



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΤΜΗΜΑ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

*«Διερεύνηση της αποτελεσματικότητας του ενισχυμένου
στοιχειακού νανοσιδήρου ως προς την απομάκρυνση
μικροοργανικών ρύπων από το νερό»*

Διπλωματική εργασία : Σαρακινίδου Άννα

Επιβλέπων : Νουτσόπουλος Κωνσταντίνος, Αναπληρωτής Καθηγητής
ΕΜΠ

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας (ΕΥΤ) του Τομέα Υδατικών Πόρων και Περιβάλλοντος της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, με σκοπό την ολοκλήρωση των προπτυχιακών μου σπουδών στη σχολή των Πολιτικών Μηχανικών.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της παρούσας διπλωματικής εργασίας, κ. Κωνσταντίνο Νουτσόπουλο για την άριστη συνεργασία μας και τη καθοδήγηση του καθ' όλη τη διάρκεια και επίσης για την δυνατότητα που μου έδωσε να αποκομίσω εργαστηριακή εμπειρία, ερευνώντας ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα που έχει σκοπό τη προστασία του περιβάλλοντος και τη διασφάλιση της δημόσιας υγείας.

Στη συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω ολόψυχα, τις υποψήφιες διδάκτορες Ανδριανή Γαλάνη και Ηλιάνα Πανάγου, για τη πολύτιμη βοήθεια, συμβολή και υποστήριξη τους καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας τόσο στο πειραματικό μέρος όσο και στο θεωρητικό υπόβαθρο της εργασίας.

Ακόμη, θέλω να ευχαριστήσω θερμά όλο το προσωπικό του Εργαστηρίου Υγειονομικής Τεχνολογίας για τη βοήθεια και στήριξη κατά τη διάρκεια της διεξαγωγής των πειραμάτων.

Τέλος, αφιερώνω τη συγγραφή αυτή στους γονείς μου Γιώργο και Αγγελική καθώς και στην υπόλοιπη οικογένεια μου που είναι πάντα δίπλα μου, με στηρίζουν και με εμπιστεύονται σε κάθε μου βήμα.

Περίληψη

Το αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η διερεύνηση της απομάκρυνσης οργανικών μικρορύπων από το νερό και συγκεκριμένα 7 επιλεγμένων ενώσεων σε συστήματα ασυνεχούς τροφοδοσίας (batch) με τη χρήση στοιχειακού νανοσιδήρου ενισχυμένου με υπερθειικό νάτριο $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Sodium Persulfate-PS) ή/και με υπεροξείδιο του υδρογόνου H_2O_2 (Hydrogen Peroxide). Επιπλέον μελετήθηκε και σε συστήματα συνεχούς τροφοδοσίας (στήλες) με τη χρήση στοιχειακού νανοσιδήρου ενισχυμένου με υπερθειικό νάτριο.

Οι οργανικοί μικρορύποι είναι ένα ζήτημα που τα τελευταία χρόνια ερευνάται από την επιστημονική κοινότητα αφού προκαλούν αρνητικές επιδράσεις στην ανθρώπινη υγεία αλλά και στο περιβάλλον αλλά και επειδή οι συμβατικές μονάδες επεξεργασίας δεν είναι σχεδιασμένες για την απομάκρυνση τέτοιων ουσιών. Στους αναδυόμενους μικρορύπους περιλαμβάνονται οι Ενδοκρινικοί διαταράκτες και οι φαρμακευτικές ενώσεις. Οι Ενδοκρινικοί διαταράκτες ανιχνεύονται κυρίως σε προϊόντα προσωπικής φροντίδας. Στην συγκεκριμένη εργασία μελετήθηκαν οι ενδοκρινικοί διαταράκτες: η Εννεύλοφαινόλη, η Δισφαινόλη Α, και η Τρικλοζάνη καθώς και οι φαρμακευτικές ενώσεις: η Ιμπουπροφένη, η Ναπροξένη, η Δικλοφενάκη και η Κετοπροφένη.

Η επιστημονική κοινότητα έχει δοκιμάσει διάφορες μεθόδους επεξεργασίας των ενώσεων αυτών. Ο στοιχειακός νανοσίδηρος είναι μια μέθοδος που έχει δοκιμαστεί αρκετά και έχει θετική επίδραση στην απομάκρυνση των ουσιών αυτών. Για την σύνθεση του έχει χρησιμοποιηθεί ιδιαίτερα μια πράσινη μέθοδος η οποία θεωρείται φιλική προς το περιβάλλον. Παράλληλα τα τελευταία χρόνια ερευνώνται και προχωρημένες μέθοδοι οξείδωσης και αρκετοί ερευνητές εξέτασαν τον συνδυασμό του nZVI με υπερθειικά.

Στην παρούσα εργασία ο nZVI παρασκευάστηκε ακολουθώντας μία πράσινη μέθοδο που έχει αναπτυχθεί στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών του ΕΜΠ (Toli et al., 2018) για την προσθήκη τόσο στα πειράματα batch όσο και στο σύστημα των στηλών. Η πειραματική διερεύνηση έγινε

σε δύο πειραματικά στάδια εκ των οποίων το ένα αφορούσε πειράματα batch ενώ το δεύτερο πειραματικό στάδιο αφορούσε σε πειράματα σε συστήματα στηλών.

Κατά το πρώτο πειραματικό στάδιο πραγματοποιήθηκαν δοκιμές πειραμάτων batch σε 3 πειραματικούς κύκλους. Στον πρώτο πειραματικό κύκλο έγινε χρήση του υπεροξειδίου του υδρογόνου H_2O_2 (Hydrogen Peroxide) σε συγκεντρώσεις 1, 2 και 3 mM ενώ πραγματοποιήθηκε το ίδιο πείραμα με την διαφορά και της προσθήκης του στοιχειακού νανοσιδήρου. Στον δεύτερο πειραματικό κύκλο έγινε χρήση υπερθειικού νατρίου $Na_2S_2O_8$ (Sodium Persulfate-PS) σε συγκεντρώσεις 1, 2 και 3 mM ενώ πραγματοποιήθηκε το ίδιο πείραμα με τη διαφορά και της προσθήκης του στοιχειακού νανοσιδήρου. Τέλος, στον τρίτο πειραματικό κύκλο, δοκιμάστηκαν 3 πειράματα με συνδυασμούς δόσεων υπεροξειδίου ($1mM=102\mu L$) και υπερσουλφιδίου ($1Mm=0,2187gr$) σε διάφορες δόσεις με R-nFe με τη διαφορά ότι το ένα αφορούσε στην προσθήκη των δύο οξειδωτικών μέσω την ίδια χρονική στιγμή $t=0$, το δεύτερο αφορούσε στη προσθήκη πρώτα της δόσης του υπεροξειδίου και την χρονική στιγμή $t=30min$ της δόσης του υπερσουλφιδίου, ενώ το τρίτο πείραμα είχε τη διαφορά ότι η προσθήκη των οξειδωτικών μέσω έγινε με ανάποδη σειρά σε σχέση με το δεύτερο πείραμα.

Κατά τον δεύτερο πειραματικό στάδιο πραγματοποιήθηκαν δύο πειραματικοί κύκλοι σε πιλοτικό σύστημα αποτελούμενο από μία στήλη κατασκευασμένη από πλεξιγκλάς. Στον πρώτο πειραματικό κύκλο, έγινε προσθήκη υπερθειικού νατρίου PS συγκέντρωσης 1mM με R-nFe ενώ, στον δεύτερο πειραματικό κύκλο, η διαφορά ήταν ότι έγινε προσθήκη υπερθειικού νατρίου PS συγκέντρωσης 5mM.

Από την πειραματική διερεύνηση των batch πειραμάτων προέκυψε ότι, στα πειράματα με προσθήκη στοιχειακού νανοσιδήρου οι υπό εξέταση ενώσεις εμφανίζουν μεγαλύτερο βαθμό απομάκρυνσης ενώ φαίνεται τα αποτελέσματα να μην είναι ευνοϊκά χωρίς R-nFe. Επιπλέον, φάνηκε ότι, με τη χρήση του οξειδωτικού μέσου PS οι ενώσεις εμφανίζουν υψηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης σε σχέση με το H_2O_2 .

Για τα πειράματα συνεχούς ροής, φάνηκε ότι, το σύστημα δεν είναι κατάλληλο να απομακρύνει την NP και στους δύο πειραματικούς κύκλους. Στον 1^ο πειραματικό κύκλο η TCS διατηρεί βαθμό απομάκρυνσης >80% μέχρι τη λήξη του πειράματος ενώ για τις υπόλοιπες ενώσεις (IBU, NPX, BPA, DCF, KFN) φαίνεται ο βαθμός απομάκρυνσης να μειώνεται σημαντικά μετά από 22 ώρες λειτουργίας του συστήματος. Τέλος, στον 2^ο πειραματικό κύκλο παρατηρήθηκε ότι, το σύστημα δεν βελτίωσε ιδιαίτερα την απομάκρυνση σε καμία ένωση ούτε εντοπίστηκε θετική συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης του οξειδωτικού μέσου και του βαθμού απομάκρυνσης.

Abstract

The purpose of this thesis is the investigation of the removal of organic micropollutants from water and specifically 7 selected compounds in batch systems using nano zero valent iron with sodium persulfate $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Sodium Persulfate-PS) and/or with peroxide Hydrogen H_2O_2 . In addition, it was also studied in continuous feed systems (columns) using nZVI with Persulfate.

Organic micropollutants are an issue that has been researched by the scientific community in recent year since they cause negative effect on human health and the environment and because conventional treatment units are not designed to remove such substances. Emerging micropollutants include endocrine disruptors and pharmaceutical compounds. Endocrine disruptors are mainly detected in personal care products. In this specific work, the endocrine disruptors: Ennenylphenol, Bisphenol A and Triclosan were studied as well as the pharmaceutical compounds: Ibuprofen, Naproxen, Diclofenac and Ketoprofen.

The scientific community has tried various methods of processing these compounds. Elemental nZVI is a method that has been tested quite a bit and has a positive effect on the removal of these substances. A green method has been used for its composition, which is considered environmentally friendly, At the same time, in recent years advanced oxidation methods have been researched and several researched have examined the combination of nZVI with PS/ H_2O_2 .

In the present work nZVI was synthesized following a green method that has been developed in the Metallurgical Laboratory of the School of Mining Metallurgical Engineering of NTUA (Toli et al., 2018) for the addition to both the batch experiments and the column system. The experimental investigation was done in two experimental stages one of which concerned the batch experiments while the second experimental stage concerned the experiments in column systems.

During the first experimental stage, batch experiments tests were carried out in 3 experimental cycles. In the first experimental cycle, H_2O_2 was used in concentrations of 1, 2 and 3 mM while the same experiment was carried out with the difference of the addition of nZVI. In the second experiment cycle, $Na_2S_2O_8$ was used in concentrations of 1, 2 and 3 mM while the same experiment was performed with the difference of the addition of nZVI. Finally, in the third experiments cycle, 3 experiments were tested with combinations of doses of peroxide (1mM=102 μ L) and persulfate (1mM=0,2187gr) in various doses with R-nFe with the difference that one involved the addition of the two oxidants through the same time at t=0, the second involved adding first the dose of peroxide and at t=30min the dose of persulfate, while the third experiment had the difference that the addition of the oxidants was done in reverse order compared to the second experiment.

During the second experimental stage, two experimental cycles were carried out in a pilot system consisting of a column made of Plexiglas. In the first experimental cycle, PS with a concentration of 1mM was added with R-nFe, while, in the second experimental cycle, the difference was that sodium PS with a concentration of 5mM was added.

From the experimental investigation of the batch experiments, it emerged that, in the experiments with the addition of R-nFe, the compounds in question show a greater degree of removal, while the results seem to be unfavorable without R-nFe. In addition, it was shown that with the use of the oxidizing agent PS, the compounds show higher removal rates compared to H_2O_2 .

For the continuous flow experiments, it appeared that the system is not suitable to remove NP in both experimental cycles. In the 1st experimental cycle, TCS maintains a degree of removal of >80% until the end of the experiment, while the remaining compounds (IBU, NPX, BPA, DCF, KFN) show that the degree of removal decreases

Πίνακας περιεχομένων

Ευχαριστίες.....	iii
Περίληψη.....	iv
Abstract	vii
Κατάλογος πινάκων.....	xiii
Κατάλογος σχημάτων.....	xiv
1. Εισαγωγή.....	1
2. Αναδύομενοι Μικρορύποι – Γενική ανασκόπηση.....	3
2.1 Εισαγωγή.....	3
2.2 Ενδοκρινικοί διαταράκτες – Endocrine Disrupting Chemicals (EDCs).....	6
2.2.1 <i>Εννεύλοφαινόλη (Nonylphenol, NP), Μονο- και δι- αιθοξυλιωμένες εννεύλοφαινόλες (Nonylphenol mono-ethoxylate & Nonylphenol di-ethoxylate, NP1EO & NP2EO)</i> 7	
2.2.2 <i>Δισφαινόλη Α (Bisphenol A, BPA)</i>	10
2.2.3 <i>Τρικλοζάνη (Triclosan, TCS)</i>	11
2.3 Φαρμακευτικές ουσίες – Pharmaceuticals NSAIDs.....	12
2.3.1 <i>Δικλοφενάκη-Diclofenac (DCF)</i>	14

2.3.2	<i>Ιβουπροφένη (Ibuprofen, IBU)</i>	15
2.3.3	<i>Κετοπροφένη (Ketoprofen, KTP)</i>	16
2.3.4	<i>Ναπροζένη (Naproxen, NPX)</i>	17
2.4	Νομοθετικό πλαίσιο	18
3.	Μέθοδοι απομάκρυνσης μικροοργανικών ενώσεων	21
3.1	Εισαγωγή	21
3.1.1	<i>Μέθοδοι απομάκρυνσης αναδυόμενων ρύπων μέσω βιολογικής επεξεργασίας νερού</i> 21	21
3.1.2	<i>Μέθοδοι απομάκρυνσης αναδυόμενων ρύπων μέσω φυσικής και χημικής επεξεργασίας νερού</i>	22
3.1.3	<i>Τεχνολογία μεμβράνης</i>	24
3.2	Προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας (Advance Oxidation Process, AOPS)	25
3.2.1	<i>Εισαγωγή</i>	25
3.2.2	<i>Κατηγορίες Προχωρημένων Μεθόδων οξείδωσης (AOPs)</i>	26
3.2.3	<i>Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα μεθόδων</i>	28
4.	Πειραματικό μέρος	30
4.1	Πειραματικό Πρωτόκολλο σύνθεσης του nZVI	30

4.2	Πειραματικό πρωτόκολλο των πειραμάτων ασυνεχούς τροφοδοσίας (batch tests)	37
4.3	Πειραματικό πρωτόκολλο πιλοτικού συστήματος συνεχούς τροφοδοσίας (στήλες)	40
4.4	Εργαστηριακές μέθοδοι για τον προσδιορισμό των ποιοτικών παραμέτρων	44
4.4.1	Μέθοδος εκχύλισης στερεής φάσης (<i>Solid Phase Extraction, SPE</i>)	44
4.4.2	Προσδιορισμός μικροοργανικών ενώσεων.....	46
4.4.3	Προσδιορισμός του <i>pH</i>	47
4.4.4	Προσδιορισμός της θερμοκρασίας και του διαλυμένου οξυγόνου.	47
5.	Αποτελέσματα πειραμάτων batch	48
5.1.	Παρουσίαση πειραμάτων με προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου	49
5.1.1	Επίδραση H_2O_2 χωρίς προσθήκη <i>R-nFe</i> (<i>Control</i>)	49
5.1.2	Συνεργιστική δράση H_2O_2 και <i>R-nFe</i>	53
5.2	Παρουσίαση πειραμάτων με προσθήκη υπερθεικών.....	57
5.2.1	Επίδραση <i>PS</i> χωρίς προσθήκη <i>R-nFe</i> (<i>Control</i>)	57
5.2.2	Συνεργιστική δράση <i>PS</i> και <i>R-nFe</i>	61
5.3	Σύγκριση της αποτελεσματικότητας των οξειδωτικών μέσων.....	65

5.4 Αποτελέσματα της συνεργιστικής δράσης των δύο οξειδωτικών μέσων (PS, H ₂ O ₂) και R-nFe	68
6. Αποτελέσματα πειραμάτων συνεχούς τροφοδοσίας-στήλες	74
7. Συμπεράσματα και προτάσεις για περαιτέρω διερεύνηση	80
7.1. Συμπεράσματα από πειράματα Batch	80
7.2. Συμπεράσματα από πειράματα στηλών	81
7.3 Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα	82
Βιβλιογραφικές αναφορές	83

Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 3:1 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα προχωρημένων μεθόδων επεξεργασίας. ...28

Πίνακας 4:1 Τεχνικά χαρακτηριστικά και ιδιότητες της ρητίνης Amberlyst 15 WET τύπου H⁺ σύμφωνα με τον κατασκευαστή (Sigma Aldrich).31

Πίνακας 4:2 Όργανα, υλικά και σκεύη που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση της R-nFe.34

Πίνακας 4:3 Υλικά, όργανα- σκεύη που χρησιμοποιήθηκαν κατά την πειραματική διαδικασία πειραμάτων ασυνεχούς τροφοδοσίας (batch)38

Πίνακας 4:4 Χαρακτηριστικά του πιλοτικού συστήματος συνεχούς τροφοδοσίας.....40

Πίνακας 4:5 Συσκευές και όργανα που χρησιμοποιήθηκαν για την πραγματοποίηση της μεθόδου εκχύλισης στερεής φάσης (SPE).....44

Πίνακας 5:1 Σύγκριση των ουσιών με βάση το βαθμό απομάκρυνσής τους με χρήση του οξειδωτικού μέσου peroxide στις διάφορες συγκεντρώσεις με προσθήκη ή χωρίς R-nFe.67

Πίνακας 5:2 Σύγκριση των ουσιών με βάση το βαθμό απομάκρυνσής τους με χρήση του οξειδωτικού μέσου persulfate στις διάφορες συγκεντρώσεις με προσθήκη ή χωρίς R-nFe. ...68

Κατάλογος σχημάτων

Σχήμα 4:1 Εικονική απεικόνιση της κατιονικής ρητίνης (R-Na) μετά τη προσθήκη διαλύματος NaCl και της κατιονικής ρητίνης (R-Fe) μετά της προσθήκη του διαλύματος FeCl ₃	32
Σχήμα 4:2 Η κατιονική ρητίνη R-nFe με τον ενσωματωμένο νανοσίδηρο.....	33
Σχήμα 4:3 Διάλυμα NaCl με κατιονική ρητίνη σε μπουκάλι 1 λίτρου μετά την ανάδευση.....	35
Σχήμα 4:4 Διήθηση πράσινου τσαγιού σε δύο φάσεις	36
Σχήμα 4:5 Κατιονική ρητίνη R-Fe μέσα σε εκχύλισμα πράσινου τσαγιού ώστε να παραχθεί R-nFe	36
Σχήμα 4:6 Φωτογραφική απεικόνιση του συστήματος των στηλών κατά τη λειτουργία της πρώτης στήλης.....	42
Σχήμα 4:7 Τροφοδοσία οξειδωτικού μέσου PS με περισταλτική αντλία.....	43
Σχήμα 4:8 Φωτογραφική απεικόνιση της συσκευής κενού (Agilent Technologies), των πλαστικών συρίγγων και των φυσίγγων C18 που χρησιμοποιούνται κατά την εκχύλιση στερεής φάσης.....	46
Σχήμα 5:1 Αποτελέσματα της επίδρασης peroxide χωρίς R-nFe για την ουσία Ibuprofen.	49
Σχήμα 5:2 Αποτελέσματα της επίδρασης peroxide χωρίς R-nFe για την ουσία Nonylphenol.	50
Σχήμα 5:3 Αποτελέσματα της επίδρασης peroxide χωρίς R-nFe για την ουσία Naproxen.	50
Σχήμα 5:4 Αποτελέσματα της επίδρασης peroxide χωρίς R-nFe για την ουσία Triclosan.	51

Σχήμα 5:5 Αποτελέσματα της επίδρασης peroxide χωρίς R-nFe για την ουσία Bisphenol-A.	51
Σχήμα 5:6 Αποτελέσματα της επίδρασης peroxide χωρίς R-nFe για την ουσία Diclofenac.	52
Σχήμα 5:7 Αποτελέσματα της επίδρασης peroxide χωρίς R-nFe για την ουσία Ketoprofen.	52
Σχήμα 5:8 Αποτελέσματα της επίδρασης peroxide με προσθήκη R-nFe για την ουσία Ibuprofen.	53
Σχήμα 5:9 Αποτελέσματα της επίδρασης peroxide με προσθήκη R-nFe για την ουσία Nonylphenol.	54
Σχήμα 5:10 Αποτελέσματα της επίδρασης peroxide με προσθήκη R-nFe για την ουσία Naproxen.	54
Σχήμα 5:11 Αποτελέσματα της επίδρασης peroxide με προσθήκη R-nFe για την ουσία Triclosan.....	55
Σχήμα 5:12 Αποτελέσματα της επίδρασης peroxide με την προσθήκη R-nFe για την ουσία Bisphenol-A.....	55
Σχήμα 5:13 Αποτελέσματα της επίδρασης peroxide με την προσθήκη R-nFe για την ουσία Diclofenac.	56
Σχήμα 5:14 Αποτελέσματα της επίδρασης peroxide με την προσθήκη R-nFe για την ουσία Ketoprofen.....	56
Σχήμα 5:15 Αποτελέσματα της επίδρασης PS χωρίς R-nFe για την ουσία Ibuprofen.	57
Σχήμα 5:16 Αποτελέσματα της επίδρασης PS χωρίς R-nFe για την ουσία Nonylphenol.	58
Σχήμα 5:17 Αποτελέσματα της επίδρασης PS χωρίς R-nFe για την ουσία Naproxen.	58

Σχήμα 5:18 Αποτελέσματα της επίδρασης PS χωρίς R-nFe για την ουσία Triclosan.....	59
Σχήμα 5:19 Αποτελέσματα της επίδρασης PS χωρίς R-nFe για την ουσία Bisphenol-A.	59
Σχήμα 5:20 Αποτελέσματα της επίδρασης PS χωρίς R-nFe για την ουσία Diclofenac.	60
Σχήμα 5:21 Αποτελέσματα της επίδρασης PS χωρίς R-nFe για την ουσία Ketoprofen.....	60
Σχήμα 5:22 Αποτελέσματα της επίδρασης PS με προσθήκη R-nFe για την ουσία Ibuprofen.	62
Σχήμα 5:23 Αποτελέσματα της επίδρασης PS με προσθήκη R-nFe για την ουσία Nonylphenol.	62
Σχήμα 5:24 Αποτελέσματα της επίδρασης PS με προσθήκη R-nFe για την ουσία Naproxen.	63
Σχήμα 5:25 Αποτελέσματα της επίδρασης PS με προσθήκη R-nFe για την ουσία Triclosan..	63
Σχήμα 5:26 Αποτελέσματα της επίδρασης PS με προσθήκη R-nFe για την ουσία Bisphenol-A	64
Σχήμα 5:27 Αποτελέσματα της επίδρασης PS με προσθήκη R-nFe για την ουσία Diclofenac.	64
Σχήμα 5:28 Αποτελέσματα της επίδρασης PS με προσθήκη R-nFe για την ουσία Ketoprofen.	65
Σχήμα 5:29 Αποτελέσματα της συνεργιστικής δράσης των οξειδωτικών μέσων PS με H ₂ O ₂ με προσθήκη R-nFe για την Ibuprofen.....	70
Σχήμα 5:30 Αποτελέσματα της συνεργιστικής δράσης των οξειδωτικών μέσων PS με H ₂ O ₂ με προσθήκη R-nFe για την Nonylphenol.....	70

Σχήμα 5:31 Αποτελέσματα της συνεργιστικής δράσης των οξειδωτικών μέσων PS με H ₂ O ₂ με προσθήκη R-nFe για την Naproxen.....	71
Σχήμα 5:32 Αποτελέσματα της συνεργιστικής δράσης των οξειδωτικών μέσων PS με H ₂ O ₂ με προσθήκη R-nFe για την Triclosan.	71
Σχήμα 5:33 Αποτελέσματα της συνεργιστικής δράσης των οξειδωτικών μέσων PS με H ₂ O ₂ με προσθήκη R-nFe για την Bisphenol.	72
Σχήμα 5:34 Αποτελέσματα της συνεργιστικής δράσης των οξειδωτικών μέσων PS με H ₂ O ₂ με προσθήκη R-nFe για την Diclofenac.	72
Σχήμα 5:35 Αποτελέσματα της συνεργιστικής δράσης των οξειδωτικών μέσων PS με H ₂ O ₂ με προσθήκη R-nFe για την Ketoprofen.	73
Σχήμα 6:1 Αποτελέσματα πειραμάτων συνεχούς τροφοδοσίας προσθήκη συγκέντρωσης Persulfate 1mM και 5mM για την ουσία Ibuprofen.	76
Σχήμα 6:2 Αποτελέσματα πειραμάτων συνεχούς τροφοδοσίας προσθήκη συγκέντρωσης Persulfate 1mM και 5mM για την Nonylphenol.	76
Σχήμα 6:3 Αποτελέσματα πειραμάτων συνεχούς τροφοδοσίας προσθήκη συγκέντρωσης Persulfate 1mM και 5mM για την Naproxen.	77
Σχήμα 6:4 Αποτελέσματα πειραμάτων συνεχούς τροφοδοσίας προσθήκη συγκέντρωσης Persulfate 1mM και 5mM για την Triclosan.	77
Σχήμα 6:5 Αποτελέσματα πειραμάτων συνεχούς τροφοδοσίας προσθήκη συγκέντρωσης Persulfate 1mM και 5mM για την Bisphenol-A.....	78
Σχήμα 6:6 Αποτελέσματα πειραμάτων συνεχούς τροφοδοσίας προσθήκη συγκέντρωσης Persulfate 1mM και 5mM για την Diclofenac.....	78

Σχήμα 6:7 Αποτελέσματα πειραμάτων συνεχούς τροφοδοσίας προσθήκη συγκέντρωσης
Persulfate 1mM και 5mM για την Ketoprofen.79

1. Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια οι αναδύομενοι οργανικοί μικρορύποι έχουν απασχολήσει το ερευνητικό κοινό λόγω των σοβαρών επιπτώσεων που προκαλούν στο περιβάλλον. Παρότι βρίσκονται σε μικρές συγκεντρώσεις της τάξεως ng-μg έχει διαπιστωθεί ότι οι συμβατικές μονάδες επεξεργασίας αδυνατούν να τις απομακρύνουν, ενώ ταυτόχρονα εμφανίζουν υψηλή ικανότητα αντίδρασης, καθώς και μεγάλη τάση βιοσυσσώρευσης. Έτσι, η συγκεκριμένη εργασία έχει ως στόχο να διερευνήσει την αποτελεσματικότητα της επίδρασης του ενισχυμένου στοιχειακού νανοσιδήρου από το νερό στην απομάκρυνση των ενώσεων στόχων. Οι αναλύσεις αυτές, όπως και τα πειράματα επεξεργασίας, πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών ΕΜΠ.

Η παρούσα εργασία περιλαμβάνει τα παρακάτω κεφάλαια :

1. Το παρόν κεφάλαιο, στο οποίο γίνεται εισαγωγή στο αντικείμενο της εργασίας
2. Το κεφάλαιο 2, στο οποίο γίνεται μια βιβλιογραφική ανασκόπηση των ευρύτερων κατηγοριών των αναδύομενων οργανικών μικρορύπων, καθώς και των 7 ενώσεων στόχων που μας απασχόλησαν στην παρούσα διπλωματική και τέλος γίνεται μια αναφορά στο νομοθετικό πλαίσιο που επικρατεί μέχρι στιγμής για τις συγκεκριμένες ενώσεις στην Ε.Ε αλλά και σε άλλες χώρες.
3. Το κεφάλαιο 3, στο οποίο περιγράφονται οι μέθοδοι επεξεργασίας τέτοιων ενώσεων σύμφωνα με την βιβλιογραφία, καθώς και τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματά τους.
4. Το κεφάλαιο 4, στο οποίο παρουσιάζονται όλα τα πειραματικά πρωτόκολλα που ακολουθήθηκαν στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας, τα υλικά και οι μέθοδοι.
5. Το κεφάλαιο 5, στο οποίο παρουσιάζονται όλα τα αποτελέσματα των πειραμάτων ασυνεχούς τροφοδοσίας (πειράματα batch), ενώ γίνεται και σύγκριση αυτών μεταξύ τους.
6. Το κεφάλαιο 6, στο οποίο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων συνεχούς ροής (πειράματα στηλών).

7. Το κεφάλαιο 7, στο οποίο γίνεται σχολιασμός των αποτελεσμάτων των πειραμάτων ασυνεχούς τροφοδοσίας και των πειραμάτων σε συστήματα στηλών και παρατίθενται προτάσεις για περαιτέρω έρευνα.

2. Αναδυόμενοι Μικρορύποι – Γενική ανασκόπηση

2.1 Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια ένας συνεχώς αυξανόμενος αριθμός συνθετικών ή ακόμα και φυσικών οργανικών ουσιών έχει προκαλέσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον και ανησυχία στην επιστημονική κοινότητα. Οι ουσίες αυτές αναγνωρίζονται ως μέρος των «αναδυόμενων μικρορύπων» (Emerging Contaminants, ECs) και είναι δύσκολο να απομακρυνθούν από τα υγρά απόβλητα με τις συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας λυμάτων. 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 ανθεκτικότητά τους, η τάση να συσσωρεύονται και ο σχηματισμός σύμπλοκων ενώσεων, μπορεί να οδηγήσει σε χρόνιες επιδράσεις στους υδρόβιους ζωντανούς οργανισμούς, στην υγεία των ανθρώπων και των ζώων, αλλά και στο περιβάλλον σε μακροχρόνια έκθεση (Pesqueira κ.ά. 2020). Στο εξής οι ουσίες αυτές θα αναφέρονται ως αναδυόμενοι ρύποι στην παρούσα διπλωματική ωστόσο, η πιο κατάλληλη ονομασία αυτών των ρύπων είναι ρύποι προτεραιότητας ή ρύποι αναδυόμενης ανησυχίας.

Σύμφωνα με τους διεθνείς οργανισμούς, «αναδυόμενος ρύπος», με την ευρύτερη έννοια, ορίζεται κάθε συνθετική ή φυσικά υπάρχουσα χημική ουσία ή κάθε μικροοργανισμός, που δεν ελέγχεται συνήθως ή δεν υπάρχουν περιβαλλοντικοί όροι για αυτόν και που είναι ύποπτος ή ενδεχομένως και γνωστός, για ανεπιθύμητες επιδράσεις στην ανθρώπινη υγεία και στους οργανισμούς που αναπτύσσονται σε ένα οικοσύστημα (UNESCO). Ονομάζονται μικρορύποι, διότι απελευθερώνονται στο περιβάλλον σε μικρές ποσότητες και ανιχνεύονται στο νερό σε επίπεδα ng/L έως µg/L ή ακόμη και pg/L. Οι μικρορύποι δεν παράγονται με φυσικό τρόπο, αλλά η παρουσία τους στο υδάτινο περιβάλλον οφείλεται σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Ωστόσο, η ύπαρξη τους στους υδάτινους αποδέκτες οδηγεί το ερευνητικό ενδιαφέρον να εστιάζει κυρίως στα τοξικολογικά και χημικά τους χαρακτηριστικά.

Οι αναδυόμενοι μικρορύποι είναι ένα παγκόσμιο φαινόμενο, με πηγές που προέρχονται κυρίως από ανθρώπινες δραστηριότητες. Τους συναντάμε σε μεγάλο εύρος προϊόντων που χρησιμοποιεί ο άνθρωπος καθημερινά και αφορούν ουσίες που περιέχονται σε προϊόντα όπως: σαπούνια, σαμπουάν, οδοντόπαστες, απολυμαντικά και βιοκτόνα, αντηλιακά, φαρμακευτικά, επιβραδυντές φλόγας και σε προϊόντα για τη βιομηχανία και το σπίτι κ.ο.κ..

Οι οργανικοί μικρορύποι μπορεί να εισέρχονται στο υδάτινο περιβάλλον είτε άμεσα είτε έμμεσα, μέσω σημειακών και διάχυτων πηγών. 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). Πιο συγκεκριμένα, στα επεξεργασμένα αστικά λύματα ανιχνεύονται φαρμακευτικές ουσίες που έχουν καταναλωθεί από τον άνθρωπο, έχουν μεταβολιστεί στο σώμα και εκκρίνονται μέσω των ούρων και των περιττωμάτων τους, καθώς και προϊόντα καθαρισμού και προσωπικής φροντίδας, αλλά και νοσοκομειακά και βιομηχανικά απόβλητα που έχουν καταλήξει στην αποχέτευση. Παρόλο που οι συμβατικές εγκαταστάσεις βιολογικής επεξεργασίας λυμάτων και οι συνδυασμένες εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων-όμβριων υδάτων είναι σχεδιασμένες για την απομάκρυνση παθογόνων και αιωρούμενων στερεών δεν μπορούν να απομακρύνουν αναδυόμενους ρύπους όπως φαρμακευτικά προϊόντα και προϊόντα προσωπικής φροντίδας (PPCP) (Metcalf & Eddy κ.ά. 2007). Πρόσθετα, άλλες σημειακές πηγές των ECs είναι και οι χώροι υγειονομικής ταφής, καθώς και οι διαρροές υγρών αποβλήτων από σηπτικές δεξαμενές.

Σχετικά με τη δεύτερη κατηγορία πηγής ρύπανσης έχει διαπιστωθεί ότι οι διάχυτες είναι μη διακριτές πηγές που βρίσκονται σε μεγάλες περιοχές. Παρατηρείται δυσκολία ως προς τον εντοπισμό τους μιας και έχουν την ικανότητα να επεκταθούν σε μεγάλη γεωγραφική κλίμακα (Larworth κ.ά. 2012a). Περιλαμβάνει πηγές όπως: γεωργική απορροή (λιπάσματα και φυτοφάρμακα), όμβρια ύδατα και αστική απορροή, διαρροή από πλημμυρικά φαινόμενα των παντορροϊκών αποχετευτικών δικτύων ή εκροές από σπασμένες σωληνώσεις που μπορούν να προκαλέσουν απελευθέρωση μεγάλων

ποσοτήτων μη επεξεργασμένων αποβλήτων σε επιφανειακά ή υπόγεια νερά με υψηλές συγκεντρώσεις αναδύομενων ρύπων (Jekel et al, 2015 & Ritter κ.ά. 2002).

Τα παραπάνω δίνουν μια ιδέα σχετικά με το πόσο σύνθετο και πολύπλοκο είναι το θέμα της παρουσίας των αναδύομενων ρύπων στα υδάτινα οικοσυστήματα. Ένα ευρύ φάσμα από χημικές ουσίες και μικροβιακούς παράγοντες με διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες, τοξικολογικά χαρακτηριστικά και βαθμό δυνητικού κινδύνου που πρέπει να αντιμετωπιστεί με τέτοιο τρόπο ώστε με την κατάλληλη επεξεργασία να είναι εφικτή η απομάκρυνσή τους. Προς αυτήν την κατεύθυνση χρειάζονται να υιοθετηθούν εναλλακτικές τεχνολογίες, είτε να συνδυαστούν μεταξύ τους κατά τέτοιο τρόπο, ώστε να επιτευχθεί το καλύτερο αποτέλεσμα, με το μικρότερο περιβαλλοντικό αποτύπωμα, όχι μόνο για την προστασία του περιβάλλοντος, αλλά και για τη δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης του νερού.

Ανάμεσα σε αυτή τη μακρά λίστα χημικών ουσιών οι αναδύομενοι ρύποι μπορούν να διαχωριστούν σε υποκατηγορίες ανάλογα με τη συμπεριφορά τους στο περιβάλλον, την προέλευση και την χημική τους δομή αλλά και των επιπτώσεων στους ζώντες οργανισμούς. Ωστόσο, στη παρούσα διπλωματική, μελετήθηκαν ουσίες που ανήκουν στις υποκατηγορίες των Ενδοκρινικών διαταρακτών και των Φαρμακευτικών ενώσεων και πιο ειδικά σε επτά οργανικές ενώσεις. Αναλυτικά θα παρουσιαστούν οι εννεύλοφαινόλες, η δισφαινόλη Α και η τρικλοζάνη, ενώσεις που ανήκουν στους Ενδοκρινικούς διαταράκτες και περιέχονται σε προϊόντα προσωπικής φροντίδας καθώς και η ιμπουπροφένη, η ναπροξένη, η κετοπροφένη και η δικλοφενάκη ενώσεις που ανήκουν στις Φαρμακευτικές ουσίες και πιο συγκεκριμένα στην κατηγορία των μη στεροειδών-αντιφλεγμονωδών φαρμάκων.

2.2 Ενδοκρινικοί διαταράκτες – Endocrine Disrupting Chemicals (EDCs)

Πληθώρα ουσιών που συγκαταλέγονται στους αναδυόμενους ρύπους χαρακτηρίζονται ως ενδοκρινικοί διαταράκτες. Ο Οργανισμός Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (EPA) έχει ορίσει ως EDCs ενώσεις που διαταράσσουν το ενδοκρινικό σύστημα παρεμποδίζοντας τη σύνθεση, την έκκριση, τη μεταφορά, τη δέσμευση ή την αποβολή φυσικών ορμονών στο σώμα που είναι υπεύθυνες για τη συντήρηση της ομοιόστασης, της αναπαραγωγής, της ανάπτυξης ή/και της συμπεριφοράς (Kavlock et al., 1996). Απλοποιημένα, αυτό σημαίνει ότι οι ενδοκρινικοί διαταράκτες είναι εξωγενείς ουσίες ή χημικά μείγματα ουσιών που παρεμβαίνουν στη φυσιολογική λειτουργία των ορμονών (Kabir, ER, Rahman, MS, & Rahman, I. (2015)). Οι ουσίες αυτών ανιχνεύονται κυρίως σε μικρές συγκεντρώσεις στο υδάτινο περιβάλλον και στην εκροή των ΕΕΛ, ωστόσο είναι ικανές να προκαλέσουν σοβαρές βλάβες στην υγεία των υδρόβιων και χερσαίων οργανισμών. Έτσι, η έκθεση του ανθρώπινου οργανισμού σε ενδοκρινικούς διαταράκτες μπορεί να προκαλέσει επιπτώσεις που σχετίζονται με διαταραχές του θυρεοειδούς αδένα, διάφορες παθήσεις του νευρικού συστήματος, αυξημένη εμφάνιση ορισμένων ειδών καρκίνου, προβλήματα γονιμότητας, μαθησιακές δυσκολίες, προβλήματα ανάπτυξης του εγκεφάλου και παραμορφώσεις του σώματος (Mendes, 2002; Birkett & Lester, 2003). Χαρακτηριστικό είναι ότι τα αρσενικά ψάρια που έχουν εκτεθεί σε χαμηλές συγκεντρώσεις συστατικών των αντισυλληπτικών φαρμάκων, μπορούν να αλλάξουν το φύλο τους ως αποτέλεσμα των διαταραχών στο ενδοκρινικό σύστημα κι έτσι επηρεάζεται άμεσα η ικανότητα ενός πληθυσμού να αναπαραχθεί (EE, 2019).

Οι EDCs περιλαμβάνουν τα εξής: φυτοφάρμακα (π.χ. ζιζανιοκτόνα), μόνιμα οργανοχλωρίδια και οργανοαλογόγονούχες ενώσεις (π.χ. διοξίνες, φουράνια, πολυχλωριωμένα διφαινύλια), αλκυλοφαινόλες (π.χ. εννεύλοφαινόλη), βαρέα μέταλλα (π.χ. κάδμιο, μόλυβδος, υδράργυρος), φυτοοιστρογόνα (π.χ. β-σιτοστερόλη) και συνθετικές και φυσικές ορμόνες (π.χ. β-οιστραδιόλη).

Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι στις εγκαταστάσεις χλωρίωσης τόσο των αποβλήτων όσο και του πόσιμου νερού μπορούν να παραχθούν παραπροϊόντα τα οποία συγκαταλέγονται στην κατηγορία αυτή.

Στην παρούσα διπλωματική μελέτη από την κατηγορία των EDCs εξετάστηκαν η εννεύλοφαινόλη, οι μονο και δι- αιθοξυλιωμένες εννεύλοφαινόλες, η δισφαινόλη Α και η τρικλοζάνη, οι οποίες παρουσιάζονται αναλυτικά και δίνονται πληροφορίες σχετικά με τις φυσικοχημικές ιδιότητές τους και με την τοξικότητά τους στο υδάτινο περιβάλλον.

2.2.1 Εννεύλοφαινόλη (Nonylphenol, NP), Μονο- και δι- αιθοξυλιωμένες εννεύλοφαινόλες (Nonylphenol mono-ethoxylate & Nonylphenol di-ethoxylate, NP1EO & NP2EO)

Οι εννεύλοφαινόλες είναι οργανικές ενώσεις που ανήκουν στη γενικότερη χημική κατηγορία των αλκυλοφαινολών (alkylphenols, APs). Η εννεύλοφαινόλη και τα αιθυλενόξυ παράγωγά της θεωρούνται η πιο σημαντική ομάδα των αλκυλοφαινολών και των παραγωγών τους. Η NP μπορεί να προέρχεται από τη σταδιακή διάσπαση των πολυαιθοξυλιωμένων εννεύλοφαινολών (nonylphenol ethoxylate-NPEOs), όταν αυτές καταλήξουν είτε στις Εγκαταστάσεων Επεξεργασίας Λυμάτων είτε στο υδάτινο περιβάλλον (Wang, et al., 2014).

Οι NPEOs παράγονται από την αιθοξυλίωση της NP και αποτελούνται από την εννεύλοφαινόλη και το αιθοξυλιωμένο τμήμα. Η εννεύλοφαινόλη μπορεί να είναι είτε ευθεία είτε διακλαδισμένη. Η διαλυτότητά τους εξαρτάται από τον αριθμό των πολικών ομάδων που σχηματίζονται στο υδρόφιλο κομμάτι τους και άρα οι NPEOs με μικρές αλυσίδες, όπως είναι η NP1EO και η NP2EO είναι λιπόφιλες (Ahel & Giger, 1993a). Τα αιθυλενόξυ παράγωγα έχουν μεγαλύτερη διαλυτότητα σε σχέση με τις ελεύθερες αλκυλοφαινόλες. Με την αποικοδόμηση και το σχηματισμό ενώσεων με λιγότερες

αιθυλενόξυ ομάδες μειώνεται η διαλυτότητα τους και αυξάνεται η τάση τους να συσσωρεύονται στην οργανική φάση των στερεών.

Σημαντικές πηγές των NPEOs στο περιβάλλον είναι βιομηχανική και οικιακή με τις βιομηχανικές διεργασίες να συνεισφέρουν σε ποσοστό της τάξεως 55% της συνολικής χρήσης, ενώ το 30% και το 15% να προέρχεται από βιομηχανικό και οικιακό καθαρισμό αντίστοιχα. Ειδικότερα, οι NP λόγω των επιφανειοδραστικών ιδιοτήτων τους, χρησιμοποιούνται κυρίως σε βιομηχανίες με: κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα, προϊόντα προσωπικής φροντίδας, χαρτί, απορρυπαντικά προϊόντα και φυτοφάρμακα. Εντούτοις, χρησιμοποιούνται ως ενδιάμεσο προϊόν για την παραγωγή κυρίως των πολυαιθοξυλιωμένων εννεύλοφαινολών (NPEOs) αλλά και για αυτή των ρητινών, πλαστικών, σταθεροποιητών κ.α.

Λόγω της εκτεταμένης χρήσης τους, το μεγαλύτερο ποσοστό αυτών των ουσιών απορρίπτεται στα λύματα. Έτσι, μόλις βρεθούν στο περιβάλλον, οι αιθοξυλικές εννεύλοφαινόλες μεταμορφώνονται σε μεταβολικά ενδιάμεσα που είναι η εννεύλοφαινόλη, η μονοαιθοξυλική εννεύλοφαινόλη, η εννεύλοφαινόλη διαιθοξυλική και διάφορες σχετικές ενώσεις με μικροβιακό μετασχηματισμό

Η NP αποτελείται από ένα φαινολικό δακτύλιο και μια αλυσίδα με εννέα άτομα άνθρακα με: χημικό τύπο $C_{15}H_{24}O$, πυκνότητα 953 kg/m^3 και μοριακό βάρος $220,34 \text{ g/mol}$. Με βάση τις φυσικοχημικές της ιδιότητες, η NP είναι ένα ανοιχτό κίτρινο παχύρευστο υγρό και χαρακτηρίζεται ως υδρόφοβη, λιπόφιλη και ημιπτητική με σχετικά χαμηλή διαλυτότητα στο νερό, ενώ έχει την τάση να προσροφώνται στο έδαφος (Ying, et al., 2002)..

Στο υδάτινο περιβάλλον η NP εμφανίζει βιοσυσσωρευση, ανθεκτικότητα και μεγάλη τοξικότητα στους υδρόβιους οργανισμούς με οιστρογονικές ιδιότητες. Είναι σημαντικό να τονιστεί πως σε κάθε στάδιο της ζωής του οργανισμού οι ρυθμιστικοί μηχανισμοί των κυττάρων και των οργάνων είναι πολύπλοκοι και διαφέρουν, με αποτέλεσμα η τοξικότητας της εννεύλοφαινόλης να εξαρτάται από πολλές συνισταμένες και να αποτελεί ένα πολυπαραγοντικό ζήτημα (Soares, Guieysse, Jefferson, Cartmell, &

Lester, 2008). Σε σύγκριση με την NP, οι NP1EO και NP2EO εμφανίζουν μικρότερη τοξικότητα και ανθεκτικότητα στους υδρόβιους οργανισμούς και μπορούν να διασπαστούν σε NP για το λόγο αυτό τις μελετάμε.

Οι NP και NPEOs παρατηρήθηκαν σε δείγματα θαλασσινού νερού, γλυκού νερού, σε υπόγεια νερά, σε ιζήματα, στο έδαφος και στους υδρόβιους οργανισμούς. Η NP ανιχνεύτηκε επίσης στο μητρικό γάλα, στο αίμα και στα ούρα και σχετίζεται με αναπαραγωγικές και αναπτυξιακές επιδράσεις στα τρωκτικά (USEPA, 2018). Η έκθεση του ανθρώπου στην εννεύλοφαινόλη μπορεί να συμβεί έπειτα από έκθεση με νερό και φαγητό που περιέχουν την ουσία αυτή ή κατά την έκθεση στο χώρο εργασίας, ωστόσο δυσκολία παρουσιάζεται ως προς την εκτίμηση των επιπτώσεων της έκθεσης του ανθρώπου σε αυτή (Cherry, Labreche, Collins, & Tulandi, 2001; De Rosa, et al., 2003; Swan, et al., 2003). Μετά την έκθεση στην NP παρατηρήθηκε ότι ο χρόνος ημι-ζωής στο αίμα ήταν 2-3 ώρες. Μάλιστα το γαστρεντερικό σύστημα την απορρόφησε και μικρό μέρος της βρέθηκε στα κόπρανα και στα ούρα (Muller & Schlatter, 2009).

Σύμφωνα με την νομοθεσία στην ΕΕ, η NP και οι NPnEOs χαρακτηρίστηκαν ως ρύποι προτεραιότητας στην Οδηγία 2000/60/EK βάσει της Απόφασης 2455/2001/EK, ενώ, δύο χρόνια αργότερα με την Οδηγία 2003/53/EK περιορίστηκε η διάθεσή τους σε χρήσεις οι οποίες έχουν ως συνέπεια απορρίψεις ή διαρροές τους στο περιβάλλον. Αποτέλεσμα αυτών, είχαν την θέσπιση των ορίων με μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση στα επιφανειακά νερά ίση με 2 µg/L βάσει της Οδηγία 2013/39/ΕΕ.

2.2.2 Δισφαινόλη Α (Bisphenol A, BPA)

Η δισφαινόλη Α (BPA), μια χημική ένωση η οποία ανήκει στην κατηγορία των EDCs, θεωρείται από τις πιο μελετημένες και ευρέως χημικά χρησιμοποιημένες (Michałowicz, 2014). Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία παρασκευάστηκε το 1890 και άρχισε να χρησιμοποιείται το 1930 λόγω της θετικής δράσης της στο αναπαραγωγικό σύστημα των θηλυκών ποντικών ως τεχνητό οιστρογόνο (Giulivo et al., 2016).

Η BPA είναι μια οργανική ένωση η οποία αποτελείται από δύο δακτυλίους φαινόλης, οι οποίοι ενώνονται μέσω δύο συνδεδεμένων μεθυλίων (Kang, et al., 2005). Είναι λευκό στερεό και διαλύεται εύκολα σε οργανικούς διαλύτες, αλλά ελάχιστα στο νερό. Έχει χημικό τύπο $C_{15}H_{16}O_2$, μοριακό βάρος 228 g/mol και πυκνότητα 1,20 g/cm³ στους 20-25°C (Staples, et al., 1998). Κύρια χαρακτηριστικά των ιδιοτήτων της είναι πως πρόκειται για υδρόφοβη μη πτητική ένωση με λιπόφιλη συμπεριφορά και έχει την τάση να δεσμεύεται στα ιζήματα και στη σωματιδιακή φάση.

Το 65% της παραγόμενης δισφαινόλης χρησιμοποιείται στην βιομηχανία πλαστικών για την παραγωγή πολυανθρακικών, το 28% για εποξικές ρητίνες και το υπόλοιπο 7% σε άλλα προϊόντα πχ: επιβραδυντικά πυρός, ακόρεστα πολυεστερικά-ρητίνες στυρενίου, προϊόντα PVC κ.α (Χριστοφιλόπουλος, 2012).

Η BPA ανιχνεύεται στις εκροές των ΕΕΛ, σε Χώρους Ανεξέλεγκτης Διάθεσης Απορριμμάτων (Χ.Α.Δ.Α), στις εκροές των βιομηχανιών που τη παράγουν ή τη χρησιμοποιούν ως πρώτη ύλη για την παραγωγή άλλων προϊόντων καθώς και στα στραγγίδια των Χώρων Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων (Χ.Υ.Τ.Α).

Ως προς τις τοξικές επιδράσεις της, η BPA τα τελευταία χρόνια έχει αξιολογηθεί και διαπιστώθηκε ότι αποτελεί κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία, το περιβάλλον, καθώς και τα υδάτινα οικοσυστήματα. Συγκεκριμένα, στον άνθρωπο μπορεί να εισέλθει μέσω πλαστικών δοχείων, που περιέχουν νερό ή φαγητό και να διαταράξει την λειτουργία των κυττάρων, την αναπαραγωγή και την ανάπτυξη, προκαλώντας δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία όπως για παράδειγμα ανοσολογικές λειτουργίες, θυρεοειδείς

λευκωματουρία κ.α. Ταυτόχρονα, στο υδάτινο περιβάλλον και στο οικοσύστημα μπορεί να προκαλέσει θηλυκοποίηση σε αρκετά είδη ζώων και αναπτυξιακές ανωμαλίες.

Βάσει των παραπάνω τοξικών χαρακτηριστικών της BPA κρίθηκε αναγκαίο να θεσπιστούν όρια ως προς την διάθεση και την έκθεσή της στους οργανισμούς, καθώς και στους υδάτινους αποδέκτες, ενώ σε πολλές χώρες έχουν απαγορεύσει τη χρήση της. Για το λόγο αυτό, το 1993 η Αρχή Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (U.S. Environmental Protection Agency, U.S. EPA) θέσπισε μέγιστο επιτρεπόμενο όριο τα 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ σωματικού βάρους ημερησίως (USEPA, 2010) και το 2008 απαγορεύτηκε η χρήση της σε προϊόντα που απευθύνονται σε παιδιά ηλικίας των 7 ετών και κάτω. Λίγα χρόνια αργότερα, το 2015, η Ευρωπαϊκή Αρχή για την Ασφάλεια των Τροφίμων (European Food Safety Authority, EFSA) (EFSA, 2015) όρισε τη τιμή των 4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ σωματικού βάρους. Ταυτόχρονα, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή απαγόρευσε τη χρήση της σύμφωνα με την Οδηγία 2011/8/EK για την παραγωγή πλαστικών μπουκαλιών βρεφικής ηλικίας. Επίσης απαγόρευσε την εισαγωγή και την διάθεση αυτών των προϊόντων με τη συγκεκριμένη ουσία στην ΕΕ.

2.2.3 Τρικλοζάνη (*Triclosan, TCS*)

Η Τρικλοζάνη είναι χλωριωμένη αρωματική ένωση με δύο δακτυλίους και περιέχει τις χαρακτηριστικές ομάδες των φαινολών και των αιθέρων. Η ονομασία της κατά IUPAC είναι 5-chloro-2-(2,4-dichlorophenoxy) phenol, συναντάται με τη μορφή λευκής σκόνης και έχει αρωματική οσμή. Σύμφωνα με τις φυσικοχημικές της ιδιότητες είναι υδρόφοβη, μη πτητική και λιπόφιλη ένωση με αντιμικροβιακή δράση, η οποία προσροφάτε εύκολα σε οργανικά υλικά (Cantwell et al., 2010). Επίσης, έχει χημικό τύπο $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Cl}_3\text{O}_2$, μοριακή μάζα 289,54 g/mol και πυκνότητα 1,55 g/cm^3 στους 22 °C (Orhon, et al., 2014). Η TCS διαλύεται εύκολα σε οργανικούς διαλύτες και λιγότερο στο νερό και έχει τη τάση να δεσμεύεται στα ιζήματα και στη σωματιδιακή ύλη.

Η Triclosan είναι ένας αντιμυκητιακός παράγοντας που χρησιμοποιείται παγκοσμίως και δρα κατά της βακτηριακής βιοσύνθεσης των λιπιδίων. Πιο συγκεκριμένα, η

αποτελεσματικότητά της και η θερμική της σταθερότητα είναι ο λόγος που χρησιμοποιείται για τη παραγωγή πολλών φαρμακευτικών προϊόντων και προϊόντων προσωπικής υγιεινής, όπως σαπούνια, οδοντόκρεμες, αντισηπτικά, καλλυντικά και καθαριστικά (Lee G., et al., 2013).

Λόγω αυτής της ευρείας εφαρμογής, εντοπίζεται σε μεγάλο βαθμό στο υδάτινο περιβάλλον, όπως υπόγεια νερά, ιζήματα, νερά ποταμών, σε έμβιους οργανισμούς, αλλά και στο μητρικό γάλα, καθώς και σε γεωργικά εδάφη από την απόθεση βιολογικής ύλης από ΕΕΑ (Kim, et al., 2011). Ωστόσο, ως ενδοκρινικός διαταράκτης έχει αρνητικές επιδράσεις στην υγεία του ανθρώπου και στους οργανισμούς των οικοσυστημάτων. Πιο συγκεκριμένα, η κατανάλωση για μεγάλο χρονικό διάστημα ρυπασμένου νερού με TCS από τους ανθρώπους και τα ζώα μπορεί να προκαλέσει ενδοκρινικές διαταραχές, δερματικές παθήσεις και αλλεργίες, ακόμη και καρκίνο (Poole κ.ά. 2016; Silva κ.ά. 2015; Mink et al., 2008)

2.3 Φαρμακευτικές ουσίες – Pharmaceuticals NSAIDs

Τα φαρμακευτικά προϊόντα είναι μία από τις πιο μεγάλες ομάδες χημικών ουσιών EC και η παρουσία τους στο πόσιμο νερό έχει δημιουργήσει ανησυχία σχετικά με τον κίνδυνο οιστρογονικών και άλλων αρνητικών επιπτώσεων στον άνθρωπο και στην πανίδα. Περίπου 3000 διαφορετικές ουσίες εκτιμάται ότι θα χρησιμοποιηθούν ως φαρμακευτικά συστατικά, συμπεριλαμβανομένων των παυσίπονων, των μη στεροειδών-αντιφλεγμονώδη φαρμάκων (Non Steroidal Anti-inflammatory Drugs, NSAIDs), των αντιβιοτικών, των αντιδιαβητικών, των β-αδρενεργικοί αναστολείς, των αντισυλληπτικών, ρυθμιστές λιπιδίων, αντικαταθλιπτικά, αρώματα, αντηλιακά και φάρμακα ανικανότητας. Μόνο ένα μικρό υποσύνολο αυτών των EC έχει διερευνηθεί σε περιβαλλοντικές μελέτες και εντοπίζονται σε συγκεντρώσεις από ng/L έως μg/L (Ågerstrand et al., 2015).

Τα NSAIDs χρησιμοποιούνται ευρέως λόγω της αντιφλεγμονώδους, αντιπυρετικής και αναλγητικής δράσης τους. Παρατηρήθηκε ότι, οι ουσίες που εμφανίζονται περισσότερο είναι η δικλοφενάκη, η ασπιρίνη, η κετοπροφένη, η ιμπουπροφένη, η ναπροξένη, η παρακεταμόλη και το μεφαιναμικό οξύ. Η τεράστια χρήση τους έχει αυξήσει την παρουσία τους σε επιφανειακά ύδατα, υπόγεια ύδατα, λύματα και απορροή σε αστικές περιοχές και το ερευνητικό ενδιαφέρον έχει στραφεί εκεί αφού, πρόκειται για ουσίες που παρουσιάζουν ανθεκτικότητα, που μπορούν να διατηρούν τη χημική τους δομή για να εξυπηρετούν το θεραπευτικό τους σκοπό και που δεν μπορούν να απομακρυνθούν με τις συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας (Feng, van Hullebusch, Rodrigo, Esposito, & Oturan, 2013). Κατά την χρήση αυτών των ουσιών από τον άνθρωπο μεταβολίζονται εξ' ολοκλήρου στο ήπαρ και παράγονται μεταβολίτες οι οποίοι είναι επικίνδυνοι για το περιβάλλον και θα καταλήξουν σε αυτό μέσω του ουροποιητικού συστήματος και κατεπέκταση των αποχετεύσεων. Αξίζει να σημειωθεί ότι δεν απορροφάτε σημαντική ποσότητα από τον άνθρωπο και αυτό έχει ως αποτέλεσμα να απελευθερώνεται στο περιβάλλον στην αρχική του σχεδόν μορφή και η συνδυασμένη εμφάνιση όλων αυτών των ουσιών στο νερό επιδεικνύει συνεργιστική επίδραση στην τοξικότητα. Έτσι όταν τα φαρμακευτικά προϊόντα καταλήξουν στις μονάδες επεξεργασίας νερού που προορίζεται για πόση η παρουσία τους συνδέεται άμεσα με δυσμενείς επιδράσεις στην ανθρώπινη υγεία και στα οικοσυστήματα προκαλώντας προβλήματα στο γαστρεντερικό, κυκλοφορικό και νεφρικό σύστημα. Στην παρούσα διπλωματική μελετήθηκαν οι ακόλουθες φαρμακευτικές ενώσεις τις εξής:

- Δικλοφενάκη
- Κετοπροφένη
- Ναπροξένη
- Ιμπουπροφένη

2.3.1 Δικλοφενάκη-Diclofenac (DCF)

Η Δικλοφενάκη (Diclofenac, DCF), κατά IUPAC 2-(2-(2,6-διχλωρο φαινυλο αμινο) φαινυλ) ακετικό οξύ, ανήκει στην κατηγορία των μη-στεροειδών αντιφλεγμονωδών φαρμάκων (non-steroidal anti-inflammatory drug - NSAID) και χρησιμοποιείται συνήθως για περιπατητική περίθαλψη από επώδυνες καταστάσεις, όπως τραυματισμούς και εξάρθρωσεις και παθήσεις όπως ρευματοειδή αρθρίτιδα, πονοκέφαλο και δυσμηνόρροια.

Η DCF είναι μια ένωση που αποτελείται από δύο αρωματικούς δακτυλίους ενωμένους με μία αμινομάδα. Η ουσία έχει μορφή λευκής κρυσταλλικής σκόνης με χημικό τύπο $C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$ (pubchem), μοριακό βάρος 296,15 g/mol, πυκνότητα $1.4 \pm 0.1 \text{ g/cm}^3$. Βασικές της ιδιότητες είναι η μικρή διαλυτότητα στο νερό, η χαμηλή τάση δέσμευσης στα ιζήματα και στη σωματιδιακή φάση, καθώς και στην προσρόφηση της ιλύς σε ουδέτερο pH. Επίσης, είναι μέτρια υδρόφοβη και αρκετά λιπόφιλη ένωση με υψηλή πτητικότητα.

Κύρια πηγή της DCF είναι οι φαρμακοβιομηχανίες, αφού περιέχεται σε πολλά φαρμακευτικά προϊόντα προσωπικής φροντίδας (pharmaceuticals and personal care products - PPCPs). Αυτή η ουσία και οι μεταβολίτες της είναι τα πιο συχνά ανιχνευόμενα NSAIDs στο νερό.

Σύμφωνα με έρευνα, η παρατεταμένη έκθεση στη χαμηλότερη συγκέντρωση παρατηρούμενης επίδρασης των 5 μg/L, οδηγεί σε δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία των ψαριών, προκαλώντας νεφρικές βλάβες και αλλοιώσεις στα βράγχια. Στον άνθρωπο, οι τοξικολογικές επιδράσεις της Diclofenac σχετίζονται με νεφρικές, γαστρικές και ψυχικές διαταραχές, αλλά και με σοβαρά καρδιαγγειακά επεισόδια.

2.3.2 Ιμπουπροφένη (Ibuprofen, IBU)

Η Ιμπουπροφένη, που κατά IUPAC ονομάζεται (RS)-2-(4-(2--μεθυλο-πρόπυλο) φαινυλο) προπανοϊκό οξύ ανήκει επίσης στην κατηγορία των μη στεροειδών αντιφλεγμονωδών φαρμάκων. Χρησιμοποιείται ως αντιπυρετικό, αναλγητικό και αντιφλεγμονώδες, καθώς και σε χρόνιες φλεγμονώδης παθήσεις όπως οστεαρθρίτιδα και ρευματοειδή αρθρίτιδα (Winkler, et al., 2001). Η IBU σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Φαρμάκων (World Health Organization, WHO) είναι από τα πιο βασικά φάρμακα που χρησιμοποιείται παγκοσμίως με τις λιγότερες παρενέργειες. Η ετήσια παγκόσμια παραγωγή ανέρχεται σε μερικούς χιλιάδες τόνους (Nowak, et al., 2013.)

Η IBU είναι άχρωμο, κρυσταλλικό στερεό και είναι πρακτικά αδιάλυτη στο νερό, αλλά πολύ ευδιάλυτη στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες (αιθανόλη, μεθανόλη, ακετόνη). Έχει μοριακό τύπο $C_{13}H_{18}O_2$, πυκνότητα $1,03 \text{ g/cm}^3$ και μοριακή μάζα $206,28 \text{ g/mol}$. Επίσης χαρακτηρίζεται ως μέτρια υδρόφοβη, λιπόφιλη και μερικώς πτητική ένωση με δυνατότητα προσρόφησης στη σωματιδιακή ύλη σε συνθήκες ουδέτερου pH (Nakada, et al., 2007).

Η τοξικότητα της IBU μετά από παρατεταμένη έκθεση αφορά κυρίως κυτογονοτοξικές επιδράσεις στους ζώντες οργανισμούς. Πιο ειδικά, μπορεί να επιφέρει ανισορροπία στην ανάπτυξη και στην αναπαραγωγή προκαλώντας προβλήματα στην ωορρηξία και στην ωρίμανση των ωαρίων σε σπονδυλωτά και ασπόνδυλα ψάρια (Heckmann et al., 2007, Han et al., 2010). Αξίζει να σημειωθεί ότι οι συνθήκες περιβάλλοντος σε συνδυασμό με τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της ουσίας, η συγκέντρωση της και οι μηχανισμοί μεταβολισμού των εκτιθέμενων οργανισμών είναι βασικοί παράγοντες που επηρεάζουν την τοξικότητα της IBU (Schwaiger et al., 2004, Gomez et al., 2011, Nallani et al., 2011). Αυξημένες ποσότητες στον άνθρωπο μπορούν να προκαλέσουν πόνο στο στομάχι, ναυτία, πονοκέφαλο, εμετό. Σε σπάνιες περιπτώσεις μπορεί η παρατεταμένη έκθεση στην ουσία να προκαλέσει καρδιολογικά, αλλά και αιματολογικά προβλήματα, νεφρική ανεπάρκεια, καθώς και δυσλειτουργίες που σχετίζονται με το ήπαρ και το γαστρεντερικό σύστημα.

2.3.3 Κετοπροφένη (Ketoprofen, KTP)

Η κετοπροφένη, (RS) -2- (3-βενζολο-φαινυλο) προπιονικό οξύ, μεταβολίζεται κυρίως σε συνδυασμό με γλυκουρονικό οξύ (ένα κυκλικό καρβοξυλικό οξύ με δομή παρόμοια με αυτή της γλυκόζης) και αποβάλλεται κυρίως στα ούρα (85%). Όπως όλες οι ουσίες της κατηγορίας της, χαρακτηρίζεται από αναλγητικές και αντιπυρετικές δράσεις. Είναι αποτελεσματική στην αντιμετώπιση της ρευματοειδούς αρθρίτιδας, της οστεοαρθρίτιδας και της αγκυλοποιητικής σπονδυλίτιδας (Diaz Reval, et al., 2004; Praskova et al., 2011). Η KFN μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για τη θεραπεία του πόνου που οφείλεται σε κράμπες και για την ανακούφιση του πόνου μετά από χειρουργική επέμβαση (συμπεριλαμβανομένης της οδοντιατρικής χειρουργικής επέμβασης), πόνος μετά τον τοκετό και ήπιο έως μέτριο πόνο που σχετίζεται με εξάρθρωσεις και διαστρέμματα. Δε θα πρέπει όμως να λαμβάνεται σε συνδυασμό με άλλα μη-στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα γιατί υπάρχει κίνδυνος γαστρεντερικού έλκους.

Πρόκειται για ουσία με λευκό ή ημίλευκο χρώμα που παρασκευάζεται σε μορφή κρυσταλλικής σκόνης με πολύ μικρή διαλυτότητα στο νερό, αλλά με μεγάλη διαλυτότητα στους οργανικούς διαλύτες. Διατίθεται με συνταγογράφηση σε κάψουλες ή γέλη. Η KFN έχει χημικό τύπο $C_{16}H_{14}O_3$, πυκνότητα $1.2 \pm 0.1 \text{ g/cm}^3$ (ChemSpider) και μοριακή μάζα 206,28 g/mol (Pubchem). Επίσης, χαρακτηρίζεται ως μέτρια υδρόφοβη ένωση με χαμηλή προσρόφηση στην ιλύ σε ουδέτερο pH χωρίς τάση δέσμευσης στα ιζήματα και τη σωματιδιακή φάση.

Μετά από τη χορήγηση του φαρμάκου στο ανθρώπινο σώμα, αυτό μεταβολίζεται εξ ολοκλήρου στο ήπαρ και μέσα σε σύντομο χρονικό διάστημα αποβάλλεται περίπου το 85% μέσω του ουροποιητικού συστήματος. Η KFN χαρακτηρίζεται ως μέτρια έως πολύ τοξική ένωση και επιδρά αρνητικά στους ζώντες οργανισμούς (ψάρια, πτηνά και βακτήρια). Σύμφωνα με μελέτη που πραγματοποιήθηκε με αρουραίους, παρατηρήθηκε ότι εμφάνισαν προβλήματα που σχετίζονται με το ήπαρ, τους πνεύμονες, την καρδιά και τα νεφρά. Άλλες μελέτες αναφέρουν τοξικές επιδράσεις στην ιριδίζουσα πέστροφα

σε συγκεντρώσεις 1 µg/L (Cuklev et al., 2012), αλλά και σε πάπιες όπου διαταράσσεται το ουροποιητικό τους σύστημα ή/και ταυτόχρονα οδηγεί σε θνησιμότητα.

2.3.4 Ναπροξένη (*Naproxen, NPX*)

Η Naproxen (NPX) (ή 2-(6-μέθοξυ ναφθαν-2-υλο) προπανικό οξύ κατά IUPAC) είναι ένα προπανικό οξύ που ανήκει στα μη-στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα (Marco-Urrea, et al., 2010). Η NPX είναι μία φαρμακευτική ένωση με αναλγητικές, αντιφλεγμονώδεις και αντιπυρετικές ιδιότητες. Χρησιμοποιείται κυρίως για την ανακούφιση του πόνου και την αντιμετώπιση των συμπτωμάτων της οστεοαρθρίτιδας και της ρευματοειδούς αρθρίτιδας, ενώ χρησιμοποιείται και στην κτηνιατρική. Επειδή η ναπροξένη είναι φάρμακο που δε χρειάζεται συνταγογράφηση η χρήση της είναι πολύ εκτεταμένη και εντοπίζεται σε επιφανειακά και υπόγεια νερά, ακόμα και σε πόσιμο νερό, σε μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων (από ng/L έως μερικά µg/L). Η NPX δεν απομακρύνεται εξ' ολοκλήρου από τις Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων με αποτέλεσμα να καταλήγει στο περιβάλλον (Marco-Urrea, et al., 2010).

Συναντάται με τη μορφή σκόνης, είναι πρακτικά αδιάλυτη στο νερό, ενώ διαλύεται εύκολα στους οργανικούς διαλύτες. Η NPX έχει μοριακό τύπο C₁₄ H₁₄ O₃, μοριακή μάζα 230,26 g/mol και πυκνότητα 154,5 g/cm³. Επίσης, είναι μέτρια υδρόφοβη και λιπόφιλη ένωση με σημαντική πτητικότητα χωρίς τάση δέσμευσης στα ιζήματα και τη σωματιδιακή φάση.

Όσο αφορά την τοξικότητα της NPX έχει αποδειχθεί ότι τα υποπροϊόντα που δημιουργούνται από τη φωτοαποικοδόμηση της είναι πιο τοξικά από την ίδια την ουσία (Ling Feng, et al., 2013). Στον άνθρωπο έχει διαπιστωθεί ότι η αυξημένη δόση οδηγεί σε ήπια συμπτώματα όπως νευρολογικές και γαστρεντερικές επιπλοκές και θεωρείται λιγότερο επιβλαβής σε σχέση με άλλες φαρμακευτικές ουσίες. Στους υδρόβιους οργανισμούς έχει μέτρια τοξικότητα για άλγη, ασπόνδυλα και φυτά που βρίσκονται σε υδατικά οικοσυστήματα στα οποία καταλήγουν λύματα από εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (Cleuvers et al., 2003, Verlicchi et al., 2012).

2.4 Νομοθετικό πλαίσιο

Προκειμένου να διασφαλιστεί η προστασία του περιβάλλοντος και των οικοσυστημάτων του, καθώς και η υγεία του ανθρώπου από τους κινδύνους που ενέχουν οι αναδύομενοι ρύποι στα επεξεργασμένα λύματα τόσο κατά την διάθεση τους όσο και κατά την επαναχρησιμοποίηση τους, οι διεθνείς οργανισμοί αρχίζουν να διαμορφώνουν πρότυπα, οδηγίες και νομικά πλαίσια, στα οποία καθορίζονται τα επιτρεπόμενα όρια αντίχτυσης. Τα όρια αυτά ανανεώνονται και διευρύνονται συνεχώς ακολουθώντας τα επιστημονικά ευρήματα. Στο παρόν κεφάλαιο ακολουθεί μία σύντομη περιγραφή του νομοθετικού πλαισίου σε παγκόσμιο και ευρωπαϊκό επίπεδο, καθώς και του εθνικού δικαίου της Ελλάδας που αφορούν την προστασία, την βελτίωση της ποιότητας του περιβάλλοντος και την διαχείριση των υδάτων.

Η ΕΕ ακολουθεί τη βασική πολιτική που έχει γνώμονα το περιβάλλον, την διαχείριση των υδάτων καθώς και την προστασία και την αναβάθμιση της ποιότητας των υδατικών πόρων. Για το λόγο αυτό εκδίδεται η Οδηγία 91/271/ΕΟΚ (1991) που αφορά την συλλογή, επεξεργασία και διάθεση των αστικών αποβλήτων στα κράτη μέλη της ΕΕ. Με την συγκεκριμένη οδηγία ορίζεται ανώτατο όριο σχετικά με τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των επεξεργασμένων λυμάτων και έχει ως στόχο την προστασία από τις δυσμενείς επιπτώσεις της διάθεσης των αστικών και αγροτικών αποβλήτων. Έτσι σύμφωνα με τον ισοδύναμο πληθυσμό των πόλεων ή των οικισμών καθώς και την κατηγορία του αποδέκτη (κανονικός, ευαίσθητος, λιγότερο ευαίσθητος) των επεξεργασμένων λυμάτων, προκύπτει ο βαθμός επεξεργασίας που απαιτείται.

Λίγα χρόνια αργότερα έγινε τροποποίηση της Οδηγίας 91/271/ΕΟΚ (1991), και η επιτροπή εξέδωσε την Οδηγία 98/15/ΕΚ (1998), η οποία διευκρινίζει και συμπληρώνει ελλιπή σημεία της πρώτης και αυξάνει τις απαιτήσεις σε θέματα απόρριψης από ΕΕΛ σε ευαίσθητους αποδέκτες που υπόκεινται σε ευτροφισμό.

Ακολούθως θεσπίζεται η Οδηγία Πλαίσιο για τα Νερά 2000/60/ΕΚ (2000), με σκοπό την βιώσιμη πολιτική των υδάτων στην Ευρωπαϊκή Ένωση, την ορθολογική διαχείριση και την προστασία των υπόγειων και επιφανειακών υδάτων. Με την συγκεκριμένη

Οδηγία μπορεί να επιτευχθεί μείωση της ρύπανσης των υπόγειων νερών και της εκπομπής των ουσιών προτεραιότητας στο νερό μέχρι και ο μηδενισμός αυτών των φαινομένων. Τα κράτη μέλη με την Οδηγία 2000/60/EK 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. Η Οδηγία 2000/60/EK αποσκοπεί στην προστασία του θαλάσσιου περιβάλλοντος μέσω του περιορισμού ή/και της βαθμιαίας εξάλειψης των απορρίψεων, εκπομπών και διαρροών επικίνδυνων ουσιών με απώτερο σκοπό να μην 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.

Βασικό στοιχείο της Οδηγίας 2000/60/EK είναι ότι ασχολείται με τους αναδυόμενους ρύπους στην οποία ταξινομούνται σε δύο κατηγορίες τις ουσίες προτεραιότητας και τους ρύπους αναδυόμενου ενδιαφέροντος ανάλογα με το αν υπάρχει κανονισμός ελέγχου ή όχι. Η κατηγορία με τους ρύπους αναδυόμενου ενδιαφέροντος αφορά ουσίες που έχουν ανιχνευθεί πρόσφατα στο περιβάλλον και προκαλούν κίνδυνο, αλλά δεν έχει γίνει πλήρως κατανοητός, στην ανθρώπινη υγεία και τα οικοσυστήματα. Εν συνεχεία, η Οδηγία αυτή τροποποιήθηκε με την απόφαση αριθ. 2455/2001/EK, που όριζε κατάλογο 33 ουσιών προτεραιότητας και καθορίστηκαν τα όρια ποιότητας για αυτές. Στον κατάλογο αυτό οι ενώσεις περιλαμβάνουν φθαλικούς εστέρες, φυτοφάρμακα, διοξίνες, αλκυλοφαινόλες, υδρογονάνθρακες, δισφαινόλες κ.α. ενώ, αργότερα ουσίες ή/και ομάδες ουσιών προτάθηκαν για πιθανό προσδιορισμό ως ρύποι προτεραιότητας με βάση τα δεδομένα για την οξεία και χρόνια τοξικότητα στα υδατικά οικοσυστήματα και στην ανθρώπινη υγεία.

Το 2013 η παραπάνω οδηγία τροποποιήθηκε εκ νέου (Οδηγία 2013/39/ΕΕ) και κατηγοριοποίησαν 45 ουσίες προτεραιότητας, καθόρισαν τα όρια για τις νέες ουσίες που προστέθηκαν και τα βιολογικά ευρωπαϊκά όρια για τις νέες ουσίες προτεραιότητας. Επίσης με την Οδηγία 2015/495/ΕΕ, πρόσθεσαν 17 αναδυόμενους ρύπους στο κατάλογο για παρακολούθηση, εκ των οποίων οι 5 είναι φαρμακευτικές ουσίες.

Σύμφωνα με τον τελευταίο κανονισμό της ΕΕ σχετικά με την επαναχρησιμοποίηση των υδάτων 2020/741/ΕΕ (2020), δεν αναφέρονται τα μέγιστα αποδεκτά όρια συγκέντρωσης των φαρμακευτικών ενώσεων και των ενδοκρινικών διαταρακτών για τη ποιότητα του επαναχρησιμοποιημένου νερού που χρησιμοποιείται στη γεωργία.

Σήμερα, δεν υπάρχει νομοθετικό πλαίσιο σε κοινοτικό ή εθνικό επίπεδο που να θεσπίζει όρια συγκέντρωσης για αναδυόμενους ρύπους εκτός της εννεύλοφαινόλης. Αναλυτικότερα, για τα επιφανειακά ύδατα προτείνεται να έχει μέση τιμή 0.3 µg/L και η μέγιστη επιτρεπόμενη τιμή ορίζεται στα 2 µg/L (Κοινή Υπουργική Απόφαση οικ. 170766/2016)

Σε ότι αφορά την Σουηδία, εκεί η Σουηδική Ένωση Φαρμακείων προχώρησε σε συμφωνία ώστε να ενημερώνουν τους καταναλωτές για τις αρνητικές επιδράσεις της δικλοφενάκης στο περιβάλλον και στον άνθρωπο με σκοπό να τον προβληματίσουν και να περιορίσουν τη χρήση της.

Στην Γερμανία έχουν θέσει μια λίστα ελέγχου για τους αγρότες και τους κτηνιάτρους αποσκοπώντας στη μείωση της χρήσης και της απελευθέρωσης κτηνιατρικών φαρμακευτικών προϊόντων στο περιβάλλον κάτι το οποίο έχει βοηθήσει στη μείωση της κατανάλωσης αντιβιοτικών.

Η Ελβετία έχει υψηλό στόχο απομάκρυνσης των αναδυόμενων ρύπων από τα λύματα που φτάνει στο 80% ωστόσο εφαρμόζεται σε ΕΕΛ που πληρούν τρία κριτήρια:

- ΕΕΛ με δυναμικότητας σε ισοδύναμο πληθυσμό >80000.
- ΕΕΛ με δυναμικότητας σε ισοδύναμο πληθυσμό 240000-80000 και διαθέτουν τα επεξεργασμένα λύματα σε μικρά ποτάμια με χαμηλή δυνατότητα αραίωσης.
- ΕΕΛ με δυναμικότητας σε ισοδύναμο πληθυσμό και διαθέτουν τα επεξεργασμένα λύματα σε υδάτινα σώματα που χρησιμοποιούνται για πόσιμο νερό.

3. Μέθοδοι απομάκρυνσης μικροοργανικών ενώσεων

3.1 Εισαγωγή

Καθώς το πρόβλημα των αναδυόμενων ρύπων στο νερό καθώς και των επιδράσεων τους γίνεται σιγά-σιγά πιο κατανοητό από ποτέ και οι διεθνείς οργανισμοί αρχίζουν να διαμορφώνουν οδηγίες και πρότυπα για την αντιμετώπισή του, επιτακτική είναι η ανάγκη για ανάπτυξη σύγχρονων τεχνολογιών που να μπορούν να απομακρύνουν αποτελεσματικά τα υπολείμματα των αναδυόμενων ρύπων.

Προς αυτό το σκοπό η συγκεκριμένη διπλωματική θέλησε να κινηθεί, εξετάζοντας την επίδραση προχωρημένης μεθόδου επεξεργασίας στην απομάκρυνση των υπό εξέταση ενώσεων. Παρακάτω στο κεφάλαιο 3.1 γίνεται μια βιβλιογραφική ανασκόπηση των συμβατικών μεθόδων απομάκρυνσης των μικροοργανικών ενώσεων και στο κεφάλαιο 3.2 γίνεται περιγραφή των προχωρημένων μεθόδων απομάκρυνση, καθώς και τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα τους.

3.1.1 Μέθοδοι απομάκρυνσης αναδυόμενων ρύπων μέσω βιολογικής επεξεργασίας νερού

Ο μηχανισμός που λαμβάνει χώρα στις βιολογικές τεχνολογίες είναι η βιοαποδόμηση. Με τον όρο βιοαποδόμηση, εννοούμε τη διαδικασία με την οποία οι μεγάλες μοριακής μάζας ενώσεις μπορούν και διασπώνται με την επίδραση μικροοργανισμών (βακτήρια, μύκητες και άλγη) σε μικρότερα μόρια. Στις συμβατικές διαδικασίες, οι μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν τις οργανικές ενώσεις για την κυτταρική τους ανάπτυξη, καθώς και ένζυμα για την αφομοιωτική διαδικασία. Ωστόσο, μερικοί αναδυόμενοι ρύποι είναι τοξικοί και εμποδίζουν τη μικροβιακή ανάπτυξη και επομένως και τη βιοαποδόμηση. Στην περίπτωση αυτή είναι αναγκαίο να γίνει προσθήκη ενός υποστρώματος για τη διατήρηση της μικροβιακής ανάπτυξης, μια διαδικασία που ονομάζεται συνμεταβολισμός. Στις βιολογικές μεθόδους περιλαμβάνονται οι

ακόλουθες: ενεργός ιλύς, τεχνητοί υγρότοποι, βιοαντιδραστήρες μεμβρανών (MBR), βιοαντιδραστήρες κινούμενης κλίνης (MBBR), αναερόβιοι και αερόβιοι βιοαντιδραστήρες, βιοαντιδραστήρες μικροάλγων, μυκητών, χαλικοδιυλιστήρια, περιστροφικοί βιολογικοί αντιδραστήρες, νιτροποίηση, ενζυμικές επεξεργασίες και βιορόφηση (Ahmed et al, 2017). Οι βιολογικές μέθοδοι χρησιμοποιούνται πολύ συχνά, ωστόσο μερικοί μη βιοαποδομήσιμοι οργανικοί μικρορύποι δεν μπορούν να απομακρυνθούν επαρκώς. Σημαντικοί παράμετροι όπως ο υδραυλικός χρόνος παραμονής, ο ρυθμός οργανικής φόρτισης, η ηλιακή ακτινοβολία, η θερμοκρασία, το οξειδοαναγωγικό δυναμικό, το pH και η παρουσία τοξικών ρύπων (βαρέα μέταλλα) καθορίζουν και τον τελικό βαθμό απομάκρυνσης των οργανικών μικρορύπων (Tolboom et al, 2019). Εν τούτοις, οι βιολογικές μέθοδοι δεν αρκούν για την πλήρη απομάκρυνση των αναδύμενων ρύπων των πολικών φαρμακευτικών και των β-αποκλειστών έτσι αναπτύχθηκαν χημικές μέθοδοι ως εναλλακτική λύση.

3.1.2 Μέθοδοι απομάκρυνσης αναδύμενων ρύπων μέσω φυσικής και χημικής επεξεργασίας νερού

Όσον αφορά τις φυσικές μεθόδους, στις οποίες περιλαμβάνονται η καθίζηση και η συσσωμάτωση, έχει διαπιστωθεί ότι δεν είναι αποτελεσματικές στην απομάκρυνση των αναδύμενων ρύπων, καθώς ποσοστό της τάξης του 10% είναι εφικτό να απομακρυνθεί με αυτές τις μεθόδους (Ahmed et al, 2017). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι φυτοφάρμακα και φαρμακευτικά προϊόντα πολικών και ημιπολικών παραμένουν στην υγρή φάση λόγω της υψηλής διαλυτότητάς τους στο νερό.

Από τις τεχνολογίες αλλαγής φάσης, δηλαδή μεταφοράς από την υγρή σε άλλες φάσεις πχ στερεή ή αέρια, η προσρόφηση είναι αυτή που έχει κατά κύριο λόγο ερευνηθεί. Ως προσροφητικά μέσα έχουν χρησιμοποιηθεί ο ενεργός άνθρακας, το βιοεξανθράκωμα, νανοϋλικά βασισμένα στον άνθρακα, τροποποιημένα αργιλικά υλικά, διάφορα οξειδία (Fe-Mn), ζεόλιθοι κλπ. (Rasheed et al, 2019; Rodriguez-Narvaez et al, 2017).

Οι αναδύμενοι ρύποι μπορούν να απομακρυνθούν από το νερό μέσω χημικής επεξεργασίας. Οι τεχνολογίες αυτές ορίζονται ως μέθοδοι οξείδωσης σε υγρή φάση με

τη χρήση ενός ενδιάμεσου, υψηλής αντιδραστικότητας, χημικού παράγοντα. Σαν χημικός παράγοντας για την απομάκρυνση των αναδυόμενων ρύπων μπορεί να χρησιμοποιηθεί το χλώριο, το υπεροξείδιο του υδρογόνου, το όζον, καθώς και ο συνδυασμός τους με μεταβατικά μέταλλα και καταλύτες βασισμένους σε οξείδια μετάλλων στα πλαίσια της προχωρημένης οξειδωσης. Επιπροσθέτως είναι απαραίτητη μια πηγή ενέργειας όπως η υπεριώδης ακτινοβολία (UV), το ηλεκτρικό ρεύμα, η ηλιακή ενέργεια, η γάμα ακτινοβολία ή οι υπέρηχοι.

❖ **Νανοτεχνολογία- Στοιχειακός νανοσίδηρος**

Ο nZVI (nano Zero Valent Iron) πρόκειται για νανουλικό, το οποίο εφαρμόζεται (Köber κ.ά. 2002) επειδή έχει χαμηλό κόστος, υψηλή απόδοση και γρήγορη αντιδραστικότητα. Ο nZVI σύμφωνα με έρευνες έχει αποτελεσματική δράση στην επεξεργασία οργανικών και ανόργανων ρύπων με τους διάφορους μηχανισμούς που μπορεί να αναπτύξει. Πιο συγκεκριμένα, δρα αποτελεσματικά στην απομάκρυνση φαρμακευτικών ενώσεων και ενδοκρινικών διαταρακτών (Jarošová et al., 2015; Daneshkhan et al., 2017; Karim et al., 2017), καθώς και μη στεροειδών αντιφλεγμονωδών φαρμάκων (Su et al., 2018). Ο νανοσίδηρος μπορεί να παραχθεί με διάφορες μεθόδους. Στις φυσικές μεθόδους περιλαμβάνονται διεργασίες όπως η τριβή, η λείανση καθώς και η πυρήνωση. Ενώ στις χημικές, η διαδικασία γίνεται από κάτω προς την κορυφή και περιλαμβάνεται η ηλεκτροχημική μέθοδος, η αναγωγή του αιματίτη, του γκαιτίτη και η καρβοθερμική αναγωγή, η αναγωγή του Fe^{2+} ή του Fe^{3+} με τη χρήση βοροϋβριδίου $NaBH_4$ καθώς και πράσινες μεθόδους σύνθεσης (Stefaniuk et al., 2016).

Σύμφωνα με έρευνα (Pasinszki & Krebsz, 2020) η μέθοδος που χρησιμοποιείται περισσότερο είναι η χημική μέθοδος αναγωγής του Fe^{2+} ή του Fe^{3+} με τη χρήση βοροϋβριδίου νατρίου ωστόσο, κατά την εφαρμογή της μεθόδου πραγματοποιείται και η υδρόλυση του βοροϋβριδίου κάτι το οποίο έχει διαπιστωθεί ότι είναι τοξικό για το περιβάλλον.

Σύμφωνα με τους (Kalaiarasi, Jayalakshmi, και Venkatachalam 2010), μια άλλη διαδικασία για την σύνθεση των νανοσωματιδίων είναι με «πράσινες» μεθόδους χωρίς να χρειάζεται να γίνει προσθήκη τοξικών χημικών. Τα τελευταία χρόνια η επιστημονική κοινότητα έχει ασχοληθεί με πράσινες μεθόδους σύνθεσης, οι οποίες απαιτούν φυτικά εκχυλίσματα, γεγονός που τις κατατάσσει φιλικές προς το περιβάλλον με χαμηλό κόστος. Μερικά από τα προϊόντα που έχουν χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση του νανοσιδήρου είναι εκχυλίσματα αποβλήτων από πορτοκάλια, μανταρίνια, λάιμ και λεμόνια, εκχυλίσματα φύλλων δέντρων (Machado et al., 2014), εκχυλίσματα από πράσινο και μαύρο τσάι (Huang et al., 2014), κ.α. Ωστόσο, φάνηκε ότι το εκχύλισμα πράσινου τσαγιού περιέχει υψηλότερη συγκέντρωση πολυφαινολών σε σχέση με το μαύρο τσάι γεγονός το οποίο καθιστά την σύνθεση των νανοσωματιδίων με πράσινο τσάι πιο δραστική.

3.1.3 Τεχνολογία μεμβράνης

Οι διεργασίες με μεμβράνη είναι μια άλλη διεργασία αλλαγής φάσης. Η τεχνολογία αυτή βασίζεται σε ημιπερατές μεμβράνες που παράγονται από διάφορα υλικά και λειτουργούν ως ειδικό φίλτρο με συγκεκριμένα χαρακτηριστικά επιτρέποντας στο νερό να περάσει μέσα από αυτές, ενώ ταυτόχρονα καθορίζουν τον τύπο του ρύπου που μπορεί να συγκρατηθεί. Οι διεργασίες αυτές βασίζονται στη χρήση υδροστατικής πίεσης για την απομάκρυνση αιωρούμενων στερεών και διαλυμάτων υψηλού μοριακού βάρους. Οι τεχνολογίες μεμβρανών περιλαμβάνουν την μικροδιήθηση (MF), την υπερδιήθηση (UF), την νανοδιήθηση (NF) και την αντίστροφη και εμπρόσθια ώσμωση (RO και FO αντίστοιχα). Οι διαδικασίες αυτές έχουν χρησιμοποιηθεί, κυρίως ως μέρη υβριδικών σπονδυλωτών συστημάτων. Η απόδοσή τους εξαρτάται από τον τύπο της διεργασίας που εφαρμόζεται, τα χαρακτηριστικά της μεμβράνης, από το μέγεθος των πόρων της ημιπερατής μεμβράνης, από τις συνθήκες λειτουργίας, καθώς και τις ιδιότητες των οργανικών ενώσεων (Pei et al, 2019). Τα κυριότερα πλεονεκτήματα που εμφανίζουν οι διεργασίες των μεμβρανών είναι η μεγάλη προσαρμοστικότητα τους και το γεγονός ότι δεν δημιουργούνται επιβλαβή ενδιάμεσα προϊόντα. (Bilgehan et al, 2017, Luo et al, 2014)

3.2 Προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας (Advance Oxidation Process, AOPS)

3.2.1 Εισαγωγή

Η παρουσία των οργανικών μικρορύπων στο φυσικό νερό θεωρείται ως ένα αναδυόμενο περιβαλλοντικό πρόβλημα λόγω του δυνητικού τοξικολογικού τους κινδύνου για τους ζωντανούς οργανισμούς ακόμη και σε χαμηλή συγκέντρωση. Αρκετές μελέτες αναφέρουν προβλήματα στην υγεία των υδρόβιων οργανισμών, κυρίως των ψαριών, με την έκθεση τους σε οιστρογονικές ενώσεις. Εκτός τις σημαντικές επιπτώσεις στην πανίδα δυσμενείς είναι και οι επιπτώσεις των οιστρογονικών ορμονών στην υγεία του ανθρώπου. Πιο συγκεκριμένα, ερευνητές έχουν αναφέρει προβλήματα όπως χαμηλότερα επίπεδα σπερματοζωαρίων, μείωση ανδρικής αναπαραγωγικής υγείας και καρκίνο του μαστού, ως επακόλουθο της αυξημένης έκθεσης σε ενδογενείς και εξωγενείς οιστρογονικές ενώσεις.

Σύμφωνα λοιπόν με όσα αναφέρθηκαν παραπάνω, η χαμηλή αποδοτικότητα απομάκρυνσης φαρμακευτικών προϊόντων και ενδοκρινικών διαταρακτών από συμβατικές μονάδες επεξεργασίας λυμάτων, καθώς και οι επιπτώσεις που προκαλούν αυτοί οι ρύποι στους οργανισμούς καθιστούν απαραίτητη μια πιο αποδοτική τεχνολογία. Σήμερα, η έρευνα έχει επικεντρωθεί στις προηγμένες διαδικασίες οξειδωσης (AOP), επειδή αυτές οι τεχνολογίες έχουν αποδειχθεί ότι είναι σε θέση να οξειδώσουν αποτελεσματικά τους περισσότερους οργανικούς ρύπους. Αυτές οι μέθοδοι τυπικά αφορούν τον σχηματισμό και την χρήση της ελεύθερης ρίζας υδροξυλίου ($\bullet\text{OH}$) ως ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο για την αποικοδόμηση ενώσεων οι οποίες δεν δύναται να οξειδωθούν με την χρήση συμβατικών οξειδωτικών μέσων όπως το οξυγόνο, το όζον και το χλώριο. Οι ρίζες υδροξυλίου παράγονται κυρίως από τη διάσπαση του όζοντος και οι οργανικοί ρύποι οξειδώνονται σε διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), νερό (H_2O) και ανόργανα οξέα χωρίς να δημιουργούν βλαβερά παραπροϊόντα και να απαιτούν περαιτέρω διεργασία για την απομάκρυνση τους (Metcalf & Eddy κ.ά. 2013).

Οι διεργασίες προχωρημένης οξειδωσης (Advances Oxidation Process – AOPs) χρησιμοποιούνται για την οξείδωση πολύπλοκων οργανικών συστατικών που ανιχνεύονται σε διάφορες υδατικές μήτρες (Υγρά απόβλητα, νερά ποταμών κ.α.), και τα οποία είναι δύσκολο να αποικοδομηθούν βιολογικά σε απλούστερα τελικά προϊόντα. Όταν χρησιμοποιείται η χημική οξείδωση, μπορεί να μην είναι απαραίτητο να οξειδωθεί πλήρως μια ένωση ή μια ομάδα ενώσεων. Σε πολλές περιπτώσεις, η μερική οξείδωση είναι ικανή να καταστήσει ορισμένες ενώσεις πιο δεκτικές στην ακολουθούμενη βιολογική επεξεργασία ή να μειώσει την τοξικότητά τους

3.2.2 Κατηγορίες Προχωρημένων Μεθόδων οξείδωσης (AOPs)

Οι τεχνολογίες προχωρημένης οξείδωσης (Advanced Oxidation Process, AOPs) αφορούν την *in situ* (επί τόπου) παραγωγή ισχυρών οξειδωτικών παραγόντων για την οξείδωση των οργανικών ενώσεων. Οι οξειδωτικοί παράγοντα που χρησιμοποιούνται περισσότερο είναι το όζον (O_3), η υπεριώδης (UV) ακτινοβολία και το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2). Στην προχωρημένη οξείδωση, η καταστροφή των αναδυόμενων ρύπων βασίζεται στην παραγωγή ελεύθερων ριζών, και ιδιαίτερα ριζών υδροξυλίου οι οποίες επιτυγχάνουν την μετατροπή των ρύπων σε λιγότερο επικίνδυνες και περισσότερο βιοαποδομήσιμες ενώσεις (Miklos et al, 2018). Ο τελικός στόχος της χημικής οξείδωσης είναι η ορυκτοποίηση των ρύπων δηλαδή η μετατροπή τους σε απλά μόρια όπως διοξείδιο του άνθρακα, νερό, άζωτο και άλλες ανόργανες ενώσεις. Η χημική οξείδωση μπορεί να μεταβάλλει την πολικότητα των φαρμακευτικών και των χαρακτηριστικών τους ομάδων κι έτσι να μεταβάλει την επίδρασή τους στους οργανισμούς. Έτσι οι συμβατικές οξειδωτικές μέθοδοι είναι οι εξής:

1. οξείδωση Fenton,
2. οζονόλυση,
3. φωτόλυση
4. οι προχωρημένες διεργασίες οξείδωσης (Advanced Oxidation Process, AOP) όπως:
 - οξείδωση με $(FeO_4)^{2-}$,
 - φωτο-Fenton,

- φωτοκατάλυση,
- υπέρηχοι
- ηλεκτο-Fenton (Ahmed et al, 2017).

Οι Bourgin et al, 2018 διαπίστωσαν ότι σε δόσεις 0,35 g O₃ / g η Δικλοφενάκη παρουσιάζει βαθμό απομάκρυνσης >80% σε μονάδες επεξεργασίας αστικών αποβλήτων μετά τη δευτεροβάθμια βιολογική επεξεργασία.

Σε έρευνα που πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της φωτόλυσης με χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) φάνηκε ότι τα ποσοστά απομάκρυνσης της φαρμακευτικής ουσίας Κετοπροφένη ήταν 97% (De la Cruz et al., 2013). Για την έρευνα χρησιμοποιήθηκε κυλινδρικός αντιδραστήρας όγκου 37lt στον οποίο τοποθετήθηκαν πέντε (5) σωλήνες χαλαζία και ο κάθε σωλήνας είχε λάμπα υδραργύρου ισχύος 150W.

Σύμφωνα με τους Girit, Dursun, Olmez-Hanci, & Arslan-Alaton, 2015 οι οποίοι ασχολήθηκαν με την απομάκρυνση της BPA(20mg/L) παρατήρησαν ότι με χρήση nZVI(1gr/L) και παρουσία H₂O₂ (2,5mM) η ένωση απομακρύνθηκε πλήρως την χρονική στιγμή t=40min και για τον συνδυασμό nZVI/PS (2,5mM) απομακρύνθηκε πλήρως την t=60min.

Σε μια άλλη έρευνα που διεξήχθη ο nZVI σε συνδυασμό με βιοεξανθράκωμα και με προσθήκη υπερθειικό εξέτασαν την απομάκρυνση την NP σε πειράματα batch. Η αρχική συγκέντρωση της NP ήταν 20mg/L και η δόση του nZVI ήταν 0,4g/L με συγκέντρωση 5mM PS με ρυθμιζόμενο pH 7. Τα αποτελέσματα εμφάνισαν 96% βαθμό απομάκρυνσης για την NP ενώ για pH 3 ήταν 99% (Hussain et al., 2017).

3.2.3 Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα μεθόδων

Οι μέθοδοι που παρουσιάστηκαν στην ενότητα 3.2 παρουσιάζουν σημαντικά πλεονεκτήματα αλλά και ορισμένα μειονεκτήματα. Τα κύρια πλεονεκτήματα των προηγμένων διεργασιών οξείδωσης είναι ότι αδρανοποιούν ισχυρές οργανικές και ανόργανες ουσίες, ευνοεί οικονομικά την εφαρμογή άλλων μεθόδων μετά την προεπεξεργασία με AOPS και χρησιμοποιούν αντιδραστήρια φιλικά προς το περιβάλλον. Ενώ σαν κύριο μειονέκτημα είναι το υψηλό κόστος για τη πλήρη απομάκρυνση των ρύπων. Παρακάτω (Πίνακας 3:1) γίνεται αναφορά στα πλεονεκτήματα και στα μειονεκτήματα αυτών των διεργασιών.

Πίνακας 3:1 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα προχωρημένων μεθόδων επεξεργασίας.

Μέθοδος	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Οξείδωση Fenton	Λιγότερη ενέργεια. Δεν σχηματίζονται βρωμικά ιόντα.	Υψηλό κόστος λόγω ρύθμισης του pH.
Οζονόλυση	Αποτελεσματικότητα επεξεργασίας.	Παραγωγή τοξικών παραπροϊόντων.
Φωτόλυση	Χαμηλό κόστος. Εύκολη εφαρμογή.	Χαμηλή απόδοση Παραγωγή τοξικών παραπροϊόντων
Οξείδωση με $(\text{FeO}_4)^{2-}$	Υψηλή απόδοση απομάκρυνσης.	Απαιτεί έλεγχο τοξικών παραπροϊόντων.
Φωτο-Fenton	Χαμηλό κόστος. Χρήση απλού εξοπλισμού για την εφαρμογή της μεθόδου. Μεγάλη ρυθμοί απόδοσης πολλών οργανικών ενώσεων.	Απαιτεί χαμηλό pH και απομάκρυνση του καταλύτη μετά το πέρας της διεργασίας.
Φωτοκατάλυση	Δεν σχηματίζονται βρωμικά ιόντα. Πλήρης φωτοκαταλυτική οξείδωση. Χαμηλό κόστος.	Απαιτείται προεπεξεργασία για να αποφευχθεί η αδρανοποίηση του καταλύτη. Διαχώρισμα του καταλύτη.

Υπέρηχοι	Εξοικονόμηση ενέργειας. Αμελητέα ποσότητα παραπροϊόντων.	Υψηλό κόστος λόγω ρύθμισης του pH.
Ηλεκτρο-Fenton	Μηδενικό κόστος συντήρησης. Εύκολος χειρισμός. Φιλικό προς το περιβάλλον.	Περιορισμένη διάρκεια ζωής των ηλεκτροδίων. Δημιουργία πολλών πλευρικών αντιδράσεων λόγω παρουσίας $\bullet\text{OH}$.

4. Πειραματικό μέρος

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται οι εργαστηριακές μέθοδοι, τα υλικά καθώς και τα πειραματικά πρωτόκολλα τους που χρησιμοποιήθηκαν στο πειραματικό μέρος της εργασίας. Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η μελέτη της απομάκρυνσης συγκεκριμένων κατηγοριών μικροοργανικών ρύπων με τη χρήση στοιχειακού νανοσιδήρου και οξειδωτικών μέσων. Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν, οι ενδοκρινικοί διαταράκτες bisphenol-A (BPA), triclosan (TCS) και nonylphenol (NP) και οι φαρμακευτικές ενώσεις diclofenac (DCF), ibuprofen (IBU), naproxen (NPX) και ketoprofen (KFN). Πραγματοποιήθηκαν πειράματα ασυνεχούς τροφοδοσίας (batch), καθώς και πειράματα συνεχούς ροής. Επιπροσθέτως, εξετάστηκαν δύο (2) οξειδωτικά μέσα ως προς την αποτελεσματικότητά τους, το υπερθειικό νάτριο $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Sodium Persulfate-PS) και το υπεροξείδιο του υδρογόνου H_2O_2 (Hydrogen Peroxide). Τα πειράματα και οι μετρήσεις έγιναν στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας της σχολής Πολιτικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. και διήρκησαν από τον Απρίλιο 2021 τον Ιούλιο 2021. Στη συνέχεια αυτού του κεφαλαίου παρουσιάζονται τα πειραματικά πρωτόκολλα που ακολουθήθηκαν οι πειραματικές μέθοδοι καθώς και οι συσκευές που χρειάστηκαν να χρησιμοποιηθούν για την εκτέλεση των πειραμάτων.

4.1 Πειραματικό Πρωτόκολλο σύνθεσης του nZVI

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκαν νανοσωματίδια σιδήρου μηδενικού σθένους τα οποία ενσωματώθηκαν στους πόρους ρητίνης. Η ρητίνη που επιλέχθηκε για την ενσωμάτωση του νανοσιδήρου ήταν η Amberlyst 15 τύπου H^+ και το υλικό που προέκυψε από εδώ και στο εξής θα καλείται R-nFe. Οι πολυμερείς ανταλλακτικές ρητίνες είναι εξαιρετικοί φορείς για μεταλλικά νανοσωματίδια εξαιτίας της καλής χημικής τους σταθερότητας και της στιβαρής μηχανικής τους δύναμης (Puttamraju & SenGupta, 2006). Η ρητίνη Amberlyst 15 τύπου H^+ είναι μία ιοντοανταλλακτική ρητίνη ισχυρά κατιονική και αποτελείται από μήτρα πολυστυρενίου που έχει μεγάλο ποσοστό διασταυρούμενων δεσμών

διβινυλοβενζολίου. Είναι μακροδικτυωτή με μεγάλους πόρους δίνοντάς της την ικανότητα ανταλλαγής μεγάλων ιόντων. Έχει ισχυρά όξινες σουλφονικές ομάδες. Επιπλέον, λόγω της συνεχής δομής ανοιχτού πόρου σε συνδυασμό με την ισχυρή φυσική, θερμική και χημική σταθερότητά της, αποτελεί επιλογή σε πολλές εφαρμογές. Ακολουθεί ο πίνακας 4.1 ο οποίος περιλαμβάνει τις βασικές ιδιότητες της ρητίνης Amberlyst 15 τύπου H⁺ όπως δίνονται από τον κατασκευαστή (Sigma Aldrich).

Πίνακας 4:1 Τεχνικά χαρακτηριστικά και ιδιότητες της ρητίνης Amberlyst 15 WET τύπου H⁺ σύμφωνα με τον κατασκευαστή (Sigma Aldrich).

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

Το πειραματικό πρωτόκολλο που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση της R-nFe αναπτύχθηκε στη Σχολή Μηχ. Μεταλλείων – Μεταλλουργών του Ε.Μ.Π. και ανήκει στις φιλικές προς το περιβάλλον μεθόδους σύνθεσης, καθώς η αναγωγή του τρισθενούς σιδήρου σε στοιχειακό πραγματοποιείται με αντίδραση των πολυφαινόλων του πράσινου τσαγιού. Αρχικά, η ρητίνη Amberlyst 15 αναδεύεται με διάλυμα NaCl 1M για 2 ώρες ώστε να μειωθεί η οξύτητα λόγω αντικατάστασης των κατιόντων H⁺ με κατιόντα Na⁺. Στη συνέχεια, ακολουθεί η διαδικασία της σύνθεσης που πραγματοποιείται σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο ο τρισθενής σίδηρος προσροφάτε στη μήτρα ρητίνης, ενώ στη δεύτερο στάδιο ανάγεται σε στοιχειακό μέσω της προσθήκης πολυφαινόλων που προέρχονται από εκχύλισμα πράσινου τσαγιού. Στο εξής, η ρητίνη μετά τη προσθήκη NaCl, στην οποία δεν έχει ενσωματωθεί ο στοιχειακός νανοσίδηρος θα αναφέρεται ως R-Na (Σχήμα 4.1 (α)), ενώ η ρητίνη με τον προσροφημένο σίδηρο θα αναφέρεται ως R-Fe (Σχήμα 4.1 (β)). Στο Σχήμα 4.2 απεικονίζεται η ρητίνη R-nFe.



(α)

(β)

Σχήμα 4:1 Εικονική απεικόνιση της κατιονικής ρητίνης (R-Na) μετά τη προσθήκη διαλύματος NaCl και της κατιονικής ρητίνης (R-Fe) μετά της προσθήκη του διαλύματος FeCl₃



Σχήμα 4:2 Η κατιονική ρητίνη R-nFe με τον ενσωματωμένο νανοσίδηρο.

Στον πίνακα 4:2 παρουσιάζονται τα υλικά και τα σκεύη-όργανα που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση της R-nFe.

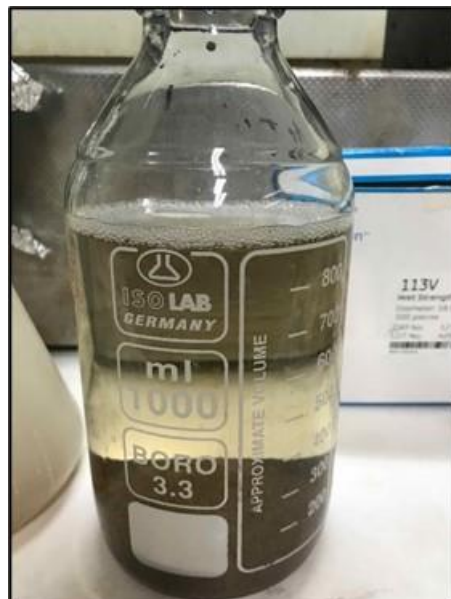
Πίνακας 4:2 Όργανα, υλικά και σκεύη που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση της R-nFe.

Είδος Σκεύους – Όργανα
FeCl ₃ 6H ₂ O 0.05M
NaCl 1N διάλυμα
Μπουκάλι 1000mL
100mL κωνική φιάλη, 50mL ή 200mL
Αντλία
Συσκευή Διήθησης
Ρητίνη Amberlyst wet 15 τύπου H ⁺
Αλουμινόχαρτο
Green Tea Pure (Twinings of London)
Μεγάλο ποτήρι ζέσεως (1000-2000mL)
Τράπεζα ανάδευσης
Πλάκες Θέρμανσης

Η διαδικασία για την παρασκευή 20g R-nFe είναι η εξής:

- Στην πρώτη φάση της σύνθεσης, 20g ρητίνης R-Na αναδεύονται με 200 mL διαλύματος τριχλωριούχου σιδήρου (FeCl₃.6H₂O) συγκέντρωσης 0.05M για 4 ώρες στην τράπεζα ανάδευσης στα 200 rpm.
- Ακολουθεί η διήθηση και η έκπλυση της ρητίνης με 300 mL απιονισμένου νερού μέσω πτυχωτών ηθμών (μεγέθη πόρων 4-12 μm), έτσι ώστε να απομακρυνθούν τα υπολείμματα τριχλωριούχου σιδήρου από την επιφάνεια της ρητίνης.
- Στη δεύτερη φάση της σύνθεσης πραγματοποιείται η 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 τσάι, 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.
- Τα 20g R-Fe αναμειγνύονται με 150 mL διαλύματος πράσινου τσαγιού και 100 mL απιονισμένου νερού για 20 ώρες στην τράπεζα ανάδευσης στα 200 rpm.

- Έπειτα η ρητίνη διηθείται σε πτυχωτούς ηθμούς μεγέθους 4-12 μm σε σταθερή θερμοκρασία 25°C .
- Μετά το τέλος της σύνθεσης, η R-nFe διηθείται στην αντίστοιχη συσκευή, συλλέγεται, ζυγίζεται κι αποθηκεύεται σε αεροστεγή σακούλα, στην οποία προστίθεται αέριο άζωτο, ώστε να μην οξειδωθεί ο στοιχειακός νανοσίδηρος.
- Πριν γίνει χρήση της R-nFe σε πείραμα, πραγματοποιείται προ-επεξεργασία της σε NaCl (1M) για 24 ώρες με αναλογία στερεού προς υγρού (S/L) ίση με 1/10.



Σχήμα 4:3 Διάλυμα NaCl με κατιονική ρητίνη σε μπουκάλι 1 λίτρου μετά την ανάδευση.



Σχήμα 4:4 Διήθηση πράσινου τσαγιού σε δύο φάσεις.



Σχήμα 4:5 Κατιονική ρητίνη R-Fe μέσα σε εκχύλιμα πράσινου τσαγιού ώστε να παραχθεί R-nFe.

4.2 Πειραματικό πρωτόκολλο των πειραμάτων ασυνεχούς τροφοδοσίας (batch tests)

Παρακάτω παρουσιάζεται το πειραματικό πρωτόκολλο των πειραμάτων ασυνεχούς τροφοδοσίας με τη χρήση της ρητίνης με τον ενσωματωμένο νανοσίδηρο, στην οποία έχει γίνει προσθήκη χλωριούχου νατρίου (NaCl 1N), για μια μέρα πριν την έναρξη των πειραμάτων. Κατά την έναρξη των πειραμάτων έγινε ακόμα προσθήκη δύο ισχυρών οξειδωτικών μέσων, H₂O₂ και PS. Κατά τον πρώτο πειραματικό κύκλο, χρησιμοποιήθηκε H₂O₂ σε συγκεντρώσεις 1mM, 2mM, 3mM χωρίς R-nFe, ενώ πραγματοποιήθηκαν και πειράματα με τις ίδιες δόσεις H₂O₂ σε συνδυασμό με R-nFe (15g/L). Αντίστοιχα, στον δεύτερο πειραματικό κύκλο, χρησιμοποιήθηκε PS σε συγκεντρώσεις 1mM, 2mM, 3mM χωρίς R-nFe και σε 2^ο στάδιο, PS σε συνδυασμό με R-nFe. Τέλος στον τρίτο πειραματικό κύκλο, δοκιμάστηκαν 3 πειράματα με συνδυασμό δόσεων υπερθεικού νατρίου (1mM=102μL) και υπεροξειδίου του υδρογόνου (1Mm=0,2187gr) σε διάφορες δόσεις με R-nFe με τη διαφορά ότι το ένα αφορούσε την προσθήκη των δύο οξειδωτικών μέσω την ίδια χρονική στιγμή t=0, το δεύτερο αφορούσε τη προσθήκη πρώτα της δόσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου και την χρονική στιγμή t=30min της δόσης του υπερθεικού νατρίου ενώ το τρίτο πείραμα είχε τη διαφορά ότι η προσθήκη των οξειδωτικών μέσω έγινε με ανάποδη σειρά σε σχέση με το δεύτερο πείραμα. Τα υλικά που χρειάστηκαν παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 4:3 Υλικά, όργανα- σκεύη που χρησιμοποιήθηκαν κατά την πειραματική διαδικασία πειραμάτων ασυνεχούς τροφοδοσίας (batch)

Είδος Σκεύους – Όργανα
Μπουκάλια 1L
Κωνική Φιάλη 1000 L
Μαγνητάκι
Πλαστικό Χωνί
Αναδευτήρι (όχι με αύξηση θερμοκρασίας)
Συσκευή Διήθησης
Οξυγονόμετρο, pH μετρό, Θερμόμετρο, Χρονόμετρο
Διάλυμα ουσιών 7 mix 10ppm
Κωνικές Φιάλες 100 mL
Ρητίνη με νανοσίδηρο (R-nFe)
Ποτηράκι Ζέσεως
HCL διάλυμα 1N
Διάλυμα I.S. 600 ppb
Ογκομετρικός κύλινδρος 100 mL

Στη συνέχεια περιγράφονται τα βήματα που ακολουθήθηκαν για τη πραγματοποίηση των πειραμάτων ασυνεχούς τροφοδοσίας με R-nFe.

1. Σταθεροποίηση με NaCl για μια μέρα ώστε να επιτευχθεί ηλεκτροστατική ισορροπία 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. Εισαγωγή του μίγματος των 7 ουσιών από το mix των 10 ppm στη φιάλη με τη χρήση της πιπέτας και προσθήκη του μαγνήτη στην κωνική φιάλη ώστε να γίνει καλύτερη ανάδευση και προσθήκη αλιμουνόχαρτου γύρω από τη φιάλη ώστε να μην διασπαστούν οι ουσίες από το φως.
6. Τοποθέτηση της κωνικής φιάλης σε μαγνητική τράπεζα για ανάδευση 15 λεπτά.
7. Μεταγγίζεται 1000 mL νερού με ουσίες σε μπουκάλι του 1L.

8. Μετρίεται pH, DO και T στο μπουκάλι και ρυθμίζεται το pH με υδροχλωρικό οξύ (HCL 1N) για να φτάσει το pH ίσο με 3 στο μπουκάλι.
9. Λαμβάνεται 100mL δείγματος από την ογκομετρική φιάλη με σκοπό να επαληθευτούν οι αρχικές συγκεντρώσεις των ουσιών που υπάρχουν σε αυτήν (χρονική στιγμή, t=0).
10. Τοποθέτηση στο μπουκάλι με τη βοήθεια ενός χωνιού της R-nFe συγκέντρωσης 15g/L (9gr/900ml).
11. Τοποθέτηση και ανάδευση ποσότητας περοξειδίου ή περσουλφιδίου σύμφωνα με τον τύπο $C_1V_1=C_2V_2$ σε μπουκάλι 250 mL με 50-100 mL νερό από το 1L μπουκάλι.
12. Τοποθέτηση του μπουκαλιού περιτυλιγμένο με αλουμινόχαρτο στη τράπεζα ανάδευσης στους 200 rpm για 30 λεπτά και εν συνεχεία εξαγωγή του επόμενου δείγματος περίπου 110 mL τη χρονική στιγμή t=30.
13. 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 δείγμα
14. Διήθηση του δείγματος στην συσκευή διήθησης, αφού πρώτα τοποθετηθεί διηθητική μεμβράνη με μέγεθος πόρων 0.45 μm.
15. Έπειτα τα διηθημένα 100 mL μεταγγίζονται σε ογκομετρική φιάλη των 100 mL αναγράφεται ο αριθμός του δείγματος και τοποθετείται στο ψυγείο μέχρι να επαναληφθεί η διαδικασία και για τα υπόλοιπα δείγματα.
16. Για την εξαγωγή του επόμενου δείγματος επαναλαμβάνεται η διαδικασία από το βήμα 12 έως το βήμα 15.

Για τη συνέχεια του πειράματος όταν ληφθούν τα επιθυμητά δείγματα ακολουθείται η παρακάτω διαδικασία:

1. Αφαίρεση των δειγμάτων από το ψυγείο 45 λεπτά νωρίτερα από τη λήξη του πειράματος του διαλύματος 600ppb από την κατάψυξη 20 λεπτά πριν τη λήξη και ρύθμιση το pH στο 2.5 με τη προσθήκη HCL 1N σταγόνων.
2. Εισαγωγή 60 μL εσωτερικών προτύπων από το vial εσωτερικών προτύπων συγκεντρώσεως 600 ppb με τη χρήση πιπέτας.

3. Σφράγιση της ογκομετρικής φιάλης με παραφίλμ, ανάδευση και τοποθέτηση αυτής στο ψυγείο.

Έπειτα ακολουθεί η διαδικασία της εκχύλισης στερεής φάσης, της εξάτμισης και της προετοιμασίας του δείγματος για την αέρια χρωματογραφία-φασματομετρία μάζας που αναλύονται στην ενότητα 4.4.

4.3 Πειραματικό πρωτόκολλο πιλοτικού συστήματος συνεχούς τροφοδοσίας (στήλες)

Στα πλαίσια της εργασίας πραγματοποιήθηκαν δύο πειραματικοί κύκλοι σε πιλοτικό σύστημα αποτελούμενο από μία στήλη κατασκευασμένη από πλεξιγκλάς, έτσι ώστε να διερευνηθεί η απομάκρυνση των ενώσεων στόχων σε συστήματα συνεχούς τροφοδοσίας. Στα πειράματα εξετάστηκε η επίδραση δύο (2) διαφορετικών συγκεντρώσεων PS (1mM και 5mM).

Η στήλη στην οποία τοποθετήθηκε η R-nFe ήταν κατασκευασμένη από plexiglas και λειτουργούσε με καθοδική ροή υπό πίεση. Έχει κυκλική διατομή (εσωτερική διάμετρος 5 cm), ενώ το ύψος της R-nFe έφτανε τα 10 cm, το οποίο αντιστοιχούσε σε χρόνος επαφής $CT = 2.21 \text{ min}$. Για να αποφευχθεί η απώλεια υλικού, στο κάτω μέρος της στήλης είχε τοποθετηθεί λεπτό στρώμα υαλοβάμβακα, ο οποίος συγκρατούνταν από ειδικά πλαστικά φίλτρα. Τα χαρακτηριστικά της πιλοτικής στήλης παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.4.

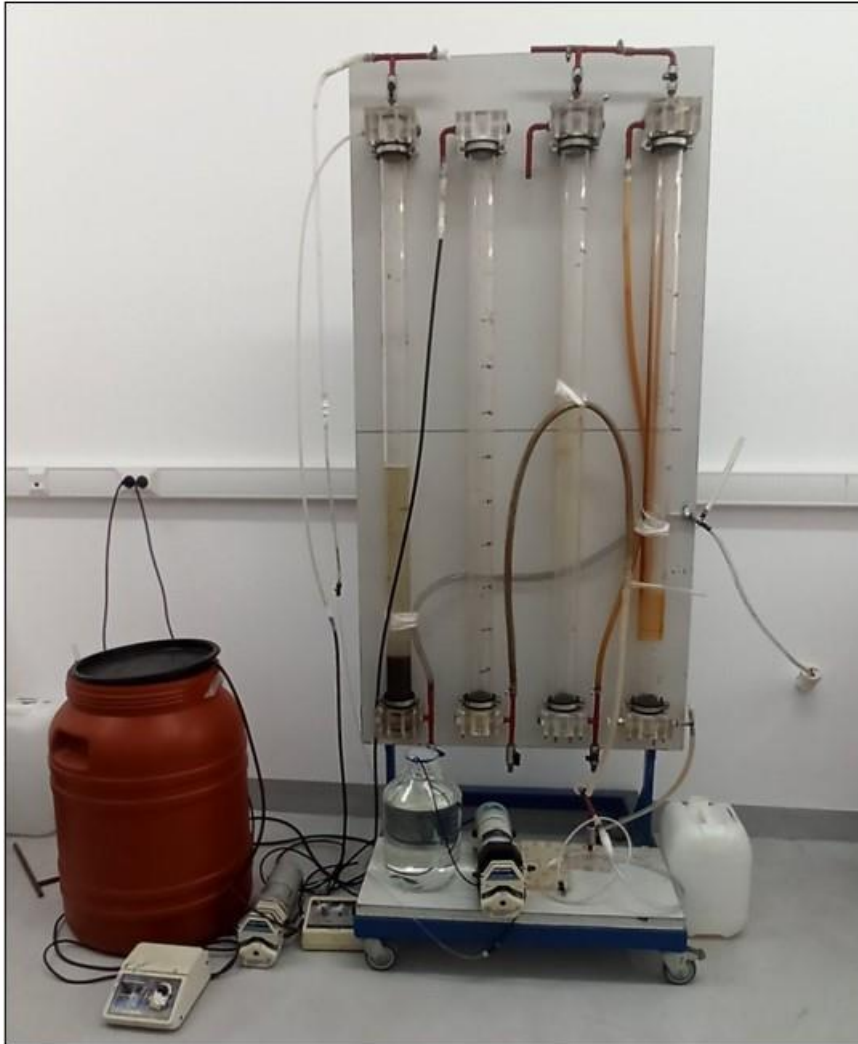
Πίνακας 4:4 Χαρακτηριστικά του πιλοτικού συστήματος συνεχούς τροφοδοσίας.

Υλικό κατασκευής	Plexiglas
Ύψος στήλης (m)	1.40 m
Διάμετρος (cm)	5 cm
Επιφάνεια στήλης (cm ²)	19.63 cm ²
Συνολικός όγκος στήλης (cm ³)	2749 cm ³
Μάζα ρητίνης σε κάθε στήλη (g)	200 g

Ύψος στρώματος ρητίνης σε κάθε στήλη (cm)	10 cm
Ροή	Καθοδική υπό πίεση
Παροχή Λυμάτων (L/day)	25-26 L/day
Παροχή PS	1L/day

Το σύστημα αποτελούνταν από την δεξαμενή εισόδου (πλαστικό δοχείο 75 L), από μία περισταλτική αντλία (Easy-load Master Flex L/S 7553-89) για την τροφοδοσία του προς επεξεργασία υδατικού διαλύματος, μία δεύτερη περισταλτική αντλία (Shenchen LabM6) για την τροφοδοσία του διαλύματος PS, καθώς και ένα γυάλινο δοχείο (5 L) που περιείχε το διάλυμα PS. Ως μήτρα (matrix) για το προς επεξεργασία διάλυμα χρησιμοποιήθηκε νερό γεώτρησης του ΕΜΠ, στο οποίο γινόταν προσθήκη πυκνού διαλύματος μίγματος ουσιών, έτσι ώστε να επιτευχθεί τελική συγκέντρωση κάθε ουσίας ίση με 5 µg/L. Δείγματα λαμβάνονταν σε συγκεκριμένες χρονικές στιγμές από το κάτω μέρος της στήλης, μέσω ειδικής διάταξης. Η έξοδος της στήλης κατέληγε στην αποχέτευση. Στη συνέχεια, παρουσιάζονται τα βήματα και η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την διεξαγωγή των δύο πειραματικών κύκλων.

1. Εισαγωγή νερού και προσθήκη δόσης από το μίγμα των 7 ενώσεων στόχου στην δεξαμενή εισόδου και ανάδευση.
2. Έναρξη του πειράματος με τροφοδοσία διάρκειας 2 ημερών.
3. Λήψη δείγματος από την δεξαμενή την χρονική στιγμή $t=0$.
4. Έπειτα λήφθηκαν δείγματα τις χρονικές στιγμές $t=2$ ώρες, $t=4$ ώρες, $t=6$ ώρες και $t=8$ ώρες ενώ τις επόμενες ώρες έγινε ανά 24 ώρες τις χρονικές στιγμές $t=24$ ώρες και $t=48$ ώρες και προστέθηκε σε όλα τα δείγματα ουσία ώστε να μπορέσουν να διατηρηθούν στο ψυγείο μέχρι το επόμενο στάδιο επεξεργασίας των δειγμάτων.
5. Μέτρηση του pH, DO και T σε όλα τα δείγματα κατά τη λήψη τους και διήθηση αυτών μέσω διηθητικής μεμβράνης με μέγεθος πόρων 0,45 µm.
6. Εισαγωγή 60mL εσωτερικών προτύπων συγκέντρωσης 600ppb σε όλα τα δείγματα.
7. Τοποθέτηση παραφίλμ σε όλες τις ογκομετρικές φιάλες, ανάδευση και τοποθέτηση στο ψυγείο.



Σχήμα 4:6 Φωτογραφική απεικόνιση του συστήματος των στηλών κατά τη λειτουργία της πρώτης στήλης.



Σχήμα 4:7 Τροφοδοσία οξειδωτικού μέσου PS με περισταλτική αντλία.

Ακολουθεί το επόμενο στάδιο επεξεργασίας των δειγμάτων το οποίο εφαρμόστηκε και στα πειράματα ασυνεχούς τροφοδοσίας (batch) και περιλαμβάνει:

1. Μέθοδο εκχύλισης στερεής φάσης
2. Παραγωγοποίηση των δειγμάτων και εισαγωγή στον αέριο χρωματογράφο.

Η διαδικασία που περιγράφηκε ακολουθήθηκε και στον δεύτερο πειραματικό κύκλο όμως με προσθήκη 5mM PS.

4.4 Εργαστηριακές μέθοδοι για τον προσδιορισμό των ποιοτικών παραμέτρων

4.4.1 Μέθοδος εκχύλισης στερεής φάσης (Solid Phase Extraction, SPE)

Στη συνέχεια ακολουθείται η μέθοδος εκχύλισης στερεής φάσης (Solid Phase Extraction, SPE) για την εκχύλιση των υγρών δειγμάτων και για την απομόνωση των υπό εξέταση ουσιών. Η SPE είναι μια τεχνική που εφαρμόζεται ευρέως σε μεγάλη ποικιλία υδατικών διαλυμάτων λόγω της ευκολίας στη χρήση της αλλά και του μικρού όγκου διαλυτών εκχύλισης που απαιτεί. Για την SPE χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω όργανα, υλικά και σκεύη:

Πίνακας 4:5 Συσκευές και όργανα που χρησιμοποιήθηκαν για την πραγματοποίηση της μεθόδου εκχύλισης στερεής φάσης (SPE).

Είδος Σκεύους – Όργανα
Δείγματα
Συσσκευή SPE
Στηλάκια
Ethyl Acetate
Methanol
Οξυγισμένο Νερό
1 ποτ. ζέσεως υπερκάθαρο νερό
Αντάπτορες
Πλαστικές Σύρριγγες 50 ml
Σκουρόχρωμο Vial

Η διαδικασία που πραγματοποιήθηκε περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

1. Αρίθμηση των στηλακίων με το όνομα του κάθε δείγματος
2. Τοποθέτηση αυτών στις θέσεις τις SPE με σφράγιση όλες τις στρόφιγγες στις κατειλημμένες και στις μη κατειλημμένες θέσεις και της κάτω βάνας της συσκευής.
3. Ενεργοποίηση του προσροφητικού μέσου ρίχνοντας τα ακόλουθα με τη σειρά με ανοιχτές στρόφιγγες:
 - 2mL x 3 =6mL ethyl acetate (ETH)
 - 2mL x 3 =6mL Methanol (MeOH)
 - 2mL x 3 =6mL Υπερκάθαρο Νερό

4. Με κλειστές στρόφιγγες προστίθενται στα στηλάκια
 - 2mL x 2 = 4mL Οξυοισμένο νερό
5. Τοποθέτηση αντάπτορων και πλαστικών συρίγγων και φόρτωση του δείγματος
6. Έλεγχος της ροής των δειγμάτων από τα στηλάκια ώστε να σχηματίζεται σταγόνα πριν στάξουν
7. Αφαίρεση των πλαστικών συρίγγων και των αντάπτορων όταν φτάσει σε στάθμη 1cm και προστίθενται
 - 2mL Οξυοισμένο νερό
8. Ανοίγονται όλες οι βάνες τελείως ώστε να περάσει όλο το υγρό και μετά την πλαϊνή βάνα της συσκευής SPE και συνδέεται η αντλία για 60 min.
9. Μετά τα 60 min όλες οι βάνες κλείνουν, τοποθετούνται vial ακριβώς κάτω από κάθε βάνα που είχε τοποθετηθεί στηλάκι και προστίθενται
 - 2mL x 3 =6mL ethyl acetate (ETH) με ανοιχτές βάνες.
10. Τέλος αφού περάσουν τα 6mL ETH σφραγίζονται τα vial με παραφιλμ και μπαίνουν στην κατάψυξη μέχρι την επόμενη διαδικασία της εξάτμισης.



Σχήμα 4:8 Φωτογραφική απεικόνιση της συσκευής κενού (Agilent Technologies), των πλαστικών συρίγγων και των φυσιγγών C18 που χρησιμοποιούνται κατά την εκχύλιση στερεής φάσης.

4.4.2 Προσδιορισμός μικροοργανικών ενώσεων

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των υπό εξέταση μικροοργανικών ρύπων πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας και με την χρήση του αερίου χρωματογράφου-φασματογράφου μάζας GC-MS (αέριος χρωματογράφος τύπου Agilent 7890A, συζευγμένος με φασματογράφο μάζας Agilent 5975C). Τα δείγματα πριν αναλυθούν είχαν διηθηθεί μέσω μεμβράνων και ρυθμιστεί σε pH περίπου 2,5 με την προσθήκη του διαλύματος HCl. Στο επόμενο στάδιο έγινε η εκχύλιση τη στερεής τους φάσης.

4.4.3 Προσδιορισμός του pH

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων συνεχούς τροφοδοσίας και ασυνεχούς τροφοδοσίας σε όλα τα δείγματα πραγματοποιούταν μέτρηση του pH. Παρακάτω στην εικόνα 4.4.4.1 απεικονίζεται το φορητό πεχάμετρο τύπου 3110 της εταιρείας WTW όπου περιλαμβάνει και αισθητήρα μέτρησης τη θερμοκρασίας.

4.4.4 Προσδιορισμός της θερμοκρασίας και του διαλυμένου οξυγόνου.

Κατά τη διάρκεια όλων των πειραμάτων γινόταν επίσης μέτρηση της θερμοκρασίας και του διαλυμένου οξυγόνου σε όλα τα δείγματα. Ο προσδιορισμός του DO πραγματοποιήθηκε με τη χρήση φορητού οξυγονόμετρου Multi 3510 IDS της εταιρείας WTW το οποίο δίνει και τη τιμή της θερμοκρασίας. Επίσης για τη καταγραφή της θερμοκρασίας χρησιμοποιήθηκε φορητό ψηφιακό θερμόμετρο.

5. Αποτελέσματα πειραμάτων batch

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα πειράματα batch που πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του ΕΜΠ. Σκοπός των πειραμάτων αυτών ήταν η αξιολόγηση της επίδρασης δύο (2) οξειδωτικών μέσων (H_2O_2 και PS) χωρίς ή με την προσθήκη R-nFe στην απομάκρυνση των ενώσεων-στόχων.

Η επίδραση των οξειδωτικών μέσων ελέγχθηκε στις ακόλουθες τρεις (3) συγκεντρώσεις : 1mM, 2mM και 3mM. Αρχικά, πραγματοποιήθηκαν πειράματα control, στα οποία δεν έγινε προσθήκη στοιχειακού νανοσιδήρου. Στο επόμενο στάδιο, μελετήθηκε η συνεργιστική δράση της εκάστοτε οξειδωτικής ουσίας με R-nFe, όσον αφορά την απομάκρυνση των υπό μελέτη ενώσεων. Και στο τελευταίο στάδιο, μελετήθηκε η συνεργιστική δράση των οξειδωτικών μέσων με χρήση R-nFe.

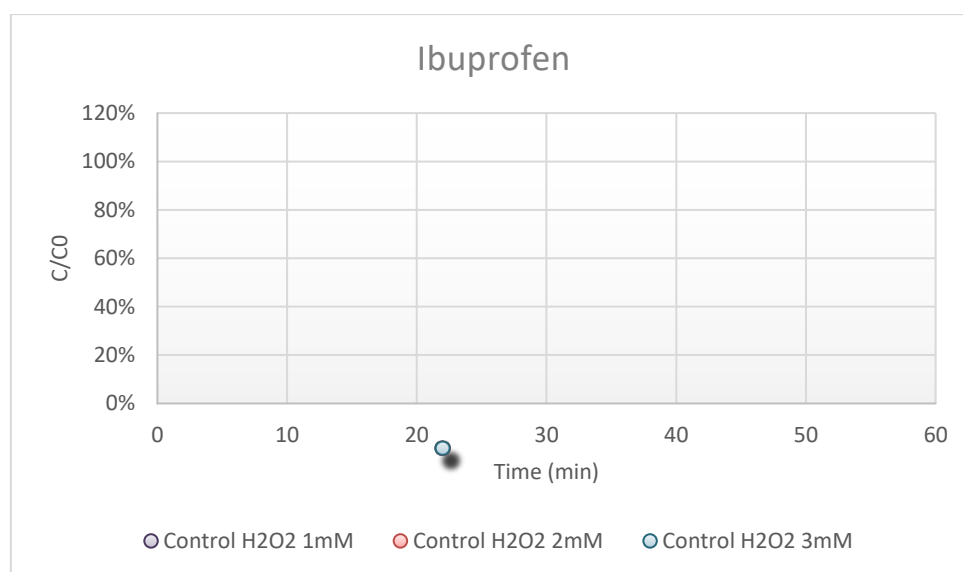
Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν εις διπλούν για των περιορισμό τυχόν αστοχιών ή λαθών. Δείγματα πάρθηκαν σε συγκεκριμένες χρονικές στιγμές, σύμφωνα με το πρωτόκολλο της παραγράφου 4.2. Η δόση για της ρητίνης R-nFe επιλέχθηκε στα 15 g/L σε όλα τα πειράματα που διενεργήθηκαν με βάση τα αποτελέσματα που προέκυψαν σε παλιότερη διπλωματική εργασία (Ευρυδίκη Μπάρκα, 2020).

Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των παραπάνω πειραμάτων για τις ενώσεις-στόχους που μελετώνται μετά από στατιστική επεξεργασία. Συγκεκριμένα, παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των ενώσεων στόχων σε ng/L, ο λόγος C/C_0 , όπου C_0 η συγκέντρωση της ένωσης στόχου το χρόνο έναρξης του πειράματος ($t=0$) και C η συγκέντρωση για κάθε χρονική στιγμή, καθώς και ο βαθμός απομάκρυνσης.

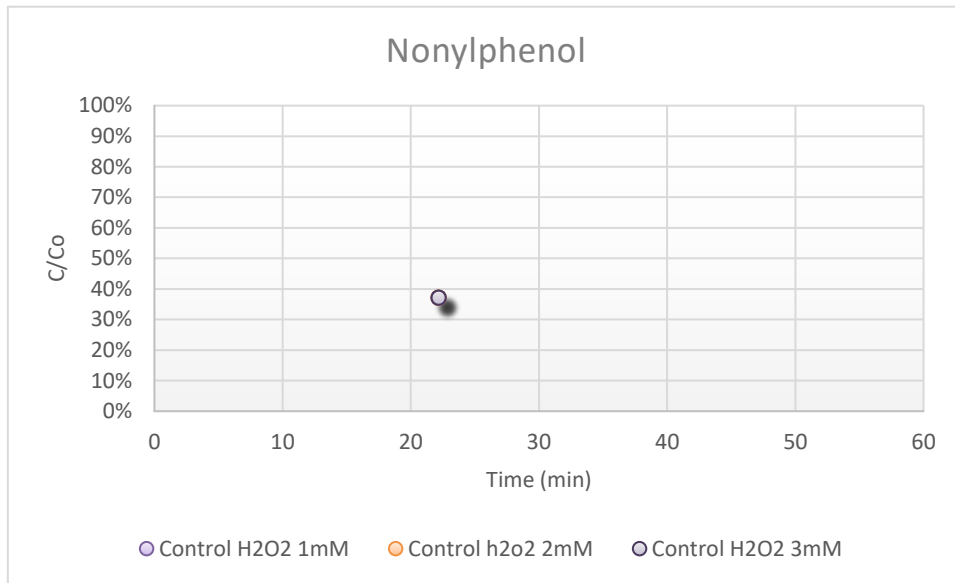
5.1. Παρουσίαση πειραμάτων με προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου

5.1.1 Επίδραση H₂O₂ χωρίς προσθήκη R-nFe (Control)

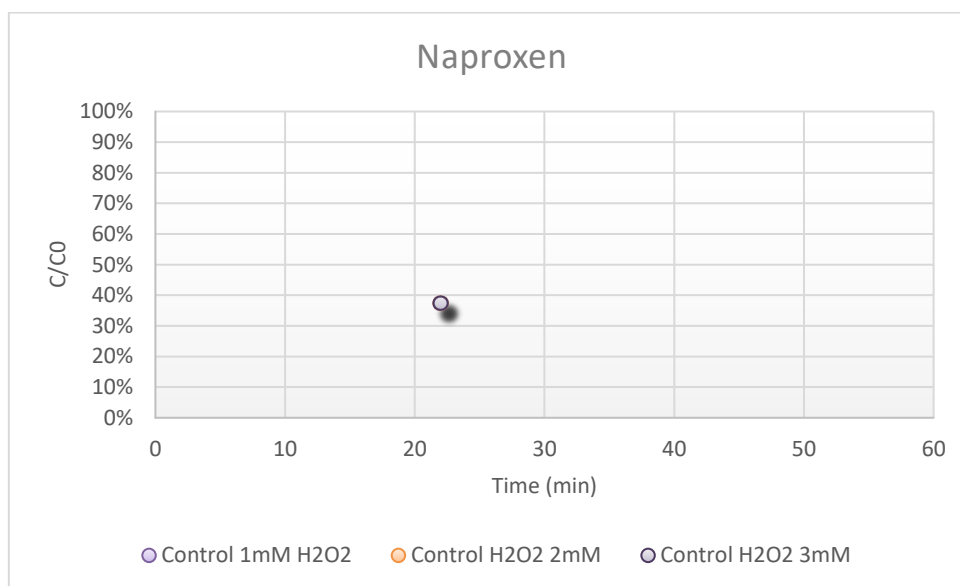
Στα Σχήματα 5:1-5:7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της επίδρασης του H₂O₂ στην απομάκρυνση των ενώσεων-στόχων, χωρίς την προσθήκη R-nFe. Παρατηρήθηκε ότι οι ενώσεις παρουσιάζουν μικρή (TCS, NPX και BPA) ή αμελητέα απομάκρυνση, ανεξαρτήτως αρχικής συγκέντρωσης peroxide. Πιο συγκεκριμένα, με την προσθήκη 1mM και 2mM peroxide το σύστημα παρουσιάζει σχεδόν μηδενική απομάκρυνση για τις IBF, NP, DFC και KTF και λίγο βελτιωμένη απομάκρυνση για τις BPA (17%), NPX (20%), και TCS (37%). Παρόμοια αποτελέσματα έδωσαν και τα πειράματα με 3mM hydrogen peroxide με τη διαφορά ότι η μέγιστη απομάκρυνση για την TCS ήταν 40%, ενώ για t=60min η DFC απομακρύνθηκε σε ποσοστό 90%.



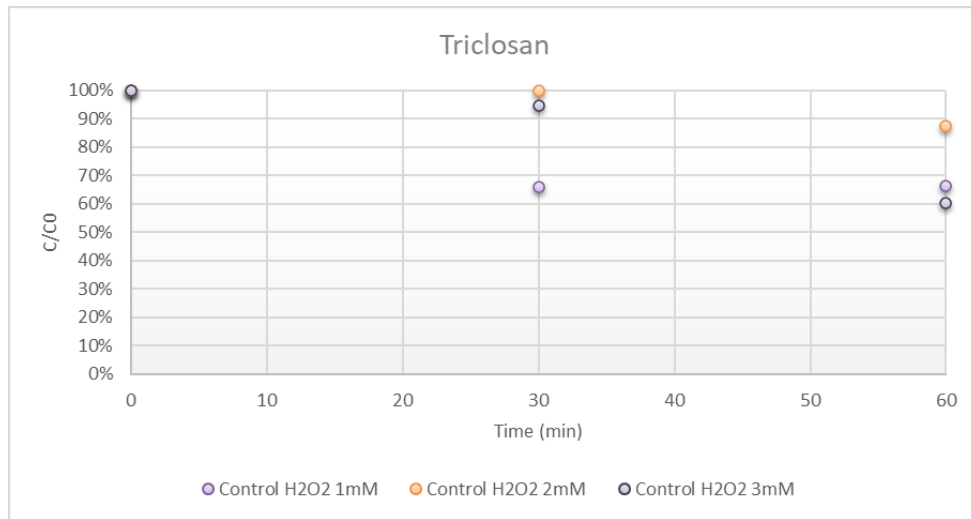
Σχήμα 5:1 Αποτελέσματα της επίδρασης peroxide χωρίς R-nFe για την ουσία Ibuprofen.



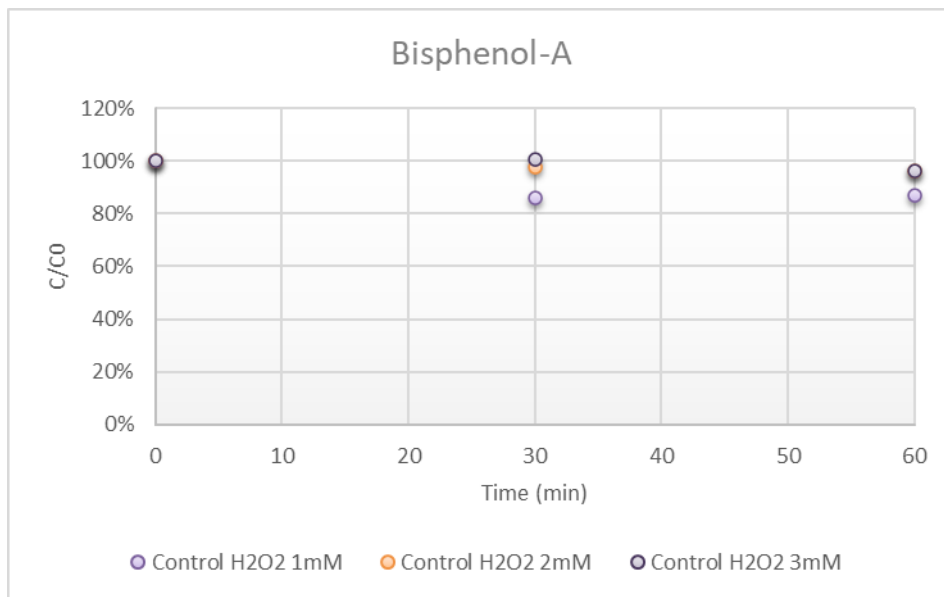
Σχήμα 5:2 Αποτελέσματα της επίδρασης peroxide χωρίς R-nFe για την ουσία Nonylphenol.



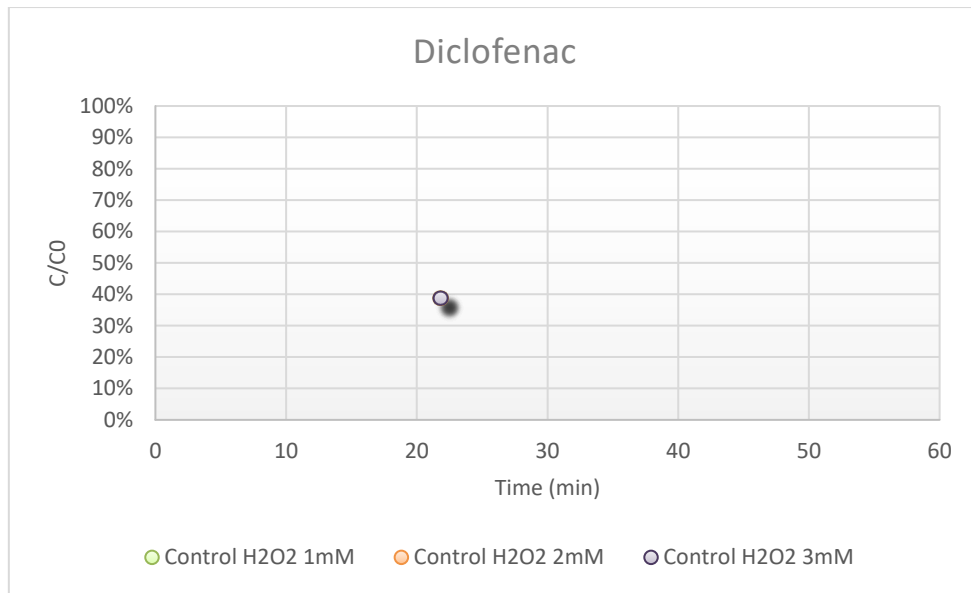
Σχήμα 5:3 Αποτελέσματα της επίδρασης peroxide χωρίς R-nFe για την ουσία Naproxen.



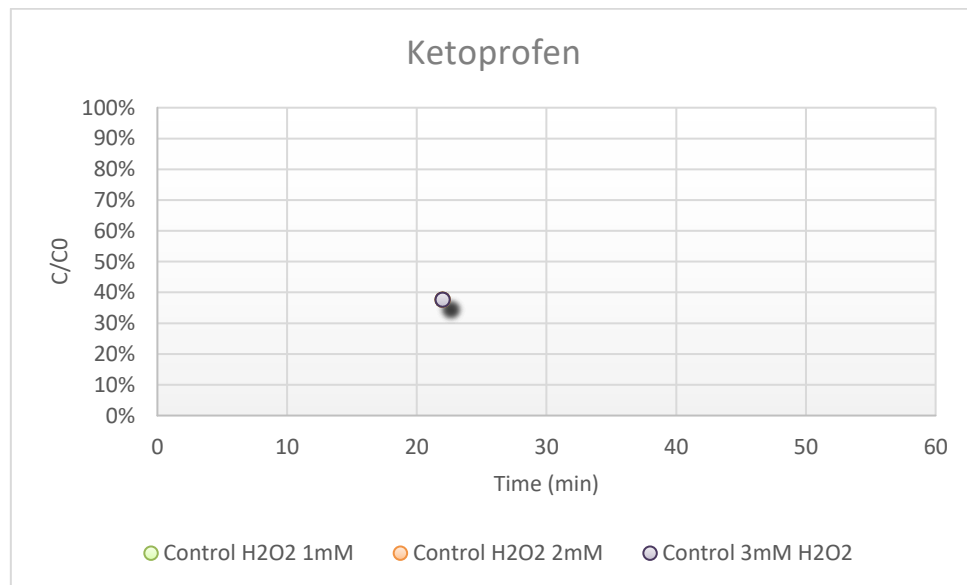
Σχήμα 5:4 Αποτελέσματα της επίδρασης peroxide χωρίς R-nFe για την ουσία Triclosan.



Σχήμα 5:5 Αποτελέσματα της επίδρασης peroxide χωρίς R-nFe για την ουσία Bisphenol-A.



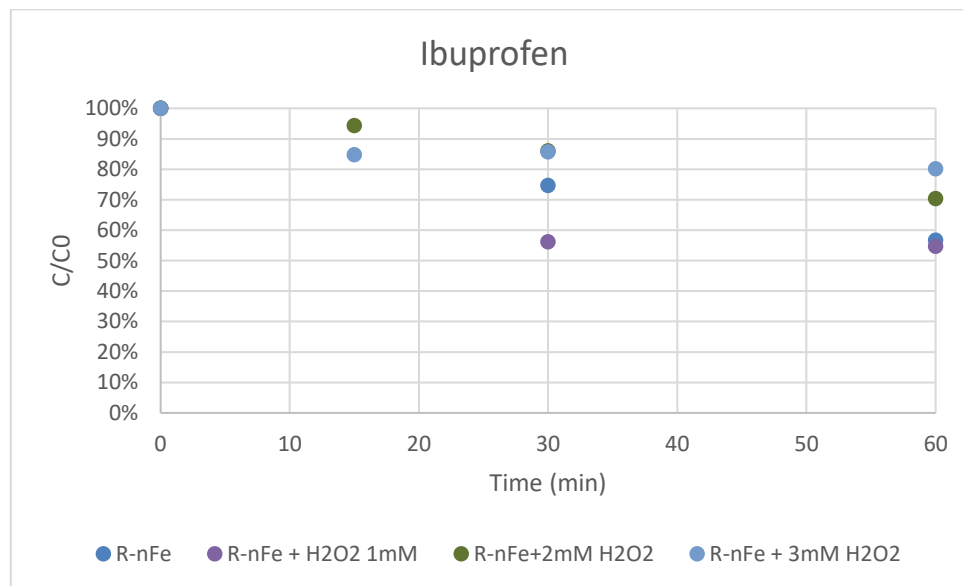
Σχήμα 5:6 Αποτελέσματα της επίδρασης peroxide χωρίς R-nFe για την ουσία Diclofenac.



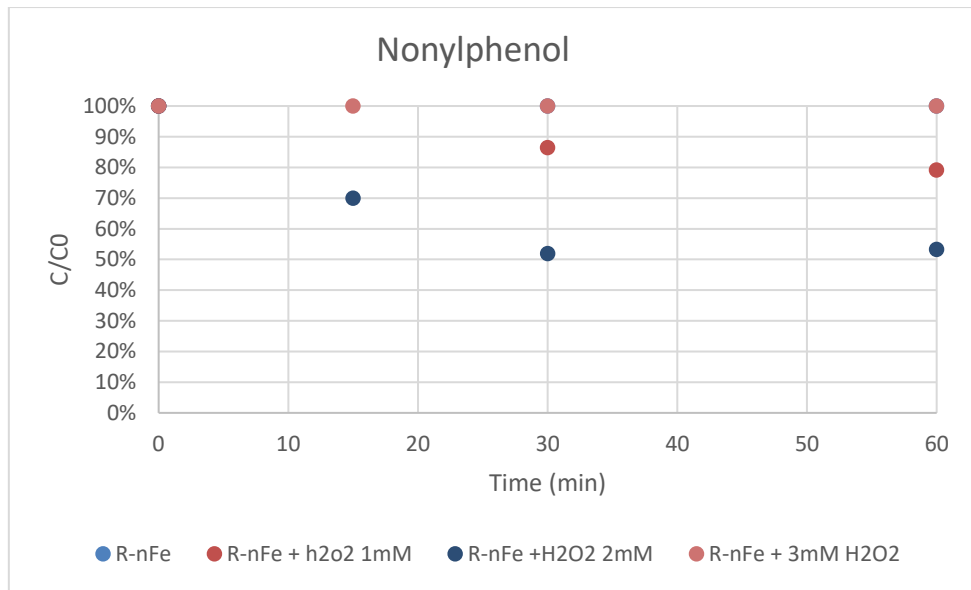
Σχήμα 5:7 Αποτελέσματα της επίδρασης peroxide χωρίς R-nFe για την ουσία Ketoprofen.

5.1.2 Συνεργιστική δράση H_2O_2 και $R-nFe$

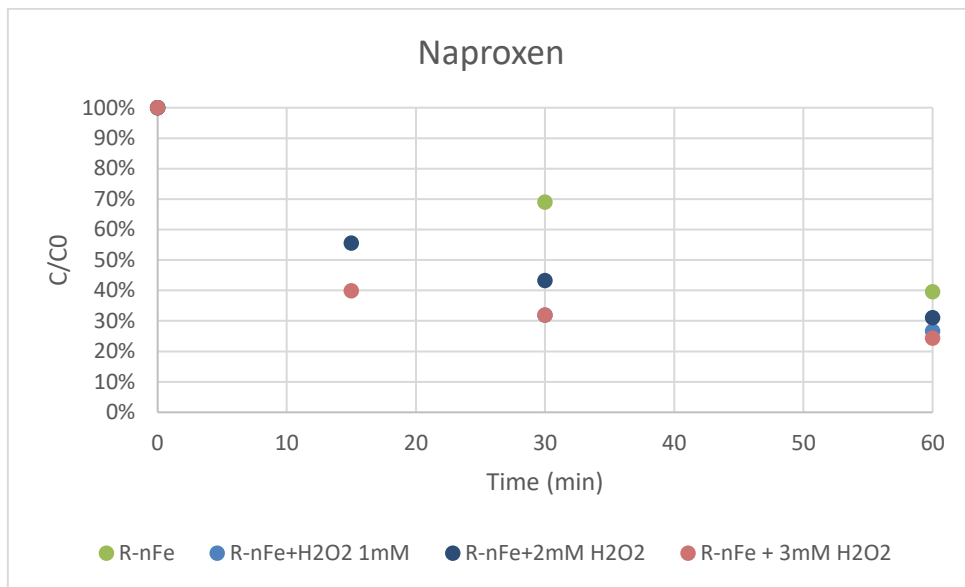
Στα Σχήματα 5:8-5:14 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τα batch πειράματα στα οποία εξετάστηκε ο συνδυασμός της δράσης του H_2O_2 με τον στοιχειακό νανοσίδηρο στην απομάκρυνση των υπό εξέταση ουσιών, καθώς και η επίδραση της συγκέντρωσης του οξειδωτικού μέσου. Στο πείραμα στο οποίο δεν έγινε προσθήκη Hydrogen Peroxide, η μεγαλύτερη απομάκρυνση παρατηρήθηκε για τις TCS (70%) και NPX (60%) την χρονική στιγμή $t=60\text{min}$. Την ίδια χρονική στιγμή, η IBU και η DCF απομακρύνθηκαν περίπου σε ποσοστό 39%, ενώ οι υπόλοιπες ενώσεις (BPA, KFN, NP) παρουσίασαν απομάκρυνση $\leq 20\%$. Προσθήκη 1mM - 3mM H_2O_2 , βελτίωσε την απομάκρυνση της NPX σε μικρό βαθμό (μέγιστη απομάκρυνση 75%) σε σχέση μόνο με την $R-nFe$. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι αύξηση της συγκέντρωσης του peroxide δεν οδηγεί σε μεγαλύτερη ικανότητα απομάκρυνσης του συστήματος. Παρόμοια συμπεριφορά παρουσίασαν και οι υπόλοιπες ενώσεις. Φαίνεται λοιπόν ότι δεν υπάρχει θετική συσχέτιση ανάμεσα σε αύξηση της συγκέντρωσης peroxide και στο βαθμό απομάκρυνσης των υπό εξέταση ουσιών.



Σχήμα 5:8 Αποτελέσματα της επίδρασης peroxide με προσθήκη $R-nFe$ για την ουσία Ibuprofen.



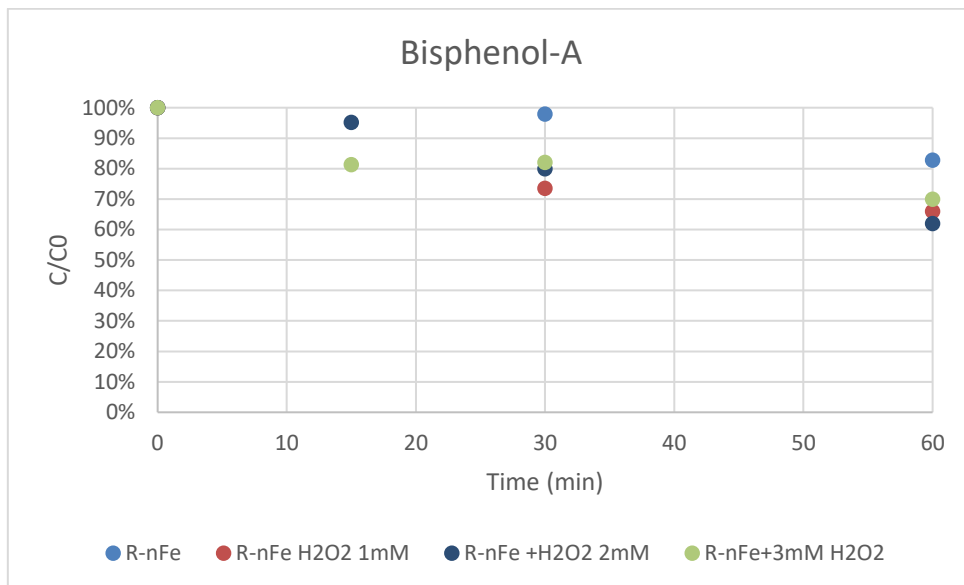
Σχήμα 5:9 Αποτελέσματα της επίδρασης peroxide με προσθήκη R-nFe για την ουσία Nonylphenol.



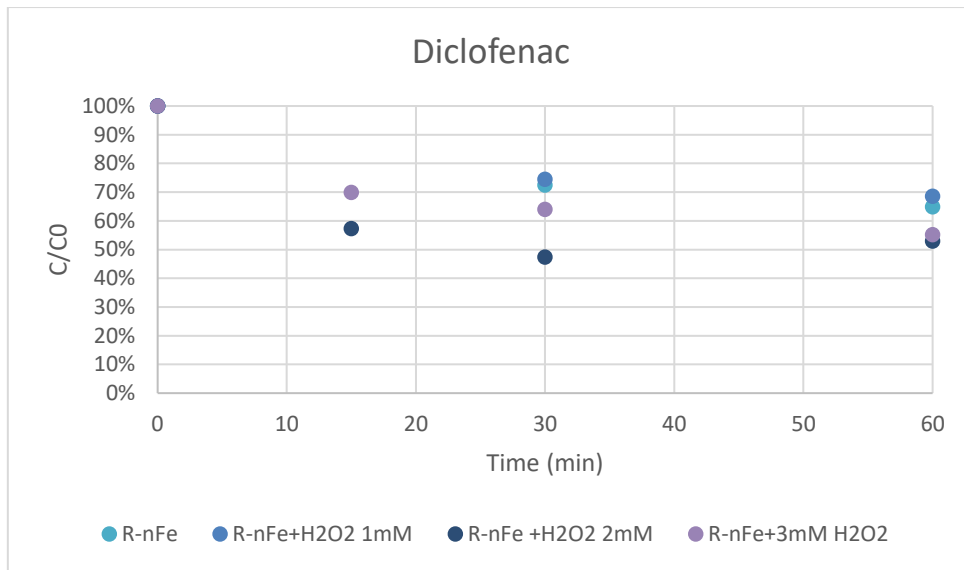
Σχήμα 5:10 Αποτελέσματα της επίδρασης peroxide με προσθήκη R-nFe για την ουσία Naproxen.



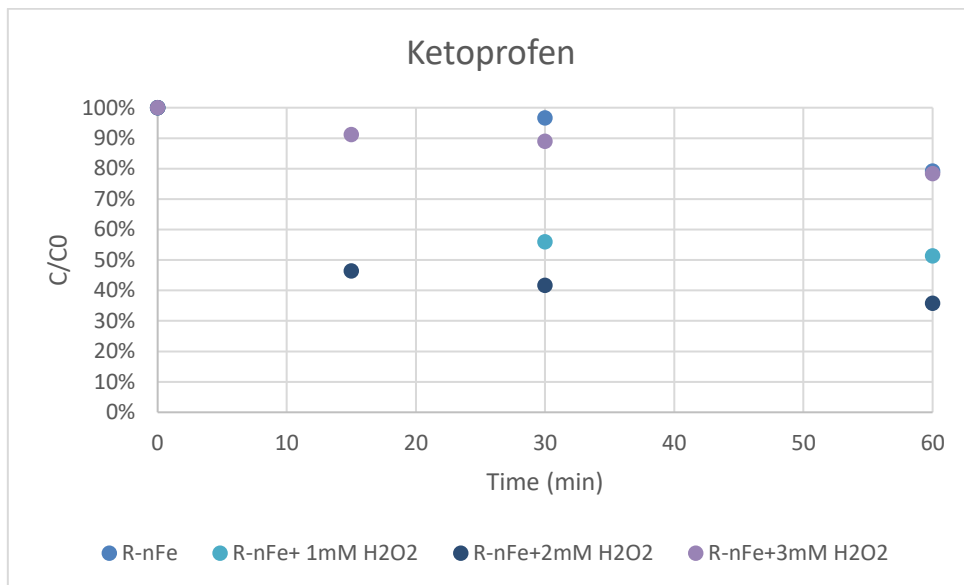
Σχήμα 5:11 Αποτελέσματα της επίδρασης peroxide με προσθήκη R-nFe για την ουσία Triclosan



Σχήμα 5:12 Αποτελέσματα της επίδρασης peroxide με την προσθήκη R-nFe για την ουσία Bisphenol-A



Σχήμα 5:13 Αποτελέσματα της επίδρασης peroxide με την προσθήκη R-nFe για την ουσία Diclofenac.

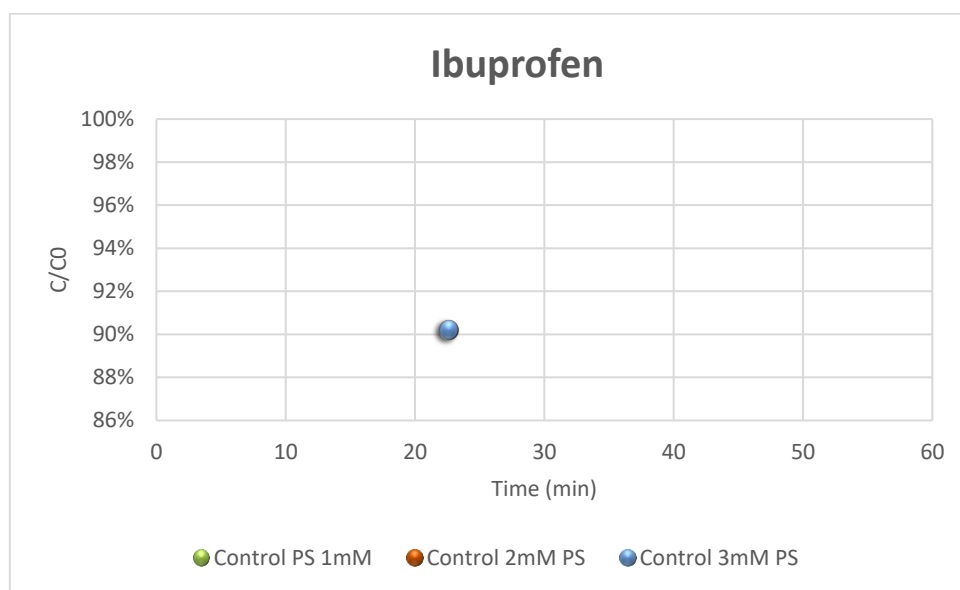


Σχήμα 5:14 Αποτελέσματα της επίδρασης peroxide με την προσθήκη R-nFe για την ουσία Ketoprofen.

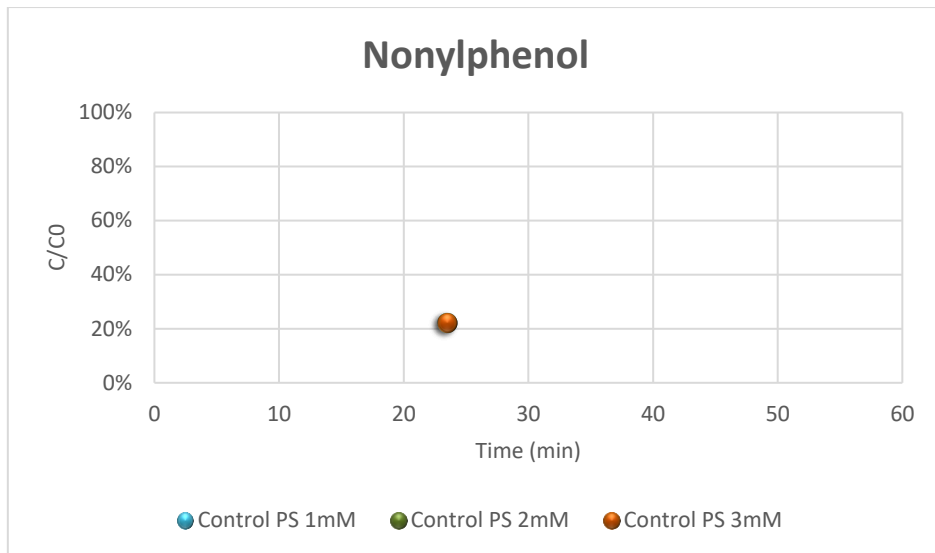
5.2 Παρουσίαση πειραμάτων με προσθήκη υπερθεικών

5.2.1 Επίδραση PS χωρίς προσθήκη R-nFe (Control)

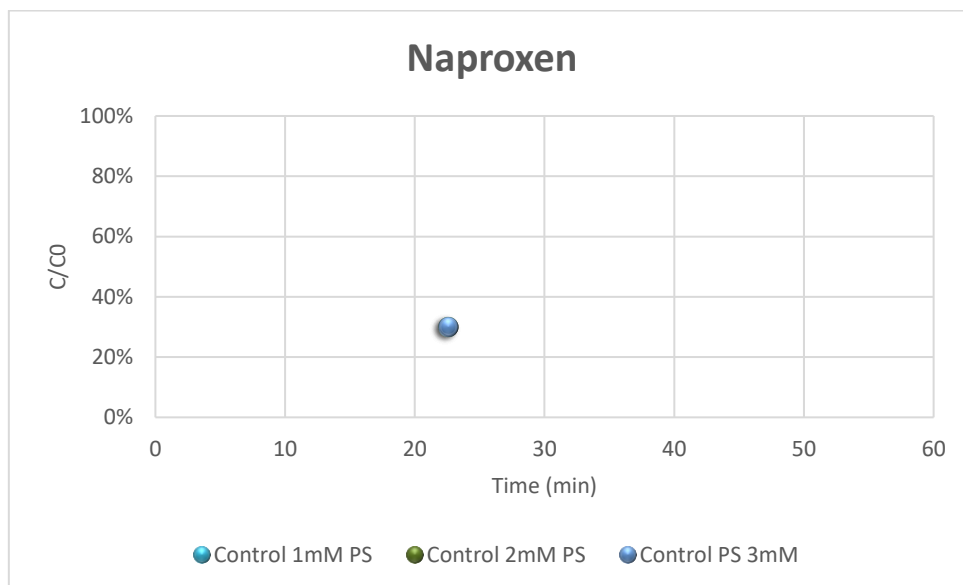
Στα Σχήματα 5:15-5:21 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τα batch πειράματα στα οποία εξετάστηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του οξειδωτικού μέσου PS χωρίς προσθήκη στοιχειακού νανοσιδήρου στην απομάκρυνση των υπό εξέταση ουσιών. Παρατηρήθηκε ότι, το σύστημα εμφανίζει περιορισμένη απομάκρυνση ($\leq 20\%$) των IBF, KTF, TCS και BPA στις τρεις συγκεντρώσεις PS που δοκιμάστηκαν. Οι υπόλοιπες ενώσεις παρουσιάζουν υψηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης με την NPX να φτάνει το 60% και τις NP και DCF το 40%. Πρέπει να σημειωθεί ότι και σε αυτή την περίπτωση δεν υπάρχει θετική συσχέτιση ποσοστού απομάκρυνσης των ουσιών με την αύξηση της συγκέντρωσης του PS.



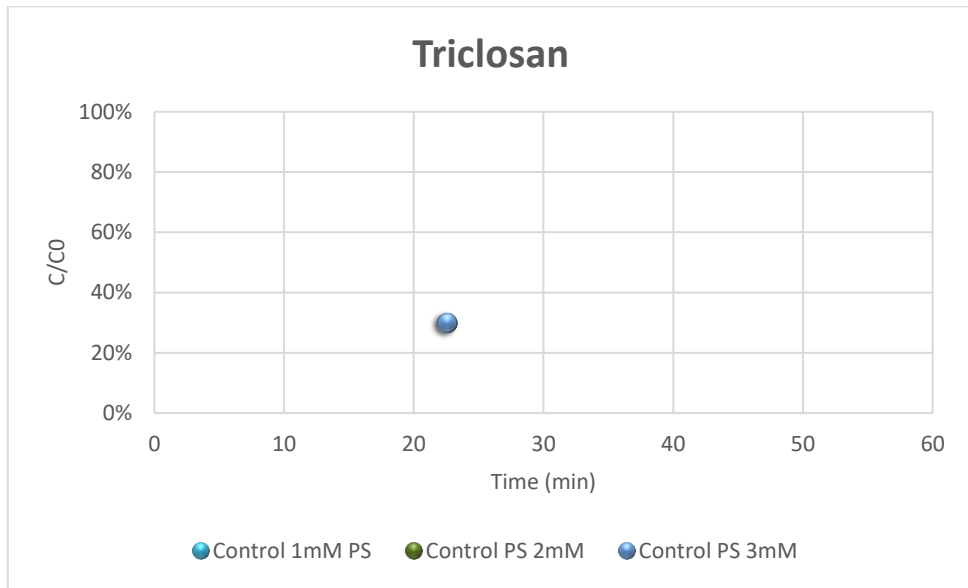
Σχήμα 5:15 Αποτελέσματα της επίδρασης PS χωρίς R-nFe για την ουσία Ibuprofen.



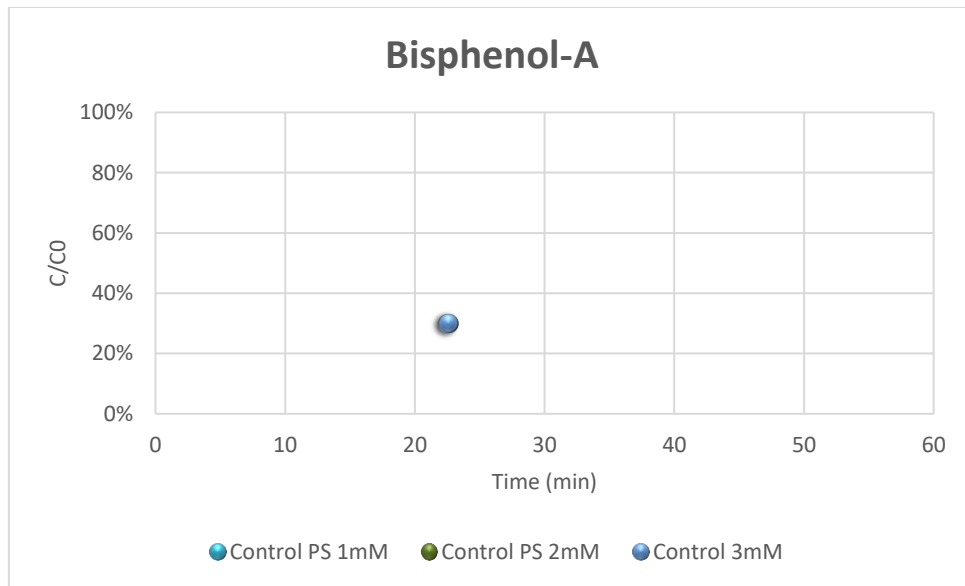
Σχήμα 5:16 Αποτελέσματα της επίδρασης PS χωρίς R-nFe για την ουσία Nonylphenol.



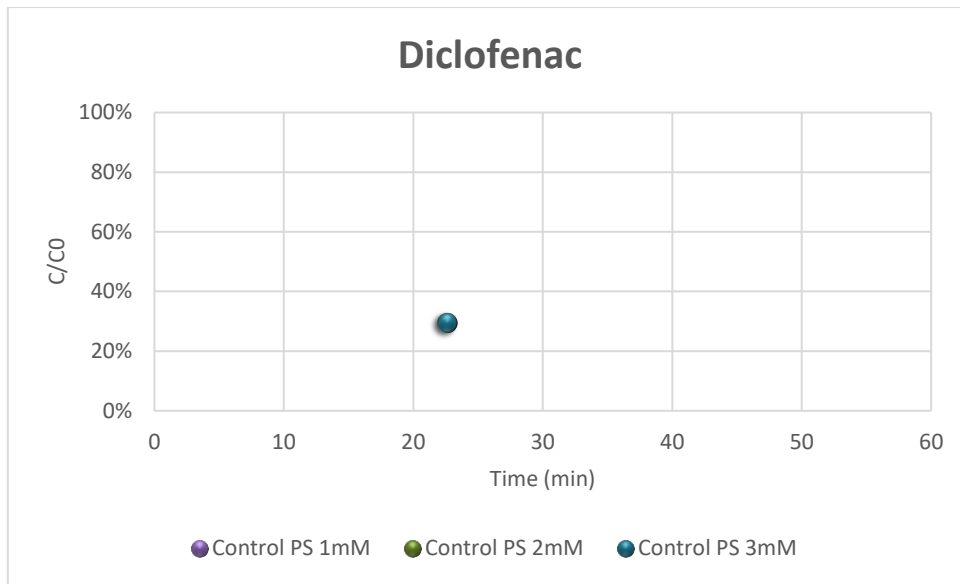
Σχήμα 5:17 Αποτελέσματα της επίδρασης PS χωρίς R-nFe για την ουσία Naproxen.



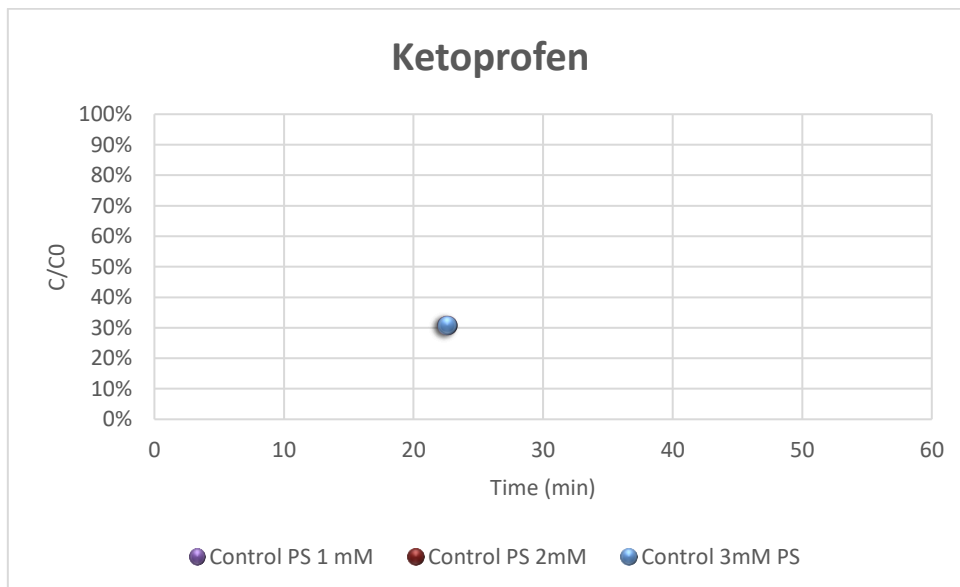
Σχήμα 5:18 Αποτελέσματα της επίδρασης PS χωρίς R-nFe για την ουσία Triclosan.



Σχήμα 5:19 Αποτελέσματα της επίδρασης PS χωρίς R-nFe για την ουσία Bisphenol-A.



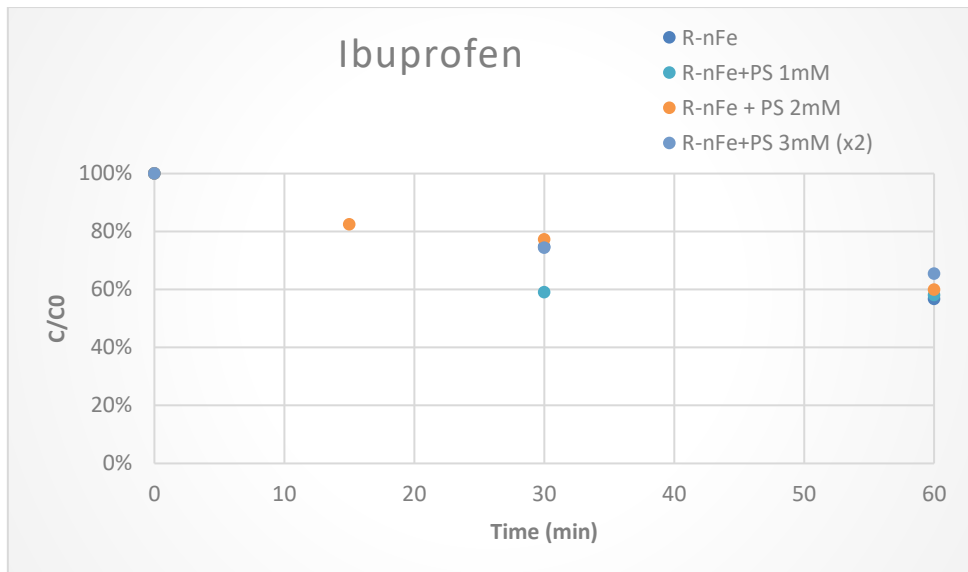
Σχήμα 5:20 Αποτελέσματα της επίδρασης PS χωρίς R-nFe για την ουσία Diclofenac.



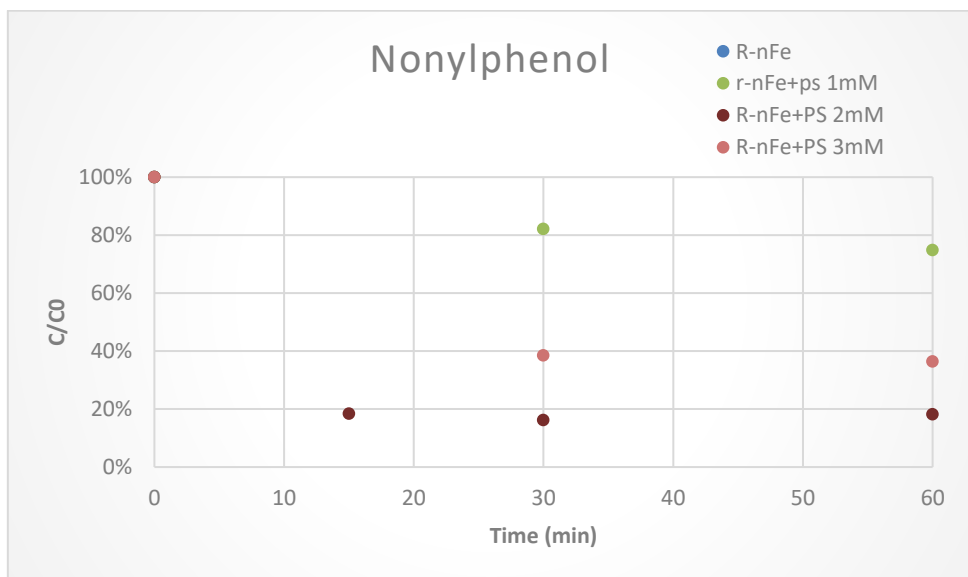
Σχήμα 5:21 Αποτελέσματα της επίδρασης PS χωρίς R-nFe για την ουσία Ketoprofen.

5.2.2 Συνεργιστική δράση PS και R-nFe

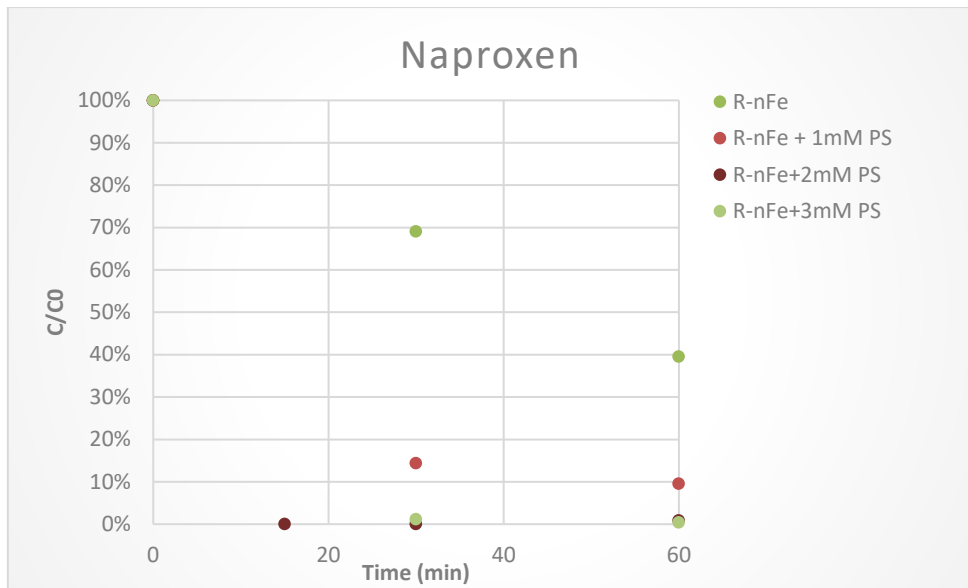
Στα Σχήματα 5:22-5:28 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τα batch πειράματα στα οποία εξετάστηκε ο συνδυασμός της δράσης PS με τον στοιχειακό νανοσίδηρο στην απομάκρυνση των υπό εξέταση ουσιών, καθώς και η επίδραση της συγκέντρωσης του οξειδωτικού μέσου. Στο πείραμα μόνο με προσθήκη R-nFe, η TCS και η NPX παρουσίασαν μέγιστες απομακρύνσεις μεγαλύτερη απομάκρυνση (70% και 60% αντίστοιχα) την χρονική στιγμή $t=60\text{min}$. Την ίδια χρονική στιγμή η IBF και η DFC απομακρύνθηκαν περίπου κατά 39%, η BPA και η KFN κατά 20%, ενώ η NP εμφάνισε μηδενική απομάκρυνση. Με την προσθήκη 1mM υπερθειικού νατρίου παρατηρήθηκε βελτιωμένη απομάκρυνση για τις παρακάτω ενώσεις σε σχέση με το προηγούμενο πείραμα: η BPA απομακρύνθηκε κατά 35%, η NP και η TCS κατά 30% και η KFN κατά 25%. Παράλληλα, η NPX εμφάνισε τη μέγιστη απομάκρυνση του πειράματος (90%) την χρονική στιγμή $t=60\text{min}$. Όσον αφορά το πείραμα με συγκέντρωση PS 2mM φάνηκε ότι η NP, η NPX, η TCS, η BPA και η DFC βελτίωσαν σημαντικά τον βαθμό απομάκρυνσης τους, με την NP να απομακρύνεται εντελώς. Οι IBF και KFN διατήρησαν τα ίδια επίπεδα απομάκρυνσης. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε ότι, η NP και η BPA παρουσίασαν βαθμό απομάκρυνσης περίπου 83% την χρονική στιγμή $t=60\text{min}$, ενώ την ίδια χρονική στιγμή η TCS, η DFC εμφάνισαν βαθμό απομάκρυνσης περίπου 96%. Τέλος, στα πειράματα με 3mM υπεροξείδιο του υδρογόνου εντοπίστηκε μείωση του βαθμού απομάκρυνσης για την IBF περίπου στο 25% καθώς και για την NP στο 60% την χρονική στιγμή $t=60\text{min}$, ενώ την ίδια χρονική στιγμή στην ένωση KFN αυξήθηκε ελάχιστα ο βαθμός απομάκρυνσης (50%) και η BPA φάνηκε να μην βελτιώνει το βαθμό απομάκρυνσης (80%). Τέλος, την ίδια χρονική στιγμή η DFC, και η NPX απομακρύνθηκαν εντελώς και η TCS διατήρησε το βαθμό απομάκρυνσή της (96%).



Σχήμα 5:22 Αποτελέσματα της επίδρασης PS με προσθήκη R-nFe για την ουσία Ibuprofen.



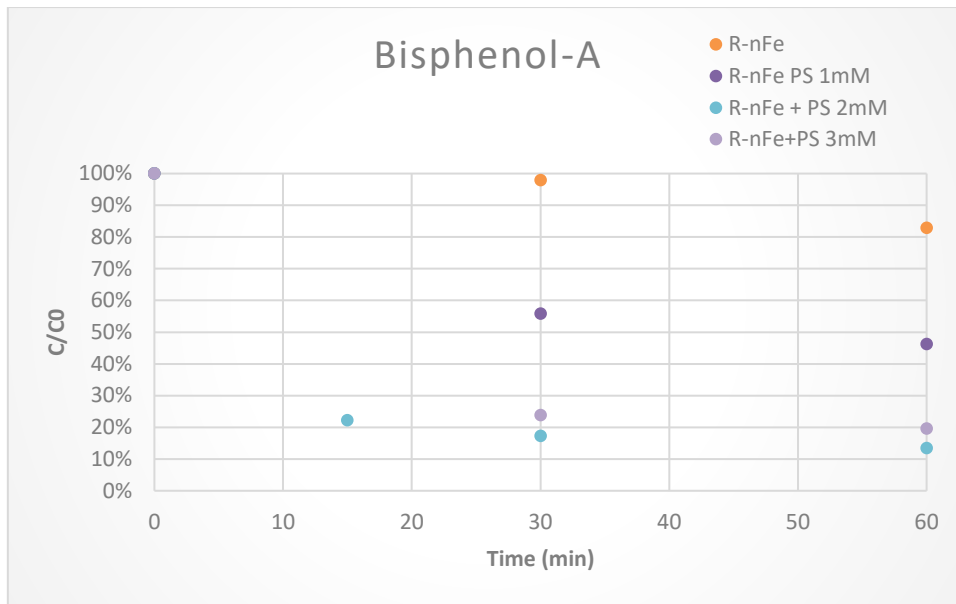
Σχήμα 5:23 Αποτελέσματα της επίδρασης PS με προσθήκη R-nFe για την ουσία Nonylphenol.



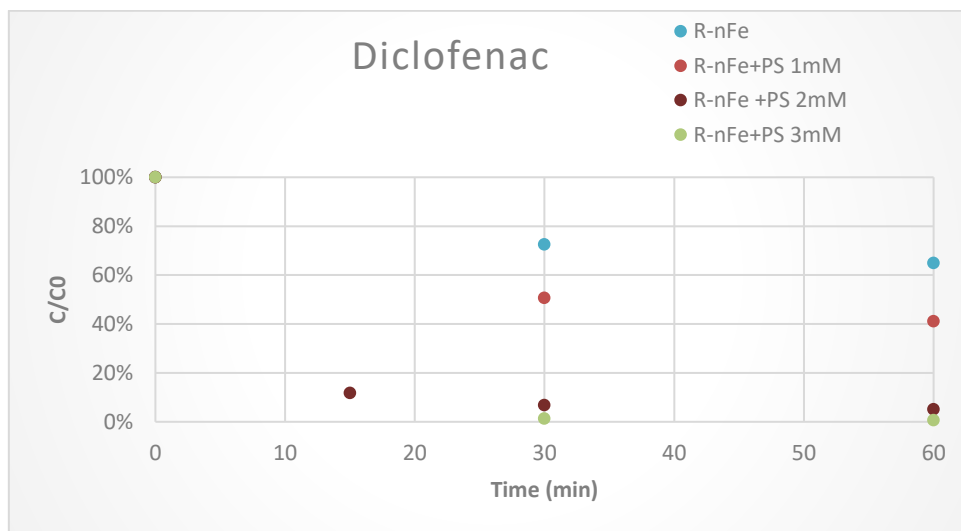
Σχήμα 5:24 Αποτελέσματα της επίδρασης PS με προσθήκη R-nFe για την ουσία Naproxen.



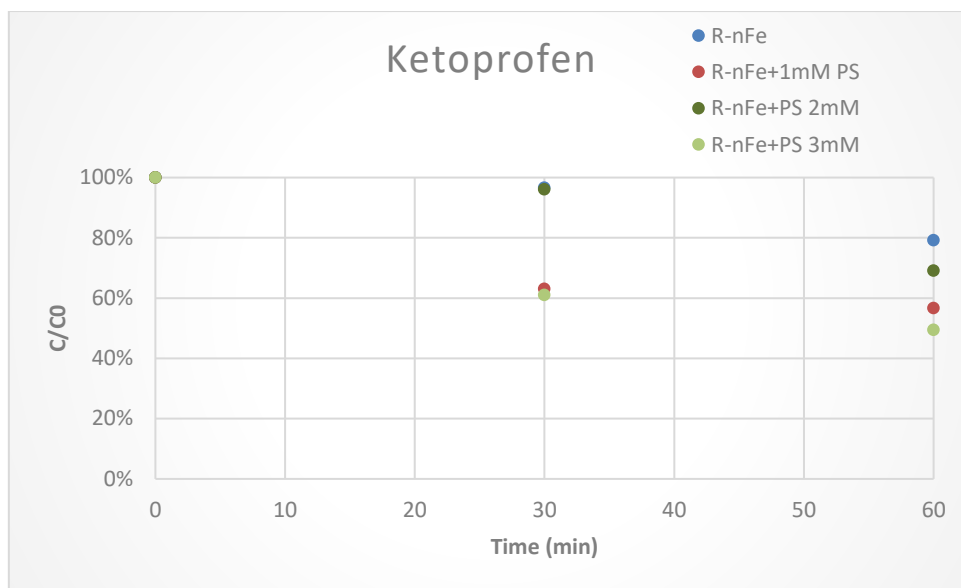
Σχήμα 5:25 Αποτελέσματα της επίδρασης PS με προσθήκη R-nFe για την ουσία Triclosan.



Σχήμα 5:26 Αποτελέσματα της επίδρασης PS με προσθήκη R-nFe για την ουσία Bisphenol-A



Σχήμα 5:27 Αποτελέσματα της επίδρασης PS με προσθήκη R-nFe για την ουσία Diclofenac.



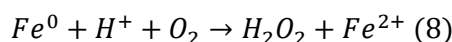
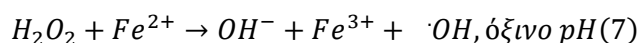
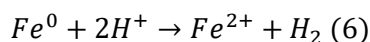
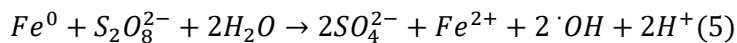
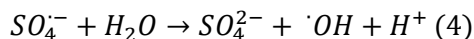
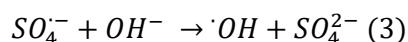
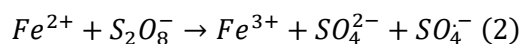
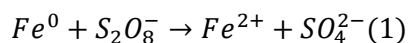
Σχήμα 5:28 Αποτελέσματα της επίδρασης PS με προσθήκη R-nFe για την ουσία Ketoprofen.

5.3 Σύγκριση της αποτελεσματικότητας των οξειδωτικών μέσων

Στον πίνακα 5:1 παρουσιάζονται οι μέγιστες απομακρύνσεις των υπό εξέταση ουσιών με προσθήκη του υπεροξειδίου του υδρογόνου και με προσθήκη στοιχειακού ναανοσιδήρου, ενώ στον 5:2 πίνακα παρουσιάζονται οι μέγιστες απομακρύνσεις των υπό εξέταση ουσιών με προσθήκη των υπερθεικών και με προσθήκη ρητίνης με σκοπό να γίνει σύγκριση των αποτελεσμάτων με βάση το οξειδωτικό μέσο. Παρατηρήθηκε ότι, οι ενώσεις η IBF και η KFN με προσθήκη hydrogen peroxide δεν παρουσίασαν ιδιαίτερη απομάκρυνση και εντοπίστηκε βαθμός απομάκρυνσης περίπου 42% και 55% αντίστοιχα ωστόσο, δεν εμφανίστηκε βελτίωση του βαθμού απομάκρυνσης αυτών των ουσιών στα πειράματα με προσθήκη sodium persulfate. Για τις υπόλοιπες ενώσεις (NP, NPX, TCS, BPA, DCF) παρατηρήθηκε ότι, με χρήση PS έναντι H₂O₂ αυξήθηκε ο βαθμός απομάκρυνσής τους. Πιο συγκεκριμένα, στα πειράματα με χρήση H₂O₂ η NPX και η TCS εμφάνισαν βαθμό απομάκρυνσης περίπου 73% και η DCF εμφάνισε 45% απομάκρυνση ενώ, στα πειράματα με τη προσθήκη PS παρουσίασαν σχεδόν τον μέγιστο βαθμό απομάκρυνσης 100%. Τέλος, οι ενώσεις η NP και η BPA στα πειράματα

με προσθήκη hydrogen peroxide παρουσίασαν βαθμό απομάκρυνσης 60% και 40% αντίστοιχα ενώ στα πειράματα με προσθήκη sodium persulfate η NP παρουσίασε 82% απομάκρυνση και η BPA 85%. Έτσι, προέκυψε το συμπέρασμα ότι, με τη προσθήκη του στοιχειακού νανοσιδήρου και του οξειδωτικού μέσου PS για συγκέντρωση $\geq 2\text{mM}$ το σύστημα φαίνεται να αποδίδει καλύτερα ως προς το βαθμό απομάκρυνσης των ουσιών και εντοπίζεται καλύτερη συνεργιστική δράση μεταξύ του στοιχειακού νανοσιδήρου και του υπερθειικού νατρίου σε σύγκριση με το υπεροξείδιο του υδρογόνου.

Όπως προέκυψε παραπάνω το υπερθειικό νάτριο είχε καλύτερη απόδοση από το υπεροξείδιο του υδρογόνου πετυχαίνοντας ακόμη και την πλήρη απομάκρυνση της Ναπροξένης και της Δικλοφενάκης μετά από 30 λεπτά χρόνο επαφής. Παρουσία R-nFe το υπερθειικό νάτριο έχει την ικανότητα να δημιουργεί θεικές ρίζες, όπως περιγράφεται και στις ακόλουθες Εξισώσεις (1-2). Ακόμη, είναι δυνατό να παραχθούν ρίζες υδροξυλίου από την αντίδραση των θεικών ριζών με τα υδροξύλια (Εξ. 3) και το νερό (Εξ. 4) ή από την αντίδραση του nZVI με το υπερθειικό ιόν και το νερό (Εξ. 5) (Hussain et al., 2017). Από την άλλη πλευρά, το υπεροξείδιο του υδρογόνου μπορεί να σχηματίσει ρίζες υδροξυλίου όταν αντιδράσει με τον δισθενή σίδηρο, ο οποίος προκύπτει από την οξείδωση του nZVI, όπως περιγράφεται στις Εξισώσεις (6-7). Ο μηχανισμός αυτός είναι γνωστός ως Fenton και για να ενεργοποιηθεί απαιτείται όξινο pH, συνθήκη που ικανοποιείται στα τρέχοντα πειράματα. Τέλος, παρουσία διαλυμένου οξυγόνου και όξινων συνθηκών είναι δυνατός ο σχηματισμός H_2O_2 από του nZVI όπως φαίνεται στην Εξίσωση (8).



Η υπεροχή του PS έναντι του H₂O₂ έγκειται στο γεγονός ότι οι θεικές ρίζες που σχηματίζονται από αυτό έχουν μεγαλύτερο οξειδοαναγωγικό δυναμικό (2.5-3.1 V) από τις ρίζες υδροξυλίου (1.8–2.7 V), μεγαλύτερη διάρκεια ημι-ζωής, μεγαλύτερη επιλεκτικότητα και καλύτερη αντιδραστικότητα σε μεγαλύτερο εύρος pH.

Πίνακας 5:1 Σύγκριση των ουσιών με βάση το βαθμό απομάκρυνσής τους με χρήση του οξειδωτικού μέσου peroxide στις διάφορες συγκεντρώσεις με προσθήκη ή χωρίς R-nFe.

	ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟ ΜΕΣΟ		
	Peroxide		
	Συγκέντρωση οξειδωτικού μέσου		
Ουσία	1mM	2mM	3mM
	Βαθμός Απομάκρυνσης (%)		
Ibuprofen	44	30	20
Nonylphenol	20	42	60
Naproxen	75	68	75
Triclosan	70	70	60
Bisphenol-A	38	39	30
Diclofenac	30	49	45
Ketoprofen	50	62	20

Πίνακας 5:2 Σύγκριση των ουσιών με βάση το βαθμό απομάκρυνσής τους με χρήση του οξειδωτικού μέσου persulfate στις διάφορες συγκεντρώσεις με προσθήκη ή χωρίς R-nFe.

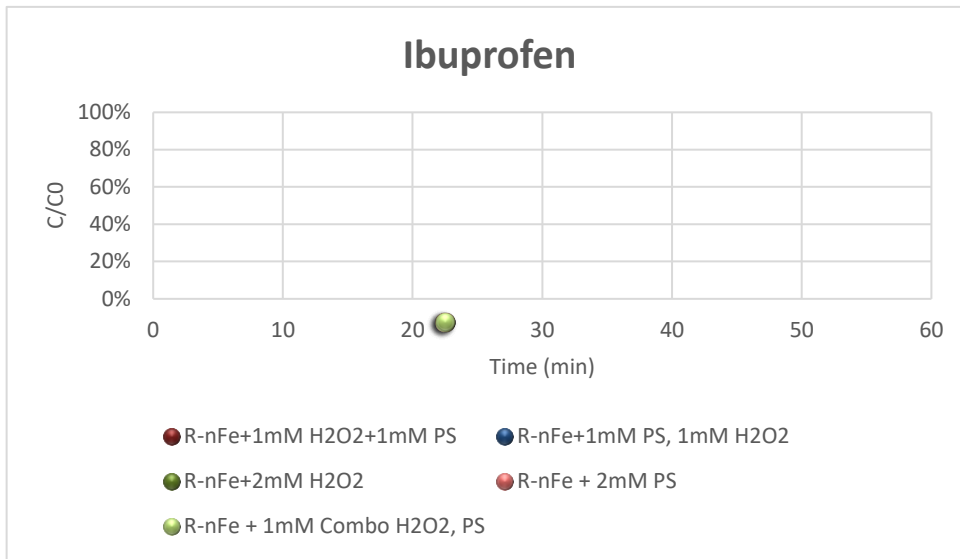
	ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟ ΜΕΣΟ		
	Persulfate		
	Συγκέντρωση οξειδωτικού μέσου		
Ουσία	1mM	2mM	3mM
	Βαθμός Απομάκρυνσης (%)		
Ibuprofen	42	40	27
Nonylphenol	23	82	60
Naproxen	90	100	100
Triclosan	50	97	96
Bisphenol-A	55	85	80
Diclofenac	60	95	100
Ketoprofen	44	30	50

5.4 Αποτελέσματα της συνεργιστικής δράσης των δύο οξειδωτικών μέσων (PS, H₂O₂) και R-nFe

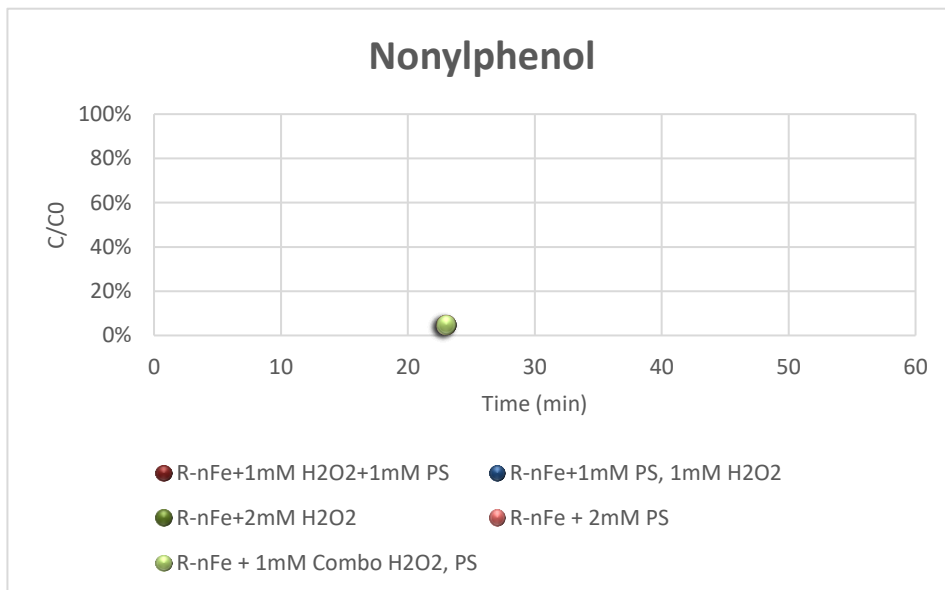
Από τα παραπάνω πειράματα, φάνηκε ότι το PS σε συνδυασμό με R-nFe είναι πιο αποτελεσματικό στην απομάκρυνση των υπό εξέταση μικροοργανικών ρύπων σε σύγκριση με το H₂O₂. Ωστόσο, λόγω του υψηλού κόστους του PS, θεωρήθηκε σκόπιμο να εξεταστεί στα πλαίσια της εργασίας η επίδραση της συνδυαστικής δράσης των PS και H₂O₂. Συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκαν 3 πειράματα, ενώ κάθε πείραμα επαναλήφθηκε εις διπλούν. Σε όλα τα πειράματα προστέθηκαν R-nFe, 1mM H₂O₂ και 1mM PS. Η διαφορά τους έγκειται τη χρονική στιγμή που προστέθηκε κάθε οξειδωτικό μέσο, όπως έχει περιγράψει στο Κεφάλαιο 4. Στα Σχήματα 5:29-5:35. παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε ότι, τα πειράματα με την προσθήκη των δύο οξειδωτικών μέσων και το πείραμα συγκέντρωσης 2mM PS με R-nFe, παρουσίασαν για τις ενώσεις (NP, NPX, TCS, BPA,

DFC) βαθμό απομάκρυνσης $\geq 80\%$ την χρονική στιγμή $t=60\text{min}$ ενώ, την ίδια χρονική στιγμή στο πείραμα συγκέντρωσης $2\text{mM H}_2\text{O}_2$ με R-nFe οι ενώσεις παρουσίασαν βαθμό απομάκρυνσης στο εύρος $40\%-60\%$. Όσον αφορά το πείραμα με την προσθήκη ενός οξειδωτικού μέσου (H_2O_2 με R-nFe, PS με R-nFe) έδωσε με μικρή διαφορά βελτιωμένα αποτελέσματα για την KFN (70%) σε σχέση με τα πειράματα που υπήρχε συνεργιστική δράση των δύο οξειδωτικών μέσων (55%). Τέλος, για την IBU παρατηρήθηκε ότι, στα πειράματα με την προσθήκη των δυο οξειδωτικών μέσων ο βαθμός απομάκρυνσή της ήταν περίπου 55% ενώ στα υπόλοιπα παρατηρήθηκε χαμηλότερη απομάκρυνση (35%).

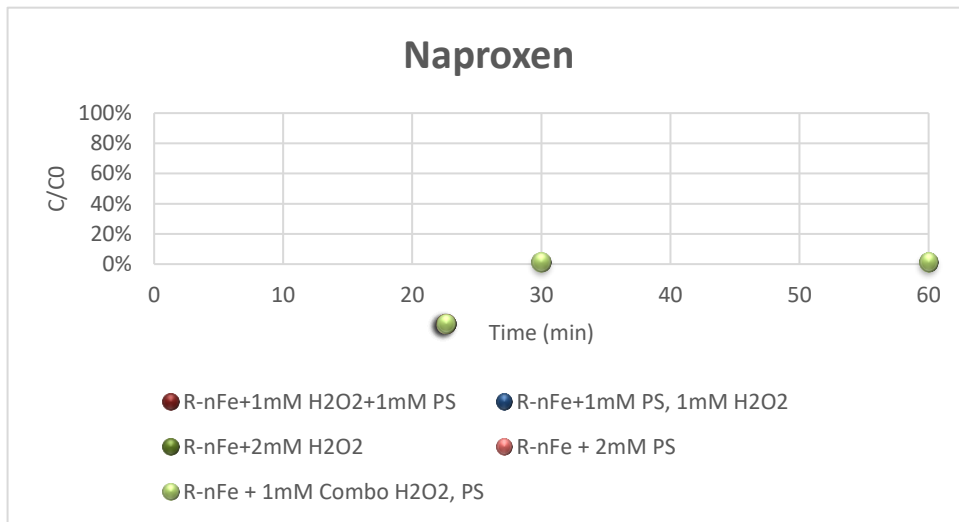
Όπως καταγράφηκε παραπάνω, παρουσία R-nFe σε συνδυασμό με συγκέντρωση $1\text{mM H}_2\text{O}_2$ και 1mM PS η ικανότητα απομάκρυνσης των υπό εξέταση ενώσεων ήταν περίπου ίδια με αυτή του πειράματος R-nFe και συγκέντρωση 2mM PS , υποδεικνύοντας ότι το H_2O_2 θα μπορούσε να υποκαταστήσει σε ένα βαθμό το PS, για λόγους οικονομίας αφού είναι φθηνότερο αντιδραστήριο. Ωστόσο, τα αποτελέσματα με το 1mM PS έδωσαν πολύ ικανοποιητικές απομακρύνσεις για τις περισσότερες ενώσεις-στόχου για αυτό και επιλέχθηκε να δοκιμαστεί και στα πειράματα των στηλών (Κεφάλαιο 6). Τέλος, επισημαίνεται ότι με τον συνδυασμό των δύο οξειδωτικών υπό όξινες συνθήκες (pH περίπου 3), τόσο οι θευκές ρίζες όσο και οι ρίζες υδροξυλίου σχηματίζονται και διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στην απομάκρυνση των υπό εξέταση ενώσεων.



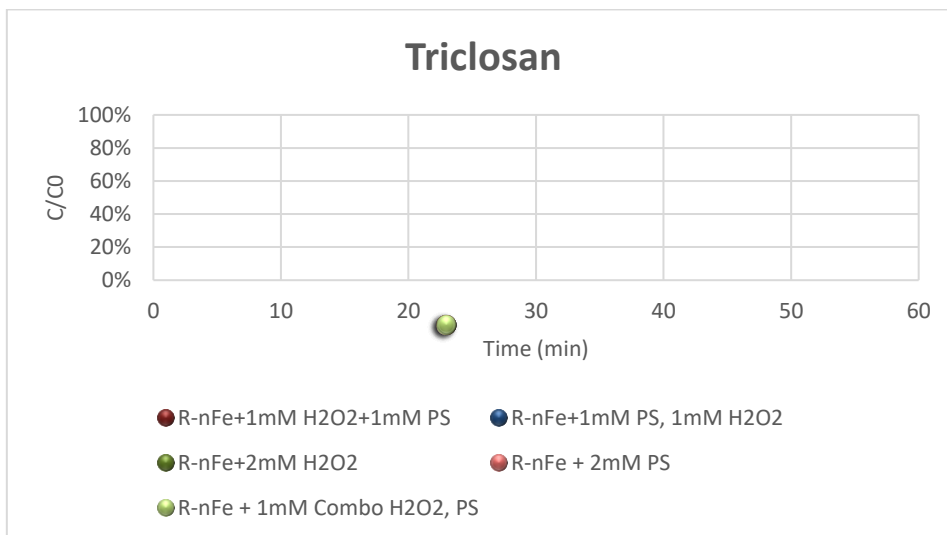
Σχήμα 5:29 Αποτελέσματα της συνεργιστικής δράσης των οξειδωτικών μέσω PS με H₂O₂ με προσθήκη R-nFe για την Ibuprofen.



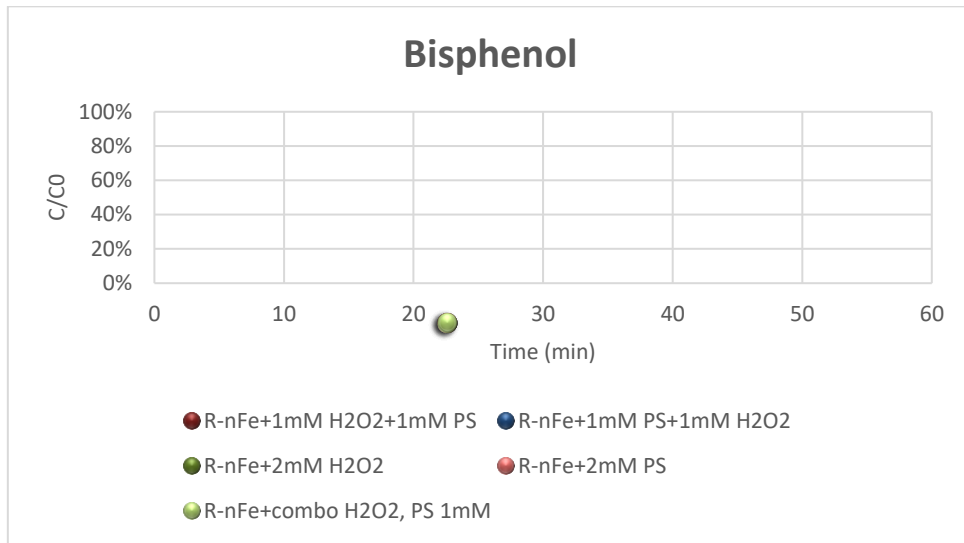
Σχήμα 5:30 Αποτελέσματα της συνεργιστικής δράσης των οξειδωτικών μέσω PS με H₂O₂ με προσθήκη R-nFe για την Nonylphenol.



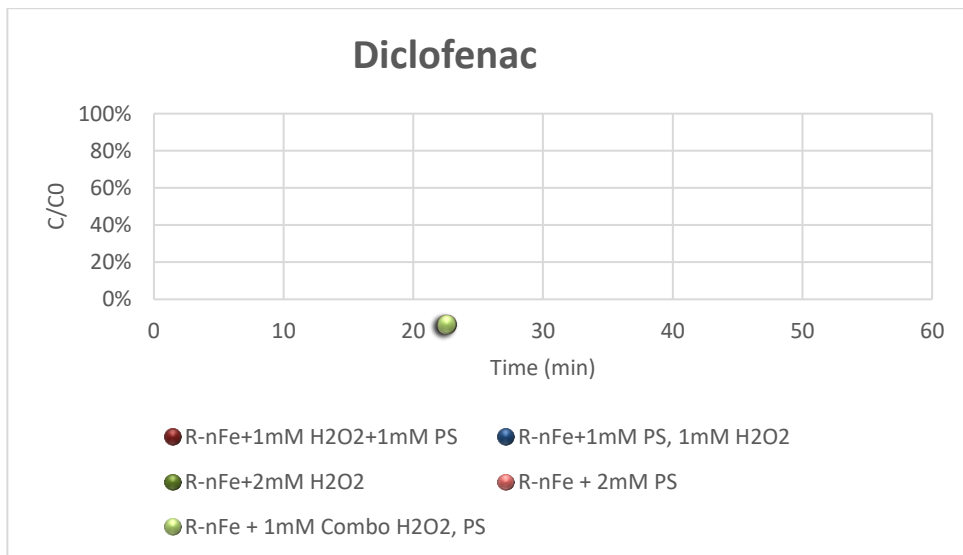
Σχήμα 5:31 Αποτελέσματα της συνεργιστικής δράσης των οξειδωτικών μέσων PS με H₂O₂ με προσθήκη R-nFe για την Naproxen.



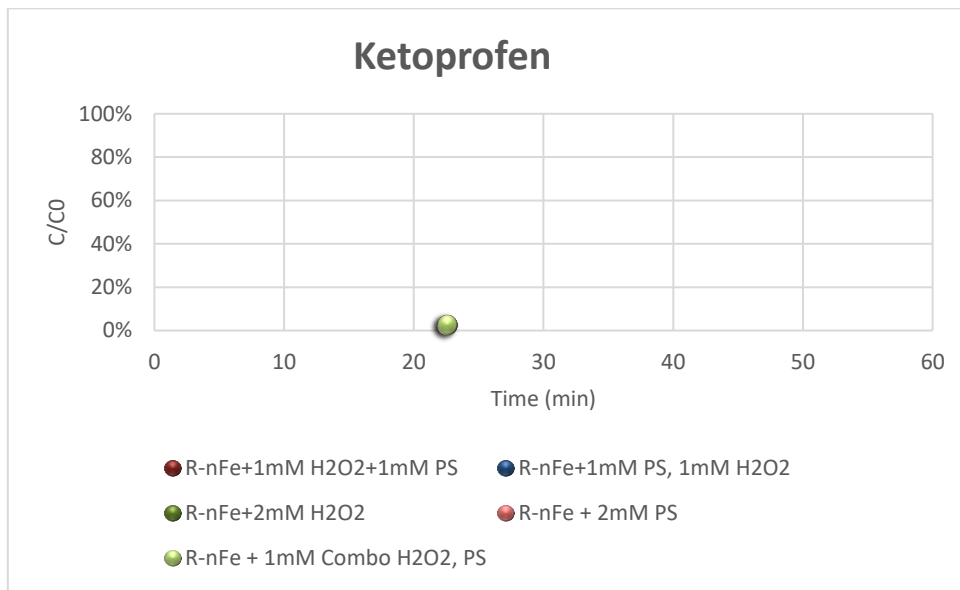
Σχήμα 5:32 Αποτελέσματα της συνεργιστικής δράσης των οξειδωτικών μέσων PS με H₂O₂ με προσθήκη R-nFe για την Triclosan.



Σχήμα 5:33 Αποτελέσματα της συνεργιστικής δράσης των οξειδωτικών μέσων PS με H₂O₂ με προσθήκη R-nFe για την Bisphenol.



Σχήμα 5:34 Αποτελέσματα της συνεργιστικής δράσης των οξειδωτικών μέσων PS με H₂O₂ με προσθήκη R-nFe για την Diclofenac.



Σχήμα 5:35 Αποτελέσματα της συνεργιστικής δράσης των οξειδωτικών μέσω PS με H₂O₂ με προσθήκη R-nFe για την Ketoprofen.

6. Αποτελέσματα πειραμάτων συνεχούς τροφοδοσίας-στήλες

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκαν και πειράματα συνεχούς τροφοδοσίας σε σύστημα στηλών, στα οποία μελετήθηκε η απομάκρυνση μικροοργανικών ρύπων με τη χρήση στοιχειακού νανοσιδήρου και οξειδωτικού μέσου. Το οξειδωτικό μέσο που επιλέχθηκε ήταν το υπερθειικό νάτριο (PS), καθώς, σύμφωνα με τα αποτελέσματα των batch πειραμάτων, οι μέγιστες απομακρύνσεις εμφανίστηκαν στα πειράματα που έγινε προσθήκη PS. Σκοπός των πειραμάτων σε στήλες ήταν η εύρεση της βέλτιστης δόσης του οξειδωτικού μέσου, δηλαδή της δόσης που μπορεί να προκαλέσει τη μέγιστη απομάκρυνση των οργανικών μικρορύπων.

Πραγματοποιήθηκαν 2 πειραματικοί κύκλοι. Στον 1^ο κύκλο εξετάστηκε η αποτελεσματικότητά συγκέντρωσης PS 1mM (238 mg/L), ενώ στον 2^ο PS 5mM (1191 mg/L). Ο κάθε πειραματικός κύκλος διήρκησε 48 ώρες και δείγματα ελήφθησαν σε προγραμματισμένες χρονικές στιγμές (ανά 2 ώρες τις πρώτες 8 ώρες, στις 24 ώρες και 48 ώρες)

Στα Σχήματα 6:1-6:7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των δύο πειραματικών κύκλων καθώς και του πειράματος control. Στα παρακάτω πειράματα παρατηρείται ότι, το σύστημα δεν απομακρύνει καθόλου την NP και στα τρία πειράματα που δοκιμάστηκαν καθώς και την TCS για PS=5mM από την έναρξη λειτουργίας του πιλοτικού συστήματος μέχρι και τη λήξη, ενώ παρατηρήθηκε ότι στο control πείραμα καθώς και στο πείραμα με συγκέντρωση 1mM PS, ο βαθμός απομάκρυνσης της TCS την χρονική στιγμή t=2h ήταν $\geq 85\%$ και μετά από 48h βρέθηκε 70%. Για τις ενώσεις BPA, DCF και KFN παρατηρείται ότι, και στα τρία πειράματα παρουσιάζουν υψηλή απομάκρυνση $\geq 85\%$ την χρονική στιγμή t=2h ωστόσο, φαίνεται ότι, για συγκέντρωση 5mM PS το σύστημα διατηρεί $\geq 80\%$ απομάκρυνση μετά από 8 ώρες λειτουργίας ενώ, στα υπόλοιπα πειράματα παρατηρήθηκε απομάκρυνση περίπου 55%. Ακολούθως, η NPX στο πείραμα με συγκέντρωση 5mM υπερσουλφιδίου απομακρύνεται κατά 93% μετά από 2 ώρες ώσπου και σχεδόν μεγιστοποιείται στις 8 ώρες λειτουργίας (97%), έπειτα το σύστημα εξασθενεί και στις 48 ώρες παρουσιάζει 20% απομάκρυνση. Ενώ για τα άλλα δύο πειράματα παρατηρείται υψηλή απομάκρυνση ($\geq 90\%$) την t=2h όμως το σύστημα αρχίζει να εξασθενεί σημαντικά αμέσως μετά και στις 8 ώρες λειτουργίας ο

βαθμός απομάκρυνσης εντοπίζεται περίπου 35% Ίδια σχεδόν αποτελέσματα έδωσε και η DCF, ενώ η KFN, η IBU και η BPA αρχικά είχαν μεγάλη απομάκρυνση (80%) αλλά εξασθένησαν σε μικρό χρονικό διάστημα. Τέλος, για την IBU παρατηρήθηκε ότι, στα πειράματα με την προσθήκη συγκέντρωσης 1mM και 2mM PS την χρονική στιγμή $t=2h$ ο βαθμός απομάκρυνσης ήταν 80% και διατηρήθηκε έως τις 8 ώρες λειτουργίας ενώ, στο control πείραμα παρατηρήθηκε 50% αντίστοιχα και έφτασε σε κορεσμό μετά από 6 ώρες λειτουργίας του συστήματος.

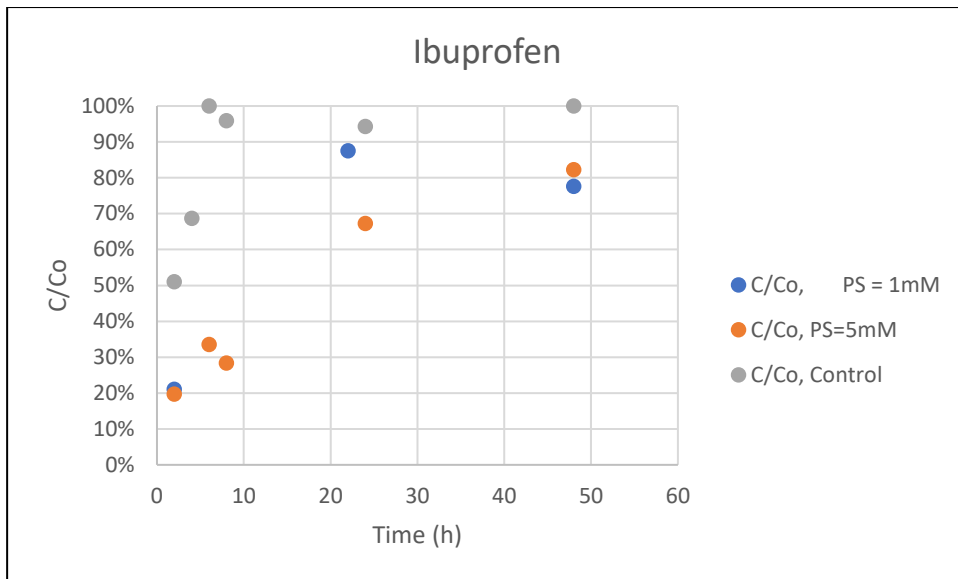
Η καλύτερη απόδοση του συστήματος κατά τις πρώτες ώρες λειτουργίας όπου το pH στην έξοδο ήταν όξινο μπορεί να αποδοθεί στη βελτιωμένη διάβρωση του nZVI και τη μεγαλύτερη διαθεσιμότητα ιόντων διθενούς σιδήρου που χρησιμοποιούνται στον σχηματισμό των θεικών ριζών. Αντίθετα, οι αλκαλικές συνθήκες ευνοούν τον σχηματισμό σύμπλοκων ενώσεων σιδήρου οι οποίες συγκαταβυθίζονται στην επιφάνεια του νανοϋλικού οδηγώντας στην παθητικοποίησή του. Όσον αφορά τους μηχανισμούς απομάκρυνσης των ενώσεων-στόχου που ενδεχομένως έχουν λάβει χώρα στο συγκεκριμένο πιλοτικό σύστημα περιλαμβάνονται οι εξής:

A) Η δράση των θεικών ριζών λόγω ενεργοποίησης του PS από τον nZVI

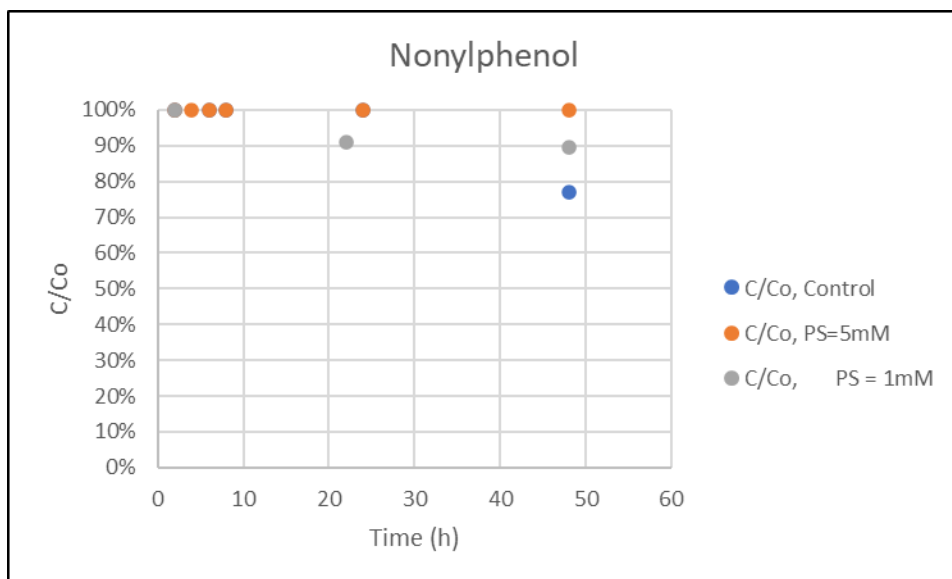
B) Η δράση των ριζών υδροξυλίου που μπορεί να δημιουργηθούν από τις θεικές ρίζες λόγω της αντίδρασης των θεικών ριζών με υδροξύλια ή με το νερό και της πιθανής ενεργοποίησης του μηχανισμού Fenton κατά τις πρώτες ώρες λειτουργίας του συστήματος όπου το pH ήταν όξινο

Γ) Η προσρόφηση στην επιφάνεια (υδρο)ξειδίων του nZVI ή στην ρητίνη.

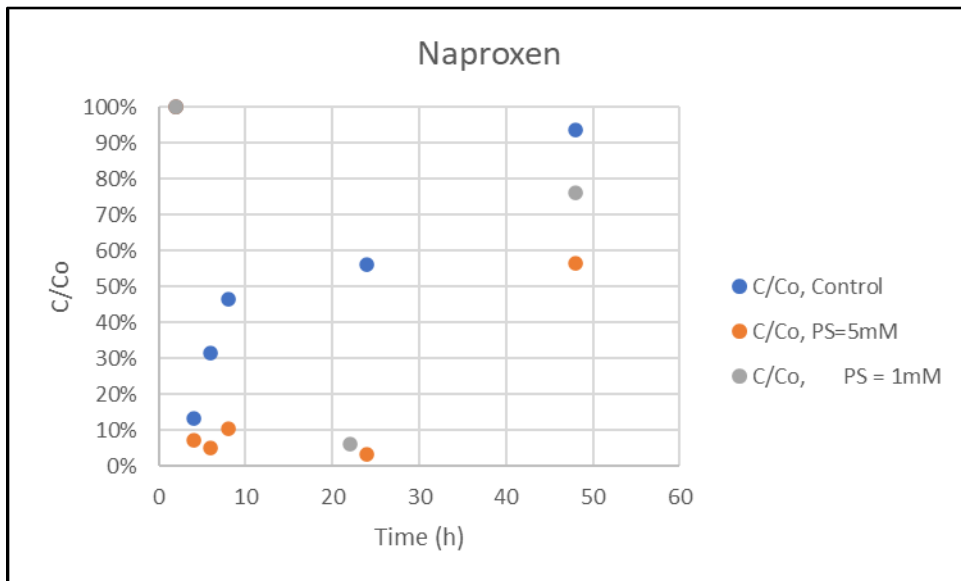
Δ) Η αναγωγική αποχλωρίωση για τις ενώσεις TCS, DCF.



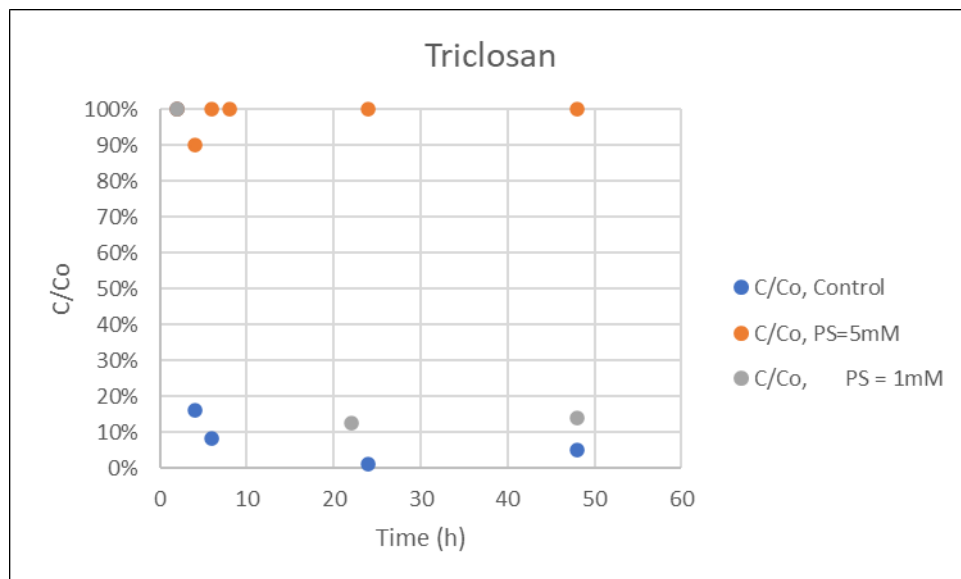
Σχήμα 6:1 Αποτελέσματα πειραμάτων συνεχούς τροφοδοσίας προσθήκη συγκέντρωσης Persulfate 1mM και 5mM για την ουσία Ibuprofen.



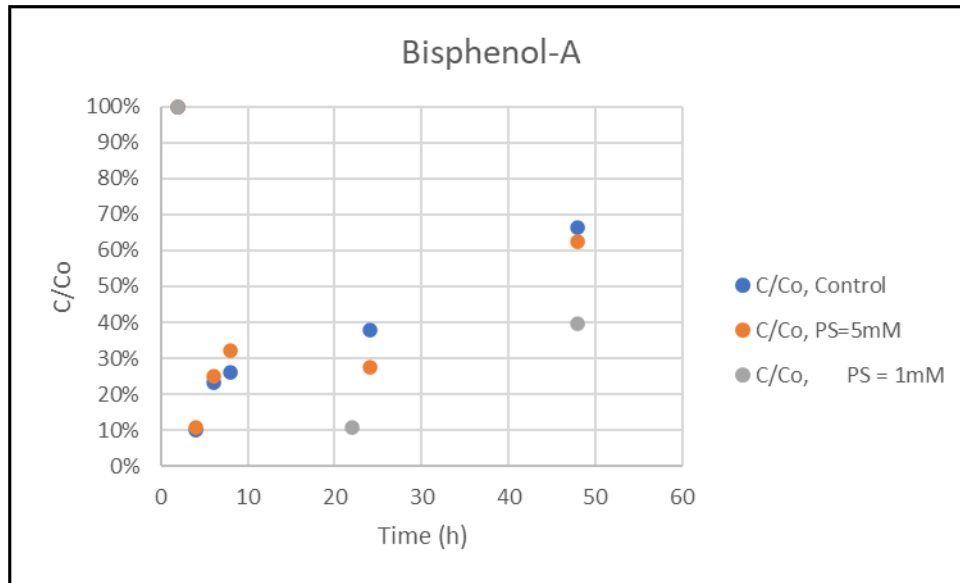
Σχήμα 6:2 Αποτελέσματα πειραμάτων συνεχούς τροφοδοσίας προσθήκη συγκέντρωσης Persulfate 1mM και 5mM για την Nonylphenol.



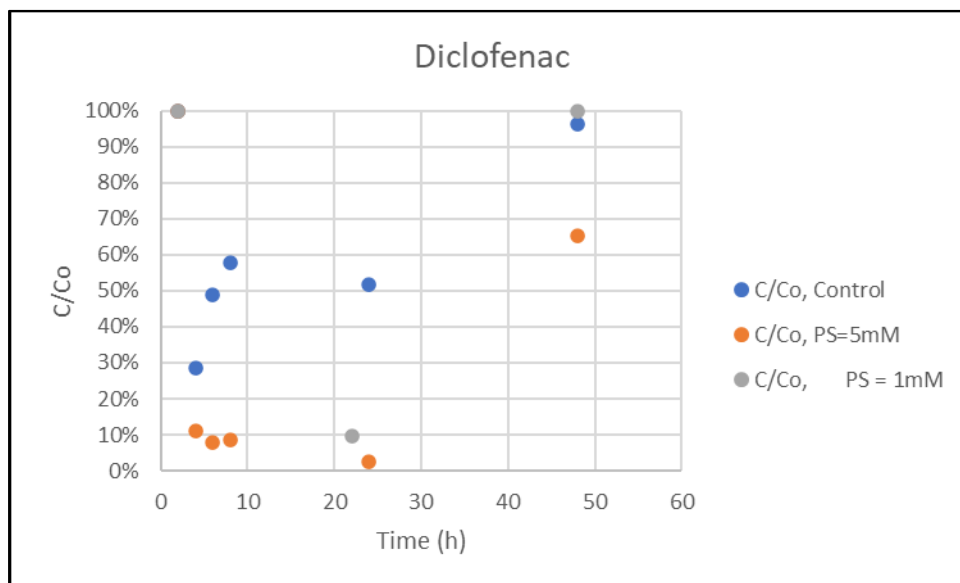
Σχήμα 6:3 Αποτελέσματα πειραμάτων συνεχούς τροφοδοσίας προσθήκη συγκέντρωσης Persulfate 1mM και 5mM για την Naproxen.



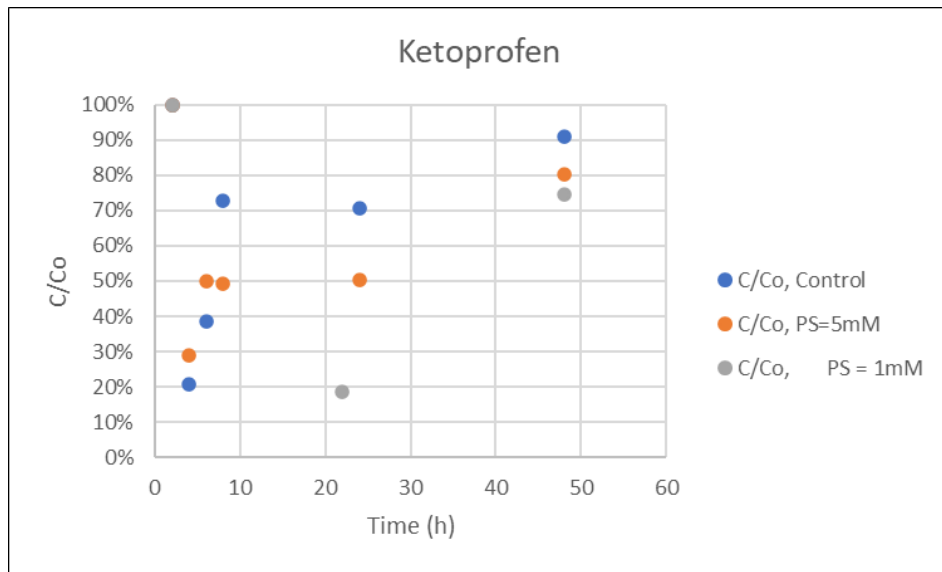
Σχήμα 6:4 Αποτελέσματα πειραμάτων συνεχούς τροφοδοσίας προσθήκη συγκέντρωσης Persulfate 1mM και 5mM για την Triclosan.



Σχήμα 6:5 Αποτελέσματα πειραμάτων συνεχούς τροφοδοσίας προσθήκη συγκέντρωσης Persulfate 1mM και 5mM για την Bisphenol-A.



Σχήμα 6:6 Αποτελέσματα πειραμάτων συνεχούς τροφοδοσίας προσθήκη συγκέντρωσης Persulfate 1mM και 5mM για την Diclofenac.



Σχήμα 6:7 Αποτελέσματα πειραμάτων συνεχούς τροφοδοσίας προσθήκη συγκέντρωσης Persulfate 1mM και 5mM για την Ketoprofen.

7. Συμπεράσματα και προτάσεις για περαιτέρω διερεύνηση

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η διερεύνηση της απόδοσης της συνεργιστικής δράσης του στοιχειακού νανοσιδήρου με οξειδωτικά μέσα για την απομάκρυνση μικροοργανικών ρύπων. Οι μικροοργανικές ενώσεις που μελετήθηκαν ήταν τρεις ενδοκρινικοί διαταράκτες (BPA, TCS, NP) και τέσσερα μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα (IBU, NPX, DCF, KTP). Μέσω των πειραμάτων ασυνεχούς ροής (πειράματα batch) μελετήθηκε η επίδραση δύο (2) οξειδωτικών μέσων (υπεροξειδίου του υδρογόνου- H_2O_2 και υπερθειικό νάτριο-PS) σε συνδυασμό με τον στοιχειακό νανοσίδηρο για την απομάκρυνση των υπό εξέταση ενώσεων. Παράλληλα, πραγματοποιήθηκαν και πειράματα συνεχούς ροής (πειράματα στήλης) στα οποία εξετάστηκε η επίδραση της δόσης του PS (1mM, 5mM) για την απομάκρυνση των υπό εξέταση ενώσεων.

7.1. Συμπεράσματα από πειράματα Batch

Με βάση τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων, τα βασικότερα συμπεράσματα που προέκυψαν από τα batch πειράματα είναι τα ακόλουθα:

1. Η χρήση οξειδωτικού μέσου χωρίς την προσθήκη στοιχειακού νανοσιδήρου οδήγησε σε περιορισμένη απομάκρυνση των υπό εξέταση ενώσεων.
2. Η χρήση οξειδωτικού μέσου με την προσθήκη στοιχειακού νανοσιδήρου απέδωσε υψηλές απομακρύνσεις στις υπό εξέταση ενώσεις. Φάνηκε επίσης ότι το PS οδήγησε συνολικά σε υψηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης σε σχέση με το H_2O_2 .
 - a. Στα πειράματα όπου έγινε η προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου σε συγκεντρώσεις 1mM, 2mM και 3mM καταγράφηκε απομάκρυνση της τάξης του 70% για την TCS και

την NPX, ενώ οι απομακρύνσεις των υπόλοιπων ενώσεων (IBU, KFN, DFC, BPA, NP) κυμάνθηκαν περίπου στο 40%. Επιπροσθέτως, από τα πειράματα φάνηκε ότι δεν υπήρχε βελτίωση στα ποσοστά απομάκρυνσης με την αύξηση της συγκέντρωσης του H₂O₂.

- b. Στα πειράματα όπου έγινε προσθήκη PS σε συγκεντρώσεις 1mM, 2mM και 3mM εντοπίστηκε θετική συσχέτιση ανάμεσα στη συγκέντρωση PS και στο βαθμό απομάκρυνσης των υπό εξέταση ουσιών και βελτιωμένη συνεργιστική δράση του στοιχειακού νανοσιδήρου με το υπερθειικό νάτριο .
3. Ο συνδυασμός των δόσεων των οξειδωτικών μέσων με την προσθήκη στοιχειακού νανοσιδήρου εντοπίστηκε ότι μπορεί δράσει το ίδιο αποτελεσματικά με το πείραμα R-nFe + PS για συγκέντρωση $\geq 2\text{mM}$.

7.2. Συμπεράσματα από πειράματα στηλών

Με βάση τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων τα συμπεράσματα για τη λειτουργία του 1^{ου} και του 2^{ου} πειραματικού κύκλου στο πιλοτικό σύστημα συνοψίζονται ως εξής:

1. Κατά τον 1^ο πειραματικό κύκλο (PS 1mM) παρατηρήθηκε ότι ο βαθμός απομάκρυνσης των BPA, IBU, NPX, DCF και KFN μειώθηκε σημαντικά μετά από 22 ώρες λειτουργίας του συστήματος , ενώ η TCS φάνηκε να διατηρεί καθόλη τη διάρκεια του πιλοτικού συστήματος βαθμό απομάκρυνσης $> 80\%$. Όσον αφορά την NP, το σύστημα δεν ήταν κατάλληλο για την απομάκρυνσή της.
2. Κατά τον 2^ο πειραματικό κύκλο παρατηρήθηκε ότι το σύστημα δεν βελτίωσε ιδιαίτερα την απομάκρυνση σε καμία ένωση ούτε εντοπίστηκε ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης PS αυξάνεται και ο βαθμός απομάκρυνσης των ενώσεων-στόχων. Πιο συγκεκριμένα παρατηρήθηκε ότι οι ενώσεις (IBU, NPX, BPA, DCF, KFN) για 8 ώρες λειτουργίας τους συστήματος διατηρούν σχετικά υψηλά την απομάκρυνση τους (περίπου 70%) ωστόσο, μετά από 48 ώρες, στη λήξη του πειράματος, φαίνεται το σύστημα να μην διαθέτει την ικανότητα να διατηρήσει υψηλά τα επίπεδα

απομάκρυνσης και παρουσιάζεται βαθμός απομάκρυνσης της τάξης του 20%. Για τις υπόλοιπες ενώσεις (NP, TCS), παρατηρήθηκαν αμελητέα ποσοστά απομάκρυνσης.

7.3 Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα

- 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 διαφορετικές κατηγορίες λυμάτων, έτσι ώστε να διερευνηθεί η απόδοσή τους σε πραγματικές συνθήκες.

Βιβλιογραφικές αναφορές

Ågerstrand, M., Berg, C., Björleinius, B., Breitholtz, M., Brunström, B., Fick, J., Gunnarsson, L., Larsson D.J.G., Sumpter, J.P., Tysklind, M., & Rudén, C. (2015). Improving environmental risk assessment of human pharmaceuticals. *Environmental Science and Technology*, 49(9), 5336-5345.

Ahmed, M. B., Zhou, J. L., Ngo, H. H., Guo, W., Thomaidis, N. S., & Xu, J. (2017). Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 323, 274-298.

Cantwell M. G., Wilson B. A., Zhu J., Gordon T. W., King J., W., Olsen C. R., Burgess R. M., Smith J. P., (2010). Temporal trends of triclosan contamination in dated sediment cores from four urbanized estuaries: Evidence of preservation and accumulation, *Chemosphere*, vol. 78, 347-352.

Cuklev F., Fick J., Cvijovic M., Kristiansson E., Förlin L., Larsson D.G.J. Does ketoprofen or diclofenac pose the lowest risk to fish? *Journal of Hazardous Materials* (2012) 229–230, 100–106.

Díaz-Reval M. I., Ventura-Martínez R., Déciga-Campos M., Terrón J. A., Cabré F., López-Muñoz F. J., (2004). Evidence for a central mechanism of action of S- (+)-ketoprofen, *European Journal of Pharmacology*, vol. 483, 241-248.

E. Praskova, E. Voslarova, Z. Siroka, S. Macova, L. Plhalova, I. Bedanova, P. Marsalek, V. Pistekova, Z. Svobodova Comparison of acute toxicity of ketoprofen to juvenile and embryonic stages of *Danio rerio* *Neuroendocrinol. Lett.*, 32 (Suppl. 1) (2011), pp. 117-120

Feng, L., van Hullebusch, E. D., Rodrigo, M. A., Esposito, G., & Oturan, M. A. (2013). Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous

systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review. *Chemical Engineering Journal*, vol 228, 944-964.

Giulivo, M., Lopez de Alda, M., Capri, E., and Barcel, D. (2016). Human exposure to endocrine disrupting compounds: Their role in reproductive systems, metabolic syndrome and breast cancer. A review. *Environ. Res.* 151, 251–264. doi:10.1016/j.envres.2016.07.011

Hussain, I.; Li, M.; Zhang, Y.; Li, Y.; Huang, S.; Du, X.; Liu, G.; Hayat, W.; Anwar, N. Insights into the Mechanism of Persulfate Activation with NZVI/BC Nanocomposite for the Degradation of Nonylphenol. *Chemical Engineering Journal* 2017, 311, 163–172, doi:10.1016/j.cej.2016.11.085.

Gomez C., Constantine L., Moen M., Vaz A., Huggett D.B. Ibuprofen metabolism in the liver and gill of rainbow trout, *Oncorhynchus mykiss*. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* (2011) 86, 247–251

Kim Y. M., Murugesan K., Schmidt S., Bokare V., Jeon J. K., Kim E. J., Chang Y. S., (2011). Triclosan susceptibility and co-metabolism – A comparison for three aerobic pollutant-degrading bacteria, *Bioresource Technology*, vol. 102, 2206-2212.

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.

Lee D. G., Cho K. C., Chu K. H., (2013). Identification of triclosan-degrading bacteria in a triclosan enrichment culture using stable isotope probing, *Biodegradation*, vol. 25, 55-65.

(Ling Feng a , Eric D. van Hullebusch a , Manuel A. Rodrigo b , Giovanni Esposito c , Mehmet A. Oturan (2013). Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes.

Marco-Urrea E., Pérez-Trujillo M., Vicent T., Caminal G., (2009). Ability of white-rot fungi to remove selected pharmaceuticals and identification of 104 degradation products of ibuprofen by *Trametes versicolor*, *Chemosphere*, vol. 74, 765-772.

Michałowicz, J. (2014). Bisphenol A - Sources, toxicity and biotransformation. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 37, 738–758. doi:10.1016/j.etap.2014.02.003.

Mink P.J., Adami H.O., Trichopoulos D., Britton N.L., Mandel J.S. Pesticides and prostate cancer: a review of epidemiologic studies with specific agricultural exposure information. *European Journal of Cancer Prevention* (2008) 17, 97-110.

M.Rodriguez-Narvaez, J.M.Peralta-Hernandez, A.Goonetilleke, E.R.Bandala, Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review, *Chemical Engineering Journal*, 323, 361–380, 2017

Nakada N., Shinohar H., Murata A., Kiri K., Managaki S., Sato N., Takada H. Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant. *Water Research* (2007) 41, 4373-4382

Nallani G., Paulos P., Constantine L., Venables B., Huggett D. Bioconcentration of ibuprofen in fathead minnow (*Pimephales promelas*) and channel catfish (*Ictalurus punctatus*). *Chemosphere* (2011) 84, 1371–1377.

Nowak K. M., Girardi C., Miltner A., Gehre M., Schäffer A., Kästner M., (2013). Contribution of microorganisms to non-extractable residue formation during biodegradation of ibuprofen in soil, *Science of the Total Environment*, vol. 445- 446, 377-388. Orhon A. K., (2014). *Triclosan in biological wastewater treatment: Fate, kinetics and population dynamic aspects*, Middle East Technical University.

Pei, M., Zhang, B., He, Y., Su, J., Gin, K., Lev, O., Shen, G., & Hu, S. (2019). State of the art of tertiary treatment technologies for controlling antibiotic resistance in wastewater treatment plants. *Environment International*, 131, 105026.

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

Rasheed, T., Bilal, M., Nabeel, F., Adeel, M., & Iqbal, H.M.N. (2019). Environmentally - related contaminants of high concern: Potential sources and analytical modalities for detection, quantification, and treatment. *Environment International*, 122, 52-66.

Rodriguez-Narvaez, O.M., Peralta-Hernandez, J.M., Goonetilleke, A., & Bandala, E.R. (2017). Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. *Chemical Engineering Journal*, 323, 361-380..

Schwaiger J., Ferling H., Mallow U., Wintermayr H., Negele R.D. Toxic effects of the non-steroidal antiinflammatory drug DCF: Part I. Histopathological alterations and bioaccumulation in rainbow trout. *Aquatic Toxicology* (2004) 68, 141-150.

Servos MR. Review of the aquatic toxicity, estrogenic response and bioaccumulation of alkylphenols polyethoxylates. *Water Quality Research Journal of Canada*. 2008; 34:123-177

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 283 Carbendazim to *Daphnia Magna*'. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 115:279–90. doi: 10.1016/j.ecoenv.2015.02.022

Staples C. A., Dome P. B., Klecka G. M., Oblock S. T., Harris L. R., (1998). A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A, *Chemosphere*, vol. 36, 2149-2173.

Tolboom, S.N., Carrillo-Nieves, D., de Jesús Rostro-Alanis, M., de la Cruz Quiroz, R., Barceló, D., Iqbal, H.M.N., & Parra-Saldivar, R. (2019). Algal-based removal strategies for hazardous contaminants from the environment – A review. *Science of the Total Environment*, 665, 358- 366.

Wang Z., Yang Y., Sun W., Xie S., (2014). Biodegradation of nonylphenol by two alphaproteobacterial strains in liquid culture and sediment microcosm, *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 92, 1-5

Winkler M., Lawrence J. R., Neu T. R., (2001). Selective degradation of ibuprofen and clofibric acid in two model biofilm systems, *Water Research*, vol. 35, 3197-3205.

Ying G.G., Williams B., Kookana R., 2002a Environmental fate of alkylophenols and alkylophenol ethoxylates-a review, *Environmental International* 28, 215-226.

Χριστοφιλόπουλος, Σ. (2012). Κατασκευη Πιλοτικης Μοναδας Για Τη Μελετη Φυτοαποκαταστασης Εδαφους Και Υπογειου Νερου Ρυπασμενο Με Δισφαινολη. Μεταπτυχιακή διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

Ιστοσελίδες

<http://ikee.lib.auth.gr/record/126707/files/GRI-2011-6810.pdf>

<https://en.unesco.org/emergingpollutantsinwaterandwastewater>

<https://www.researchgate.net/profile/Madhu-Sharma->

ht pubchem.ncbi.nlm.nih.gov