pollution Research* 21(2):921–31. doi: 10.1007/s11356-013-1957-6.
- Shao, Bing, Hao Han, Dongmei Li, Yalu Ma, Xiaoming Tu, και Yonging Wu. 2007. 'Analysis of Alkylphenol and Bisphenol A in Meat by Accelerated Solvent Extraction and Liquid Chromatography with Tandem Mass Spectrometry'. *Food Chemistry* 105(3):1236–41. doi: 10.1016/j.foodchem.2007.02.040.
- SHEA. 2009. 'Society for Healthcare Epidemiology of America (SHEA) 19th Annual Scientific Meeting'. *Medscape*. Ανακτήθηκε 25 Φεβρουάριος 2021 (www.medscape.com/viewcollection/19191).
- Shi, Li-na, Xin Zhang, και Zu-liang Chen. 2011. 'Removal of Chromium (VI) from Wastewater Using Bentonite-Supported Nanoscale Zero-Valent Iron'. *Water Research* 45(2):886–92. doi: 10.1016/j.watres.2010.09.025.
- Shioda, Tsutomu, και Meiko Wakabayashi. 2000. 'Effect of Certain Chemicals on the Reproduction of Medaka (*Oryziaslatipes*)'. *Chemosphere* 40(3):239–43. doi: 10.1016/S0045-6535(99)00235-0.
- Shirazi, Elham, Ali Torabian, και Gholamreza Nabi-Bidhendi. 2013. 'Carbamazepine Removal from Groundwater: Effectiveness of the TiO₂/UV, Nanoparticulate Zero-Valent Iron, and Fenton (NZVI/H₂O₂) Processes'. *CLEAN – Soil, Air, Water* 41(11):1062–72. doi: <https://doi.org/10.1002/clen.201200222>.
- Silva, Ana Rita R., Diogo N. Cardoso, Andreia Cruz, Joana Lourenço, Sónia Mendo, Amadeu M. V. M. Soares, και Susana Loureiro. 2015. 'Ecotoxicity and Genotoxicity of a Binary Combination of Triclosan and

Carbendazim to *Daphnia Magna*'. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 115:279–90. doi: 10.1016/j.ecoenv.2015.02.022.

Silva, Bianca Ferreira da, Aleksandra Jelic, Rebeca López-Serna, Antonio A. Mozeto, Mira Petrovic, και Damià Barceló. 2011. 'Occurrence and Distribution of Pharmaceuticals in Surface Water, Suspended Solids and Sediments of the Ebro River Basin, Spain'. *Chemosphere* 85(8):1331–39. doi: 10.1016/j.chemosphere.2011.07.051.

Sim, Won-Jin, Ji-Woo Lee, Eung-Sun Lee, Sun-Kyoung Shin, Seung-Ryul Hwang, και Jeong-Eun Oh. 2011. 'Occurrence and Distribution of Pharmaceuticals in Wastewater from Households, Livestock Farms, Hospitals and Pharmaceutical Manufactures'. *Chemosphere* 82(2):179–86. doi: 10.1016/j.chemosphere.2010.10.026.

Sim, Won-Jin, Ji-Woo Lee, και Jeong-Eun Oh. 2010. 'Occurrence and Fate of Pharmaceuticals in Wastewater Treatment Plants and Rivers in Korea'. *Environmental Pollution* 158(5):1938–47. doi: 10.1016/j.envpol.2009.10.036.

Singer, Arieh. 2002. 'Palygorskite and Sepiolite'. Σσ. 555–83 στο *Soil Mineralogy with Environmental Applications*. John Wiley & Sons, Ltd.

Singer, Heinz, Sylvia Jaus, Irene Hanke, Alfred Lück, Juliane Hollender, και Alfredo C. Alder. 2010. 'Determination of Biocides and Pesticides by On-Line Solid Phase Extraction Coupled with Mass Spectrometry and Their Behaviour in Wastewater and Surface Water'. *Environmental Pollution* 158(10):3054–64. doi: 10.1016/j.envpol.2010.06.013.

Singer, Heinz, Stephan Müller, Céline Tixier, και Laurent Pillonel. 2002a. 'Triclosan: Occurrence and Fate of a Widely Used Biocide in the Aquatic Environment: Field Measurements in Wastewater Treatment Plants, Surface Waters, and Lake Sediments'. *Environmental Science & Technology* 36(23):4998–5004. doi: 10.1021/es025750i.

Singer, Heinz, Stephan Müller, Céline Tixier, και Laurent Pillonel. 2002b. 'Triclosan: Occurrence and Fate of a Widely Used Biocide in the Aquatic Environment: Field Measurements in Wastewater Treatment Plants, Surface Waters, and Lake Sediments'. *Environmental Science & Technology* 36(23):4998–5004. doi: 10.1021/es025750i.

Singh, Kunwar P., Premanjali Rai, Arun K. Singh, Priyanka Verma, και Shikha Gupta. 2014. 'Occurrence of Pharmaceuticals in Urban Wastewater of North Indian Cities and Risk Assessment'. *Environmental Monitoring and Assessment* 186(10):6663–82. doi: 10.1007/s10661-014-3881-8.

Smook, T. M., H. Zho, και R. G. Zytner. 2008. 'Removal of ibuprofen from wastewater: comparing biodegradation in conventional, membrane bioreactor, and biological nutrient removal treatment systems'. *Water Science and Technology* 57(1):1–8. doi: 10.2166/wst.2008.658.

Smuleac, V., R. Varma, S. Sikdar, και D. Bhattacharyya. 2011a. 'Green Synthesis of Fe and Fe/Pd Bimetallic Nanoparticles in Membranes for Reductive Degradation of Chlorinated Organics'. *Journal of Membrane Science* 379(1):131–37. doi: 10.1016/j.memsci.2011.05.054.

- Smuleac, V., R. Varma, S. Sikdar, και D. Bhattacharyya. 2011b. 'Green Synthesis of Fe and Fe/Pd Bimetallic Nanoparticles in Membranes for Reductive Degradation of Chlorinated Organics'. *Journal of membrane science* 379(1–2):131–37. doi: 10.1016/j.memsci.2011.05.054.
- Snyder, Shane A., Samer Adham, Adam M. Redding, Fred S. Cannon, James DeCarolis, Joan Oppenheimer, Eric C. Wert, και Yeomin Yoon. 2007. 'Role of Membranes and Activated Carbon in the Removal of Endocrine Disruptors and Pharmaceuticals'. *Desalination* 202(1):156–81. doi: 10.1016/j.desal.2005.12.052.
- Snyder, Shane A., Paul Westerhoff, Yeomin Yoon, και David L. Sedlak. 2003. 'Pharmaceuticals, Personal Care Products, and Endocrine Disruptors in Water: Implications for the Water Industry'. *Environmental Engineering Science* 20(5):449–69. doi: 10.1089/109287503768335931.
- Soares, A., B. Guieysse, B. Jefferson, E. Cartmell, και J. N. Lester. 2008. 'Nonylphenol in the Environment: A Critical Review on Occurrence, Fate, Toxicity and Treatment in Wastewaters'. *Environment International* 34(7):1033–49. doi: 10.1016/j.envint.2008.01.004.
- Sohoni, P., C. R. Tyler, K. Hurd, J. Caunter, M. Hetheridge, T. Williams, C. Woods, M. Evans, R. Toy, M. Gargas, και J. P. Sumpter. 2001. 'Reproductive Effects of Long-Term Exposure to Bisphenol A in the Fathead Minnow (*Pimephales promelas*)'. *Environmental Science & Technology* 35(14):2917–25. doi: 10.1021/es000198n.
- Sokół, Aneta, Katarzyna Borowska, και Joanna Karpińska. 2017. 'Investigating the Influence of Some Environmental Factors on the Stability of Paracetamol, Naproxen, and Diclofenac in Simulated Natural Conditions'. *Polish Journal of Environmental Studies* 26(1):293–302. doi: 10.15244/pjoes/64310.
- Somm, Emmanuel, Valérie M. Schwitzgebel, Audrey Toulotte, Christopher R. Cederroth, Christophe Combescure, Serge Nef, Michel L. Aubert, και Petra S. Hüppi. 2009. 'Perinatal Exposure to Bisphenol A Alters Early Adipogenesis in the Rat'. *Environmental Health Perspectives* 117(10):1549–55. doi: 10.1289/ehp.11342.
- Sone, Kiyooki, Megumi Hinago, Atsushi Kitayama, Junji Morokuma, Naoto Ueno, Hajime Watanabe, και Taisen Iguchi. 2004. 'Effects of 17 β -Estradiol, Nonylphenol, and Bisphenol-A on Developing *Xenopus laevis* Embryos'. *General and Comparative Endocrinology* 138(3):228–36. doi: 10.1016/j.ygcen.2004.06.011.
- Song, Hocheol, και Elizabeth R. Carraway. 2005. 'Reduction of Chlorinated Ethanes by Nanosized Zero-Valent Iron: Kinetics, Pathways, and Effects of Reaction Conditions'. *Environmental Science & Technology* 39(16):6237–45. doi: 10.1021/es048262e.
- Song, Hocheol, Byong-Hun Jeon, Chul-Min Chon, Yongje Kim, In-Hyun Nam, Franklin W. Schwartz, και Dong-Wan Cho. 2013. 'The Effect of Granular Ferric Hydroxide Amendment on the Reduction of Nitrate in Groundwater by Zero-Valent Iron'. *Chemosphere* 93(11):2767–73. doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.09.033.
- Sotelo, J. L., A. Rodríguez, S. Álvarez, και J. García. 2012. 'Removal of Caffeine and Diclofenac on Activated Carbon in Fixed Bed Column'. *Chemical Engineering Research and Design* 90(7):967–74. doi: 10.1016/j.cherd.2011.10.012.

Soto, A. M., H. Justicia, J. W. Wray, και C. Sonnenschein. 1991. 'p-Nonyl-phenol: an estrogenic xenobiotic released from 'modified' polystyrene.' *Environmental Health Perspectives* 92:167–73.

Soulet, Benedicte, Annick Tauxe, και Joseph Tarradellas. 2002. 'Analysis of Acidic Drugs in Swiss Wastewaters'. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 82(10):659–67. doi: 10.1080/0306731021000075384.

Spongberg, Alison L., Jason D. Witter, Jenaro Acuña, José Vargas, Manuel Murillo, Gerardo Umaña, Eddy Gómez, και Greivin Perez. 2011. 'Reconnaissance of Selected PPCP Compounds in Costa Rican Surface Waters'. *Water Research* 45(20):6709–17. doi: 10.1016/j.watres.2011.10.004.

Staniszewska, Marta, Lucyna Falkowska, Paweł Grabowski, Justyna Kwaśniak, Stella Mudrak-Cegiołka, Andrzej R. Reindl, Adam Sokołowski, Emilia Szumiło, και Aleksandra Zgrundo. 2014. 'Bisphenol A, 4-Tert-Octylphenol, and 4-Nonylphenol in The Gulf of Gdańsk (Southern Baltic)'. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 67(3):335–47. doi: 10.1007/s00244-014-0023-9.

Staples, Charles A., Philip B. Dome, Gary M. Klecka, Sondra T. Oblock, και Lynne R. Harris. 1998. 'A Review of the Environmental Fate, Effects, and Exposures of Bisphenol A'. *Chemosphere* 36(10):2149–73. doi: 10.1016/S0045-6535(97)10133-3.

Staples, Charles, Ellen Mihaich, John Carbone, Kent Woodburn, και Gary Klecka. 2004. 'A Weight of Evidence Analysis of the Chronic Ecotoxicity of Nonylphenol Ethoxylates, Nonylphenol Ether Carboxylates, and Nonylphenol'. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal* 10(6):999–1017. doi: 10.1080/10807030490887122.

Stasinakis, Athanasios S., Georgia Gatidou, Daniel Mamais, Nikolaos S. Thomaidis, και Themistokles D. Lekkas. 2008. 'Occurrence and Fate of Endocrine Disrupters in Greek Sewage Treatment Plants'. *Water Research* 42(6):1796–1804. doi: 10.1016/j.watres.2007.11.003.

Stasinakis, Athanasios S., Smaragdi Mermigka, Vasilios G. Samaras, Eleni Farmaki, και Nikolaos S. Thomaidis. 2012a. 'Occurrence of Endocrine Disrupters and Selected Pharmaceuticals in Aisonas River (Greece) and Environmental Risk Assessment Using Hazard Indexes'. *Environmental Science and Pollution Research* 19(5):1574–83. doi: 10.1007/s11356-011-0661-7.

Stasinakis, Athanasios S., Smaragdi Mermigka, Vasilios G. Samaras, Eleni Farmaki, και Nikolaos S. Thomaidis. 2012b. 'Occurrence of Endocrine Disrupters and Selected Pharmaceuticals in Aisonas River (Greece) and Environmental Risk Assessment Using Hazard Indexes'. *Environmental Science and Pollution Research* 19(5):1574–83. doi: 10.1007/s11356-011-0661-7.

Stasinakis, Athanasios S., Anastasios V. Petalas, Daniel Mamais, Nikolaos S. Thomaidis, Georgia Gatidou, και Themistokles D. Lekkas. 2007. 'Investigation of Triclosan Fate and Toxicity in Continuous-Flow Activated Sludge Systems'. *Chemosphere* 68(2):375–81. doi: 10.1016/j.chemosphere.2007.01.047.

Stasinakis, Athanasios S., Nikolaos S. Thomaidis, Olga S. Arvaniti, Alexandros G. Asimakopoulos, Vasilios G. Samaras, Akinranti Ajibola, Daniel Mamais, και Themistokles D. Lekkas. 2013. 'Contribution of Primary and Secondary Treatment on the Removal of Benzothiazoles, Benzotriazoles, Endocrine Disruptors, Pharmaceuticals and Perfluorinated Compounds in a Sewage Treatment Plant'. *Science of The Total Environment* 463–464:1067–75. doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.06.087.

- Stavarakakis, C., R. Colin, V. Hequet, C. Faur, και P. Le Cloirec. 2008. 'Analysis of Endocrine Disrupting Compounds in Wastewater and Drinking Water Treatment Plants at the Nanogram Per Litre Level'. *Environmental Technology* 29(3):279–86. doi: 10.1080/09593330802099452.
- Stefanakis, Alexandros, και Julie Becker. 2015. 'A Review of Emerging Contaminants in Water: Classification, Sources, and Potential Risks'. Σσ. 57–82 στο.
- Stefaniuk, Magdalena, Patryk Oleszczuk, και Yong Sik Ok. 2016. 'Review on Nano Zerovalent Iron (NZVI): From Synthesis to Environmental Applications'. *Chemical Engineering Journal* 287:618–32. doi: 10.1016/j.cej.2015.11.046.
- Straub, Jürg Oliver, και Kathleen M. Stewart. 2007. 'DETERMINISTIC AND PROBABILISTIC ACUTE-BASED ENVIRONMENTAL RISK ASSESSMENT FOR NAPROXEN FOR WESTERN EUROPE'. *Environmental Toxicology and Chemistry* 26(4):795. doi: 10.1897/06-212R.1.
- Stumm, Werner, και James J. Morgan. 2005. 'Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters, 3rd Edition | Wiley'. *Wiley.Com*. Ανακτήθηκε 27 Μάρτιος 2021 (<https://www.wiley.com/en-us/Aquatic+Chemistry%3A+Chemical+Equilibria+and+Rates+in+Natural+Waters%2C+3rd+Edition-p-9780471511854>).
- Suanon, Fidèle, Qian Sun, Mingyue Li, Xiang Cai, Youchi Zhang, Yijun Yan, και Chang-Ping Yu. 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* 321:47–53. doi: 10.1016/j.jhazmat.2016.08.076.
- Subedi, Bikram, Sunggyu Lee, Hyo-Bang Moon, και Kurunthachalam Kannan. 2014. 'Emission of Artificial Sweeteners, Select Pharmaceuticals, and Personal Care Products through Sewage Sludge from Wastewater Treatment Plants in Korea'. *Environment International* 68:33–40. doi: 10.1016/j.envint.2014.03.006.
- Sui, Qian, Jun Huang, Shubo Deng, Weiwei Chen, και Gang Yu. 2011. 'Seasonal Variation in the Occurrence and Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Different Biological Wastewater Treatment Processes'. *Environmental Science & Technology* 45(8):3341–48. doi: 10.1021/es200248d.
- Sulaiman, Saleh M., και Mohammed H. Al-Jabari. 2021. 'Enhanced adsorptive removal of diclofenac sodium from aqueous solution by bentonite-supported nanoscale zero-valent iron'. *Arab Journal of Basic and Applied Sciences* 28(1):51–63. doi: 10.1080/25765299.2021.1878655.
- Sulaiman, Saleh, και Talal Shahwan. 2017. 'Mefenamic Acid Stability and Removal from Wastewater Using Bentonite-Supported Nanoscale Zero-Valent Iron and Activated Charcoal'.
- Sun, Hongqi, Guanliang Zhou, Shizhen Liu, Ha Ming Ang, Moses O. Tadó, και Shaobin Wang. 2012. 'Nano-Fe₀ Encapsulated in Microcarbon Spheres: Synthesis, Characterization, and Environmental Applications'. *ACS Applied Materials & Interfaces* 4(11):6235–41. doi: 10.1021/am301829u.
- Sun, Yuankui, Jinxiang Li, Tinglin Huang, και Xiaohong Guan. 2016. 'The Influences of Iron Characteristics, Operating Conditions and Solution Chemistry on Contaminants Removal by Zero-Valent Iron: A Review'. *Water Research* 100:277–95. doi: 10.1016/j.watres.2016.05.031.

- Sun, Yuan-Pang, Xiao-qin Li, Jiasheng Cao, Wei-xian Zhang, και H. Paul Wang. 2006a. 'Characterization of Zero-Valent Iron Nanoparticles'. *Advances in Colloid and Interface Science* 120(1):47–56. doi: 10.1016/j.cis.2006.03.001.
- Sun, Yuan-Pang, Xiao-qin Li, Jiasheng Cao, Wei-xian Zhang, και H. Paul Wang. 2006b. 'Characterization of Zero-Valent Iron Nanoparticles'. *Advances in Colloid and Interface Science* 120(1):47–56. doi: 10.1016/j.cis.2006.03.001.
- Suzuki, Toshinari, Yuki Kosugi, Mitsugu Hosaka, Tetsuji Nishimura, και Dai Nakae. 2014. 'Occurrence and Behavior of the Chiral Anti-Inflammatory Drug Naproxen in an Aquatic Environment'. *Environmental Toxicology and Chemistry* 33(12):2671–78. doi: <https://doi.org/10.1002/etc.2741>.
- Swan, Shanna H., Robin L. Kruse, Fan Liu, Dana B. Barr, Erma Z. Drobni, J. Bruce Redmon, Christina Wang, Charlene Brazil, και James W. Overstreet. 2003. 'Semen quality in relation to biomarkers of pesticide exposure.' *Environmental Health Perspectives* 111(12):1478–84.
- Tamura, Ikumi, Kei-Ichiro Kagota, Yusuke Yasuda, Saori Yoneda, Junpei Morita, Norihide Nakada, Yutaka Kameda, Kumiko Kimura, Norihisa Tatarazako, και Hiroshi Yamamoto. 2013. 'Ecotoxicity and Screening Level Ecotoxicological Risk Assessment of Five Antimicrobial Agents: Triclosan, Triclocarban, Resorcinol, Phenoxyethanol and p-Thymol'. *Journal of Applied Toxicology: JAT* 33(11):1222–29. doi: 10.1002/jat.2771.
- Tatarazako, Norihisa, Hiroshi Ishibashi, Kenji Teshima, Katsuyuki Kishi, και Koji Arizono. 2004. 'Effects of Triclosan on Various Aquatic Organisms'. *Environmental Sciences: An International Journal of Environmental Physiology and Toxicology* 11(2):133–40.
- Teijon, Gloria, Lucila Candela, Karim Tamoh, Antonio Molina-Díaz, και A. R. Fernández-Alba. 2010. 'Occurrence of Emerging Contaminants, Priority Substances (2008/105/CE) and Heavy Metals in Treated Wastewater and Groundwater at Depurbaix Facility (Barcelona, Spain)'. *Science of The Total Environment* 408(17):3584–95. doi: 10.1016/j.scitotenv.2010.04.041.
- TenEyck, Matthew C., και Thomas P. Markee. 2007. 'Toxicity of Nonylphenol, Nonylphenol Monoethoxylate, and Nonylphenol Diethoxylate and Mixtures of These Compounds to Pimephales Promelas (Fathead Minnow) and Ceriodaphnia Dubia'. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 53(4):599–606. doi: 10.1007/s00244-006-0249-2.
- Ternes, T. A., M. Stumpf, J. Mueller, K. Haberer, R. D. Wilken, και M. Servos. 1999. 'Behavior and Occurrence of Estrogens in Municipal Sewage Treatment Plants — I. Investigations in Germany, Canada and Brazil'. *Science of The Total Environment* 225(1):81–90. doi: 10.1016/S0048-9697(98)00334-9.
- Ternes, Thomas A. 1998. 'Occurrence of Drugs in German Sewage Treatment Plants and Rivers1Dedicated to Professor Dr. Klaus Haberer on the Occasion of His 70th Birthday.1'. *Water Research* 32(11):3245–60. doi: 10.1016/S0043-1354(98)00099-2.
- Ternes, Thomas A., Nadine Herrmann, Matthias Bonerz, Thomas Knacker, Hansruedi Siegrist, και Adriano Joss. 2004. 'A Rapid Method to Measure the Solid–Water Distribution Coefficient (Kd) for Pharmaceuticals and Musk Fragrances in Sewage Sludge'. *Water Research* 38(19):4075–84. doi: 10.1016/j.watres.2004.07.015.

- Tesh, Sarah J., και Thomas B. Scott. 2014. 'Nano-Composites for Water Remediation: A Review'. *Advanced Materials* 26(35):6056–68. doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201401376>.
- Theydan, Samar K., και Muthanna J. Ahmed. 2012. 'Optimization of Preparation Conditions for Activated Carbons from Date Stones Using Response Surface Methodology'. *Powder Technology* 224:101–8. doi: [10.1016/j.powtec.2012.02.037](https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.02.037).
- Thompson, A., P. Griffin, R. Stuetz, και E. Cartmell. 2005. 'The Fate and Removal of Triclosan during Wastewater Treatment'. *Water Environment Research* 77(1):63–67. doi: <https://doi.org/10.2175/106143005X41636>.
- Thompson, Kelly, Jianying Zhang, και Chunlong Zhang. 2011. 'Use of Fugacity Model to Analyze Temperature-Dependent Removal of Micro-Contaminants in Sewage Treatment Plants'. *Chemosphere* 84(8):1066–71. doi: [10.1016/j.chemosphere.2011.04.063](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.04.063).
- Thurman, E. Michael, και M. S. Mills. 1998. 'Solid-Phase Extraction: Principles and Practice | Wiley'. *Wiley.Com*. Ανακτήθηκε 29 Απρίλιος 2021 (<https://www.wiley.com/en-us/Solid+Phase+Extraction%3A+Principles+and+Practice-p-9780471614227>).
- Tiraferri, Alberto, Kai Loon Chen, Rajandrea Sethi, και Menachem Elimelech. 2008. 'Reduced Aggregation and Sedimentation of Zero-Valent Iron Nanoparticles in the Presence of Guar Gum'. *Journal of Colloid and Interface Science* 324(1):71–79. doi: [10.1016/j.jcis.2008.04.064](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.04.064).
- Tixier, Céline, Heinz P. Singer, Silvio Canonica, και Stephan R. Müller. 2002. 'Phototransformation of Triclosan in Surface Waters: A Relevant Elimination Process for This Widely Used Biocide Laboratory Studies, Field Measurements, and Modeling'. *Environmental Science & Technology* 36(16):3482–89. doi: [10.1021/es025647t](https://doi.org/10.1021/es025647t).
- Toli, Aikaterini, Christiana Mystrioti, Ioannis Avgoustidis, και Nymphodora Papassiopi. 2021. 'Fixed-Bed Flow Experiments with Supported Green NZVI for the Remediation of Contaminated Waters: Effect of PH and Background Solution Composition'. *Chemosphere* 279:130472. doi: [10.1016/j.chemosphere.2021.130472](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130472).
- Toli, Aikaterini, Alexia Varouxaki, Christiana Mystrioti, Anthimos Xenidis, και Nymphodora Papassiopi. 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(6):711–17. doi: [10.1007/s00128-018-2425-2](https://doi.org/10.1007/s00128-018-2425-2).
- Tosco, Tiziana, Marco Petrangeli Papini, Carolina Cruz Viggi, και Rajandrea Sethi. 2014. 'Nanoscale Zerovalent Iron Particles for Groundwater Remediation: A Review'. *Journal of Cleaner Production* 77:10–21. doi: [10.1016/j.jclepro.2013.12.026](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.12.026).
- Tran, Ngoc Han, Karina Yew-Hoong Gin, και Huu Hao Ngo. 2015. 'Fecal Pollution Source Tracking Toolbox for Identification, Evaluation and Characterization of Fecal Contamination in Receiving Urban Surface Waters and Groundwater'. *Science of The Total Environment* 538:38–57. doi: [10.1016/j.scitotenv.2015.07.155](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.07.155).

- Tran, Ngoc Han, Jiangyong Hu, και Say Leong Ong. 2013. 'Simultaneous Determination of PPCPs, EDCs, and Artificial Sweeteners in Environmental Water Samples Using a Single-Step SPE Coupled with HPLC–MS/MS and Isotope Dilution'. *Talanta* 113:82–92. doi: 10.1016/j.talanta.2013.03.072.
- Tran, Ngoc Han, Martin Reinhard, και Karina Yew-Hoong Gin. 2018. 'Occurrence and Fate of Emerging Contaminants in Municipal Wastewater Treatment Plants from Different Geographical Regions—a Review'. *Water Research* 133:182–207. doi: 10.1016/j.watres.2017.12.029.
- Tran, Ngoc, Taro Urase, και Osamu Kusakabe. 2009. 'The Characteristics of Enriched Nitrifier Culture in the Degradation of Selected Pharmaceutically Active Compounds'. *Journal of hazardous materials* 171:1051–57. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.06.114.
- Tsai, Wen-Tien. 2006. 'Human Health Risk on Environmental Exposure to Bisphenol-A: A Review'. *Journal of Environmental Science and Health. Part C, Environmental Carcinogenesis & Ecotoxicology Reviews* 24(2):225–55. doi: 10.1080/10590500600936482.
- Urbatzka, Ralph, Anne van Cauwenberge, Silvia Maggioni, Luigi Viganò, Alberta Mandich, Emilio Benfenati, Ilka Lutz, και Werner Kloas. 2007. 'Androgenic and Antiandrogenic Activities in Water and Sediment Samples from the River Lambro, Italy, Detected by Yeast Androgen Screen and Chemical Analyses'. *Chemosphere* 67(6):1080–87. doi: 10.1016/j.chemosphere.2006.11.041.
- Urutiaga, A. M., G. Pérez, R. Ibáñez, και I. Ortiz. 2013. 'Removal of Pharmaceuticals from a WWTP Secondary Effluent by Ultrafiltration/Reverse Osmosis Followed by Electrochemical Oxidation of the RO Concentrate'. *Desalination* 331:26–34. doi: 10.1016/j.desal.2013.10.010.
- Valcárcel, Y., S. González Alonso, J. L. Rodríguez-Gil, R. Romo Maroto, A. Gil, και M. Catalá. 2011. 'Analysis of the Presence of Cardiovascular and Analgesic/Anti-Inflammatory/Antipyretic Pharmaceuticals in River- and Drinking-Water of the Madrid Region in Spain'. *Chemosphere* 82(7):1062–71. doi: 10.1016/j.chemosphere.2010.10.041.
- Vallejo-Rodríguez, Ramiro, Mario Murillo-Tovar, Javier Navarro-Laboulais, Elizabeth León-Becerril, και Alberto López-López. 2014. 'Assessment of the Kinetics of Oxidation of Some Steroids and Pharmaceutical Compounds in Water Using Ozone'. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2(1):316–23. doi: 10.1016/j.jece.2013.12.024.
- Vazquez-Roig, Pablo, Vicente Andreu, Cristina Blasco, και Yolanda Picó. 2012. 'Risk Assessment on the Presence of Pharmaceuticals in Sediments, Soils and Waters of the Pego–Oliva Marshlands (Valencia, Eastern Spain)'. *Science of The Total Environment* 440:24–32. doi: 10.1016/j.scitotenv.2012.08.036.
- Venkatesan, Arjun K., και Rolf U. Halden. 2013. 'National Inventory of Alkylphenol Ethoxylate Compounds in U.S. Sewage Sludges and Chemical Fate in Outdoor Soil Mesocosms'. *Environmental Pollution* 174:189–93. doi: 10.1016/j.envpol.2012.11.012.
- Venkatesan, Arjun K., Benny F. G. Pycke, Larry B. Barber, Kathy E. Lee, και Rolf U. Halden. 2012. 'Occurrence of Triclosan, Triclocarban, and Its Lesser Chlorinated Congeners in Minnesota Freshwater Sediments Collected near Wastewater Treatment Plants'. *Journal of Hazardous Materials* 229–230:29–35. doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.05.049.

- Vergeynst, Leendert, Ashley Haeck, Patrick De Wispelaere, Herman Van Langenhove, και Kristof Demeestere. 2015. 'Multi-Residue Analysis of Pharmaceuticals in Wastewater by Liquid Chromatography–Magnetic Sector Mass Spectrometry: Method Quality Assessment and Application in a Belgian Case Study'. *Chemosphere* 119:S2–8. doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.03.069.
- Verlicchi, P., M. Al Aukidy, A. Galletti, M. Petrovic, και D. Barceló. 2012. 'Hospital Effluent: Investigation of the Concentrations and Distribution of Pharmaceuticals and Environmental Risk Assessment'. *Science of The Total Environment* 430:109–18. doi: 10.1016/j.scitotenv.2012.04.055.
- Verlicchi, P., M. Al Aukidy, και E. Zambello. 2012. 'Occurrence of Pharmaceutical Compounds in Urban Wastewater: Removal, Mass Load and Environmental Risk after a Secondary Treatment—A Review'. *Science of The Total Environment* 429:123–55. doi: 10.1016/j.scitotenv.2012.04.028.
- Vieno, Niina. 2007. 'Occurrence of Pharmaceuticals in Finnish Sewage Treatment Plants, Surface Waters and Their Elimination in Drinking Water Treatment Processes'. Tampere University of Technology, Tampere.
- Vilardi, Giorgio, Diego Sebastiani, Salvatore Miliziano, Nicola Verdone, και Luca Di Palma. 2018. 'Heterogeneous NZVI-Induced Fenton Oxidation Process to Enhance Biodegradability of Excavation by-Products'. *Chemical Engineering Journal* 335:309–20. doi: 10.1016/j.cej.2017.10.152.
- Villacís-García, Milton, Mario Villalobos, και Margarita Gutiérrez-Ruiz. 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* 281:77–86. doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.07.007.
- Vulava, Vijay M., Wendy C. Cory, Virginia L. Murphey, και Candice Z. Ulmer. 2016. 'Sorption, Photodegradation, and Chemical Transformation of Naproxen and Ibuprofen in Soils and Water'. *Science of The Total Environment* 565:1063–70. doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.05.132.
- Wang, Chongmin, Donald R. Baer, James E. Amonette, Mark H. Engelhard, Jiji Antony, και You Qiang. 2009. 'Morphology and Electronic Structure of the Oxide Shell on the Surface of Iron Nanoparticles'. *Journal of the American Chemical Society* 131(25):8824–32. doi: 10.1021/ja900353f.
- Wang, Lan, Ying Peng, Xiangping Nie, Benben Pan, Peijia Ku, και Shuang Bao. 2016. 'Gene Response of CYP360A, CYP314, and GST and Whole-Organism Changes in *Daphnia Magna* Exposed to Ibuprofen'. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology* 179:49–56. doi: 10.1016/j.cbpc.2015.08.010.
- Wang, Shengsen, Bin Gao, Yuncong Li, Anne Elise Creamer, και Feng He. 2017. 'Adsorptive Removal of Arsenate from Aqueous Solutions by Biochar Supported Zero-Valent Iron Nanocomposite: Batch and Continuous Flow Tests'. *Journal of Hazardous Materials* 322:172–81. doi: 10.1016/j.jhazmat.2016.01.052.
- Wang, Ting, Xiaoying Jin, Zuliang Chen, Mallavarapu Megharaj, και Ravendra Naidu. 2014. 'Green Synthesis of Fe Nanoparticles Using Eucalyptus Leaf Extracts for Treatment of Eutrophic Wastewater'. *Science of The Total Environment* 466–467:210–13. doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.07.022.
- Wang, Xiangyu, Anqi Wang, Mengyang Lu, και Jun Ma. 2018. 'Synthesis of Magnetically Recoverable Fe₀/Graphene-TiO₂ Nanowires Composite for Both Reduction and Photocatalytic Oxidation of Metronidazole'. *Chemical Engineering Journal* 337:372–84. doi: 10.1016/j.cej.2017.12.090.

- Wang, Xiangyu, Jiacheng Yang, και Minping Zhu. 2014. 'Effects of PMMA/Anisole Hybrid Coatings on Discoloration Performance of Nano Zerovalent Iron toward Organic Dyes'. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 45(3):937–46. doi: 10.1016/j.jtice.2013.08.019.
- Watkinson, A. J., E. J. Murby, και S. D. Costanzo. 2007. 'Removal of Antibiotics in Conventional and Advanced Wastewater Treatment: Implications for Environmental Discharge and Wastewater Recycling'. *Water Research* 41(18):4164–76. doi: 10.1016/j.watres.2007.04.005.
- Watts, Matthew M., David Pascoe, και Kathleen Carroll. 2003. 'Exposure to 17 α -Ethinylestradiol and Bisphenol A—Effects on Larval Moulting and Mouthpart Structure of *Chironomus Riparius*'. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 54(2):207–15. doi: 10.1016/S0147-6513(02)00029-5.
- Weber, Frank-Andreas. 2014. 'Pharmaceuticals in the Environment – the Global Perspective'. *Pharmaceuticals in the Environment* 12.
- Wen, Zhi-Hao, Ling Chen, Xiang-Zhou Meng, Yan-Ping Duan, Zeng-Sheng Zhang, και Eddy Y. Zeng. 2014. 'Occurrence and Human Health Risk of Wastewater–Derived Pharmaceuticals in a Drinking Water Source for Shanghai, East China'. *Science of The Total Environment* 490:987–93. doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.05.087.
- Wiegel, S., A. Aulinger, R. Brockmeyer, H. Harms, J. Löffler, H. Reincke, R. Schmidt, B. Stachel, W. von Tümpling, και A. Wanke. 2004. 'Pharmaceuticals in the River Elbe and Its Tributaries'. *Chemosphere* 57(2):107–26. doi: 10.1016/j.chemosphere.2004.05.017.
- Wiesner, Mark R., Lowry V. Greg, Pedro Alvarez, και Dionysios Dionysiou. 2006. 'Assessing the Risks of Manufactured Nanomaterials'. *Environmental Science & Technology* 40(14):4336–45. doi: 10.1021/es062726m.
- Wilson, Brittan, Robert F. Chen, Mark Cantwell, Allen Gontz, Jun Zhu, και Curtis R. Olsen. 2009. 'The Partitioning of Triclosan between Aqueous and Particulate Bound Phases in the Hudson River Estuary'. *Marine Pollution Bulletin* 59(4):207–12. doi: 10.1016/j.marpolbul.2009.03.026.
- Wishart, David S., Craig Knox, An Chi Guo, Savita Shrivastava, Murtaza Hassanali, Paul Stothard, Zhan Chang, και Jennifer Woolsey. 2006. 'DrugBank: A Comprehensive Resource for in Silico Drug Discovery and Exploration'. *Nucleic Acids Research* 34(Database issue):D668-672. doi: 10.1093/nar/gkj067.
- Wu, Chenxi, Jason D. Witter, Alison L. Spongberg, και Kevin P. Czajkowski. 2009. 'Occurrence of Selected Pharmaceuticals in an Agricultural Landscape, Western Lake Erie Basin'. *Water Research* 43(14):3407–16. doi: 10.1016/j.watres.2009.05.014.
- Wu, Jian-Lin, Ng Pak Lam, Dieter Martens, Antonius Kettrup, και Zongwei Cai. 2007. 'Triclosan Determination in Water Related to Wastewater Treatment'. *Talanta* 72(5):1650–54. doi: 10.1016/j.talanta.2007.03.024.
- Wu, Jian-lin, Ka-Fai Leung, Sui-Fan Tong, και Ching-Wan Lam. 2012. 'Organochlorine Isotopic Pattern-Enhanced Detection and Quantification of Triclosan and Its Metabolites in Human Serum by Ultra-High-Performance Liquid Chromatography/Quadrupole Time-of-Flight/Mass Spectrometry'. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 26(2):123–32. doi: <https://doi.org/10.1002/rcm.5303>.

- Wu, Qian, James C. W. Lam, Karen Y. Kwok, Mirabelle M. P. Tsui, και Paul K. S. Lam. 2017. 'Occurrence and Fate of Endogenous Steroid Hormones, Alkylphenol Ethoxylates, Bisphenol A and Phthalates in Municipal Sewage Treatment Systems'. *Journal of Environmental Sciences* 61:49–58. doi: 10.1016/j.jes.2017.02.021.
- Wu, Yang, Lifeng Lin, Fidèle Suanon, Anyi Hu, Ya-Nan Sun, Zhi-Min Yu, Chang-Ping Yu, και Qian Sun. 2018. 'Effect of a Weak Magnetic Field on Triclosan Removal Using Zero-Valent Iron under Aerobic and Anaerobic Conditions'. *Chemical Engineering Journal* 346:24–33. doi: 10.1016/j.cej.2018.03.134.
- Xi, Yunfei, Zhiming Sun, Tubshin Hreid, Godwin Ayoko, και Ray Frost. 2014. 'Bisphenol A degradation enhanced by air bubbles via advanced oxidation using in situ generated ferrous ions from nano zero-valent iron/palygorskite composite materials'. *Chemical Engineering Journal* 247:66–74. doi: 10.1016/j.cej.2014.02.077.
- Xiong, Zhong, Dongye Zhao, και Gang Pan. 2007. 'Rapid and Complete Destruction of Perchlorate in Water and Ion-Exchange Brine Using Stabilized Zero-Valent Iron Nanoparticles'. *Water Research* 41(15):3497–3505. doi: 10.1016/j.watres.2007.05.049.
- Xu, Bu-De, Ting-Ting Qian, Shuo Chen, Jing Yang, και Hong Jiang. 2021. 'Preparation of Highly Stable and Easily Regenerated Sulfuretted NZVI via One-Pot Fast Pyrolysis Method for the Removal of Diclofenac'. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9(4):105425. doi: 10.1016/j.jece.2021.105425.
- Xu, Chao, Lili Niu, Hangqin Guo, Xiaohui Sun, Lihui Chen, Wenqing Tu, Qizhou Dai, Jing Ye, Weiping Liu, και Jinsong Liu. 2019. 'Long-Term Exposure to the Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drug (NSAID) Naproxen Causes Thyroid Disruption in Zebrafish at Environmentally Relevant Concentrations'. *Science of The Total Environment* 676:387–95. doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.04.323.
- Xu, Piao, Guang Ming Zeng, Dan Lian Huang, Chong Ling Feng, Shuang Hu, Mei Hua Zhao, Cui Lai, Zhen Wei, Chao Huang, Geng Xin Xie, και Zhi Feng Liu. 2012. 'Use of Iron Oxide Nanomaterials in Wastewater Treatment: A Review'. *Science of The Total Environment* 424:1–10. doi: 10.1016/j.scitotenv.2012.02.023.
- Xue, Jingchuan, Qian Wu, Sivasubramanian Sakthivel, Praveen V. Pavithran, Jayakumar R. Vasukutty, και Kurunthachalam Kannan. 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* 137:120–28. doi: 10.1016/j.envres.2014.12.007.
- Xue, X. F., Feng Wu, Xu Zhang, και N. S. Deng. 2008. 'Occurrence of endocrine disrupting compounds in rivers and lakes of Wuhan City, China'. *Fresenius Environmental Bulletin* 17:203–10.
- Yan, Weile, Andrew A. Herzing, Christopher J. Kiely, και Wei-xian Zhang. 2010. 'Nanoscale Zero-Valent Iron (NZVI): Aspects of the Core-Shell Structure and Reactions with Inorganic Species in Water'. *Journal of Contaminant Hydrology* 118(3):96–104. doi: 10.1016/j.jconhyd.2010.09.003.
- Yan, Weile, Hsing-Lung Lien, Bruce E. Koel, και Wei-xian Zhang. 2012a. 'Iron Nanoparticles for Environmental Clean-up: Recent Developments and Future Outlook'. *Environmental Science: Processes & Impacts* 15(1):63–77. doi: 10.1039/C2EM30691C.
- Yan, Weile, Hsing-Lung Lien, Bruce E. Koel, και Wei-xian Zhang. 2012b. 'Iron Nanoparticles for Environmental Clean-up: Recent Developments and Future Outlook'. *Environmental Science: Processes & Impacts* 15(1):63–77. doi: 10.1039/C2EM30691C.

- Yang, Li-Hua, Guang-Guo Ying, Hao-Chang Su, Jennifer L. Stauber, Merrin S. Adams, και Monique T. Binet. 2008. 'Growth-Inhibiting Effects of 12 Antibacterial Agents and Their Mixtures on the Freshwater Microalga *Pseudokirchneriella Subcapitata*'. *Environmental Toxicology and Chemistry* 27(5):1201–8. doi: <https://doi.org/10.1897/07-471.1>.
- Yang, Yi, Yong Sik Ok, Ki-Hyun Kim, Eilhann E. Kwon, και Yiu Fai Tsang. 2017. 'Occurrences and Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in Drinking Water and Water/Sewage Treatment Plants: A Review'. *Science of The Total Environment* 596–597:303–20. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.04.102.
- Yew, Yen Pin, Kamyar Shameli, Mikio Miyake, Nurul Bahiyah Bt Ahmad Khairudin, Shaza Eva Bt Mohamad, Takeru Naiki, και Kar Xin Lee. 2020. 'Green Biosynthesis of Superparamagnetic Magnetite Fe₃O₄ Nanoparticles and Biomedical Applications in Targeted Anticancer Drug Delivery System: A Review'. *Arabian Journal of Chemistry* 13(1):2287–2308. doi: 10.1016/j.arabjc.2018.04.013.
- Ying, Guang-Guo, και Rai S. Kookana. 2003. 'Degradation of Five Selected Endocrine-Disrupting Chemicals in Seawater and Marine Sediment'. *Environmental Science & Technology* 37(7):1256–60. doi: 10.1021/es0262232.
- Ying, Guang-Guo, και Rai S. Kookana. 2007a. 'Triclosan in Wastewaters and Biosolids from Australian Wastewater Treatment Plants'. *Environment International* 33(2):199–205. doi: 10.1016/j.envint.2006.09.008.
- Ying, Guang-Guo, και Rai S. Kookana. 2007b. 'Triclosan in Wastewaters and Biosolids from Australian Wastewater Treatment Plants'. *Environment International* 33(2):199–205. doi: 10.1016/j.envint.2006.09.008.
- Yoon, Yeomin, Jaena Ryu, Jeill Oh, Byeong-Gyu Choi, και Shane A. Snyder. 2010. 'Occurrence of Endocrine Disrupting Compounds, Pharmaceuticals, and Personal Care Products in the Han River (Seoul, South Korea)'. *Science of The Total Environment* 408(3):636–43. doi: 10.1016/j.scitotenv.2009.10.049.
- Yoshida, T., M. Horie, Y. Hoshino, και H. Nakazawa. 2001. 'Determination of Bisphenol A in Canned Vegetables and Fruit by High Performance Liquid Chromatography'. *Food Additives and Contaminants* 18(1):69–75. doi: 10.1080/026520301446412.
- Yu, Chang-Ping, και Kung-Hui Chu. 2009. 'Occurrence of Pharmaceuticals and Personal Care Products along the West Prong Little Pigeon River in East Tennessee, USA'. *Chemosphere* 75(10):1281–86. doi: 10.1016/j.chemosphere.2009.03.043.
- Yu, Yong, Laosheng Wu, και Andrew C. Chang. 2013a. 'Seasonal Variation of Endocrine Disrupting Compounds, Pharmaceuticals and Personal Care Products in Wastewater Treatment Plants'. *Science of The Total Environment* 442:310–16. doi: 10.1016/j.scitotenv.2012.10.001.
- Yu, Yong, Laosheng Wu, και Andrew C. Chang. 2013b. 'Seasonal Variation of Endocrine Disrupting Compounds, Pharmaceuticals and Personal Care Products in Wastewater Treatment Plants'. *Science of The Total Environment* 442:310–16. doi: 10.1016/j.scitotenv.2012.10.001.
- Zeman, Leos J., και Andrew L. Zydney. 2017. *Microfiltration and Ultrafiltration: Principles and Applications*. CRC Press.

- Zha, Shuangxing, Ying Cheng, Ying Gao, Zuliang Chen, Mallavarapu Megharaj, και Ravendra Naidu. 2014. 'Nanoscale Zero-Valent Iron as a Catalyst for Heterogeneous Fenton Oxidation of Amoxicillin'. *Chemical Engineering Journal* 255:141–48. doi: 10.1016/j.cej.2014.06.057.
- Zhang, Shaoyuan, Qiang Zhang, Shameka Darisaw, Odi Ehie, και Guangdi Wang. 2007. 'Simultaneous Quantification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), Polychlorinated Biphenyls (PCBs), and Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in Mississippi River Water, in New Orleans, Louisiana, USA'. *Chemosphere* 66(6):1057–69. doi: 10.1016/j.chemosphere.2006.06.067.
- Zhang, Weijun, Hongyu Gao, Juanjuan He, Peng Yang, Dongsheng Wang, Teng Ma, Hua Xia, και Xuzheng Xu. 2017. 'Removal of Norfloxacin Using Coupled Synthesized Nanoscale Zero-Valent Iron (NZVI) with H₂O₂ System: Optimization of Operating Conditions and Degradation Pathway'. *Separation and Purification Technology* 172:158–67. doi: 10.1016/j.seppur.2016.08.008.
- Zhang, Wei-xian. 2003. 'Nanoscale Iron Particles for Environmental Remediation: An Overview'. 10.
- Zhang, Xin, Shen Lin, Zuliang Chen, Mallavarapu Megharaj, και Ravendra Naidu. 2011. 'Kaolinite-Supported Nanoscale Zero-Valent Iron for Removal of Pb²⁺ from Aqueous Solution: Reactivity, Characterization and Mechanism'. *Water Research* 45(11):3481–88. doi: 10.1016/j.watres.2011.04.010.
- Zhang, Xin, Shen Lin, Xiao-Qiao Lu, και Zu-liang Chen. 2010. 'Removal of Pb(II) from Water Using Synthesized Kaolin Supported Nanoscale Zero-Valent Iron'. *Chemical Engineering Journal* 163(3):243–48. doi: 10.1016/j.cej.2010.07.056.
- Zhang, Yongjun, Sven-Uwe Geißen, και Carmen Gal. 2008. 'Carbamazepine and Diclofenac: Removal in Wastewater Treatment Plants and Occurrence in Water Bodies'. *Chemosphere* 73(8):1151–61. doi: 10.1016/j.chemosphere.2008.07.086.
- Zhao, Jian-Liang, Guang-Guo Ying, You-Sheng Liu, Feng Chen, Ji-Feng Yang, και Li Wang. 2010. 'Occurrence and Risks of Triclosan and Triclocarban in the Pearl River System, South China: From Source to the Receiving Environment'. *Journal of Hazardous Materials* 179(1):215–22. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.02.082.
- Zhao, Li, Yuefei Ji, Deyang Kong, Junhe Lu, Quansuo Zhou, και Xiaoming Yin. 2016. 'Simultaneous Removal of Bisphenol A and Phosphate in Zero-Valent Iron Activated Persulfate Oxidation Process'. *Chemical Engineering Journal* 303:458–66. doi: 10.1016/j.cej.2016.06.016.
- Zhao, Xiao, Wen Liu, Zhengqing Cai, Bing Han, Tianwei Qian, και Dongye Zhao. 2016. 'An Overview of Preparation and Applications of Stabilized Zero-Valent Iron Nanoparticles for Soil and Groundwater Remediation'. *Water Research* 100:245–66. doi: 10.1016/j.watres.2016.05.019.
- Zhao, Yue, Fei Liu, και Xiaopeng Qin. 2017. 'Adsorption of Diclofenac onto Goethite: Adsorption Kinetics and Effects of PH'. *Chemosphere* 180:373–78. doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.04.007.
- Zhou, Haidong, Yanfen Zhou, Han Li, και Fengfei Wang. 2012. 'Fate and Removal of Selected Endocrine-Disrupting Compounds in Sewage Using Activated Sludge Treatment'. *Water and Environment Journal* 26(4):435–44. doi: <https://doi.org/10.1111/j.1747-6593.2011.00302.x>.

- Zhou, Minghua, Liang Liu, Yongli Jiao, Qian Wang, και Qingqing Tan. 2011. 'Treatment of High-Salinity Reverse Osmosis Concentrate by Electrochemical Oxidation on BDD and DSA Electrodes'. *Desalination* 277(1):201–6. doi: 10.1016/j.desal.2011.04.030.
- Zhou, X. F., C. M. Dai, Y. L. Zhang, R. Y. Surampalli, και T. C. Zhang. 2011. 'A Preliminary Study on the Occurrence and Behavior of Carbamazepine (CBZ) in Aquatic Environment of Yangtze River Delta, China'. *Environmental Monitoring and Assessment* 173(1):45–53. doi: 10.1007/s10661-010-1369-8.
- Zhou, Yanmei, Bin Gao, Andrew R. Zimmerman, Hao Chen, Ming Zhang, και Xinde Cao. 2014. 'Biochar-Supported Zerovalent Iron for Removal of Various Contaminants from Aqueous Solutions'. *Bioresource Technology* 152:538–42. doi: 10.1016/j.biortech.2013.11.021.
- Zhou, Yuzhou, Ting Wang, Dan Zhi, Binglin Guo, Yaoyu Zhou, Jing Nie, Anqi Huang, Yuan Yang, Hongli Huang, και Lin Luo. 2019. 'Applications of Nanoscale Zero-Valent Iron and Its Composites to the Removal of Antibiotics: A Review'. *Journal of Materials Science* 54(19):12171–88. doi: 10.1007/s10853-019-03606-5.
- Ziylan, Asu, και Nilsun H. Ince. 2011. 'The Occurrence and Fate of Anti-Inflammatory and Analgesic Pharmaceuticals in Sewage and Fresh Water: Treatability by Conventional and Non-Conventional Processes'. *Journal of Hazardous Materials* 187(1):24–36. doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.01.057.
- Zorita, Saioa, Lennart Mårtensson, και Lennart Mathiasson. 2009. 'Occurrence and Removal of Pharmaceuticals in a Municipal Sewage Treatment System in the South of Sweden'. *Science of The Total Environment* 407(8):2760–70. doi: 10.1016/j.scitotenv.2008.12.030.
- Zwir-Ferenc, A., και Marek Biziuk. 2006. 'Solid phase extraction technique - Trends, opportunities and applications'. *Polish Journal of Environmental Studies* 15:677–90.

VIII ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Δοκιμές batch

Πίνακας Π.1: Τιμές pH, T και DO για R-nFe και R-Na 30 g/L pH=7.

Time (min)	R-nFe 30 g/L, pH= 7			R-Na 30 g/L, pH= 7		
	pH _{αρχικό}	T (°C)	DO (mg/L)	pH _{αρχικό}	T (°C)	DO (mg/L)
0	4.3	27	5.72	7.22	26.2	5.97
15	6.9	26.9	7.05	6.84	26	6.85
30	7.05	26.9	6.81	6.99	26.1	7.35
60	7.08	27.1	6.62	7.15	26.6	7.34
180	7.16	27.8	6.03	7.32	28	7.11

Πίνακας Π.2: Τιμές pH, T και DO για R-nFe και R-Na 1 g/L, pH=3.

Time (min)	R-nFe 1 g/L, pH= 3				R-Na 1 g/L, pH= 3			
	pH _{αρχικό}	pH _{τελικό}	T (°C)	DO (mg/L)	pH _{αρχικό}	pH _{τελικό}	T (°C)	DO (mg/L)
0	4.95	3.208	24.3	7.27	5	3.16	24.7	7.28
15	3.55	3.14	24.7	8.2	3.319	3.14	24.9	8.19
30	3.28	3.06	25.1	8.23	3.24	3.19	25.1	8.26
60	3.12		25.7	8.17	3.23	3.19	25.6	8.2
180	3.13		27.1	8.01	3.24	3.14	26.8	8.01

Πίνακας Π.3: Τιμές pH, T και DO για R-nFe και R-Na 5 g/L, pH=3.

Time (min)	R-nFe 5 g/L, pH= 3				R-Na 5 g/L, pH= 3			
	pH _{αρχικό}	pH _{τελικό}	T (°C)	DO (mg/L)	pH _{αρχικό}	pH _{τελικό}	T (°C)	DO (mg/L)
0	5.11	3.203	25	7.79	4.95	3.21	24.6	7.1
15	3.988	3.209	25.5	8.15	3.47	3.2	25.1	8.1
30	3.52	3.19	25.8	8.15	3.33	3.2	25.4	8.18
66	3.36	3.17	26.5	8.1	3.28	3.14	25.9	8.14
180	3.31	3.2	27.6	7.89	3.196		27.3	7.92

Πίνακας Π.4: Τιμές pH, T και DO για R-nFe και R-Na 10 g/L, pH=3.

Time (min)	R-nFe 10 g/L, pH= 3				R-Na 10 g/L, pH= 3			
	pH _{αρχικό}	pH _{τελικό}	T (°C)	DO (mg/L)	pH _{αρχικό}	pH _{τελικό}	T (°C)	DO (mg/L)
0	5.15	3.205	24.5	7.58	4.82	3.15	24.5	7.48
15	4.2	3.2	25	8.23	3.4	3.178	24.6	8.3
30	3.7	3.16	25.4	8.25	3.31	3.14	24.9	8.3
66	3.46	3.18	25.9	8.15	3.22		25.4	8.24
180	3.36	3.19	27.1	8.02	3.22		26.3	8.36

2^{ος} Πειραματικός κύκλος

Πίνακας Π.5: Όγκος των κενών της ρητίνης (V_{pore}) για κάθε στήλη.

V_{poreOut1} (mL)	V_{poreOut2} (mL)	V_{poreOut3} (mL)	V_{poreOut4} (mL)
35.3	70.7	106.0	141.4

Πίνακας Π.6: Στάθμη στην δεξαμενή εισόδου κατά την έναρξη λειτουργίας του συστήματος.

	Στάθμη (cm)
Είσοδος	38.5

Πίνακας Π.7: Υπολογισμός του Normalized Pore Volume για τις 2 ώρες λειτουργίας του συστήματος.

	Στάθμη (cm)	Στάθμη πάνω από τη ρητίνη (που είναι 10cm)	$\Delta H_{\text{Εισόδου}}$ (cm)	Όγκος που έφυγε από το μπιτόνι στις 2hr (mL)	Παροχή (mL/min)	Treated Volume (mL)	Norm. Pore Volume
Είσοδος	37.3		1.2	2082	17.35		
Στήλη 1	38.5	28.5				1522	43
Στήλη 2	41.5	31.5				904	13
Στήλη 3	29	19				191	1.80
Στήλη 4	20.5	10.5				-15	0.00

Πίνακας Π.8: Υπολογισμός του Normalized Pore Volume για τις 4 ώρες λειτουργίας του συστήματος.

	Στάθμη (cm)	Στάθμη πάνω από τη ρητίνη (που είναι 10cm)	$\Delta H_{\text{Εισόδου}}$ (cm)	Όγκος που έφυγε από το μπιτόνι στις 4h (mL)	Παροχή (mL/min)	Treated Volume (mL)	Norm. Pore Volume	Σnorm. Pore Volume
Είσοδος	34.3		3	5205	43.37			
Στήλη 1	43	33				4557	129	172
Στήλη 2	26	16				4243	60	73
Στήλη 3	17.5	7.5				3755	35	37
Στήλη 4	15	5				3657	26	26

Πίνακας Π.9: Υπολογισμός του Normalized Pore Volume για τις 6 ώρες λειτουργίας του συστήματος.

	Στάθμη (cm)	Στάθμη πάνω από τη ρητίνη (που είναι 10cm)	$\Delta H_{\text{Εισόδου}}$ (cm)	Όγκος που έφυγε από το μπιτόνι στις 6hr (mL)	Παροχή (mL/min)	Treated Volume (mL)	Norm. Pore Volume	Σnorm. Pore Volume
Είσοδος	33.5		0.8	1388	11.57			
Στήλη 1	43.6	33.6				728	20.60	193
Στήλη 2	25.5	15.5				424	6.00	79
Στήλη 3	14	4				5	0.05	37
Στήλη 4	12.3	2.3				-40	0.00	26

Πίνακας Π.10: Υπολογισμός του Normalized Pore Volume για τις 8 ώρες λειτουργίας του συστήματος.

	Στάθμη (cm)	Στάθμη πάνω από τη ρητίνη (που είναι 10cm)	$\Delta H_{\text{εισοδού}}$ (cm)	Όγκος που έφυγε από το μπιτόνι στις 8hr (mL)	Παροχή (mL/min)	Treated Volume (mL)	Norm. Pore Volume	Σnorm. Pore Volume
Είσοδος	32		1.5	2602	21.69			
Στήλη 1	45	35				1915	54.19	246.80
Στήλη 2	27	17				1581	22.37	101.18
Στήλη 3	12.5	2.5				1192	11.25	48.51
Στήλη 4	0	0				1192	8.43	34.30

Πίνακας Π.11: Υπολογισμός του Normalized Pore Volume για τις 24 ώρες λειτουργίας του συστήματος.

	Στάθμη (cm)	Στάθμη πάνω από τη ρητίνη (που είναι 10cm)	$\Delta H_{\text{εισοδού}}$ (cm)	Όγκος που έφυγε από το μπιτόνι στις 24hr (mL)	Παροχή (mL/min)	Treated Volume (mL)	Norm. Pore Volume	Σnorm. Pore Volume
Είσοδος	22.6		9.4	16308	16.99			
Στήλη 1	47.6	37.6				15570	441	687
Στήλη 2	51.6	41.6				14753	209	310
Στήλη 3	13	3				14694	139	187
Στήλη 4	0	0				14694	104	138

Πίνακας Π.12: Υπολογισμός του Normalized Pore Volume για τις 30 ώρες λειτουργίας του συστήματος.

	Στάθμη (cm)	Στάθμη πάνω από τη ρητίνη (που είναι 10cm)	$\Delta H_{\text{εισοδού}}$ (cm)	Όγκος που έφυγε από το μπιτόνι στις 30hr (mL)	Παροχή (mL/min)	Treated Volume (mL)	Norm. Pore Volume	Σnorm. Pore Volume
Είσοδος	19.5		3.1	5378	14.94			
Στήλη 1	47.3	37.3				4646	131	819
Στήλη 2	56.5	46.5				3733	53	363
Στήλη 3	19	9				3556	34	221
Στήλη 4	11.5	1.5				3527	25	163

Πίνακας Π.13: Υπολογισμός του Normalized Pore Volume για τις 48 ώρες λειτουργίας του συστήματος.

	Στάθμη (cm)	Στάθμη πάνω από τη ρητίνη (που είναι 10cm)	$\Delta H_{\text{Εισόδου}}$ (cm)	Όγκος που έφυγε από το μπιτόνι στις 48hr (mL)	Παροχή (mL/min)	Treated Volume (mL)	Norm. Pore Volume	Σnorm. Pore Volume
Είσοδος	19.9		9.6	16655.47	16.12			
Στήλη 1	48.8	38.8				15894	450	1268
Στήλη 2	75.5	65.5				14608	207	569
Στήλη 3	21.8	11.8				14376	136	356
Στήλη 4	25.2	15.2				14077	100	263

Πίνακας Π.14: Υπολογισμός του Normalized Pore Volume για τις 72 ώρες λειτουργίας του συστήματος.

	Στάθμη (cm)	Στάθμη πάνω από τη ρητίνη (που είναι 10cm)	$\Delta H_{\text{Εισόδου}}$ (cm)	Όγκος που έφυγε από το μπιτόνι στις 72hr (mL)	Παροχή (mL/min)	Treated Volume (mL)	Norm. Pore Volume	Σnorm. Pore Volume
Είσοδος	5.6		14.3	24810	17.23			
Στήλη 1	51.5	41.5				23995	679	1947
Στήλη 2	101.1	91.1				22206	314	884
Στήλη 3	22.9	12.9				24140	228	584
Στήλη 4	26.1	16.1				21637	153	416

Πίνακας Π.15: Υπολογισμός του Normalized Pore Volume για τις 96 ώρες λειτουργίας του συστήματος.

	Στάθμη (cm)	Στάθμη πάνω από τη ρητίνη (που είναι 10cm)	$\Delta H_{\text{Εισόδου}}$ (cm)	Όγκος που έφυγε από το μπιτόνι στις 96hr (mL)	Παροχή (mL/min)	Treated Volume (mL)	Norm. Pore Volume	Σnorm. Pore Volume
Είσοδος	34.5		11	19084	16.74			
Στήλη 1	55	45				18201	515	2462
Στήλη 2	112.7	102.7				16184	229	1112
Στήλη 3	23.5	13.5				15919	150	734
Στήλη 4	24.5	14.5				15635	111	526

Πίνακας Π.16: Υπολογισμός του Normalized Pore Volume για τις 120 ώρες λειτουργίας του συστήματος.

	Στάθμη (cm)	Στάθμη πάνω από τη ρητίνη (που είναι 10cm)	$\Delta H_{\text{Εισόδου}}$ (cm)	Όγκος που έφυγε από το μπιτόνι στις 120hr (mL)	Παροχή (mL/min)	Treated Volume (mL)	Norm. Pore Volume	Σnorm. Pore Volume
Είσοδος	20.2		14.3	24809.71	17.23			
Στήλη 1	58.8	48.8				23852	675	3137
Στήλη 2	123	113				21633	306	1419
Στήλη 3	26.5	16.5				21309	201	935
Στήλη 4	23	13				21054	149	675

Πίνακας Π.17: Υπολογισμός του Normalized Pore Volume για τις 144 ώρες λειτουργίας του συστήματος.

	Στάθμη (cm)	Στάθμη πάνω από τη ρητίνη (που είναι 10cm)	$\Delta H_{\text{Εισόδου}}$ (cm)	Όγκος που έφυγε από το μπιτόνι στις 144hr (mL)	Παροχή (mL/min)	Treated Volume (mL)	Norm. Pore Volume	Σnorm. Pore Volume
Είσοδος	16.2		4	6940	4.82			
Στήλη 1	63.7	53.7				5885	167	3304
Στήλη 2	87.2	77.2				4370	62	1480
Στήλη 3	40	30				3781	36	971
Στήλη 4	23.4	13.4				3517	25	700

Πίνακας Π.18: Υπολογισμός του Normalized Pore Volume για τις 192 ώρες λειτουργίας του συστήματος.

	Στάθμη (cm)	Στάθμη πάνω από τη ρητίνη (που είναι 10cm)	$\Delta H_{\text{Εισόδου}}$ (cm)	Όγκος που έφυγε από το μπιτόνι στις 192hr (mL)	Παροχή (mL/min)	Treated Volume (mL)	Norm. Pore Volume	Σnorm. Pore Volume
Είσοδος	28.5		11.40	30636	2.36			
Στήλη 1	86.7	76.7				29130	824	4128
Στήλη 2	98	88				27402	388	1868
Στήλη 3	48.4	38.4				30636	289	1260
Στήλη 4	26.3	16.3				26328	186	886

Πίνακας Π.19: Υπολογισμός του Normalized Pore Volume για τις 288 ώρες λειτουργίας του συστήματος.

	Στάθμη (cm)	Στάθμη πάνω από τη ρητίνη (που είναι 10cm)	$\Delta H_{\text{Εισόδου}}$ (cm)	Όγκος που έφυγε από το μπιτόνι στις 288hr (mL)	Παροχή (mL/min)	Treated Volume (mL)	Norm. Pore Volume	Σnorm. Pore Volume
Είσοδος	23.1		5.4	14514	3.36			
Στήλη 1	100.3	90.3				12741	361	4488
Στήλη 2	117.4	107.4				10632	150	2018
Στήλη 3	58.6	48.6				14514	137	1397
Στήλη 4	24.2	14.2				9399	66	953

Πίνακας Π.20: Υπολογισμός του Normalized Pore Volume για τις 408 ώρες λειτουργίας του συστήματος.

	Στάθμη (cm)	Στάθμη πάνω από τη ρητίνη (που είναι 10cm)	$\Delta H_{\text{Εισόδου}}$ (cm)	Όγκος που έφυγε από το μπιτόνι στις 408hr (mL)	Παροχή (mL/min)	Treated Volume (mL)	Norm. Pore Volume	Σnorm. Pore Volume
Είσοδος	26.5		38.8	104288	15.15			
Στήλη 1	116	106				102206	2892	7380
Στήλη 2	87.4	77.4				100687	1424	3443
Στήλη 3	62.5	52.5				99656	940	2336
Στήλη 4	17.2	7.2				99515	704	1657

