



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

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

**ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΜΕΤΑΒΟΛΙΚΗΣ ΤΥΧΗΣ ΤΩΝ  
ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΣΤΟ ΥΔΑΤΙΝΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ**

*Ευάγγελος Ε. Μαντάς*

**Αθήνα, Ιούλιος 2012**

**ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ  
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ  
ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ**

**Επιβλέπων: Λέκτορας Κ. Νουτσόπουλος**



## **Ευχαριστίες**

Στα πλαίσια εκπόνησης της παρούσης μεταπτυχιακής εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της εργασίας τον κ. Κωνσταντίνο Νουτσόπουλο, Λέκτορα του ΕΜΠ, για την καθοδήγησή του και την υπόδειξη της μεθοδικότητας με την οποία έπρεπε να πραγματοποιηθεί το σύνολο της εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την ΙΔΑΧ κ. Παυλίνα Κούση και τον ΙΔΑΧ κ. Αρτίν Χατζικιοσεγιάν για την συμπαράσταση που μου έδειξαν σε όλη τη διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στην μητέρα μου, που όλα αυτά τα χρόνια μου συμπαραστέκεται ηθικά και οικονομικά, παρέχοντάς μου ένα άνετο περιβάλλον για την ομαλή και απρόσκοπτη διεξαγωγή των σπουδών μου.

Ευάγγελος Μαντάς

Αθήνα, Ιούλιος 2012



## Πίνακας Περιεχομένων

Ευχαριστίες .....	i
Πίνακας Περιεχομένων.....	iii
Περίληψη.....	xv
<b>Extended abstract.....</b>	<b>xix</b>
Introduction .....	xx
Presence of pharmaceutical compounds in aquatic environment.....	xxi
Fate of pharmaceutical compounds in the environment.....	xxiii
Removal of pharmaceuticals compounds.....	xxvi
Removal in a water treatment facility.....	xxvii
Conclusions and further work.....	xxvii
<b>1. Εισαγωγή .....</b>	<b>1</b>
<b>2. Πηγές και ιδιότητες των φαρμακευτικών ενώσεων (PPCPs) .....</b>	<b>3</b>
<b>3. Κατανάλωση φαρμακευτικών ενώσεων .....</b>	<b>11</b>
<b>4. Τοξικότητα και επιδράσεις των φαρμακευτικών ενώσεων .....</b>	<b>17</b>
<b>5. Μεταβολική τύχη των φαρμακευτικών ουσιών στο υδάτινο περιβάλλον .....</b>	<b>25</b>
5.1 Μεταβολική τύχη των φαρμακευτικών ενώσεων στις ΕΕΛ.....	28
5.1.1 Μηχανισμοί απομάκρυνσης των φαρμακευτικών ενώσεων .....	35
5.1.2 Επίδραση παραμέτρων στην απομάκρυνση των φαρμακευτικών ενώσεων στις ΕΕΛ.....	48
Επίδραση της συγκέντρωσης της βιομάζας και του χρόνου παραμονής των στερεών.....	48
Επίδραση του υδραυλικού χρόνου παραμονής.....	57
Επίδραση του pH.....	59

Επίδραση της θερμοκρασίας.....	60
5.2. Μεταβολική τύχη φαρμακευτικών ενώσεων στις ΕΕΝ.....	62
5.3 Τρόπος διαχείρισης της γνώσης της συγκέντρωσης των φαρμακευτικών ενώσεων στο υδάτινο περιβάλλον.....	68
<b>6. Περιγραφή βάσης δεδομένων .....</b>	<b>93</b>
<b>7. Μελέτη περίπτωσης .....</b>	<b>99</b>
7.1 Κατανάλωση της δραστικής ουσίας ibuprofen .....	99
7.1.1 Κατανάλωση της ibuprofen στην περιοχή των Αθηνών .....	101
7.1.2 Μεταβολική τύχη της ibuprofen στην ΕΕΛ Ψυτάλλεια.....	103
7.2 Κατανάλωση της δραστικής ουσίας naproxen.....	106
7.2.1 Κατανάλωση της naproxen στην περιοχή των Αθηνών .....	107
7.2.2 Μεταβολική τύχη της naproxen στην ΕΕΛ Ψυτάλλεια.....	109
7.3 Κατανάλωση της δραστικής ουσίας ketoprofen.....	112
7.3.1 Κατανάλωση της ketoprofen στην περιοχή των Αθηνών .....	113
7.3.2 Μεταβολική τύχη της ketoprofen στην ΕΕΛ Ψυτάλλεια.....	115
<b>8. Συμπεράσματα .....</b>	<b>117</b>
<b>9. Πηγές και άλλη σχετική βιβλιογραφία .....</b>	<b>125</b>
<b>10. Παράρτημα Α – Κατηγορίες φαρμακευτικών ενώσεων – φάκελοι     ουσιών .....</b>	<b>157</b>
10.1 Κατηγορία φαρμακευτικών ενώσεων: αναλγητικά/ αντιφλεγμονώδη (μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα, NSAIDs).....	158
10.1.1 Ουσία Acetaminophen ή Paracetamol.....	158
10.1.2 Ουσία Acetylsalicyl acid (Aspirin).....	169
10.1.3 Ουσία Diclofenac.....	173
10.1.4 Ουσία Fenoprofen.....	195
10.1.5 Ουσία Ibuprofen.....	199
10.1.6 Ουσία Indomethacine.....	219
10.1.7 Ουσία Ketoprofen .....	225
10.1.8 Ουσία Mefenamic acid .....	237

10.1.9 Ουσία Naproxen .....	245
10.1.10 Ουσία Propyphenazone .....	265
10.1.11 Ουσία Salicylic acid.....	271
10.2 κατηγορία φαρμακευτικών ενώσεων: αντιβιοτικά .....	277
10.2.1 Ουσία Amoxicillin .....	277
10.2.2 Ουσία Chloremphenicol .....	281
10.2.3 Ουσία Clarithromycin .....	283
10.2.4 Ουσία Enrofloxacin .....	287
10.2.5 Ουσία Erythromycin.....	291
10.2.6 Ουσία Lincomycin.....	299
10.2.7 Ουσία Macrolides.....	305
10.2.8 Ουσία Monensin Na .....	309
10.2.9 Ουσία Metronidazole.....	313
10.2.10 Ουσία Ofloxacin .....	317
10.2.11 Ουσία Penicillin V (Phenoxymethylpenicillin) .....	331
10.2.12 Ουσία Roxithromycin .....	335
10.2.13 Ουσία Sulfamethazine ή Sulfadimidine .....	343
10.2.14 Ουσία Sulfamethoxazole.....	345
10.2.15 Ουσία Sulfonamide ή sulphonamide .....	357
10.2.16 Ουσία Tetracycline .....	359
10.2.17 Ουσία Trimethoprim .....	365
10.2.18 Ουσία Tylosin .....	377
10.3 Κατηγορία φαρμακευτικών ενώσεων: ρυθμιστές λιπιδίων .....	381
10.3.1 Ουσία Atorvastatin.....	381
10.3.2 Ουσία Bezafibrate.....	383
10.3.3 Ουσία Clofibric acid.....	393
10.3.4 Ουσία Fenofibrate.....	403
10.3.5 Ουσία Gemfibrozil .....	405
10.3.6 Ουσία Pravastatin.....	419
10.4 Κατηγορία φαρμακευτικών ενώσεων: διουρητικά - αντιϋπερτασικά.....	423
10.4.1 Ουσία Diltiazem.....	423
10.4.2 Ουσία Enalapril.....	425
10.4.3 Ουσία Furosemide.....	429

10.4.4 Ουσία Hydrochlorthiazide .....	433
10.5 Κατηγορία φαρμακευτικών ενώσεων: αντιδιαβητικά .....	439
10.5.1 Ουσία Glibenclamide .....	439
10.6 Κατηγορία φαρμακευτικών ενώσεων: β-αναστολείς .....	443
10.6.1 Ουσία Atenolol.....	443
10.6.2 Ουσία Metoprolol.....	451
10.6.3 Ουσία Propranolol.....	461
10.6.4 Ουσία Sotalol .....	467
10.7 Κατηγορία φαρμακευτικών ενώσεων: Ορμόνες .....	475
10.7.1 Ουσία Bisphenol A (BPA).....	475
10.7.2 Ουσία 17β-estradiol (E2).....	489
10.7.3 Ουσία Estriol (E3).....	505
10.7.4 Ουσία Estrone (E1) .....	513
10.7.5 Ουσία 17α-ethinylestradiol (EE2) .....	529
10.7.6 Ουσία 4-nonylphenol (NP).....	541
10.7.7 Ουσία 4-oktylphenol (OP) .....	567
10.7.8 Ουσία Androstenedione.....	577
10.7.9 Ουσία Testosterone .....	581
10.7.10 Συνολικά περί ορμονών.....	585
10.8 Κατηγορία φαρμακευτικών ενώσεων: αντιϊσταμινικά.....	605
10.8.1 Ουσία Dihphenhydramin.....	605
10.8.2 Ουσία Cimetidine .....	607
10.8.3 Ουσία Famotidine.....	609
10.8.4 Ουσία Loratidine.....	613
10.8.5 Ουσία Ranitidine .....	615
10.9 Κατηγορία φαρμακευτικών ενώσεων: ψυχιατρικά φάρμακα.....	623
10.9.1 Ουσία Carbamazepine.....	623
10.9.2 Ουσία Diazepam .....	647
10.9.3 Ουσία Fluoxetine.....	657
10.9.4 Ουσία Lorazepam .....	663
10.10 Κατηγορία φαρμακευτικών ενώσεων: βήτα- παρεμποδιστές.....	665
10.10.1 Ουσία Salbutamol (albuterol) .....	665
10.11 Κατηγορία φαρμακευτικών ενώσεων: αντισηπτικά .....	671



10.11.1 Ουσία Triclosan .....	671
10.12 Κατηγορία φαρμακευτικών ενώσεων: καλλυντικά .....	683
10.12.1 Ουσία Galaxolide .....	683
10.12.2 Ουσία Tonalide.....	693
10.13 Κατηγορία φαρμακευτικών ενώσεων: φαρμακευτικά.....	701
10.13.1 Ουσία Caffeine .....	701
10.13.1 Ουσία Oxybenzone .....	709
<b>11. Παράρτημα Β.....</b>	<b>711</b>



## Πίνακας Πινάκων

<b>Πίνακας 1.</b> Φαρμακευτικές ενώσεις που εξετάστηκαν στην παρούσα εργασία, ομαδοποιούνται ανάλογα με την θεραπευτική τους κλάση.....	9
<b>Πίνακας 2.</b> Προβλεπόμενη κατανάλωση επιλεγμένων φαρμάκων στην Ολλανδία κατά το έτος 2006. ....	11
<b>Πίνακας 3.</b> Ετήσια κατανάλωση (σε tn) των διαφόρων κατηγοριών των συνταγογραφούμενων φαρμάκων για διάφορες χώρες .....	12
<b>Πίνακας 4.</b> Συγκεντρώσεις φαρμακευτικών ουσιών στην έξοδο ΕΕΛ και σε επιφανειακά νερά στο Ηνωμένο Βασίλειο .....	13
<b>Πίνακας 5.</b> Συγκεντρώσεις συγκεκριμένων φαρμακευτικών ενώσεων στην Ευρώπη, όπως ανιχνεύτηκαν σε επιφανειακά νερά.....	14
<b>Πίνακας 6.</b> Συμβατικό (δευτεροβάθμιο) σύστημα επεξεργασίας λυμάτων και οι αντίστοιχοι βαθμοί απομάκρυνσης των φαρμακευτικών ουσιών από κάθε στάδιο.....	32
<b>Πίνακας 7.</b> Προχωρημένο (τριτοβάθμιο) σύστημα επεξεργασίας λυμάτων και οι αντίστοιχοι βαθμοί απομάκρυνσης των φαρμακευτικών ουσιών από κάθε στάδιο.....	33
<b>Πίνακας 8.</b> Σύνοψη των φυσικοχημικών και βιολογικών ιδιοτήτων των επιλεγμένων φαρμάκων. Ο ρυθμός βιοαποικοδόμησης βασίζεται στις σταθερές βιοαποδόμησης όπως μετρώνται στους Joss et al. (2006).....	37
<b>Πίνακας 9.</b> Ποσοστά βιοαποδόμησης φαρμακευτικών ουσιών σε μονάδα επεξεργασίας λυμάτων (Richardson and Brown, 1985).....	38
<b>Πίνακας 10.</b> Φυσικές ιδιότητες (υδροφοβικότητα- $\log K_{ow}$ και οξύτητα- $pK_a$ ) επιλεγμένων φαρμακευτικών ενώσεων.....	40
<b>Πίνακας 11.</b> Συντελεστής κατανομής από 4 φαρμακευτικές ενώσεις για την πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια ιλύ. ....	42
<b>Πίνακας 12.</b> Ποσοστά απομάκρυνσης επιλεγμένων φαρμακευτικών ενώσεων κατά τη διάρκεια της δευτεροβάθμιας βιολογικής επεξεργασίας και ποσοστά που απορροφώνται στην ιλύ. ....	43
<b>Πίνακας 13.</b> Σταθερές του νόμου του Henry και ο συντελεστής διαχωρισμού για επιλεγμένα φάρμακα (Πηγή: Αμερικάνικη Εθνική Βιβλιοθήκη της Ιατρικής), $T = 25^{\circ}C$ . ....	47

<b>Πίνακας 14.</b> Ομάδες φαρμακευτικών ενώσεων που απομακρύνονται σε ποσοστό 80%, βάσει του αντίστοιχου χρόνου παραμονής των στερεών για κάθε ένωση ξεχωριστά.....	49
<b>Πίνακας 15.</b> Εύρος τιμών του μεγέθους $K_{ow}$ για κατηγορίες φαρμακευτικών ενώσεων (PPCPs), σε συνδυασμό με το βαθμό απομάκρυνσης και το χρόνο παραμονής των στερεών για απομάκρυνση αυτών στο 80%.....	50
<b>Πίνακας 16.</b> Μέσος όρος βαθμών απομάκρυνσης που προέκυψαν από συστήματα ενεργού ιλύος για επιλεγμένες φαρμακευτικές ενώσεις, σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής των στερεών.....	52
<b>Πίνακας 17.</b> Μέσος όρος βαθμών απομάκρυνσης που προέκυψαν από συστήματα MBR για επιλεγμένες φαρμακευτικές ενώσεις, σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής των στερεών.....	54
<b>Πίνακας 18.</b> Επεξεργασία πόσιμου νερού και βαθμός απομάκρυνσης φαρμακευτικών ενώσεων.....	66
<b>Πίνακας 19.</b> Ποσοστά απομάκρυνσης των φαρμακευτικών ενώσεων κατά τα έργα επεξεργασίας λυμάτων και πόσιμου νερού.....	73
<b>Πίνακας 20.</b> Μηνιαίες καταναλώσεις φαρμακευτικών σκευασμάτων της δραστικής ουσίας ibuprofen σε διάστημα ενός πλήρους έτους.....	99
<b>Πίνακας 21.</b> Μηνιαίες συνολικές καταναλώσεις της δραστικής ουσίας ibuprofen..	100
<b>Πίνακας 22.</b> Δεδομένα και αποτελέσματα κατά τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης της ibuprofen στην είσοδο της ΜΕΛ Ψυτάλλεια, με δεδομένα κατανάλωσης της δραστικής ουσίας από ιδιωτικά φαρμακεία. ....	102
<b>Πίνακας 23.</b> Συνοπτικά αποτελέσματα της μείωσης της ποσότητας της ibuprofen στα επιμέρους στάδια της μονάδας επεξεργασίας λυμάτων .....	105
<b>Πίνακας 24.</b> Μηνιαίες καταναλώσεις φαρμακευτικών σκευασμάτων της δραστικής ουσίας naproxen σε διάστημα ενός πλήρους έτους. ....	106
<b>Πίνακας 25.</b> Μηνιαίες συνολικές καταναλώσεις της δραστικής ουσίας naproxen ..	107
<b>Πίνακας 26.</b> Δεδομένα και αποτελέσματα κατά τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης της naproxen στην είσοδο της ΜΕΛ Ψυτάλλεια, με δεδομένα κατανάλωσης της δραστικής ουσίας από ιδιωτικά φαρμακεία. ....	108
<b>Πίνακας 27.</b> Συνοπτικά αποτελέσματα της μείωσης της ποσότητας της naproxen στα επιμέρους στάδια της μονάδας επεξεργασίας λυμάτων.....	110

<b>Πίνακας 28.</b> Μηνιαίες καταναλώσεις φαρμακευτικών σκευασμάτων της δραστικής ουσίας ketoprofen σε διάστημα ενός πλήρους έτους. ....	112
<b>Πίνακας 29.</b> Μηνιαίες συνολικές καταναλώσεις της δραστικής ουσίας ketoprofen .....	112
<b>Πίνακας 30.</b> Δεδομένα και αποτελέσματα κατά τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης της ketoprofen στην είσοδο της ΜΕΛ Ψυτάλλεια, με δεδομένα κατανάλωσης της δραστικής ουσίας από ιδιωτικά φαρμακεία. ....	114
<b>Πίνακας 31.</b> Συνοπτικά αποτελέσματα της μείωσης της ποσότητας της ketoprofen στα επιμέρους στάδια της μονάδας επεξεργασίας λυμάτων.....	116



## Πίνακας εικόνων

<b>Εικόνα 1.</b> Απεικόνιση των φυσικών διεργασιών που επηρεάζουν τις περιβαλλοντικές συγκεντρώσεις των PPCPs και άλλων χημικών ουσιών. (Με την άδεια από Barber et al. Γεωλογικής Έρευνας των ΗΠΑ, Reston, VA, 1995).....	25
<b>Εικόνα 2.</b> Μηχανισμοί απομάκρυνσης των οργανικών μικρορύπων κατά τη διάρκεια μίας δευτεροβάθμιας (βιολογικής) επεξεργασίας λυμάτων.....	36
<b>Εικόνα 3.</b> Επιλογή των επιθυμητών φαρμακευτικών ενώσεων .....	93
<b>Εικόνα 4.</b> Εισαγωγή συγκεντρώσεων των επιλεγμένων φαρμακευτικών ενώσεων .....	94
<b>Εικόνα 5.</b> Επιλογή του είδους/ μεθόδου επεξεργασίας στην πρωτοβάθμια επεξεργασία λυμάτων.....	95
<b>Εικόνα 6.</b> Δεδομένα εισόδου των φαρμακευτικών ενώσεων ενδιαφέροντος και αποτελέσματα από τη βάση δεδομένων .....	96
<b>Εικόνα 7.</b> Αποτελέσματα από τη βάση δεδομένων κατά τα επιλεγμένα έργα επεξεργασίας λυμάτων.....	96

## Πίνακας σχημάτων

<b>Σχήμα 1.</b> Πιθανές διαδρομές φαρμακευτικών ουσιών στο περιβάλλον (Halling-Sorensen et al., 1998).....	27
--	----





## Περίληψη

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία γίνεται διερεύνηση της μεταβολικής τύχης φαρμακευτικών ουσιών στο υδάτινο περιβάλλον. Πιο συγκεκριμένα, εξετάζονται 66 φαρμακευτικές ενώσεις (acetaminophen, acetylsalicylic acid, diclofenac, fenoprofen, ibuprofen, indomethacine, ketoprofen, mefenamic acid, naproxen, propyphenazone, salicylic acid, amoxicillin, chloremphenicol, clarithromycin, enrofloxacin, erythromycin, lincomycin, macrolides, monensin Na, metronidazole, norfloxacin, ofloxacin, penicillin V, roxithromycin, sulfamethazine, sulfamethoxazole, sulfonamide, tetracycline, trimethoprim, tylosin, atrovastatin, bezafibrate, clofibric acid, fenofibrate, gemfibrozil, pravastatin, diltiazem, enalapril, furosemide, hydrochlorothiazide, glibenclamide, atenolol, metoprolol, propranolol, sotalol, bisphenol A, 17β- estradiol, estriol, estrone, 17α- ethinylestradiol, 4-nonylphenol, 4-pktylphenol, androstenedione, testosterone, dihpennydramin, cimetidine, famotidine, loratidine, ranitidine, carbamazepine, diazepam, fluoxetine, lorazepam, salbutamol, triclosan, galaxolide, tonalide, caffeine και oxybenzone) που ανήκουν σε 13 διαφορετικές θεραπευτικές κατηγορίες, οι οποίες εντοπίστηκαν στη γραμμή επεξεργασίας των αστικών λυμάτων, καθώς και στη γραμμή επεξεργασίας του πόσιμου νερού. Τα στοιχεία αφορούν για τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (ΕΕΛ) το συμβατικό σύστημα της ενεργού ύλης, το σύστημα MBR, το σύστημα SBR σε λίγες περιπτώσεις, καθώς και πλήθος περιπτώσεων όπου διαθέτουν έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας, ενώ στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού (ΕΕΝ) αφορούν στο συμβατικό σύστημα, καθώς και σε προχωρημένες μεθόδους επεξεργασίας αυτού. Οι κατηγορίες των φαρμακευτικών ενώσεων είναι τα αναλγητικά/ αντιφλεγμονώδη φάρμακα, τα αντιβιοτικά, τα αντιϊσταμινικά, τα διουρητικά, ρυθμιστές λιπιδίων του αίματος, αντιδιαβητικά, β-αναστολείς, ορμόνες, ψυχιατρικά, β-παρεμποδιστές, αντισηπτικά, καλλυντικά, κ.ά.. Ακολουθώντας τα στοιχεία αυτά αναλύονται και παρατηρούνται τα ποσοστά απομάκρυνσης, καθώς και το εύρος διακύμανσης για κάθε φαρμακευτική ένωση. Έτσι πραγματοποιείται σύγκριση και ταξινόμηση της αποτελεσματικότητας της απομάκρυνσης της κάθε ουσίας, όπου συμπεραίνεται ότι το σύνολο των φαρμακευτικών ενώσεων, ανεξαρτήτως της κατηγορίας που ανήκουν, παρουσιάζουν ένα μεγάλο εύρος στα ποσοστά απομάκρυνσης από τις

εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων και νερού, τόσο μεταξύ των επιμέρους εγκαταστάσεων, όσο και μεταξύ των διαφόρων σταδίων/ διεργασιών/ βαθμίδων επεξεργασίας. Η παραπάνω ανάλυση δείχνει επίσης ότι οι υψηλότερες ποσότητες ουσιών που απορρίπτονται αφορούν στα αντιυπερτασικά, βήτα-αναστολείς και αναλγητικά / αντιφλεγμονώδη, ενώ ο υψηλότερος κίνδυνος είναι από τα αντιβιοτικά, τα ψυχιατρικά φάρμακα, όπως και τα αναλγητικά / αντιφλεγμονώδη. Αυτά τα αποτελέσματα που προκύπτουν μπορούν να βοηθήσουν επιστήμονες και διοικητικούς υπαλλήλους στο σχεδιασμό μέτρων με στόχο τη μείωση των επιπτώσεων των επεξεργασμένων αστικών λυμάτων που απορρίπτονται στα επιφανειακά ύδατα, αλλά και των επιπτώσεων από την επεξεργασία του πόσιμου νερού που καταναλώνεται από τους ανθρώπους.

Στη συνέχεια πραγματοποιείται μία μελέτη περίπτωσης, όπου λαμβάνονται δεδομένα από τον όμιλο ΠΡΟΣΥΦΑΠΕ, ως προς την κατανάλωση (μηνιαία και ετήσια) συγκεκριμένων δραστικών ενώσεων, που είναι η *ibuprofen*, η *naproxen* και η *ketoprofen* και γίνεται σύγκριση με τις τιμές των συγκεντρώσεων των ουσιών που έχουν προσδιοριστεί από επί τόπου μετρήσεις (Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2011). Ακόμα, για τις τρεις αυτές ουσίες γίνεται εκτίμηση της απομάκρυνσης των συγκεντρώσεών τους στα επιμέρους στάδια επεξεργασίας της εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων Ψυτάλλεια και εξάγεται το συμπέρασμα ότι οι συγκεντρώσεις στα ανεπεξέργαστα λύματα της εγκατάστασης για τις ουσίες αυτές είναι 0,07-3,8 (ανάλογα με το ποσοστό απέκκρισης από τον ανθρώπινο οργανισμό), 0,21 και 0,08  $\mu\text{g/L}$  αντίστοιχα. Επιπρόσθετα, για κάθε δραστική ένωση γίνεται εκτίμηση της ποσότητας που εξέρχεται από τα έργα πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας επεξεργασίας της εγκατάστασης, μέσω των βαθμών απομάκρυνσης που έχουν εξαχθεί κατά την βιβλιογραφική ανασκόπηση για κάθε ένωση και έχουν προκύπτει σε ένα μέσο όρο αυτών. Συμπερασματικά και ενδεικτικά, οι ποσότητες (kg/έτος) της *ibuprofen*, *naproxen* και *ketoprofen* εξέρχονται από την εγκατάσταση με δευτεροβάθμια επεξεργασία (συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος) είναι 0,2-14,5 (ανάλογα το ποσοστό απέκκρισης), 3,4 και 1,9, αντίστοιχα.

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία περιλαμβάνει επίσης μία βάση δεδομένων, μέσω της οποίας μπορεί να γίνει μία προκαταρκτική εκτίμηση του βαθμού απομάκρυνσης και κατά επέκταση της συγκέντρωσης που θα προκύψει στο

τέλος των έργων επεξεργασίας λυμάτων και νερού, ανάλογα με τις φαρμακευτικές ενώσεις που επιθυμεί ο χρήστης να παρακολουθήσει. Επισημαίνεται ότι ο βαθμός απομάκρυνσης που έχει καταχωριθεί στη βάση δεδομένων για κάθε φαρμακευτική ένωση προκύπτει από το μέσο όρο όλων των βαθμών απομάκρυνσης που έχουν καταγραφεί κατά τη βιβλιογραφική ανασκόπηση για την κάθε φαρμακευτική ένωση και για την κάθε μέθοδο επεξεργασίας, σε κάθε στάδιο επεξεργασίας (πρωτοβάθμια, δευτεροβάθμια, τριτοβάθμια έργα επεξεργασίας) στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων και πόσιμου νερού.



## Extended abstract

In this work is investigated the fate of pharmaceuticals in the aquatic environment. More specifically, it examined 66 pharmaceutical compounds (acetaminophen, acetylsalicylic acid, diclofenac, fenoprofen, ibuprofen, indomethacin, ketoprofen, mefenamic acid, naproxen, propyphenazone, salicylic acid, amoxicillin, chloremphenicol, clarithromycin, enrofloxacin, erythromycin, lincomycin, macrolides, monensin Na, metronidazole, norfloxacin, ofloxacin, penicillin V, roxithromycin, sulfamethazine, sulfamethoxazole, sulfonamide, tetracycline, trimethoprim, tylosin, atrovastatin, bezafibrate, clofibric acid, fenofibrate, gemfibrozil, pravastatin, diltiazem, enalapril, furosemide, hydrochlorothiazide, glibenclamide, atenolol, metoprolol, propranolol, sotalol, bisphenol A, 17 $\beta$ -estradiol, estriol, estrone, 17 $\beta$ -ethinylestradiol, 4-nonylphenol, 4-pktylphenol, androstenedione, testosterone, dihenhydramin, cimetidine, famotidine, loratidine, ranitidine, carbamazepine, diazepam, fluoxetine, lorazepam, salbutamol, triclosan, galaxolide, tonalide, caffeine and oxybenzone) belonging to a large number of classes of drugs such as analgesics / anti-inflammatory drugs, antibiotics, antihistamines, diuretics, blood lipid regulators, anti-diabetes, beta-blockers, hormones, psychiatric, beta-agonists, antiseptics, cosmetics, etc.. The total number of pharmaceutical compounds, regardless of the category they belong, have a wide range in rates of their removal from sewage treatment plants and water treatment plants, both among individual plants as also the various processing stages.

Then, this work place a case study, where consuming data (monthly and annually) is received from the group PROSYFAPE, of specific active compounds, which are ibuprofen, naproxen and ketoprofen. For the above substances is simulated the removal of their concentrations in various stages of processing of sewage treatment plant and concludes that the concentrations at the influent to the facility for these substances are 7.6, 4.2 and 0,9 ppb (mg/L) respectively. Additionally, for each active compound is estimated the quantity that enters (from excretion rate) and leave the WWTP, using the removal rates that is extracted in the literature review for each compound and are resulting in an average value of these. In conclusion, the quantities (kg/year) of ibuprofen,

naproxen and ketoprofen entering and exiting the facility with secondary treatment (conventional system of activated sludge) is 127.9-241.7 to 7.6-14.5, 13.8 to 3.4 and 5.8 to 1.9, respectively for the compounds, while the outputs of tertiary treatment is 0.07-0.1, <0.3 and <0.5, respectively, for most of the techniques / processes of tertiary treatment.

Finally, this work contains a database through to make the first assessment of the removal rate which will occur at the end of the sewage treatment works and water, depending on the works that the user wishes to know. It is noted that the removal rate which is registered in the database for each pharmaceutical compound resulting from the average of all grades removal recorded in the literature review for each pharmaceutical compound and for each processing method in each stage (primary, secondary, tertiary treatment projects) in sewage treatment plants and drinking water treatment plants.

### **Introduction**

The pharmaceutical compounds (Pharmaceutical and Personal Care Products, PPCPs) are synthetic or natural chemicals and they are a class of emerging environmental contaminants that are extensively and increasingly being used in human and veterinary medicine. All pharmaceutical compounds containing C (carbon) and H (hydrogen). The majority of these contain N (nitrogen) and / or O (oxygen).

People and animals that received by any treatment, specific pharmaceutical compounds, are the main source of pollution of water resources, which if divided into different paths depending on whether patients are in private rooms in homes, hospitals or other places (eg schools, boarding schools) define qualitative, quantitative, spatial and temporal variability and loads of these compounds which are charged to the aquatic environment.

### **Presence of pharmaceutical compounds in aquatic environment**

The global average annual per capita consumption of pharmaceutical compounds is at 15 g, while the consumption in developed countries is three to ten times higher (50-150 g) (Zhang et al., 2008).

Due to the high consumption of pharmaceutical compounds, there is great potential these have been deposited in the environment in significant quantities. For instance, in 1983 it has revealed the presence of various antibiotics (erythromycin, tetracycline and sulfamethoxazole) in water samples from rivers (Watts et al., 1983). More recent studies in the 1990's in Germany, it has demonstrated the existence of clofibric acid at concentrations above 165 ng/L in rivers and groundwater (Stan and Linkerhager, 1994). According to Ternes (1998) it has revealed the presence of more than 20 drugs in small rivers in Germany at concentrations above 6 mg/L, while in larger rivers like the Rhine at lower values which ranged between 0,05 to 0,3 mg/L. Also, Holm et al. (1995) have reported the presence in groundwater of organic compounds from pharmaceutical waste. These compounds include sulfonamides, propylphenazone and barbituric acid, compounds which used by people at decades from 1940 to 1970 as a kind of treatment. Numerous researchers (Alexandra Titz and Petra Doll (2009), Ternes (2000) and S. Mompelat et al. (2009)) argue that the pharmaceutical compounds, leading in surface water or groundwater from any use and from there to pumping performed for drinking water

The majority of studies from the literature indicate the general presence of pharmaceutical compounds in water bodies at concentrations of ng/L to several mg/L, and more rare, but essential for human health, drinking water, indicating the main therapeutic categories, nonsteroidal anti-inflammatory drugs and antibiotics

Given the fate of pharmaceutical compounds, their concentration decreases from wastewater on the environment. For example, ofloxacin, a fluoroquinolone antibiotic, was detected in the effluent of hospitals at 35,5 mg/L in Albuquerque (New Mexico, USA), while the influent and effluent of STP was determined at a concentration 410 ng/L and 110 ng/L, respectively, representing no more than

77% of the rate of removal of the WWTP, and subsequently has not been detected in surface waters notably the Rio Grande River (Brown et al., 2006)

Nonsteroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) have the highest concentrations were recorded, ranging between 0,4 ng/L to 15 mg/L. Some of them are diclofenac, paracetamol and ibuprofen (Jux et al., 2002, Moder et al., 2007). Other major compounds is caffeine, with a maximum concentration of 6 mg/L, the antibiotic sulfamethoxazole with 1,9 mg/L in the U.S. (Kolpin et al., 2002), the antiepileptic carbamazepine to 1,3 mg/L in Germany (Zühlke et al., 2004) and Canada (Hua et al., 2006), the lipid regulator gemfibrozil up to 790 ng/L (Kolpin et al., 2002 ), anti-oxic ranitidine up to 580 ng/L (Kolpin et al., 2002), a beta-blocker atenolol with 241 ng/L in Italy (Zuccato et al., 2005) or less in the United Kingdom (Kasprzyk-Hordern et al., 2007) and antidiabetic metformin up to 150 ng/L (Kolpin et al., 2002). Other substances such as paracetamol was detected in 211 ng/L in French wells (Rabiet et al., 2006), carbamazepine (up to 465 ng/L between 5 and 10 m below the ground, Heberer et al. (2004)) and clofibrac acid in Germany at 125 ng/L (Heberer et al., 2004). The presence of ibuprofen, salicylic acid, gemfibrozil, naproxen, indomethacine and bezafibrate was found in effluent from septic tanks located in Ontario, Canada at concentrations up to 2150, 480, 430, 300, 4 and 12 ng/L, respectively, some of which are still found up to 10 to 20 m downstream of the land until a few micrograms / L (Carrara et al., 2008).

Metabolites of these compounds are often detected at entrances and in wastewater treatment plants, but not systematically in natural waters. Among the different pollution profiles, carbamazepine is of great interest as it can be used as a tracer in order to emphasize the anthropogenic contribution in the transport and distribution of substances, and hence the metabolic fate in groundwater (Reinstorf et al., 2008, Osenbrück et al., 2007). One study gathered the five products of carbamazepine (10,11-dihydro-10,11-epoxycarbamazepine, 10,11-dihydro-10,11 - dihydroxy-carbamazepine, 2 hydroxycarbamazepine, 3-hydroxycarbamazepine and 10.11-dihydro-10 - hydroxycarbamazepine), in a treatment plant in Peterborough, Canada, and has identified relevant concentrations of 426, 52, 1325, 132 and 9 ng/L respectively, while carbamazepine and 10.11-dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepine was detected



only at 0,7 and 2,2 ng/L, respectively (Miao and Metcalfe, 2003). It should be noted that these results are in agreement with the very low rate of excretion of carbamazepine. Despite the low rate of excretion, however, several studies, show high concentrations in the order of mg/L (Zühlke et al., 2004). Therefore, the resistance of degradation of carbamazepine, may be the result of the inability of microorganisms (Pérez and Barceló, 2007) or transport of metabolites into the environment bound form, and therefore hardly degradable and assimilate them microorganisms (Lai et al., 2002).

### **Fate of pharmaceutical compounds in the environment**

Regardless of the course to enter the environment, the concentration of a pharmaceutical substance and its resistance to aqueous systems is determined by various physicochemical processes. The fate of these can be divided into three categories:

- transport / dispersion / dilution,
- the sorption and
- degradation.

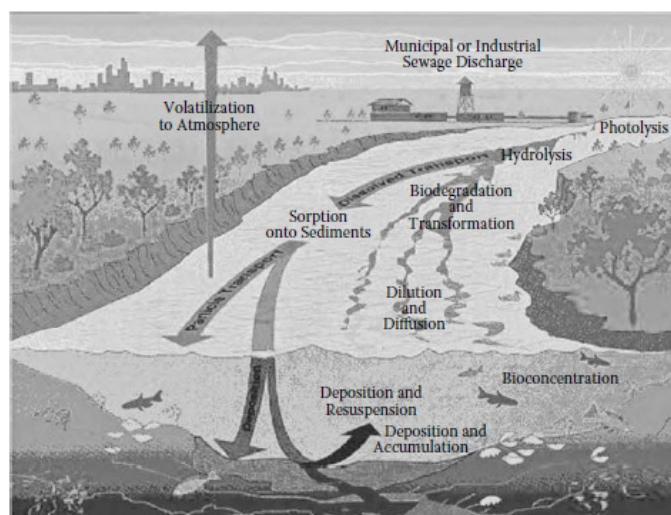


Figure 1. Depiction of the physical processes that affect the environmental concentrations of PPCPs and other wastewater-derived chemicals. (From Barber et al., U.S. Geological Survey, Reston, VA, 1995.152 With permission.)

Source: D.S. Aga (2008)

The transport is the category in which the concentration of pharmaceutical substances affected by dilution at the point of entry. The extra dispersion and dilution of the influent water (eg rivers) and turbulent mixing can further reduce the concentration of these substances. The next category is the sorption of pharmaceutical substances in the aquatic environment itself. These processes are performed by bioconcentration, adsorption and deposition in particles. On the other hand chemicals can return in the aquatic environment through the degradation of aquatic life, erosion of sediments, and recovering from the atmosphere during the deposition of particles or gas exchange. The procedures by which it is possible to reduce the concentration of chemical substances include photolysis, biodegradation and hydrolysis.

Investigations on the fate of pharmaceutical substances have begun by the mid of 80's. The expected paths of pharmaceutical compounds in the environment shown in Figure 1, depending on their type. These substances are used for two main reasons:

- a) for human treatment (F1) or
- b) veterinary medicinal products (F2).

Veterinary substances also subdivided into those which act as accelerators of development, therapeutic substances or coccidiostats in domestic production units (F3) as therapeutic substances in production facilities in the countryside (F4) and lastly, as food additives in fish farms (F5) . On the other hand, drugs used for humans, resulting through urine and stool (F6) the sewer system and from there to biological wastewater treatment plants (F7). Also an unknown percentage of the pharmaceuticals leads to the sewer system as surplus (Zimmer et al., 1992) (F8).

The fate of pharmaceutical compounds in the path of aquatic environment can be divided into three main cases:

- a) the substance to undergo full conversion to CO<sub>2</sub> and water
- b) if the structure is lipophilic and difficult biodegradable this implies that it remains in the sludge (F9)

c) the substance can be metabolized to a more hydrophilic form but remain resilient and passes through the treatment of waste water (F10) and result in the aquatic environment (F11), possibly impacting on aquatic organisms

### Exposure

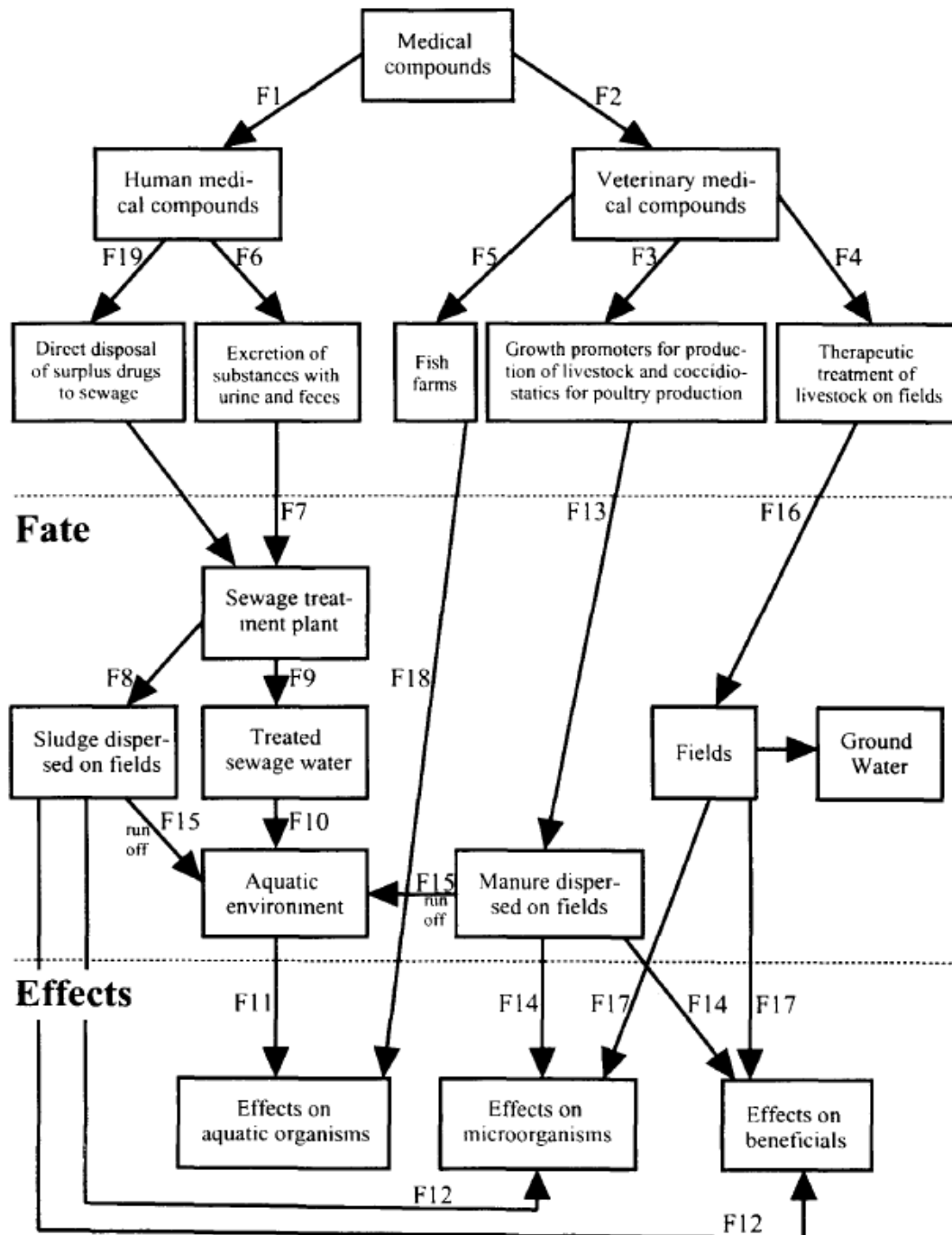


Figure 2. Anticipated exposure routes of both veterinary and human medicinal substances in the environment.

Source: B. Halling-Sorensen et al. (1998)

For the same reasons, medicinal substances used in farming lead to soil either directly through urine and stool (F12), or indirectly through the deposition of manure for domestic plants (F13). The drugs used in fish farms are exposed directly to aquatic environment because their use in fish is by providing them as supplements to their diet. However, any quantity of food is not eaten by fish, it is deposited and accumulated on the seabed (Jacobsen and Berglind, 1998).

### **Removal of pharmaceuticals compounds**

In terms of levels / stages of processing in a WWTP, pharmaceutical compounds are not uncommon organic chemicals and removal rates are reasonably predictable based on physical and chemical properties of these compounds.

The biological treatment system, in a conversional treatment plant, such as activated sludge and bio membrane reactor (MBR), shown several times removing significant amounts of pharmaceutical compounds that are biodegradable or can readily be associated with microorganisms (Ternes et al., 1999, Joss et al., 2005, Kim et al., 2007). However, the removal rates for pharmaceutical compounds can vary within and between studies (Kasprzyk-Hordern, Dinsdale and Guwy, 2009, Wick et al., 2009), depending on various factors such as age of the sludge, the temperature of water sludge tank, the hydraulic residence time, etc.. For example, the removal of diclofenac from an activated sludge system ranges from 21% to 50%, but this can be optimized by the process that the facility operates a sludge age of eight days or more (Ziylan & Ince, 2011). Advanced processing of liquid waste, such as membranes, advanced oxidation processes (tertiary treatment), etc, have shown high efficiency removal of pharmaceutical compounds (e.g. advanced oxidation processes can achieve up to 100% removal of diclofenac, Klavarioti, Mantzavinos & Kassinos, 2009). However, the conventional method of treatment is usually sufficient to meet regulatory requirements, and capital-intensive advanced treatments are not always acceptable for wastewater treatment (Spellman, 2010).

Conventional methods of treatment with flocculation, filtration and chlorination can remove approximately 50% of these compounds, while the advanced treatment methods such as ozonation, advanced oxidation, charcoal and

membrane processes (e.g. reverse osmosis, nanofiltration ), can achieve higher rates of removal. Reverse osmosis, for example, can remove over 99% of large pharmaceutical molecules (WHO, 2011).

### **Removal in a water treatment facility**

For conventional treatment of drinking water, bench-scale studies have shown that the flocculation (with or without softening by the addition of chemicals) are largely ineffective for the removal of pharmaceutical compounds (Westerhoff et al., 2005, Yoon et al., 2006 , Snyder et al., 2007). The free chlorine was found to oxidize about half of pharmaceutical compounds and chloramines are less effective. In contrast, antibiotics such as sulfamethoxazole, trimethoprim and erythromycin are one of the compounds showed high removal of free chlorine (Khiari, 2007). Advanced water treatment processes (tertiary treatment) such as ozonation, advanced oxidation, charcoal and membrane processes (nanofiltration, reverse osmosis), were shown to achieve higher removal rates (over 99%) for specific pharmaceutical compounds in various published studies. However, advanced oxidation processes may lead to secondary degradation products, such as metabolites, and for this reason, future research could examine the value and feasibility of the formation and the effect of these metabolites (Celiz, Tso & Aga, 2009 ).

### **Conclusions and further work**

Pharmaceutical compounds are used in large quantities in humans and in veterinary medicine, thus reaching the aquatic environment mainly through sewage treatment systems, where concentrations may be found in the levels of milligrams liter (mg/L). Although we can make some predictions based on physical and chemical properties, for the fate of pharmaceutical compounds in the aquatic environment, these generally characterized by different metabolic fate and behavior, so that the efficiency of their removal during wastewater treatment are not clear.

Pharmaceutical compounds are usually present in the influent wastewater at concentrations of about 100mg/L and even more, so the majority of STPs is unable to effectively remove all of these compounds. The published literature and individual studies have shown that concentrations of pharmaceutical compounds in surface and ground waters affected by discharges and are typically less than 0,1mg/L (or 100ng/L), and concentrations in treated drinking water is usually below 0,05mg/L (or 50ng/L). Additionally, it was observed that the efficiency of removal of pharmaceutical compounds vary in a wide range of different compounds, and for the same substance, the removal depend on physical and chemical properties of pharmaceutical compounds and operating conditions (mainly aerobic, anaerobic, anoxic conditions, the residence time of solids, pH and temperature), as discussed throughout the study. The operated MBR system showed ensure higher returns removal for most compounds which results in a better quality of effluent water from the WWTP.

This paper also shows the fact that the occurrence of certain pharmaceutical compounds in wastewater after secondary treatment, it works discharged to surface waters a medium to high risk to aquatic life. In addition, many other pharmaceutical compounds, even if their concentration was found to be low, the daily discharge at high loads, could contribute to the adverse effects on aquatic organisms in the long run because of chronic toxicity.

It is prudent to note that advanced and expensive water treatment technologies will not be able to completely remove all of these compounds. Therefore, it is imperative to examine the toxicological significance of these various compounds in the appreciable risks to human health. Increased or rapidly changing exposure resulting from the specific local conditions such as increasing the concentration of pharmaceutical compounds in surface waters from unregulated disposal of sewage should also be investigated. For these reasons, it would be wiser to start a program to monitoring the concentrations of the most commonly occurring medicinal compounds, and those with the highest environmental risk, such as antibiotics (including erythromycin, ofloxacin, sulfamethoxazole, clarithromycin, amoxicillin , tetracycline and azithromycin), psychiatric medicines (such as fluoxetine, diazepam and carbamazepine), analgesics / anti-inflammatories

(ibuprofen, mefenamic acid, naproxen, diclofenac and ketoprofen) and regulators of lipid (fainofivriko acid, fenofibrate and gemfibrozil).

On the part of the legislation is very important to note that the instructions concerning the protection of the aquatic environment and related agencies are Framework Directive 2000/60/EC (WFD), Directive 2006/118/EC (GWD) to protect groundwater and Directive 2008/105/EC (PSD), stating the list of priority substances (also known as Annex X of WFD) for surface waters and related Environmental Quality Standards (EQS).

Despite the fact that the increasing research activities in wastewater and water treatment, there is still a great need for future research and further investigation to assess the importance of the residues of pharmaceutical compounds in terms of endurance / resistance, and potential environmental impacts that may result. The development of indicators for the contamination of sewage and surface water by pharmaceutical compounds would also be useful in this direction, as well as the parallel registration of bibliographic and experimental data and data on hazards, biodegradability and metabolic fate of pharmaceutical compounds, regardless of their use. The specific criteria relating to the toxicity and biodegradation can be defined for the compounds tend to enter the WWTP and DWTP, and restrictions could be imposed even on the production and use of compounds, if these criteria are not met.

Any changes in the parameters of the wastewater and water should be taken into account, as well as the financial cost. Similarly, restrictions or uses of drugs should be weighed against the possible loss / benefit human health and / or the environment resulting from the administration of these drugs.





## 1. Εισαγωγή

Η παρουσία των φαρμακευτικών ενώσεων στο υδάτινο περιβάλλον, καθώς στην είσοδο και στην έξοδο των εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων και νερού έχει ανησυχήσει την παγκόσμια επιστημονική κοινότητα για τις πιθανές επιπτώσεις που μπορεί να προκαλέσουν είτε στους υδρόβιους οργανισμούς, όπου διατίθεται η έξοδος των εγκαταστάσεων, είτε στους ανθρώπους κατά την επεξεργασία του πόσιμου νερού. Ο σχεδιασμός και η λειτουργία των εν λόγω εγκαταστάσεων είναι τέτοια ώστε να επιτυγχάνει την απομάκρυνση του οργανικού άνθρακα και των θρεπτικών συστατικών αζώτου και φωσφόρου. Αυτό συναπάγεται ότι οποιαδήποτε ποσότητα φαρμακευτικών ενώσεων εισέλθει εντός των σταδίων επεξεργασίας των εγκαταστάσεων δεν βεβαιώνεται αντίστοιχα ότι μπορεί να απομακρυνθεί από αυτές. Επομένως, εάν λάβουμε υπόψιν και τις διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας των εγκαταστάσεων (χρόνος παραμονής, θερμοκρασία, συγκέντρωση MLSS), καθώς και τις διαφορετικές μεθόδους επεξεργασίας, τότε γίνεται κατανοητό ότι προκύπτουν διαφορετικοί βαθμοί απομάκρυνσης για κάθε φαρμακευτική ένωση και σε κάθε στάδιο επεξεργασίας, μεταξύ των εγκαταστάσεων, αλλά και από έτος σε έτος, λόγω της εκτιμώμενης αύξησης στην κατανάλωση των φαρμακευτικών ενώσεων.

Στόχος της παρούσης εργασίας είναι η ανασκόπηση της βιβλιογραφίας και η συλλογή στοιχείων βαθμών απομάκρυνσης για κάθε φαρμακευτική ένωση και για κάθε στάδιο επεξεργασίας στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων και πόσιμου νερού και η κατασκευή αντίστοιχων φακέλων, οι οποίοι παρουσιάζονται στο παράρτημα Α. Επιπρόσθετα, πραγματοποιείται μία μελέτη περίπτωσης, όπου οι καταγεγραμμένες αναλυτικές πληροφορίες που αντλήθηκαν, γνωρίζοντας την κατανάλωση συγκεκριμένων δραστικών ενώσεων (ibuprofen, ketoprofen, naproxen) από τον όμιλο ΠΡΟΣΥΦΑΠΕ, γίνεται εκτίμηση της αναμενόμενης συγκέντρωσης για κάθε ένωση στην είσοδο της εγκατάστασης λυμάτων Ψυτάλλεια, σύγκριση με την μετρούμενη τιμή από μελέτη του Πανεπιστημίου Αθηνών και εκτίμηση της απομάκρυνσης στα στάδια επεξεργασίας των λυμάτων. Τέλος κατασκευάστηκε μία βάση δεδομένων, με τη βοήθεια του λογιστικού φύλλου excel, όπου έχουν καταχωρηθεί το σύνολο των πληροφοριών για την παρουσία της κάθε φαρμακευτικής ένωσης που

εξετάζεται, στο υδάτινο περιβάλλον, της χρήσεις της και τα ποσοστά απομάκρυνσης από τα διάφορα έργα επεξεργασίας των λυμάτων και του πόσιμου νερού. Σε αυτή τη βάση δεδομένων ο χρήστης μπορεί να επιλέξει τις φαρμακευτικές ενώσεις που επιθυμεί, καθώς και τα επιμέρους έργα επεξεργασίας και εφόσον έχει ορίσει τη συγκέντρωση εισόδου στην εγκατάσταση, μπορεί να δει την αναμενόμενη συγκέντρωση της φαρμακευτικής ένωσης στην έξοδο των διαφόρων σταδίων της εγκατάστασης, καθώς και τις αναλυτικές πληροφορίες για την κάθε ουσία σε εκτυπώσιμη μορφή.

Η δομή κατά την οποία έχει διαρθρωθεί η παρούσα εργασία είναι:

Στο κεφάλαιο 1 είναι η εισαγωγή της παρούσης εργασίας, όπου αναφέρεται ο στόχος αυτής και παρουσιάζεται η δομή της.

Στο κεφάλαιο 2 είναι οι πηγές των φαρμακευτικών ενώσεων και οι ιδιότητες αυτών.

Στο κεφάλαιο 3 παρουσιάζεται η κατανάλωση των φαρμακευτικών ενώσεων.

Στο κεφάλαιο 4 παρουσιάζεται η τοξικότητα των φαρμακευτικών ενώσεων.

Στο κεφάλαιο 5 παρουσιάζεται η μεταβολική τύχη των φαρμακευτικών ενώσεων στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων και νερού.

Στο κεφάλαιο 6 παρουσιάζεται η βάση δεδομένων.

Στο κεφάλαιο 7 είναι η μελέτη περίπτωσης.

Στο κεφάλαιο 8 παρουσιάζονται τα συμπεράσματα της εργασίας.

Στο κεφάλαιο 9 παρουσιάζονται οι πηγές και η βιβλιογραφία που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία.

Στο παράρτημα Α παρουσιάζονται οι φάκελοι των φαρμακευτικών ενώσεων με όλες τις αναλυτικές πληροφορίες που αντλήθηκαν κατά την βιβλιογραφική ανασκόπηση.

Στο παράρτημα Β παρουσιάζονται τα κωδικοποιημένα ονόματα των φαρμακευτικών ενώσεων, κατά την μελέτη περίπτωσης.

## 2. Πηγές και ιδιότητες των φαρμακευτικών ενώσεων (PPCPs)

Οι φαρμακευτικές ενώσεις (Pharmaceuticals and Personal Care Products, PPCPs) είναι συνθετικές ή φυσικές ουσίες που μπορεί να προέλθουν από συνταγογραφούμενα φάρμακα κατά την ανθρώπινη θεραπευτική χρήση και την κτηνιατρική χρήση. Στις ενώσεις αυτές ανήκουν τα φάρμακα που έχουν καθοριστεί για τη θεραπεία βαρυσήμαντων παθήσεων, όπως για παράδειγμα, τα αντινεοπλασματικά (που ονομάζονται επίσης και κυτταροτοξικά φάρμακα), τα οποία χρησιμοποιούνται στη χημειοθεραπεία του καρκίνου, χορηγούνται κυρίως σε νοσοκομεία και λαμβάνονται από τον ασθενή κυρίως ενδοφλεβίως ή από το στόμα. Στα νοσοκομειακά λύματα οι συγκεντρώσεις των ουσιών αυτών ανέρχονται μεταξύ 5 και 50 µg/L (Kümmerer, 2001). Το τελευταίο διάστημα όμως, το 75% των αντινεοπλασματικών φαρμάκων δίνονται σε εξωτερικά ιατρεία με μια μεγαλύτερη τάση για χορήγηση στο σπίτι (Johnson et al., 2008, Kümmerer και Schuster, 2008).

Πιο αναλυτικά, η ομάδα των ενώσεων που αναφέρονται ως PPCPs είναι ένα πλήθος ουσιών που χρησιμοποιούνται για ιατρικούς σκοπούς ή σκοπούς προσωπικής φροντίδας. Οι μεταβολίτες και τα προϊόντα μετασχηματισμού των ουσιών αυτών μπορούν επίσης να θεωρηθούν PPCPs (Daughton και Ternes, 1999). Για παράδειγμα, διαγνωστικές χημικές ουσίες (δηλαδή, το σκιαγραφικό X-ray iopromide), κτηνιατρικά φάρμακα, φάρμακα για την ανακούφιση των συμπτωμάτων (π.χ. ιβουπροφαίνη), θεραπευτικές ενώσεις (π.χ. αντιβιοτικά ή αντινεοπλασματικά) και προληπτικές θεραπείες (δηλαδή η 17α-αιθινυλοιστραδιόλης (EE2) από τα αντισυλληπτικά χάπια) θεωρούνται ενώσεις PPCPs (Daughton και Ternes, 1999). Επιπρόσθετα, προϊόντα ατομικής περιποίησης, όπως οι ουσίες που χρησιμοποιούνται για τη διατήρηση της υγιεινής και της γενικής ευημερίας του οργανισμού, τα συστατικά των προϊόντων καθαρισμού (δηλαδή μη ιονικά τασιενεργά), αρωματικές ουσίες (δηλαδή, συνθετικά καλλυντικά), προστατευτικά προϊόντα, όπως τα εντομοαπωθητικά (DEET) και τα αντιμικροβιακά (δηλαδή, το triclosan (TCS)) αποτελούν ενώσεις PPCPs.

Αρκετές διαφορετικές ενώσεις PPCPs μπορούν να βρεθούν σε ένα ενιαίο προϊόν. Για παράδειγμα, το αντιβακτηριακό σαπούνι χεριών συνήθως περιέχει

συνθετικά αρώματα και TCS εκτός από επιφανειοδραστικές ουσίες. Αν και δεν υπάρχει χημικό χαρακτηριστικό κοινό για όλα τα PPCPs, οι περισσότερες ουσίες έχουν τουλάχιστον έναν αρωματικό δακτύλιο και βρίσκονται από απλούστερες ενώσεις όπως το ακετυλοσαλικυλικό οξύ, έως σε πιο περίπλοκες δομές, όπως το iopromide. Τέλος, ορισμένες ουσίες έχουν φυσική προέλευση, όπως είναι πολλά αντιβιοτικά ή είναι εντελώς συνθετικά, όπως είναι το TCS (Jeanne Kagle et al., 2009).

Η μεγάλη χρήση των φαρμάκων σε όλο τον κόσμο, η διακύμανση της αφομοίωσης κατά τον μεταβολισμό του οργανισμού μετά την κατάποση, και οι ασυνέπειες στον τρόπο που διατίθενται, κάνουν την παρουσία των φαρμακευτικών ενώσεων στο υδάτινο περιβάλλον αναπόφευκτη. Η ανεξέλεγκτη απόρριψη αχρησιμοποίητων ή ληγμένων φαρμάκων, τα οποία ρίχνονται σε τουαλέτες ή καταλήγουν σε χώρους υγειονομικής ταφής, όπως και τα φαρμακευτικά κατάλοιπα από τα ατυχήματα κατά την παρασκευή τους (Reddersen et al., 2002) μπορεί να θεωρηθεί ως ένα σημαντικό τοπικό σημείο πιθανής ρύπανσης του περιβάλλοντα χώρου από αυτά.

Η ανίχνευση των συγκεντρώσεων των φαρμάκων στο περιβάλλον και στον κύκλο του νερού γίνεται ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις, στην τάξη των νανογραμμαρίων έως μικρογραμμαρίων ανά λίτρο, λόγω της εξέλιξης των αναλυτικών τεχνικών και των οργάνων μέτρησης. Πολλές έρευνες και μελέτες έχουν επιβεβαιώσει την εμφάνιση των φαρμακευτικών ουσιών στα αστικά λύματα, και αυτά έχουν αναγνωριστεί ως κύρια πηγή των ουσιών αυτών στο πόσιμο νερό. Δεδομένου ότι οι φαρμακευτικές ενώσεις περιέχουν ενεργά συστατικά που έχουν σχεδιαστεί για την επίτευξη συγκεκριμένων φαρμακολογικών δράσεων, με βάση τη βιολογική δραστηριότητά και τις βιοχημικές ιδιότητες, η παρουσία τους ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις στον κύκλο του νερού έχει δημιουργήσει ανησυχίες μεταξύ των διαφόρων ενδιαφερομένων μερών, συμπεριλαμβανομένων των κυβερνήσεων, των ρυθμιστικών αρχών και του κοινού, έναντι των δυνητικών κινδύνων για την ανθρώπινη υγεία ακόμα και σε πολύ χαμηλό επίπεδο έκθεσης, μέσω του πόσιμου νερού. Οι πηγές αυτών των ενώσεων στα φυσικά νερά δεν περιορίζονται στην απέκκριση των ενώσεων από τους ανθρώπους, αλλά και από τα κατοικίδια ζώα, καθώς επίσης και από τη διάθεση των αχρησιμοποίητων

φαρμάκων μέσω των συστημάτων αποχέτευσης, της υπόγειας διαρροής από τις υποδομές του αποχετευτικού συστήματος, την διάθεση των νοσοκομειακών αποβλήτων, τη διάθεση από τα φαρμακεία, από τις γεωργικές απορροές, τα κτηνιατρικά απόβλητα κ.ά..

Πιο συγκεκριμένα, οι οδοί μεταφοράς των φαρμακευτικών ουσιών στο περιβάλλον περιλαμβάνουν την ελευθέρωσή των ουσιών μέσω της εξόδου των επεξεργασμένων λυμάτων από τις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων που απορρίπτονται στα επιφανειακά ύδατα, την υπερχειλίση των ανεπεξέργαστων λυμάτων από επεισόδια βροχής, αλλά και από αστοχίες του συστήματος, το σύνολό των οποίων εισέρχεται απευθείας στα επιφανειακά ύδατα, τη μεταφορά των στερεών λυμάτων σε γεωργικές εκτάσεις, την άμεση απελευθέρωσή τους από το πλύσιμο, το μπάνιο ή το κολύμπι, τις απορρίψεις των βιομηχανικών μονάδων παραγωγής και των παράνομων εργαστηρίων παρασκευής διαφόρων χημικών ουσιών, όπως και της παράνομης χρήσης ναρκωτικών, καθώς και την απόπλυση από τους χώρους υγειονομικής ταφής.

Η κατάποση και ο μεταβολισμός των φαρμάκων οδηγεί στην απέκκρισή τους μέσω των ούρων και κοπράνων και από εκεί στο αποχετευτικό δίκτυο των αστικών λυμάτων και άρα στην εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων (ΕΕΛ) ή, στην πιο απλή περίπτωση για τα νοικοκυριά των επαρχιακών πόλεων σε απευθείας μεταφορά τους σε σηπτικές δεξαμενές (Carrara et al., 2008). Και οι δύο τρόποι απόρριψης, ΕΕΛ και σηπτικό σύστημα, δεν είναι σχεδιασμένο για την εξάλειψη των μικροοργανικών αυτών ενώσεων, καθώς ο σχεδιασμός των διεργασιών και σταδίων δεν καλύπτουν την αποδόμηση αυτών των ουσιών και ως εκ τούτου τα ποσοστά απομάκρυνσης καλύπτουν όλο το εύρος μεταξύ 0 και 100% (Radjenović et al., 2007, Drewes, 2007). Για παράδειγμα, σε λύματα που δεν μεταφέρονται σε μονάδα επεξεργασίας λυμάτων, απομακρύνεται μόνο το 10 έως 20% της καρβαμαζεπίνης (Radjenović et al., 2007, Pérez και Barceló, 2007a), ενώ στη συνέχεια απορρίπτονται σε ποτάμια, λίμνες, ρέματα, εκβολές ποταμών κ.ά.. Επιπλέον, σε συνδυασμό με υπερχειλίσεις υπονόμων ή ακόμα και σε περίπτωση έντονων βροχοπτώσεων, μπορούν να απελευθερώσουν άμεσα λύματα με υψηλά φορτία (TamTam et al., 2008). Για μεγάλη διασπορά κατοικιών και ανάλογα με τη φύση του εδάφους, οι σηπτικές δεξαμενές είναι

επίσης ευαίσθητες στην απελευθέρωση φαρμακευτικών ουσιών στο περιβάλλον (Carrara et al., 2008).

Επιπρόσθετα, η άμεση απελευθέρωση των κτηνιατρικών φαρμακευτικών προϊόντων στο περιβάλλον μπορεί να συμβεί μέσω της εφαρμογής στην υδατοκαλλιέργεια (π.χ. ιχθυοκαλλιέργεια), αλλά και έμμεση απόρριψη από τον τρόπο εκτροφής των ζώων, και ως επί το πλείστον μέσω απορροής και έκπλυσης των κτηνοτροφικών χώρων από κοπριά σε γεωργικές εκτάσεις (Sanderson et al., 2007, Boxall et al., 2004, Boxall, 2008, Khan et al., 2007, Sarmah et al., 2006, Kemper, 2008). Οι φαρμακευτικές ενώσεις γενικά απελευθερώνονται στο υδάτινο περιβάλλον από σημειακές πηγές, οι οποίες περιλαμβάνουν:

- Ληγμένα φάρμακα ή/και απαγορευμένες ουσίες που απορρίπτονται ή διατίθενται στο οικιακό σύστημα αποχέτευσης
- Οι ορμόνες, τα αντιβιοτικά και τα φάρμακα που δίνονται στα ζώα, σε ζωοτροφές και στα ψάρια
- Η διαρροή στους χώρους υγειονομικής ταφής (Nikolaou et al., 2007 και Arikan et al., 2008),
- Τα απόβλητα που προέρχονται από τα λύματα νοσοκομείων και
- Η απορροή κατά τις γεωργικές δραστηριότητες, όπως είναι η κτηνοτροφία και οι υδατοκαλλιέργειες (Lin et al., 2008),
- Βιομηχανικά απόβλητα,
- Κατάλοιπα όλων των παραπάνω περιπτώσεων

Στη διεθνή βιβλιογραφία έχει αναφερθεί η εμφάνιση των διαφόρων κατηγοριών των ενεργών φαρμακευτικά ενώσεων (Pharmaceutically active substances – PhACs), όπως τα αναλγητικά, τα αντιφλεγμονώδη, τα αντιβιοτικά, τα αντιεπιληπτικά, οι β-αναστολείς, οι ρυθμιστές των λιπιδίων του αίματος, τα αντισυλληπτικά, τα κυτταροστατικά και τα βρογχοδιασταλτικά, σε λύματα, επιφανειακά, υπόγεια ύδατα και πόσιμο νερό. Η παρουσία των φαρμακευτικών ενώσεων στο υδάτινο περιβάλλον σχετίζεται με το ύψος των πωλήσεων καθεμιά από τις ενώσεις σε κάθε χώρα. Για παράδειγμα, τα αντιϊσταμινικά, τα αναλγητικά και τα αντικαταθλιπτικά είναι οι κατηγορίες των φαρμάκων

υψηλής κατανάλωσης στην Ισπανία, σύμφωνα με το Εθνικό Σύστημα Υγείας της χώρας.

Γίνεται λοιπόν κατανοητό ότι υπάρχει μεγάλη πιθανότητα να έχουν εναποτεθεί στο περιβάλλον σημαντικές ποσότητες φαρμάκων. Το 1983 διαπιστώθηκε η παρουσία διάφορων αντιβιοτικών (ερυθρομυκίνη, σουλφαμεθοξαζόλη και τετρακυκλίνες) σε υδάτινα δείγματα από ποτάμια (Watts et al., 1983). Πιο πρόσφατες έρευνες κατά τη δεκαετία του 1990 στη Γερμανία, απέδειξαν την ύπαρξη χλωφιβρικού οξέος σε συγκεντρώσεις πάνω από 165 ng/l σε ποτάμια και υπόγεια νερά (Stan and Linkerhager, 1994). Σύμφωνα με τον Ternes (1998) διαπιστώθηκε η παρουσία περισσότερων από 20 φαρμακευτικών ουσιών σε μικρά ποτάμια της Γερμανίας σε συγκεντρώσεις πάνω από 6 µg/l, ενώ σε μεγαλύτερα ποτάμια, όπως ο Ρήνος κυμαίνονταν σε χαμηλότερες τιμές, μεταξύ 0,05 έως 0,3 µg/l. Οι Holm et al. (1995) ανέφεραν την ύπαρξη σε υπόγεια ύδατα οργανικών ενώσεων που προέρχονταν από απόβλητα φαρμακοβιομηχανίας. Οι ενώσεις αυτές περιελάμβαναν σουλφαναμίδια, προπυλφенаζόνη (propylphenazone) και βαρβιτουρικό οξύ, ενώσεις που χρησιμοποιούσαν οι άνθρωποι τις δεκαετίες 1940 έως 1970 ως θεραπεία.

Πλήθος ερευνητών (Alexandra Titz and Petra Doll (2009), Ternes (2000) και S. Mompelat et al. (2009)) υποστηρίζουν το γεγονός ότι από οποιαδήποτε χρήση, όλες οι φαρμακευτικές ενώσεις καταλήγουν στα επιφανειακά ή στα υπόγεια νερά και από εκεί στην άντληση που πραγματοποιείται για το πόσιμο νερό. Η πλειοψηφία των μελετών από ανασκόπηση της βιβλιογραφίας μαρτυρούν την εν γένει παρουσία των φαρμακευτικών ενώσεων σε υδάτινα σώματα σε συγκεντρώσεις από ng/L έως και αρκετά µg/L, και πιο σπάνια, αλλά πρωταρχικής σημασίας για την ανθρώπινη υγεία, στο πόσιμο νερό, αναφέροντας τις κύριες θεραπευτικές κατηγορίες, τα μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα και τα αντιβιοτικά.

Ως προς τις ιδιότητες των φαρμακευτικών ενώσεων αναφέρεται ότι όλες περιέχουν C (άνθρακα) και H (υδρογόνο). Η πλειοψηφία αυτών περιέχει N (άζωτο) ή/και O (οξυγόνο).

Το άτομο του αζώτου (N) στο μόριο των φαρμακευτικών ουσιών δεν περιέχεται σε συστατικά καλλυντικών, διφωσφονικά (clodronate και etidronate),

αναλγητικά (ασπιρίνη, ιβουπροφαίνη), καρδιαγγειακά φάρμακα (διγοξίνη και σιμβαστατίνη), φάρμακα του αναπνευστικού συστήματος (χρωμογλυκικό και δεξαμεθαζόνη) και αντισυλληπτικά (αιθινυλοιστραδιόλη, μεστρανόλη, τεστοστερόνη).

Το άτομο οξυγόνου (O) απουσιάζει από το ηρεμιστικό προχλωπεραζίνης, το αντιυπερτασικό φάρμακο κλονιδίνη, την ανοσοτροποποιητική σελεγιλίνη και τα ανοσοκατασταλτικά ιφουσαμίδη.

Ο φωσφόρος (P) είναι παρόν μόνο στα ανοσοκατασταλτικά ιφουσαμίδη και όλα τα διφωσφονικά.

Το θείο (S) είναι παρόν σε αρκετά αντιμικροβιακά, όπως η κατασταλτική τεμαζεπάμη, το καρδιαγγειακό χλωροθειαζίδη, η υδροχλωροθειαζίδη, η φουροσεμίδη και η τιμολόλη.

Μόνο μερικά από τα PPCPs περιέχουν αλογόνα, με τη μορφή του χλωρίου, φθορίου ή βρωμίου.

Το μοριακό βάρος των PPCPs κυμαίνεται μεταξύ των 120,2g/mol (ακετοφαινόνη) έως στα 1.155,4g/mol (αντιχοληστερινική ατορβαστατίνη). Το μοριακό βάρος παρόλα αυτά, δεν συσχετίζεται με κανένα από τα χαρακτηριστικά που έχουν σχέση με το περιβάλλον, ιδίως με τη βιοδιαθεσιμότητα του PPCP στο σώμα του οργανισμού στόχου, το ποσοστό του PPCP που απεκκρίνεται, ή τη συγκέντρωση του PPCP στο υδάτινο περιβάλλον.

Στον πίνακα 1 που ακολουθεί παρουσιάζονται το σύνολο των φαρμακευτικών ενώσεων που εξετάστηκαν στην παρούσα εργασία, όπου αναφέρεται ο χημικός τύπος, το μοριακό βάρος (MW), καθώς και φυσικοχημικές ιδιότητες, όπως το  $\log K_{ow}$ ,  $pK_a$  και τη διαλυτότητα στο νερό στους 20°C (S).



**Πίνακας 1.** Φαρμακευτικές ενώσεις που εξετάστηκαν στην παρούσα εργασία, ομαδοποιούνται ανάλογα με την θεραπευτική τους κλάση.

Κατηγορία	Φαρμακευτική ένωση	Μοριακό βάρος	Χημικός τύπος	logK <sub>ow</sub>	pKa	S mg/L
Αναλγητικά/ αντιφλεγμονώδη	Acetaminophen	151	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	0,46	9,4	14.000
	Acetylsalicylic acid	180	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	1,2	3,5	4.600
	Diclofenac	296	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	4,4	4,5	50.000
	Fenoprofen	242	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	3,1	4,5	Μικρή
	Ibuprofen	206	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	3,9	4,9	49
	Indomethacine	358	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> ClNO <sub>4</sub>	3,4	4,5	0,937
	Ketoprofen	254	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	3,1	4,5	51
	Mefenamic acid	241	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub>	5,1	4,2	20
	Naproxen	230	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	3,3	4,15	15,9
	Propyphenazone	230	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O			
Salicylic acid	138	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	2,3	2,97	2.240	
Αντιβιοτικά	Amoxicillin	365	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S	0	9,48*	3.430
	Chloramphenicol	323	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,7	13,59*	2.500
	Ciprofloxacin	331	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	2,3	6,09	1,1
	Clarithromycin	748	C <sub>38</sub> H <sub>69</sub> NO <sub>13</sub>	1,7	8,99	0,33
	Enrofloxacin	359	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>			
	Erythromycin	734	C <sub>37</sub> H <sub>67</sub> NO <sub>13</sub>	3,06	8,88	1,44
	Lincomycin	407	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S	0,56	12,97*	29.300*
	Metronidazole	171	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	-0,1	0*	5.920
	Monensin	670	C <sub>36</sub> H <sub>62</sub> O <sub>11</sub>			0,003
	Norfloxacin	319	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	2,1	0*	1,7E+5
	Ofloxacin	361	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2,1	0*	28.300
	Penicillin V	350	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S	1,4	2,79	10.000
	Roxithromycin	837	C <sub>41</sub> H <sub>76</sub> N <sub>2</sub> O <sub>15</sub>	1,7	12,93*	0,0189
	Sulfamethazine	278	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S	0,89	0*	1.500
	Sulfamethoxazole	253	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	0,7	-2,62	610
	Sulfonamide	172	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	-0,8	0*	7.500
	Tetracycline	444	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	-0,3	3,3	231
Trimethoprim	290	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	0,6	0*	12.100	
Tylosin	916	C <sub>46</sub> H <sub>77</sub> NO <sub>17</sub>				
Αντιυπερτασιακά / διουρητικά	Diltiazem	415	C <sub>22</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	2,8	0*	465
	Enalapril	377	C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,1	2,97	25.000
	Furosemide	330	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S	1,4	9,83*	6
	Hydrochlorothiazide	298	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	-0,5	7,9	700
Αντιδιαβητικά	Glibenclamide	494	C <sub>23</sub> H <sub>28</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S			

Κατηγορία	Φαρμακευτική ένωση	Μοριακό βάρος	Χημικός τύπος	logK <sub>ow</sub>	pKa	S mg/l
Βήτα παρεμποδιστές	Salbutamol	239	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub>	1,4	10,3	3
β- αναστολείς	Atenolol	266	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5	15,95*	13.500
	Metoprolol	267	C <sub>15</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>3</sub>	1,6	0*	16.900
	Propranolol	259	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub>	3	0*	70
	Sotalol	272	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	1,1	14,1*	5.510
	Timolol	316	C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S	1,2	3,9	2.740
Ρυθμιστές λιπιδίων	Atorvastatin	558	C <sub>33</sub> H <sub>35</sub> FN <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5,7	11,82*	1.230
	Bezafibrate	362	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> ClNO <sub>4</sub>	3,9*	14,75*	1,55
	Clofibric acid	215	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> Cl	3,3	0*	29
	Fenofibrate	361	C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> ClO <sub>4</sub>	5,3	0*	250
	Gemfibrozil	250	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	3,4	0*	10.000
	Pravastatin	425	C <sub>23</sub> H <sub>36</sub> O <sub>7</sub>	2,2	14,53*	2.464
Ψυχιατρικά φάρμακα	Carbamazepine	236	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	2,3	0*	17,7
	Diazepam	285	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub> O	2,9	3,4	50
	Fluoxetine	309	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> F <sub>3</sub> NO	4,6	0*	50.000
	Lorazepam	321	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	3,5	13	80
	Norfluoxetine	295	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> F <sub>3</sub> NO			
Αναστολείς υποδοχέων	Cimetidine	252	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> N <sub>6</sub> S	1	6,8	5.000
	Famotidine	337	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> N <sub>7</sub> O <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	-2,14	0*	1.100
	Ranitidine	314	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S	1,3	0*	24.700
Ορμόνες	Bisphenol A	228	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>			300
	Estradiol	272	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	4,2	19,38*	3,6
	Estriol	288	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub>	2,45	13,62*	119*
	Estrone	270	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	3,6	19,96*	30.000
	Ethinylestradiol	296	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	4,3	17,59*	11,3
	Nonylphenol	220	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O			
	Oktylphenol	206	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O			
	Androstenedione	286	C <sub>19</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	3,93*	0*	27*
	Testosterone	288	C <sub>19</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	3,6	19,38*	23,4
Αντισηπτικά	Triclosan	290	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	4,98*	0*	

Πηγή: <http://www.drugbank.ca/drugs/>

\* Εκτιμώμενες τιμές από: <http://www.chemaxon.com/marvin/help/applications/molconvert.html>

### 3. Κατανάλωση φαρμακευτικών ενώσεων

Η παγκόσμια ετήσια κατά κεφαλήν μέση κατανάλωση φαρμακευτικών ενώσεων είναι στα 15 g, ενώ είναι στις τρεις έως δέκα φορές υψηλότερη στις ανεπτυγμένες χώρες (50-150 g) (Zhang et al., 2008). Από μια επισκόπηση της κατανάλωσης και της απέκκρισης από 17 φαρμακευτικές ουσίες και 2 ορμόνες για τον Ισπανικό πληθυσμό των 42 εκατ. κατοίκων το 2003, εξάγεται το συμπέρασμα ότι η ετήσια κατανάλωση κυμαίνεται από 12,0 kg για την 17α-αιθινυλοιστραδιόλη (17α-ethinylestradiol) σε 276,1 tn για την ιβουπροφαίνη (ibuprofen) (Carballa et al., 2008b). Στον πίνακα 2 που ακολουθεί παρουσιάζονται στοιχεία για την κατανάλωση επιλεγμένων φαρμάκων στην Ολλανδία, καθώς και οι βιολογικές ιδιότητες αυτών των φαρμακευτικών ενώσεων. Σύμφωνα με τα στοιχεία αυτά, στην Ολλανδία, η μεγαλύτερη κατανάλωση γίνεται στις ενώσεις diclofenac και ibuprofen, στις οποίες ο αριθμός των χρηστών ξεπερνά το 1.000.000, κατατάσσοντας τέταρτη την ένωση acetylsalicylic acid με περίπου 860.000 χρήστες.

**Πίνακας 2.** Προβλεπόμενη κατανάλωση επιλεγμένων φαρμάκων στην Ολλανδία κατά το έτος 2006.

Θεραπευτική κλάση	Φαρμακευτική ένωση	Αριθμός χρηστών
B & N	Acetylsalicylic acid	656.950
M	Ibuprofen	1.156.900
M & S	Diclofenac	1.491.248
C	Metoprolol	861.640
N	Carbamazepine	59.962
C	Bezafibrate	3.222
C	Clofibrate	275
C	Fenofibrate	0

B - Το αίμα και τα όργανα, C - Καρδιαγγειακό σύστημα, M - μυοσκελετικό σύστημα, N - νευρικό σύστημα και S - Αισθητήρια όργανα.

Πηγή: Els Schuman (2008)

Στον επόμενο πίνακα (πίνακας 3) παρουσιάζονται οι ετήσιες καταναλώσεις φαρμακευτικών ενώσεων, σε διάφορες χώρες κατά τα έτη 1997 έως 2004. Σύμφωνα με τα στοιχεία αυτά, η μεγαλύτερη κατανάλωση γίνεται στις ενώσεις

acetylsalicylic acid και paracetamol, κατατάσσοντας τρίτη τη κατανάλωση της ibuprofen, όπου έπεται το diclofenac.

**Πίνακας 3.** Ετήσια κατανάλωση (σε tn) των διαφόρων κατηγοριών των συνταγογραφούμενων φαρμάκων για διάφορες χώρες

Φαρμακευτική ένωση	Γερμανία			Αυστρία 1997	Δανία 1997	Αυστραλί α 1998	Αγγλία 2000	Ιταλία 2001	Ελβετία 2004
	1999	2000	2001						
<b>Αναλγητικά, αντιπυρετικά και αντιφλεγμονώδη</b>									
Acetylsalicylic acid	902	863	836	78	0,21	20			44
Salicylic acid	90	77	72	10					5
Paracetamol	654	642	622	35	0,24	296	391		95
Naproxen				5		23	35		2
Ibuprofen	260	300	345	7	0,03	14	162	1,9	25
Diclofenac	82	82	86	6			26		5
<b>β-παρεμποδιστές (β-αναστολείς)</b>									
Atenolol							29	22	3,2
Metoprolol	68	79	93	2					3,2
<b>Αντιλιπιδαιμικά</b>									
Gemfibrozil						20			0,4
Bezafibrate				4				8	0,8
<b>Νευροενεργά</b>									
Carbamazepine	87	88	88	6		10	40		4,4
Diazepam					0,21				0,05
<b>Αντιόξινα</b>									
Ranitidine	85	89	86			34	36	27	1,6
Cimetidine							36		0,06
<b>Διουρητικά</b>									
Furosemide					3,7			6,4	1,0
<b>Συμπαθητικομμητικά</b>									
Salbutamol					0,17				0,04
<b>Οιστρογόνα</b>									
Estradiol					0,12				

Οι καταναλώσεις των φαρμακευτικών ενώσεων, με την εκτίμηση της αύξησης τα επόμενα χρόνια οδηγούν σε ένα προφίλ ρύπανσης στα επιφανειακά ύδατα και εν γένει στο υδάτινο περιβάλλον διαφορετικό και αποτελεί χαρακτηριστικό της χώρας όπου γίνεται η κατανάλωση, με εξάρτηση από το βαθμό επεξεργασίας που γίνεται στις εγκαταστάσεις και τα μέτρα που λαμβάνονται για την προστασία της δημόσια υγείας και των οργανισμών του υδατικού οικοσυστήματος.

Πιο συγκεκριμένα στον πίνακα 4 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις φαρμακευτικών ενώσεων στην έξοδο των εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων στο Ηνωμένο Βασίλειο, όπου βρίσκονται έως στην τάξη των εκατοντάδων ng/L και στα επιφανειακά νερά να ανιχνεύονται έως στην τάξη των δεκάδων ng/L, με εξαίρεση την ibuprofen, όπου και στις δύο περιπτώσεις είναι μία τάξη μεγαλύτερη.

**Πίνακας 4.** Συγκεντρώσεις φαρμακευτικών ουσιών στην έξοδο ΕΕΛ και σε επιφανειακά νερά στο Ηνωμένο Βασίλειο

	Μέση τιμή (μέγιστη τιμή) σε ng/l		
	Έξοδος ΕΕΛ	Επιφανειακά νερά	Αναφορά
<b>Diclofenac</b>	424 (2.349)	<LOQ (568)	Aston, Hilton and Thomas (2004)
	289 (598)	<LOQ	Roberts and Thomas (2006)
	-	<LOQ (195)	Thomas and Hilton (2004)
<b>Erythromycin</b>	-	<LOQ (80)	Thomas and Hilton (2004)
	<LOQ (1.842)	<LOQ (1.022)	Aston, Hiltron and Thomas (2004)
<b>Ibuprofen</b>	3.086 (27.256)	826 (5.044)	Aston, Hiltron and Thomas (2004)
	2.975 (4.239)	297 (2.370)	Roberts and Thomas (2006)
<b>Mefenamic acid</b>	133 (1.440)	62 (366)	Aston, Hiltron and Thomas (2004)
	340 (396)	<LOQ	Roberts and Thomas (2006)
	-	<LOQ (196)	Thomas and Hilton (2004)

	Μέση τιμή (μέγιστη τιμή) σε ng/l		
	Έξοδος ΕΕΛ	Επιφανειακά νερά	Αναφορά
<b>Paracetamol</b>	<20	-	Roberts and Thomas (2006)
	-	555	Bound and Voulvoulis (2006)
<b>Propranolol</b>	76 (284)	29 (215)	Aston, Hiltron and Thomas (2004)
	304 (373)	61 (107)	Roberts and Thomas (2006)
	-	<LOQ (56)	Thomas and Hilton (2004)
<b>Sulfamethoxazole</b>	<LOQ (132)	<LOQ	Aston, Hiltron and Thomas (2004)
<b>Trimethoprim</b>	70 (1.288)	<LOQ (42)	Aston, Hiltron and Thomas (2004)
	271 (322)	9 (19)	Roberts and Thomas (2006)
	-	7 (569)	Thomas and Hilton (2004)

Επιπρόσθετα, στον πίνακα 5 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις ορισμένων φαρμακευτικών ενώσεων που έχουν ανιχνευτεί στα επιφανειακά νερά σε χώρες της Ευρώπης, όπως η Αυστρία, η Φινλανδία, η Γαλλία, η Γερμανία και η Ελβετία. Από τον πίνακα 5, γίνεται εμφανές, με εξαίρεση τη Γερμανία, ότι η μέση συγκέντρωση των φαρμακευτικών ενώσεων που αναφέρονται βρίσκονται στην τάξη των δεκάδων ng/L, ενώ οι μέγιστες συγκεντρώσεις βρίσκονται στην τάξη των εκατοντάδων ng/L.

**Πίνακας 5.** Συγκεντρώσεις συγκεκριμένων φαρμακευτικών ενώσεων στην Ευρώπη, όπως ανιχνεύτηκαν σε επιφανειακά νερά

	Μέση (μέγιστη) συγκέντρωση σε ng/L				
	Αυστρία	Φινλανδία	Γαλλία	Γερμανία	Ελβετία
<b>Bezafibrate</b>	20 (160)	5 (25)	102 (430)	350 (3100)	-
<b>Carbamazepine</b>	75 (294)	70 (370)	78 (800)	25 (110)	30-150
<b>Diclofenac</b>	20 (64)	15 (4)	18 (41)	150 (1200)	20-150
<b>Ibuprofen</b>	Nd	10 (65)	23 (120)	70 (530)	Nd (150)

	Μέση (μέγιστη) συγκέντρωση σε ng/L				
	Αυστρία	Φινλανδία	Γαλλία	Γερμανία	Ελβετία
<b>Roxithromycin</b>	nd	-	9 (37)	> LOQ (560)	-
<b>Sulfamethoxazole</b>	nd	-	25 (133)	30 (480)	-

LOQ: Limit Of Quantification (όριο ανίχνευσης), nd: not detected (κάτω από το όριο ανίχνευσης), Πηγή: Ternes et al. (2005)

Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, από ότι αναφέρθηκαν προηγουμένως, η έρευνα των Sang D. Kim et al. (2007), έρχεται να αναφέρει ότι στην έξοδο των ΕΕΛ, οι περισσότερες φαρμακευτικές ενώσεις, εκτός των ορμονών, ανιχνεύονται σε συγκεντρώσεις στην τάξη των 2.000 ng/L, ενώ στα επιφανειακά νερά και στο πόσιμο νερό βρίσκονται στην τάξη των 400 ng/L και 100 ng/L, αντίστοιχα. Συνεχίζοντας, αναφέρουν ότι οι ορμόνες στην έξοδο των ΕΕΛ βρίσκονται στην τάξη των 20 ng/L, ενώ στα επιφανειακά νερά βρίσκονται στην τάξη των 2 ng/L. Στην ίδια αυξημένη τάξη συγκεντρώσεων αναφέρει και η έρευνα των Chang et al. (2009) κατά την οποία η τάξη των συγκεντρώσεων που ανιχνεύονται οι φαρμακευτικές ενώσεις στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων είναι στα 3.000 ng/L και στα επιφανειακά νερά μεταξύ των 100-400 ng/L.





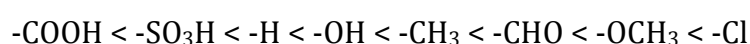
#### 4. Τοξικότητα και επιδράσεις των φαρμακευτικών ενώσεων

Οι φαρμακευτικές ενώσεις συχνά απαντώνται σε χαμηλές συγκεντρώσεις, όμως η επίδραση των βιολογικά ενεργών αυτών ουσιών στο περιβάλλον, ακόμα και σε συγκεντρώσεις ng/l, δεν μπορεί να αποκλειστεί εκ των προτέρων. Παρόλο που είναι σχεδιασμένα να δρουν στον άνθρωπο, μπορούν να επιδράσουν και σε άλλους μικροοργανισμούς που έχουν παρόμοιους υποδοχείς ενζύμων. Επίσης, δευτερεύουσες επιδράσεις που δεν είναι σημαντικές κατά την χρήση τους στον άνθρωπο μπορεί να επιδρούν καίρια σε μη-θηλαστικούς οργανισμούς (Seiler, 1999). Υπάρχει ένας σημαντικός αριθμός δημοσιεύσεων για τις τοξικές επιδράσεις των φαρμάκων σε διάφορα είδη οργανισμών, όπως μικροοργανισμούς, φυτά, οστρακοειδή, ψάρια κ.ά. Για παράδειγμα, η ουσία ιβουπροφένη (ibuprofen) που χρησιμοποιείται ως αναλγητικό και αντιφλεγμονώδες με αντιπυρετικές ιδιότητες επιδρά αρνητικά στην ανάπτυξη διαφόρων μυκήτων, όπως ο *staphylococcus aureus*. Η στρεπτομυκίνη (streptomycin) παρεμποδίζει το ρυθμό ανάπτυξης κάποιων άλγεων (Harrass et al., 1985). Επίσης, ο Batchelder (1981;1982) έδειξε την επίδραση των αντιβιοτικών χλωροτετρακυκλίνη (chlorotetracycline) και οξυτετρακυκλίνη (oxytetracycline) σε διάφορα φυτά. Τα περισσότερο ευαίσθητα φυτά σε αυτή τη μελέτη αποδείχθηκαν οι ποικιλίες των φασολιών. Έρευνες που έγιναν σε οστρακοειδή που είχαν εκτεθεί σε φάρμακα, απέδειξαν την τοξική δράση των ουσιών αυτών στην ανάπτυξή τους (Migliore et al., 1997). Ανάλογες μελέτες απέδειξαν την αρνητική επίδραση φαρμακευτικών ενώσεων σε κουνούπια (Macri et al., 1988), σε έντομα (Wall and Strong, 1987) και σε μικροοργανισμούς (Hilpert et al., 1981).

Εκτός από τις άμεσες επιδράσεις των φαρμακευτικών ενώσεων στο οικοσύστημα, υπάρχουν και άλλες ανησυχητικές επιπτώσεις των ουσιών αυτών στο περιβάλλον, που πρέπει να μελετηθούν. Η μετάλλαξη πολλών παθογόνων βακτηρίων έτσι ώστε να αναπτύξουν αντιστάσεις στην παρουσία των αντιβιοτικών φαρμάκων, τα καθιστά πολύ επικίνδυνα για τη δημόσια υγεία. Η δημιουργία βακτηρίων που αντιστέκονται στα αντιβιοτικά είναι ένα μακροπρόθεσμο και μη αναστρέψιμο πρόβλημα. Μελέτες έχουν αποδείξει την ύπαρξη βακτηρίων ανθεκτικών σε αντιβιοτικά που βρίσκονται σε ιζήματα

ιχθυοτροφείων (Samuelsen et al., 1992, Sandaa et al., 1992). Επίσης, αντίσταση στις ουσίες καναμυκίνη και νεομυκίνη έχουν βρεθεί να έχουν βακτήρια στις ακτές της Νότιας Καρολίνας, (Leff et al., 1993). Γενικά υπολογίζεται ότι πάνω από το 70% των βακτηρίων είναι ανθεκτικά σε τουλάχιστον ένα αντιβιοτικό. (Hirsch et al., 1999). Τα τελευταία χρόνια ανακαλύφθηκαν χημικές ουσίες που ονομάζονται ενδοκρινικοί διαταράκτες (endocrine disrupters). Οι ουσίες αυτές αντικαθιστούν τα οιστρογόνα και παρεμποδίζουν την ισορροπία των ορμονών του οργανισμού. Οι Larsson et al. (1999) έδειξαν ότι αντισυλληπτικά φάρμακα που ανιχνεύθηκαν σε απορροές μονάδων βιολογικής επεξεργασίας λυμάτων επηρεάζουν το ενδοκρινικό σύστημα των ψαριών.

Οι Sierra-Alvarez and Lettinga (1991) μελέτησαν την τοξικότητα διαφόρων αρωματικών ενώσεων στους μεθανογόνους μικροοργανισμούς. Από τα πειραματικά τους αποτελέσματα προέκυψαν μερικά χρήσιμα συμπεράσματα σχετικά με την συσχέτιση της μοριακής δομής της αρωματικής ένωσης και της παρεμπόδισης που προκαλεί στους συγκεκριμένους μικροοργανισμούς. Παρατηρήθηκε ότι ο υποκαταστάτης του δακτυλίου παίζει σημαντικό ρόλο στην επίδραση που προκαλεί η κάθε αρωματική ένωση. Πιο συγκεκριμένα, η τοξικότητα των μονοϋποκατάστατων βενζολικών δακτυλίων αυξάνει με την ακόλουθη σειρά:



Η σχέση τοξικότητας και δομής αυξάνει όσο αυξάνει η πολυπλοκότητα του υποκαταστάτη. Έτσι υποκαταστάτες με μεγαλύτερη αλκυλική αλυσίδα επιδρούν περισσότερο στους μικροοργανισμούς. Από την άλλη μεριά, η προσθήκη ομάδων που περιέχουν οξυγόνο όπως είναι το καρβοξύλιο συχνά μειώνουν την τοξικότητα της ένωσης. Τέλος, η προσθήκη πολικών ομάδων στη αλκυλική αλυσίδα μειώνει σημαντικά την τοξική δράση της ένωσης. Σε παρόμοια μελέτη βρέθηκε ότι η παρουσία διπλών δεσμών και χλωρο-ομάδων αυξάνει την τοξικότητα των ενώσεων (Chou et al., 1978), ενώ έχει διαπιστωθεί συσχέτιση της αρνητικής επίδρασης βενζολικών ουσιών με την προσρόφηση τους στα στερεά (Patel et al., 1991, Johnson and Young, 1983, Sierra-Alvarez and Lettinga, 1991).

Ακόμη, έρευνα για αρωματικές ενώσεις με αζωτο-υποκαταστάτες έδειξε ότι οι νιτροαρωματικές ενώσεις είναι πολύ τοξικές στους μεθανογόνους μικροοργανισμούς, ενώ συσχετίστηκε η υδροφοβικότητα τους ( $\log P$ ) με την τοξικότητα που προκαλούν. Οι αρνητικές επιπτώσεις των ενώσεων αυτών στα μεθανοβακτήρια είναι πιθανόν, εκτός από τα προβλήματα που προκαλούν στη δομή και τη λειτουργία της μεμβράνης, να συνδέονται και με την παρεμβολή τους σε βιοχημικές αντιδράσεις (π.χ φωσφορυλίωση) (Donlon et al., 1995).

Η έρευνα των Pomati et al. (2006) έδειξε ότι μείγμα των ενώσεων atenolol, bezafibrate, carbamazepine, cyclophosphamide, ciprofloxacin, furosemide, hydrochlorothiazide, ibuprofen, lincomycin, ofloxacin, ranitidine, salbutamol and sulfamethoxazole σε συγκεντρώσεις της τάξης των 10–1000 ng/L προκαλεί αναστολή της ανάπτυξης των ανθρώπινων εμβρυϊκών νεφρικών κυττάρων HEK293, με την υψηλότερη επίπτωση να προξενεί μια μείωση 30% στον πολλαπλασιασμό των κυττάρων σε σύγκριση με την ομάδα ελέγχου.

Ως αντιμετώπιση των παραπάνω επιδράσεων είναι η εφαρμογή των υπερήχων, κατά την οποία μειώνεται η τοξικότητα σε μεμονωμένες ενώσεις ή και σε μείγματα σε κάποιο βαθμό. Ωστόσο, αυτή η μείωση δεν επιτυγχάνεται σταθερά και επηρεάζεται από τις επικρατούσες συνθήκες λειτουργίας των εγκαταστάσεων.

Στη συνέχεια αναφέρονται περιπτώσεις εμφάνισης τοξικότητας κατά την έξοδο των έργων δευτεροβάθμιας επεξεργασίας σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Χρησιμοποιώντας τον μικροοργανισμό *V. fischeri* και με τη μέθοδο της αναστολής του βιοφωτισμού (inhibition of bioluminescence), μέσω του προσδιορισμού της τιμής του δείκτη  $EC_{10}$ , ο οποίος αναφέρεται στο ποσοστό της ποσότητας της εξόδου των λυμάτων που χρησιμοποιούνται ώστε να επιτευχθεί αναστολή της δράσης του μικροοργανισμού κατά 10%, σε σύγκριση με ένα δείγμα ελέγχου στο οποίο δεν έχει προστεθεί καμία ποσότητα της εξόδου των λυμάτων, προκύπτει το ακόλουθο συμπέρασμα. Η τιμή του δείκτη  $EC_{10}$  είναι στο 100%. Το ίδιο αποτέλεσμα ισχύει, στο δείκτη  $EC_{10}$  και στην περίπτωση χρησιμοποίησης ως μικροοργανισμού το στέλεχος *P. Subcapitata*, μέσω της μεθόδου της αναστολής της ανάπτυξης του εν λόγω στελέχους (E. Lundstrom et al., 2010).

Επιπλέον, χρησιμοποιώντας τον μικροοργανισμό *C. tenuicorne* και με τη μέθοδο της αναστολής της ανάπτυξης του (growth inhibition), η τιμή του δείκτη  $EC_{10}$  είναι στο 20,1%, ενώ η τιμή του δείκτη  $EC_{50}$  είναι στο 45,9% (E. Lundstrom et al., 2010). Στη συνέχεια, χρησιμοποιώντας τον μικροοργανισμό *N. spinipes* και με τη μέθοδο της θνησιμότητας των προνυμφών μέσω του προσδιορισμού της τιμής του δείκτη LOEC, ο οποίος αναφέρεται στο ελάχιστο ποσοστό της ποσότητας της εξόδου των λυμάτων που χρησιμοποιούνται ώστε να επιτευχθεί σημαντική επίπτωση στη δράση του μικροοργανισμού, σε σύγκριση με ένα δείγμα ελέγχου στο οποίο δεν έχει προστεθεί καμία ποσότητα της εξόδου των λυμάτων, προκύπτει το ακόλουθο συμπέρασμα. Η τιμή του δείκτη LOEC είναι στο 100%. Για τον ίδιο μικροοργανισμό και μέσω της μεθόδου LDR, το μέγεθος LOEC παίρνει την ίδια τιμή (LOEC=100) (E. Lundstrom et al., 2010). Τέλος, χρησιμοποιώντας τον μικροοργανισμό *D. rerio* και με τη μέθοδο του χρόνου επώασης, η τιμή του δείκτη LOEC είναι στο 75%. (E. Lundstrom et al., 2010).

Επιπρόσθετα, αναφέρονται περιπτώσεις εμφάνισης τοξικότητας κατά την έξοδο των έργων δευτεροβάθμιας επεξεργασίας, σε σύστημα MBR (σύστημα επεξεργασίας λυμάτων με βιομεμβράνες), σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Χρησιμοποιώντας τον μικροοργανισμό *V. fischeri* και με τη μέθοδο της αναστολής του βιοφωτισμού (inhibition of bioluminescence), η τιμή του δείκτη  $EC_{10}$  είναι στο 100%. Το ίδιο αποτέλεσμα ισχύει, στο δείκτη  $EC_{10}$  και στην περίπτωση χρησιμοποίησης ως μικροοργανισμού το στέλεχος *P. Subcapitata*, μέσω της μεθόδου της αναστολής της ανάπτυξης του εν λόγω στελέχους (E. Lundstrom et al., 2010). Επιπλέον, χρησιμοποιώντας τον μικροοργανισμό *C. tenuicorne* και με τη μέθοδο της αναστολής της ανάπτυξης του (growth inhibition), η τιμή του δείκτη  $EC_{10}$  είναι στο 12,4%, ενώ η τιμή του δείκτη  $EC_{50}$  είναι στο 39,7% (E. Lundstrom et al., 2010). Στη συνέχεια, χρησιμοποιώντας τον μικροοργανισμό *N. spinipes* και με τη μέθοδο της θνησιμότητας των προνυμφών, ο προσδιορισμός της τιμής του δείκτη LOEC δίνει στο 100%. Για τον ίδιο μικροοργανισμό και μέσω της μεθόδου LDR, το μέγεθος LOEC παίρνει την ίδια τιμή (LOEC=100) (E. Lundstrom et al., 2010). Χρησιμοποιώντας τον μικροοργανισμό *D. rerio* και με τη μέθοδο του χρόνου επώασης, η τιμή του δείκτη LOEC είναι στο 100%. (E. Lundstrom et al., 2010).

Όσον αφορά στις περιπτώσεις εμφάνισης τοξικότητας κατά την έξοδο των έργων τριτοβάθμιας επεξεργασίας σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, στην περίπτωση της αμμοδιύλισης, τα αποτελέσματα για την τοξικότητα είναι τα ακόλουθα. Χρησιμοποιώντας τον μικροοργανισμό *V. fischeri* και με τη μέθοδο της αναστολής του βιοφωτισμού (inhibition of bioluminescence), η τιμή του δείκτη EC<sub>10</sub> είναι στο 100%. Το ίδιο αποτέλεσμα ισχύει, στο δείκτη EC<sub>10</sub> και στην περίπτωση χρησιμοποίησης ως μικροοργανισμού το στέλεχος *P. Subcapitata*, μέσω της μεθόδου της αναστολής της ανάπτυξης του εν λόγω στελέχους (E. Lundstrom et al., 2010). Επιπλέον, χρησιμοποιώντας τον μικροοργανισμό *C. tenuicorne* και με τη μέθοδο της αναστολής της ανάπτυξης του (growth inhibition), η τιμή του δείκτη EC<sub>10</sub> είναι στο 36,0%, ενώ η τιμή του δείκτη EC<sub>50</sub> είναι στο 57,2% (E. Lundstrom et al., 2010). Στη συνέχεια, χρησιμοποιώντας τον μικροοργανισμό *N. spinipes* και με τη μέθοδο της θνησιμότητας των προνυμφών, ο προσδιορισμός της τιμής του δείκτη LOEC δίνει στο 100%. Για τον ίδιο μικροοργανισμό και μέσω της μεθόδου LDR, το μέγεθος LOEC παίρνει την ίδια τιμή (LOEC=100) (E. Lundstrom et al., 2010). Τέλος, χρησιμοποιώντας τον μικροοργανισμό *D. rerio* και με τη μέθοδο του χρόνου επώασης, η τιμή του δείκτη LOEC είναι στο 75%. (E. Lundstrom et al., 2010).

Στις περιπτώσεις εμφάνισης τοξικότητας κατά την έξοδο των έργων τριτοβάθμιας επεξεργασίας σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, στην περίπτωση της αμμοδιύλισης σε συνδυασμό με σύστημα MBBR, τα αποτελέσματα για την τοξικότητα είναι τα ακόλουθα. Χρησιμοποιώντας τον μικροοργανισμό *V. fischeri* και με τη μέθοδο της αναστολής του βιοφωτισμού (inhibition of bioluminescence), η τιμή του δείκτη EC<sub>10</sub> είναι στο 100%. Το ίδιο αποτέλεσμα ισχύει, στο δείκτη EC<sub>10</sub> και στην περίπτωση χρησιμοποίησης ως μικροοργανισμού το στέλεχος *P. Subcapitata*, μέσω της μεθόδου της αναστολής της ανάπτυξης του εν λόγω στελέχους (E. Lundstrom et al., 2010). Επιπλέον, χρησιμοποιώντας τον μικροοργανισμό *C. tenuicorne* και με τη μέθοδο της αναστολής της ανάπτυξης του (growth inhibition), η τιμή του δείκτη EC<sub>10</sub> είναι στο 100%, όπως και η τιμή του δείκτη EC<sub>50</sub> είναι στο 100% (E. Lundstrom et al., 2010). Στη συνέχεια, χρησιμοποιώντας τον μικροοργανισμό *N. spinipes* και με τη μέθοδο της θνησιμότητας των προνυμφών, ο προσδιορισμός της τιμής του δείκτη LOEC δίνει στο 100%. Για τον ίδιο μικροοργανισμό και μέσω της

μεθόδου LDR, το μέγεθος LOEC παίρνει την ίδια τιμή (LOEC=100) (E. Lundstrom et al., 2010). Χρησιμοποιώντας τον μικροοργανισμό *D. rerio* και με τη μέθοδο του χρόνου επώασης, η τιμή του δείκτη LOEC είναι στο 100%. (E. Lundstrom et al., 2010).

Στις περιπτώσεις εμφάνισης τοξικότητας κατά την έξοδο των έργων τριτοβάθμιας επεξεργασίας σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, στην περίπτωση της αμμοδιύλισης σε συνδυασμό με οζόνωση, τα αποτελέσματα για την τοξικότητα είναι τα ακόλουθα. Χρησιμοποιώντας τον μικροοργανισμό *V. fischeri* και με τη μέθοδο της αναστολής του βιοφωτισμού (inhibition of bioluminescence), η τιμή του δείκτη EC<sub>10</sub> είναι στο 100%. Το ίδιο αποτέλεσμα ισχύει, στο δείκτη EC<sub>10</sub> και στην περίπτωση χρησιμοποίησης ως μικροοργανισμού το στέλεχος *P. Subcapitata*, μέσω της μεθόδου της αναστολής της ανάπτυξης του εν λόγω στελέχους (E. Lundstrom et al., 2010). Επιπλέον, χρησιμοποιώντας τον μικροοργανισμό *C. tenuicorne* και με τη μέθοδο της αναστολής της ανάπτυξής του (growth inhibition), η τιμή του δείκτη EC<sub>10</sub> είναι στο 8,2%, ενώ η τιμή του δείκτη EC<sub>50</sub> είναι στο 31,2% (E. Lundstrom et al., 2010). Στη συνέχεια, χρησιμοποιώντας τον μικροοργανισμό *N. spinipes* και με τη μέθοδο της θνησιμότητας των προνυμφών, ο προσδιορισμός της τιμής του δείκτη LOEC δίνει στο 100%. Για τον ίδιο μικροοργανισμό και μέσω της μεθόδου LDR, το μέγεθος LOEC παίρνει την ίδια τιμή (LOEC=100) (E. Lundstrom et al., 2010). Χρησιμοποιώντας τον μικροοργανισμό *D. rerio* και με τη μέθοδο του χρόνου επώασης, η τιμή του δείκτη LOEC είναι στο 100%. (E. Lundstrom et al., 2010).

Όσον αφορά στην τοξικότητα της βαρυσήμαντης κατηγορίας φαρμακευτικών ενώσεων, των ορμονικών διαταρακτών, αναφέρονται τα ακόλουθα. Σε ποσοστό 3 δειγμάτων από το σύνολο των 9, παρουσίασαν υψηλή τοξικότητα, γεγονός το οποίο προσδιορίστηκε μέσω των λαμβανόμενων τιμών του μεγέθους EC<sub>50</sub> κάτω από 20%. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στο ποσοστό της αραίωσης που επιτεύχθει σε διάρκεια 48 ωρών (S. Aguayo et al., 2004). Παρόλα αυτά, επιτυγχάνεται μείωση της τοξικότητας μέσω της επεξεργασίας με όζον, όπως αναφέρει η έρευνα των Stalter et al. (2011) κατά 32%, ενώ η διεργασία της αμμοδιύλισης προσέφερε επιπλέον μείωση της τοτοξικότητας κατά 49%. Επιπλέον, η επεξεργασία με ενεργό άνθρακα προσέφερε μείωση της τοτοξικότητας κατά

61%, σε σύγκριση με το δευτεροβάθμιο σύστημα επεξεργασίας λυμάτων (Stalter et al., 2011). Τα παραπάνω βρίσκονται σε αντίθεση με την έρευνα των M. Kuster et al. (2008), οι οποίοι αναφέρουν ότι τα επίπεδα τοξικότητας των οιστρογόνων σε επιφανειακά νερά και στις εξόδους των ΕΕΛ δεν θεωρούνται ότι θέτουν κάποιο κίνδυνο τοξικότητας. Ως προς τη μεταλλαξιογόνος δράση των ορμονικών διαταρακτών, αναφέρεται ότι κανένα από τα οιστρογόνα που εξετάζονται στην παρούσα εργασία (E1, E2, E3, EE2, OP, BPA) δεν εμφανίζει μεταλλαξιογόνο δράση, σε δείγματα που εξετάστηκαν από τις εξόδους ΕΕΛ όπως αναφέρεται στην έρευνα των S. Aguayo et al. (2004). Επίσης δεν έχει παρατηρηθεί αναστολή της ανάπτυξης των αλγών από την παρουσία των σύνηθων συγκεντρώσεων των παραπάνω οιστρογόνων. Ακόμα, με βάση τα αποτελέσματα του embryonal test, τρία δείγματα σε σύνολο εννέα δειγμάτων που λήφθηκαν από διαφορετικές ΕΕΛ σε διαφορετικές χρονικές στιγμές, αποδίδοντας με αυτόν τον τρόπο την τυχαία δειγματοληψία και αποδοχή των διαφορετικών φορτίων που εισέρχονται στις εγκαταστάσεις, έδειξαν θετικές επιδράσεις στο συγκεκριμένο test, επιβεβαιώνοντας το γεγονός της επίδρασης των εξόδων από τις ΕΕΛ σε τερατογόνες δράσεις, χωρίς όμως να επιβεβαιώνεται η ουσία ή το σύνολο των ουσιών που οδηγούν σε αυτήν την επίδραση (S. Aguayo et al., 2004). Τα ποσοστά επίδρασης στα συγκεκριμένα δείγματα κυμαίνονται μεταξύ του 25-50%.

Εν κατακλείδι, αναφέρεται ο δείκτης επικινδυνότητας, ορισμένων ενώσεων, ο οποίος ορίζεται ως το λόγο των μετρήσιμων τιμών των συγκεντρώσεων της ουσίας που εξετάζεται προς την εκτιμώμενη τιμή συγκέντρωσης της ουσίας που δεν προκαλεί κάποια επίπτωση. Η εκτιμώμενη τιμή προκύπτει από βιβλιογραφικά κυρίως δεδομένα για την επίδραση της ουσίας σε μικροοργανισμούς. Η μετρήσιμη τιμή της συγκέντρωσης για λόγους ασφαλείας μπορεί να ληφθεί η μέγιστη τιμή της συγκέντρωσης που προσδιορίζεται στο περιβάλλον. Εναλλακτικά, ως μετρούμενη τιμή συγκέντρωσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί και η εκτιμώμενη τιμή της συγκέντρωσης στον συγκεκριμένο αποδέκτη (M. Gros et al., 2010). Για τιμές του λόγου μικρότερες της μονάδας δε προκύπτει σοβαρός λόγος για την τοξικότητα της ουσίας που εξετάζεται. Σε τιμές του λόγου μεγαλύτερες της μονάδας, τότε είναι πιθανό να προκληθούν οικολογικές ή/ και τοξικές επιδράσεις στον συγκεκριμένο αποδέκτη (M. Gros et

al., 2010). Για τις ουσίες Metoprolol, Clofibric acid, Trimethoprim, Erithromycin, Diazepam, Diclofenac, Ranitidine και Roxithromycin οι τιμές του δείκτη επικινδυνότητας είναι μικρότερες των 0,004, για την έξοδο ΕΕΛ από δευτεροβάθμια επεξεργασία, ενώ σε επιφανειακά νερά οι τιμές είναι μικρότερες από 0,001 (M. Gros et al., 2010).

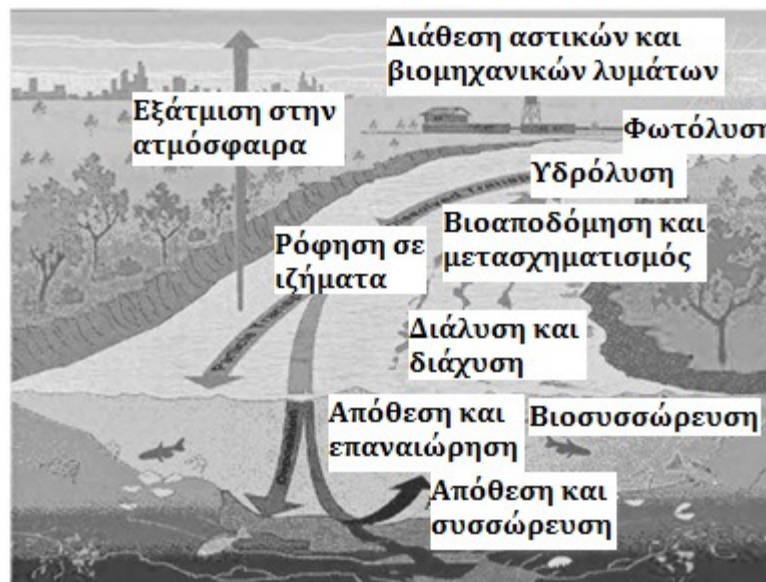


## 5. Μεταβολική τύχη των φαρμακευτικών ουσιών στο υδάτινο περιβάλλον

Ανεξάρτητα από την πορεία εισόδου στο περιβάλλον, η συγκέντρωση μιας φαρμακευτικής ουσίας, καθώς και η αντίστασής της στα υδατικά συστήματα καθορίζεται από διάφορες φυσικοχημικές διεργασίες. Όπως φαίνεται στην εικόνα 1, η μεταβολική τύχη των PPCPs μπορεί να χωριστεί σε τρεις κατηγορίες:

- τη μεταφορά/ διασπορά/ αραίωση,
- τη δέσμευση της, και
- την αποδόμηση.

Η μεταφορά αποτελεί τη κατηγορία κατά την οποία η συγκέντρωση της φαρμακευτικής ουσίας επηρεάζεται ελάχιστα και εξαρτάται από την αραίωση κατά το σημείο εισόδου. Η διασπορά και η επιπλέον αραίωση από εισρέοντα νερά (π.χ. παραποτάμους) και η τυρβώδη ανάμειξη μπορεί να μειώσει περαιτέρω τη συγκέντρωση των PPCPs.



**Εικόνα 1.** Απεικόνιση των φυσικών διεργασιών που επηρεάζουν τις περιβαλλοντικές συγκεντρώσεις των PPCPs και άλλων χημικών ουσιών. (Με την άδεια από Barber et al. Γεωλογικής Έρευνας των ΗΠΑ, Reston, VA, 1995).

Πηγή: D.S. Aga (2008)

Η επόμενη κατηγορία είναι η δέσμευση των PPCPs στο ίδιο το υδάτινο περιβάλλον. Οι διεργασίες που επιτελούνται είναι η βιοσυγκέντρωση, η ρόφηση και η εναπόθεση σε σωματίδια. Κατά την δέσμευση είναι δυνατόν οι χημικές ουσίες να επανέλθουν στο υδάτινο περιβάλλον μέσα από την φάση της αποδόμησης της υδρόβιας ζωής, της διάβρωσης από τα ιζήματα, καθώς και με την επαναφορά από την ατμόσφαιρα κατά την εναπόθεση σωματιδίων ή ανταλλαγή αερίων. Οι διαδικασίες κατά τις οποίες είναι δυνατό να μειώσουν τη συγκέντρωση των PPCPs περιλαμβάνουν τη φωτόλυση, τη βιοαποδόμηση και την υδρόλυση.

Έρευνες για την τύχη των φαρμακευτικών ουσιών μετά την κατάληξη τους στο φυσικό περιβάλλον, έχουν αρχίσει από τα μέσα της δεκαετίας του 80. Οι αναμενόμενες διαδρομές των φαρμακευτικών ενώσεων στο περιβάλλον παρουσιάζονται στο σχήμα 1, ανάλογα με το είδος τους. Οι ουσίες αυτές χρησιμοποιούνται για δυο κυρίως λόγους:

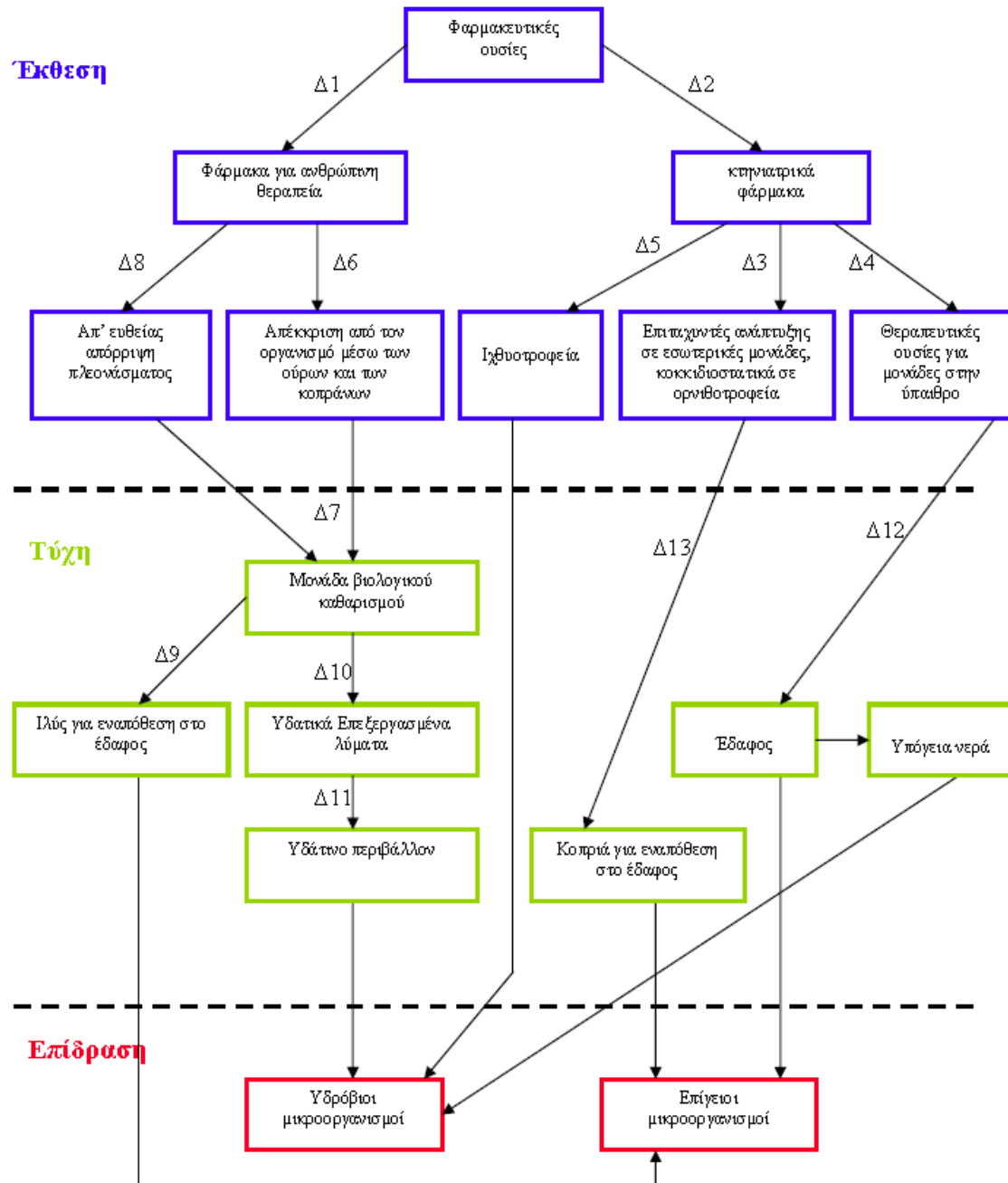
- α) για ανθρώπινη θεραπεία (Δ1) ή
- β) ως κτηνιατρικά φάρμακα (Δ2).

Τα κτηνιατρικά φάρμακα υποδιαιρούνται επιπλέον σε αυτά που δρουν ως επιταχυντές ανάπτυξης, θεραπευτικές ουσίες ή κοκκιδιοστατικά (cocciidiostatica) σε εσωτερικές παραγωγικές μονάδες (Δ3), ως θεραπευτικές ουσίες σε παραγωγικές μονάδες στην ύπαιθρο (Δ4) και τέλος, ως πρόσθετα τροφής σε ιχθυοτροφεία (Δ5). Από την άλλη μεριά, τα φάρμακα που χρησιμοποιούνται για τον άνθρωπο, καταλήγουν μέσω των ούρων και των κοπράνων (Δ6) στο αποχετευτικό σύστημα και από εκεί στις μονάδες βιολογικής επεξεργασίας λυμάτων (Δ7). Επίσης ένα άγνωστο ποσοστό της αγοράς φαρμάκων καταλήγει στο αποχετευτικό σύστημα ως πλεόνασμα (Zimmer et al. 1992) (Δ8).

Η τύχη των φαρμακευτικών ενώσεων κατά την διαδρομή τους μπορεί να διααιρεθεί σε τρεις κυρίως περιπτώσεις:

- α) Η ουσία να υποστεί πλήρη μετατροπή σε CO<sub>2</sub> και νερό
- β) Η δομή της να είναι λιποφιλική και δύσκολα αποδομήσιμη έτσι ώστε ένα μέρος της να παραμένει στην ιλύ (Δ9)

γ) Η ένωση να μεταβολίζεται σε μια περισσότερο υδρόφιλη μορφή αλλά να παραμένει ανθεκτική και να περνάει από το βιολογικό καθαρισμό των λυμάτων (Δ10) και να καταλήγει στο υδάτινο περιβάλλον (Δ11), επιδρώντας πιθανόν στους υδρόβιους μικροοργανισμούς.



**Σχήμα 1.** Πιθανές διαδρομές φαρμακευτικών ουσιών στο περιβάλλον (Halling-Sorensen et al., 1998).

Για τους ίδιους λόγους, οι φαρμακευτικές ουσίες που χρησιμοποιούνται στην κτηνοτροφία καταλήγουν στο έδαφος είτε άμεσα μέσω των ούρων και των

κοπράνων (Δ12) για τις ζωοτροφικές μονάδες της υπαίθρου, είτε έμμεσα μέσω της εναπόθεσης της κοπριάς για τις εσωτερικές μονάδες παραγωγής (Δ13). Τα φάρμακα που χρησιμοποιούνται στα ιχθυοτροφεία εκτίθενται απ' ευθείας στο υδάτινο περιβάλλον μιας και η χρήση τους στα ψάρια γίνεται με την παροχή τους ως συμπληρώματα της διατροφής τους. Ωστόσο, όση ποσότητα της τροφής δεν καταναλώνεται από τα ψάρια εναποτίθεται και συσσωρεύεται στον πυθμένα της θάλασσας (Jacobsen and Berglind 1998).

### **5.1 Μεταβολική τύχη των φαρμακευτικών ενώσεων στις ΕΕΛ**

Η σημαντικότερη διαφυγή των φαρμακευτικών ουσιών που χρησιμοποιούνται από τον άνθρωπο στο φυσικό περιβάλλον είναι μέσω των μονάδων επεξεργασίας λυμάτων. Αυτό συμβαίνει γιατί ένα μεγάλο τμήμα των θεραπευτικών φαρμακευτικών ενώσεων που λαμβάνουν οι ασθενείς, περνά αμετάβλητο μέσα από τον οργανισμό και καταλήγει δια των ούρων και των κοπράνων στα απόβλητα. Πιο αναλυτικά, οι φαρμακευτικές ενώσεις απεκκρίνονται από τον ανθρώπινο οργανισμό είτε ως μίγμα μεταβολιτών τους, είτε ως έχουν, ή συζευγμένα με κάποιον αναστολέα που ενώνεται με το μόριο τους (Rang and Dale, 1991). Επιπρόσθετα, ο ρυθμός με τον οποίο καταστρέφεται το φάρμακο στον οργανισμό εξαρτάται από το είδος του και από την ποσότητα της δόσοληψίας. Για παράδειγμα, ο β-παρεμποδιστής ναδολόλη (nadolol) απεκκρίνεται από τον οργανισμό χωρίς να μεταβολιστεί καθόλου ενώ το αντιβιοτικό αμοξικιλίνη (amoxicillin) σε ποσοστό 80%-90% παραμένει αμετάβλητο. Σε αντίθεση, μόλις το 3% του αντιεπιληπτικού καρβामαζεπίνη (carbamazepine) και σε ελάχιστο έως μηδενικό ποσοστό, από το αντιφλεγμονώδες δικλοφενάκη (diclofenac), απομακρύνεται στην αρχική τους μορφή. Το υπόλοιπο απεκκρίνεται σε μια τροποποιημένη μορφή, είτε υδρολυμένο είτε συζευγμένο.

Υπό κανονικές συνθήκες, η είσοδος των φαρμακευτικών ενώσεων γενικώς θεωρείται ότι είναι σταθερή, χωρίς μεγάλη διακύμανση. Ωστόσο, για ορισμένα φαρμακευτικά προϊόντα (π.χ. αντιβιοτικά) τα εισρέοντα φορτία μεταξύ χειμώνα και καλοκαιριού διαφέρουν, πιθανώς λόγω της μεγαλύτερης εξασθένησης που υφίσταται η ένωση από την ηλιακή ακτινοβολία το καλοκαίρι, αλλά και τη

μεγαλύτερη χρήση των φαρμακευτικών προϊόντων το χειμώνα (Miao et al., 2004, Castiglioni et al., 2006). Από την άλλη πλευρά, για τα άλλα φάρμακα (π.χ. β-αναστολείς, διουρητικά και φάρμακα κατά του έλκους) δεν παρατηρήθηκε εποχιακή μεταβλητότητα.

Ένας παράγοντας που θα πρέπει να εξετάζεται είναι η εστία εμφάνισης ορισμένων ασθενειών, όπως η περίπτωση της πανδημίας της γρίπης των πτηνών, η οποία θα οδηγήσει, όπως είχε προβλεφθεί για επιλεγμένες λεκάνες απορροής στις ΗΠΑ και στο Ηνωμένο Βασίλειο, σε υψηλές συγκεντρώσεις των αντιϊικών φαρμάκων (ειδικά του oseltamivir carboxylate (OC), ο κύριος μεταβολίτης του Tamiflu), γεγονός το οποίο μπορεί να επηρεάσει με τη σειρά του και τη λειτουργία και τη σταθερότητα των ΕΕΛ (Singer et al. 2007, 2008).

Σε μια μελέτη από τους Gros et al. (2007), τα υψηλότερα φορτία εισροής από επτά ΕΕΛ βρέθηκαν για μη-στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα (ΜΣΑΦ), οι ρυθμιστές των λιπιδίων, οι β-παρεμποδιστές και οι υποδοχείς ισταμίνης H1 και H2 (αντιϊσταμινικά). Επιπρόσθετα, το συνολικό φορτίο 29 φαρμακευτικών προϊόντων κυμαίνονταν από 1 έως 5 g d<sup>-1</sup> ανά 1000 κατοίκους για εισρέοντα λύματα.

Τα αποτελέσματα μιας μελέτης σε έξι μονάδες επεξεργασίας λυμάτων που πραγματοποιήθηκε στην Ιταλία (Castiglioni et al., 2006) έδειξαν υψηλές εισροές των φαρμακευτικών ενώσεων σουλφαμεθοξαζόλη, οφλοξασίνη και σιπροφλοξασίνη, του β-αναστολέα ατενολόλη, του αντιϊσταμινικού ρανιτιδίνη, των διουρητικών φουροσεμίδη και υδροχλωροθειαζίδη και της ΜΣΑΦ ιβουπροφαίνη.

Σύμφωνα με την έρευνα των B. Kraigher and I. Mandic-Mulec (2011) γίνεται εμφανές ότι η παρουσία των φαρμακευτικών ουσιών σε ΕΕΛ έχει ως αποτέλεσμα την αυξημένη συγκέντρωση του αζώτου με την οξειδωμένη μορφή (νιτρώδη, νιτρικά), όταν η συγκέντρωση των φαρμακευτικών ουσιών ibuprofen, naproxen, ketoprofen, diclofenac and clofibric acid είναι στα 50 µg/l, σε σύγκριση με μικρότερες ή μεγαλύτερες συγκεντρώσεις φαρμακευτικών ουσιών. Αυτό σύμφωνα με τους ερευνητές συμβαίνει επειδή επηρεάζεται η δομή και η βιοκοινότητα των μικροοργανισμών που επιτελούν τη διεργασία οξείδωσης της αμμωνίας σε νιτρικά.

Οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων δεν έχουν σχεδιαστεί για να απομακρύνουν τα φαρμακευτικά προϊόντα και για αυτό το λόγο ο βαθμός απομάκρυνσης ποικίλλει στις διάφορες εγκαταστάσεις συνήθως από 20% - 90%. Η απομάκρυνση των φαρμακευτικών ενώσεων βρίσκεται γενικά σε ποσοστό 80% για τις περισσότερες ενώσεις με εξαίρεση τις ουσίες δικλοφενάκη (diclofenac), καρβαμαζεπίνη (carbamazepine) και κετοπροφαίνη (ketoprofen). Η έκταση της βιολογικής απομάκρυνσης σε μονάδες επεξεργασίας λυμάτων PPCPs ποικίλλει σημαντικά μεταξύ των ενώσεων, αλλά αναφερόμενες τιμές για τις περισσότερες ενώσεις παραμένουν σχετικά σταθερές. Για παράδειγμα, αρκετές μελέτες έχουν δείξει ότι τουλάχιστον το 90% της αναλγητικής βουπροφαίνης υφίσταται βιομετατροπή (Bendz et al., 2005, Buser et al., 1999, Joss et al., 2005, Paxeus, 2004, Quintana et al., 2005, Reif et al., 2008), ενώ έχουν αναφερθεί και εξαιρέσεις (Carballa et al., 2004, Suarez et al., 2005). Σε μικρό ποσοστό απομάκρυνσης έρχεται η καρβαμαζεπίνη, όπου μόνο το 15% φέρεται να απομακρύνθηκε λόγω βιολογικού μετασχηματισμού (Clara et al., 2004, Joss et al., 2005, Reif et al., 2008, Suarez et al., 2005). Για την απομάκρυνση των φαρμακευτικών ενώσεων δεν υπάρχει συσχέτιση, μεταξύ των ενώσεων που ανήκουν στην ίδια ομάδα (ίδια χημική δομή), σύμφωνα με την έρευνα των Jelic et al. (2011). Ως εκ τούτου, η απομάκρυνση των φαρμακευτικών ενώσεων (PPCPs) μπορεί να ομαδοποιηθεί σε σχέση με την απόδοση στην απομάκρυνσή τους σε:

1. PPCPs που απομακρύνονται αποτελεσματικά, δηλαδή σε ποσοστό μεγαλύτερο του 90% (salicylic acid, methyl dihydrojasmonate, hydrocinnamic acid και oxybenzone),
2. PPCPs που απομακρύνονται σε μέτριο ποσοστό, μεγαλύτερο του 65% (ιβουπροφένη- ibuprofen, καφεΐνη- caffeine και φουροσεμίδη- furosemide), και τέλος
3. PPCPs που απομακρύνονται ελάχιστα με ποσοστά μικρότερο του 50%, (ναπροξένη- naproxen, καρβαμαζεπίνη- carbamazepine, δικλοφενάκη- diclofenac και κετοπροφαίνη- ketoprofen).

Τα ποσοστά απομάκρυνσης ορισμένων κύριων κατηγοριών των φαρμακευτικών ουσιών, από ένα σύστημα επεξεργασίας λυμάτων με δευτεροβάθμια επεξεργασία, σύμφωνα με την έρευνα των A. Yu-Chen Lin et al. (2009), δίνονται στη συνέχεια.

- Σουλφοναμίδη αντιβιοτικά: ποσοστό απομάκρυνσης μεταξύ 20-85%
- Τετρακυκλίνη αντιβιοτικά: ποσοστό απομάκρυνσης μεταξύ 66-91%
- Λινκοσαμίδη αντιβιοτικά: ποσοστό απομάκρυνσης μεταξύ 52-100%
- Μακρολίδη αντιβιοτικά: ποσοστό απομάκρυνσης 77%
- Κεφαλοσπορίνες αντιβιοτικά: ποσοστό απομάκρυνσης μεταξύ 36-100%
- Ημιδαζόλη αντιβιοτικά: ποσοστό απομάκρυνσης μεταξύ 55-61%
- Κινολόνη αντιβιοτικά: ποσοστό απομάκρυνσης μεταξύ 11-80%
- Χλωραφαινικόλη αντιβιοτικά: ποσοστό απομάκρυνσης μεταξύ 23-89%
- Άλλα αντιβιοτικά (trimethoprim): ποσοστό απομάκρυνσης μεταξύ 23-57%
- Οιστρογόνα: ποσοστό απομάκρυνσης 100%
- β-blockers: ποσοστό απομάκρυνσης μεταξύ 58-76%
- Ψυχοδιεγερτικά: ποσοστό απομάκρυνσης μεταξύ 85-100%
- Αγγειοδιασταλτικά: ποσοστό απομάκρυνσης μεταξύ 23-52%
- Ψυχιατρικά φάρμακα: ποσοστό απομάκρυνσης μεταξύ 26-40%
- NSAIDs: ποσοστό απομάκρυνσης μεταξύ 72-97%
- Ρυθμιστές λιπιδίων: ποσοστό απομάκρυνσης μεταξύ 14-81%

Όσον αφορά στην κατηγορία των φαρμακευτικών ενώσεων, των οιστρογόνων, ο διαφορετικός βαθμός απομάκρυνσης των διαφόρων οιστρογόνων από ένα σύστημα συμβατικού ενεργού ιλύος εξαρτάται από (Johnson et al, 2005, Tan et al, 2007, Cirja et al., 2008):

- Τα φορτία εισόδου των επιμέρους ουσιών
- Τις τεχνολογίες επεξεργασίας των λυμάτων που διαθέτει η εγκατάσταση
- Τις επικρατούσες περιβαλλοντικές συνθήκες

Στον πίνακα που ακολουθεί (πίνακας 6) παρουσιάζονται τα ποσοστά βαθμού απομάκρυνσης των περισσότερων φαρμακευτικών ενώσεων, στα διάφορα στάδια των εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων, κατά το συμβατικό

σύστημα επεξεργασίας λυμάτων, καθώς και μέρος της τριτοβάθμιας επεξεργασίας.

**Πίνακας 6.** Συμβατικό (δευτεροβάθμιο) σύστημα επεξεργασίας λυμάτων και οι αντίστοιχοι βαθμοί απομάκρυνσης των φαρμακευτικών ουσιών από κάθε στάδιο.

Στάδιο επεξεργασίας	Βαθμός απομάκρυνσης	Περιοχή μελέτης	Αναφορά
<b>Συμβατικό σύστημα επεξεργασίας λυμάτων</b>			
<b>Ενεργός ιλύς</b>	11 - 99	Αυστραλία	Watkinson Murby and Costanzo (2007)
	7 - 100	Ευρώπη, Ιαπωνία	DWI (2007)
	<20 - 80	Γαλλία	Gabet-Giraud et al. (2010)
	-193 - 86	Ευρώπη	Vieno, Tuhkanen and Kronberg (2007)
	8 - 98	Βραζιλία, Ευρώπη, Ιαπωνία	Ziylan and Ince (2011)
<b>Πρωτοβάθμια επεξεργασία</b>	3 - 45	Βραζιλία, Ευρώπη, Ιαπωνία	
<b>Βιολογική επεξεργασία</b>	6 - 71	Ευρώπη	DWI (2007)
<b>Κροκίδωση, καθίζηση</b>	5 - 36		
<b>Αμμοδιύλιση</b>	0 - 99		

Αντιφατικά αποτελέσματα έχουν αναφερθεί για την απομάκρυνση της diclofenac κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας των λυμάτων με συμβατικό σύστημα επεξεργασίας. Σε ορισμένες ΕΕΛ αναφέρθηκε η απομάκρυνση της diclofenac της τάξης του 50-70% (Ternes 1998, Thomas and Foster 2005, Castiglioni et al. 2006, Radjenovic et al. 2007). Αντίθετα, πολλές μελέτες έδειξαν εξαιρετικά χαμηλή απόδοση της του συμβατικού συστήματος (μόνο 10-30% απομάκρυνση Lindqvist et al. 2005, Joss et al. 2005). Ανεξήγητες διακυμάνσεις της συγκέντρωσης στην πάροδο του χρόνου παρατηρήθηκαν επίσης για το bezafibrate (ρυθμιστής των λιπιδίων) (Lindqvist et al., 2005) και στα αντιβιοτικά σουλφοναμίδες, πιθανώς λόγω των διεργασιών-σύζευξης που μπορεί να προκύψουν κατά τη διάρκεια της επαφής με την ενεργό ιλύ. Για παράδειγμα, μία σημαντική ποσότητα της σουλφαμεθοξαζόλης εισέρχεται στην



ΕΕΛ μεταβολίζεται στη μορφή N4-ακετυλο-σουλφαμεθοξαζόλη, που μπορεί να μετατραπεί ξανά στην αρχική ένωση (Gobel et al. 2004).

Πολλοί συγγραφείς ανέφεραν μικρή απομάκρυνση του αντι-επιληπτικού φαρμάκου carbamazepine σε συμβατικό σύστημα επεξεργασίας λυμάτων (Metcalf et al. 2003, Clara et al. 2004, 2005, Joss et al. 2005, Radjenovic et al. 2007). Φαρμακοκινητικά στοιχεία δείχνουν ότι μόνο το 1-2% της καρβαμαζεπίνης απεκκρίνεται αυτούσια. Ωστόσο, συζευγμένα γλυκουρονίδια της καρβαμαζεπίνης μπορούν πιθανώς να διασπαστούν στα λύματα, και έτσι να αυξήσουν τις συγκεντρώσεις (Ternes 1998). Αυτό επιβεβαιώνεται από την υψηλή συγκέντρωσή της στο περιβάλλον σε επίπεδα συγκέντρωσης αρκετών εκατοντάδων νανογραμμάρια ανά λίτρο σε διαφορετικά επιφανειακά ύδατα. Έτσι, λόγω της επίμονης φύσης της, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης για την ανθρωπογενή μόλυνση του υδάτινου περιβάλλοντος.

Στις προχωρημένες διαδικασίες επεξεργασίας λυμάτων (τριτοβάθμια επεξεργασία), όπως η αντίστροφη όσμωση, ο οζονισμός και προχωρημένες διεργασίες οξείδωσης, μπορούν να επιτευχθούν υψηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης των φαρμακευτικών ενώσεων. Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 7) παρουσιάζονται τα ποσοστά βαθμού απομάκρυνσης των περισσοτέρων φαρμακευτικών ενώσεων, στα διάφορα στάδια των εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων, κατά την τριτοβάθμια επεξεργασία αυτών.

**Πίνακας 7.** Προχωρημένο (τριτοβάθμιο) σύστημα επεξεργασίας λυμάτων και οι αντίστοιχοι βαθμοί απομάκρυνσης των φαρμακευτικών ουσιών από κάθε στάδιο.

<b>Προχωρημένο σύστημα επεξεργασίας λυμάτων (τριτοβάθμια επεξεργασία)</b>			
<b>Διεργασία</b>	<b>Βαθμός απομάκρυνσης</b>	<b>Χώρα</b>	<b>Αναφορά</b>
<b>Οζόνωση</b>	1 - 99	Βραζιλία, Ευρώπη, Ιαπωνία	Ziylan and Ince (2011)
	86 - 100	Γαλλία	Gabet-Giraud et al. (2010)
<b>Οζόνωση/ υπέρηχοι/ sonocatalysis</b>	23 - 45	Ευρώπη, Ινδία, Ιαπωνία, Τουρκία, Αμερική	Ziylan and Ince (2011)
<b>Οζόνωση και καταλυτική οζόνωση</b>	>9 - 100		

Διεργασία	Βαθμός απομάκρυνσης	Χώρα	
Υπεριώδη ακτινοβολία	29	Βραζιλία, Ευρώπη, Ιαπωνία	Ziylan and Ince (2011)
Φωτόλυση (UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	52 - 100	Ευρώπη, Ινδία, Ιαπωνία, Τουρκία, Αμερική	
Σκοτεινές και φωτεινές οξειδώσεις Fenton	80 - 100		
UV/TiO <sub>2</sub>	>95		
Βιομεμβράνες	23 - 99	Βραζιλία, Ευρώπη, Ιαπωνία	
Μικροδιύλιση και αντίστροφη ώσμωση	91 - 100	Αυστραλία	Watkinson Murby and Costanzo (2007)
Αντίστροφη ώσμωση	62 - 97	Γαλλία	Gabet-Giraud et al. (2010)
Υπέρηχοι	24 - 100	Ευρώπη, Ινδία, Ιαπωνία, Τουρκία, Αμερική	Ziylan and Ince (2011)

Σύμφωνα με την έρευνα των M.M. Huber et al. (2005), η οξείδωση των υδάτων με ClO<sub>2</sub> επηρεάζει τη συγκέντρωση των αντιβιοτικών και των οιστρογόνων και ο βαθμός απομάκρυνσης των ουσιών αυτών εξαρτάται από το χρόνο επαφής σε σταθερές λειτουργικές συνθήκες pH και θερμοκρασίας. Πιο συγκεκριμένα, η ομάδα των σουλφοναμίδων αντιβιοτικών σε χρόνο επαφής 5 λεπτών με δόση ClO<sub>2</sub>=0,1 mg/l, pH=7,5 και T=20°C, και αρχικής συγκέντρωσης 1μg/l η τελική απομείνουσα συγκέντρωση μειώθηκε στο 5-35% της αρχικής, στην ομάδα των μακρολίδων αντιβιοτικών με αρχική συγκέντρωση 100 ng/l, η τελική απομείνουσα συγκέντρωση μειώθηκε στο 60-65% της αρχικής, ενώ στην ομάδα των οιστρογόνων αρχικής συγκέντρωσης 1 μg/l η τελική απομείνουσα συγκέντρωση μειώθηκε κάτω του ορίου ανίχνευσης.

Σε ΕΕΛ που λειτουργεί στο Αγρίνιο οι συγκεντρώσεις συγκεκριμένων φαρμακευτικών ενώσεων κυμάνθηκαν μεταξύ 30,69 ng/l για την ναπροξένη (naproxen) έως 6,68 μg/l για την καφεΐνη (caffeine) στην είσοδο της εγκατάστασης. Αντίστοιχα, στην έξοδο της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας, οι συγκεντρώσεις κυμάνθηκαν από 35,47 ng/l για την caffeine έως 855,7 ng/l για

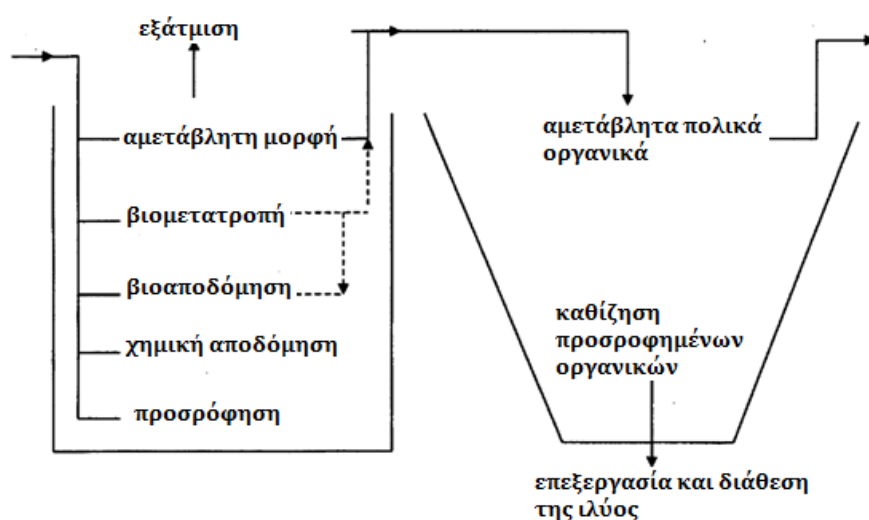
τη γεμφιμπροζίλη (gemfibrozil), ενώ στην έξοδο της τριτοβάθμιας επεξεργασίας (αμμόφιλτρα και μονάδα χλωρίωσης) οι συγκεντρώσεις των φαρμακευτικών ουσιών κυμάνθηκαν από 24,88 ng/l για το triclosan έως 582 ng/l για την carbamazepine. Τα ποσοστά απομάκρυνσης των ενώσεων κυμάνθηκαν από 21,3-45,6% και 42,5-58,2% για την carbamazepine έως και περισσότερο του 89% για την ibuprofen και την naproxen στην δευτεροβάθμια και τριτοβάθμια επεξεργασία (αμμόφιλτρα και μονάδα χλωρίωσης) αντίστοιχα, γεγονός που οδηγεί στη μεταφορά των περισσότερων ενώσεων στον ποταμό Αχελώο (Stamatis et al., 2011).

Σύμφωνα με την έρευνα των A.Y.-Chen Lin et al. (2009), στην πλειονότητα των ΕΕΑ, τα μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα (NSAIDs) συμμετέχουν στην έξοδο των εγκαταστάσεων σε ποσοστό 60-70%, ακολουθούν τα ψυχοδιεγερτικά περίπου στο 20% και τα αντιβιοτικά με ποσοστό έως 10% (σε φορτίσεις μεταξύ 12,7-15,1g/d/1.000 κατοίκους). Οι υπόλοιπες κατηγορίες είναι τα οιστρογόνα, οι β- αναστολείς, οι ρυθμιστές λιπιδίων, τα οποία συνεισφέρουν σε πολύ μικρό ποσοστό, με εξαίρεση τα οιστρογόνα, όπου έχουν φτάσει και σε ποσοστό συμμετοχής στο 40% (κυρίως σε μικρές φορτίσεις των 9,2g/d/1.000 κατοίκους).

### **5.1.1 Μηχανισμοί απομάκρυνσης των φαρμακευτικών ενώσεων**

Οι μηχανισμοί απομάκρυνσης των φαρμακευτικών ενώσεων σε βιολογικά συστήματα επεξεργασίας λυμάτων είναι η βιοαποικοδόμηση από το σύνολο των ενεργών μικροοργανισμών, που εξαρτάται από την ηλικία της λάσπης (Suárez et al., 2008, Jelic et al., 2011), η ρόφηση στην λάσπη των βιολογικών καθαρισμών, ιδιαίτερα των ουσιών με λιποφιλικές (ή υδροφοβικές) ιδιότητες (απορρόφηση) ή των ουσιών που έχουν τη δυνατότητα ανάπτυξης ηλεκτροστατικών δυνάμεων (προσρόφηση), η αραίωση κατά τη διάθεση στον υδάτινο αποδέκτη, η εξάτμιση και οι αβιοτικοί μετασχηματισμοί (Els Schuman, 2008). Λαμβάνοντας υπόψη τις χαμηλές τιμές των συντελεστών του Henry ( $K_H$ ) των περισσότερων από τις ενώσεις αυτές, η απομάκρυνση μέσω της εξάτμισης μπορεί να αγνοηθεί (Joss et al. 2006). Το σύνολο των μηχανισμών απομάκρυνσης των φαρμακευτικών ενώσεων παρουσιάζονται στην Εικόνα 2.

Επιπλέον, υπάρχουν μια σειρά από λειτουργικούς παράγοντες που είναι πιθανό να επηρεάσουν την (βιολογική και μη) απομάκρυνση των φαρμακευτικών ουσιών σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Αυτοί αποτελούν το βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο ( $BOD_5$ ), τα αιωρούμενα στερεά (SS), ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT) (Suarez et al., 2008, Tauxe-Wuersch et al., 2005, Ternes, 1998), ο χρόνος παραμονής των στερεών (SRT) (Matamoros et al., 2008) που σχετίζεται με το ρυθμό ανάπτυξης των μικροοργανισμών (M. Petrovic and D. Barcelo, 2007), η οργανική φόρτιση της τροφής-μικροοργανισμών (F/M), τα αιωρούμενα στερεά στον βιολογικό αντιδραστήρα (MLSS), το pH και η θερμοκρασία (Suarez et al., 2008, Ternes et al., 1999).



**Εικόνα 2.** Μηχανισμοί απομάκρυνσης των οργανικών μικρορύπων κατά τη διάρκεια μίας δευτεροβάθμιας (βιολογικής) επεξεργασίας λυμάτων

Πηγή: O.A. H. Jones et al. (2001)

Η απομάκρυνση των φαρμακευτικών ενώσεων σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, καθορίζεται από την βιοαποικοδομησιμότητα καθώς και από τις φυσικοχημικές ιδιότητες των φαρμακευτικών ενώσεων, οι πιο αξιοσημείωτες εκ των οποίων είναι η διαλυτότητα στο νερό, η υδροφοβικότητα και η τάση να εξατμιστεί η εκάστοτε ουσία. Οι ιδιότητες αυτές καθορίζουν την τάση των φαρμακευτικών ενώσεων να παραμείνουν στην υδατική φάση, την οξύτητά τους (όξινα, βασικά ή ουδέτερα)

μέσω του μεγέθους pKa ή να αντιδράσουν με τα στερεά ή/και να προσροφηθούν σε αυτά (όπως τα οιστρογόνα και τα αντιβιοτικά) (Πίνακας 8).

**Πίνακας 8.** Σύνοψη των φυσικοχημικών και βιολογικών ιδιοτήτων των επιλεγμένων φαρμάκων. Ο ρυθμός βιοαποικοδόμησης βασίζεται στις σταθερές βιοαποδόμησης όπως μετρώνται στους Joss et al. (2006).

Φαρμακευτική ένωση	Φυσικοχημικός χαρακτήρας (με βάση το log Kow)	Οξύτητα	Βιοδιασπασιμότητα
Acetylsalicylic acid	Υδροφιλικός	Όξινο	Μέτρια
Ibuprofen	Μετρίως υδρόφοβος	Όξινο	Υψηλή
Diclofenac	Ποικίλλει, εξαρτάται από το pH	Όξινο	Χαμηλή
Metoprolol	Υδροφιλικός	Ουδέτερο	Μέτρια
Carbamazepine	Μετρίως υδροφοβικός	Ουδέτερο	Χαμηλή
Bezafibrate	Μετρίως υδροφοβικός	Όξινο	Μέτρια
Clofibrate	Υδροφοβικός	Όξινο	Μέτρια
Fenofibrate	Υδροφοβικός	Όξινο	Δεν αναφέρεται

Πηγή: Els Schuman (2008)

Η βιοαποικοδόμηση είναι μια πολύ σημαντική διαδικασία για την απομάκρυνση των φαρμακευτικών ενώσεων στη μονάδα επεξεργασίας λυμάτων, ακόμα και των ορμονών (Pickering A.D. and Sumpter J.P., 2003; A. Moharikar et al., 2005). Η ύπαρξη φαρμακευτικών ενώσεων μπορεί να οδηγήσει σε αξιοποίηση της περιεχόμενης σε αυτά ενέργειας για τα βακτηρίδια, αλλά μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν σε ένα μεταβολικό μονοπάτι για την διάσπαση άλλων οργανικών ενώσεων. Στην τελευταία περίπτωση, πρέπει να είναι διαθέσιμες άλλες πηγές ενέργειας. Η βιοαποικοδόμηση σε μία ΕΕΛ μπορεί να επιτευχθεί μερικώς ή πλήρως (ανοργανοποίηση). Στην περίπτωση της πλήρους βιοαποικοδόμησης το τελικό προϊόν είναι το διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) και το νερό (H<sub>2</sub>O). Η μερική βιοαποικοδόμηση έχει ως αποτέλεσμα τη μετατροπή της φαρμακευτικής ένωσης στους μεταβολίτες της (διαδικασία που επίσης συμβαίνει στο ανθρώπινο σώμα). Οι μεταβολίτες μπορεί να είναι ανθεκτικοί και, επομένως, είναι σημαντικό να εξεταστεί η τύχη τους στα βιολογικά συστήματα.

Οι Richardson και Brown το 1985 εξέτασαν ένα αριθμό φαρμάκων για να δουν την βιοδιαθεσιμότητα τους στο στάδιο της βιολογικής επεξεργασίας λυμάτων. Στον πίνακα 9 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα τους και, όπως είναι φανερό, οι ουσίες αυτές κατά ένα μεγάλο ποσοστό δεν βιοαποδομούνται. Επίσης μελέτες που έγιναν σε ιζήματα έδειξαν ότι οι ουσίες οξυτετρακυκλίνη (oxytetracycline), οξολινικό οξύ (oxolinic acid), φλουμεκίνη (flumequine) και σαραφλοξακίνη (sarafloxacin) είναι ανθεκτικές για μεγάλο χρονικό διάστημα, ενώ αντιθέτως η συγκέντρωση της φλοροφενικόλης (florofenicol) μειώνεται γρήγορα με χρόνο ημιζωής περίπου 4,5 ημέρες (Hektoen et al., 1995). Επίσης το αντιβιοτικό φάρμακο μονεκίνη (monensin), που χρησιμοποιείται ως επιταχυντής ανάπτυξης σε χοιροτροφεία, βρέθηκε να αποδομείται στην κοπριά όπως και στο έδαφος (Donoho, 1984). Τέλος, πρόσφατη έρευνα έδειξε ότι το αντιβιοτικό σουλφαμεθοξαζόλη (sulfamethoxazole) βιοαποδομείται υπό αερόβιες συνθήκες μετά από εγκλιματισμό της ουσίας στη διεργασία της ενεργού λύσης (Δρίλια, 2004).

**Πίνακας 9.** Ποσοστά βιοαποδόμησης φαρμακευτικών ουσιών σε μονάδα επεξεργασίας λυμάτων (Richardson and Brown, 1985)

Φάρμακο	Θεραπευτική χρήση	Τύχη
Αμφικιλίνη	Αντιβιοτικό	48% αποδομήσιμο
Ναπροξίνη	Αναλγητικό	Μη αποδομήσιμο
Χλωβρικό οξύ	Ρυθμιστής λιπιδίων	Μη αποδομήσιμο
Εφεδρίνη	Αντιασθματικό	Εύκολα αποδομήσιμο
Νικοταμίδιο	Θεραπεία της πελάγρας	Μη αποδομήσιμο
Ασπιρίνη	Αναλγητικό	Εύκολα αποδομήσιμο
Ερυθρομυκίνη	Αντιβιοτικό	Μη αποδομήσιμο
Τετρακυκλίνη	Αντιβιοτικό	Μη αποδομήσιμο
Μετρονιδαζόλη	Αντιβιοτικό	Μη αποδομήσιμο

Επιπρόσθετα, ως προς τον έλεγχο της βιοαποδομησιμότητας, σύμφωνα με την έρευνα των S. Suarez et al. (2010) υπό αερόβιες και ανοξικές συνθήκες οι παρακάτω ενώσεις εμφανίζονται να είναι ισχυρά βιοαποδομήσιμες:

- Ibuprofen
- Fluoxetine
- Φυσικά οιστρογόνα estrone (E1) και estradiol (E2) και

- Καλλυντικές ουσίες galaxolide (HHCB) και tonalide (AHTN)

Ακόμα, υπό αερόβιες και μόνο συνθήκες οι παρακάτω ουσίες εμφανίζονται να είναι ισχυρά βιοαποδομήσιμες (S. Suarez et al., 2010):

- Diclofenac
- Naproxen
- Ethinylestradiol (EE2)
- Roxithromycin
- Erythromycin

Αντίθετα με τα παραπάνω, ανθεκτικότητα σε βιολογικούς μετασχηματισμούς εμφανίζουν να έχουν οι ενώσεις (S. Suarez et al., 2010):

- Sulfamethoxazole
- Trimetoprim
- Carbamazepine, και
- Diazepam

Η αντίσταση των ουσιών naproxen, carbamazepine, diclofenac and ketoprofen στην βιοαποικοδόμηση θα μπορούσε να αποδοθεί σε συγκεκριμένα δομικά χαρακτηριστικά τους, όπως είναι οι δύο εκτεταμένοι αρωματικοί δακτύλιοι της ketoprofen ή η παρουσία του χλωρίου στη δομή της diclofenac (Kimura et al., 2005). Επιπρόσθετα, η carbamazepine, η diclofenac και η ketoprofen έχουν περιγραφεί ως ανθεκτικές σε πλήθος διεργασιών επεξεργασίας λυμάτων (Heberer, 2002a-b, Quintana et al., 2005).

Ακόμα, διάφορες μελέτες σχετικά με την απόδοση στην απομάκρυνση των φαρμακευτικών ενώσεων από τα λύματα έδειξαν ότι τα συστήματα με επιπλέον αερόβια επεξεργασία (βιολογικά φίλτρα) είχαν υψηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης των φαρμακευτικών ουσιών σε σύγκριση με τα αναερόβια σηπτικά συστήματα δεξαμενών (Conn et al., 2006 και Huntsman et al., 2006; B. McCann, 2004).

Κατά τον επόμενο μηχανισμό απομάκρυνσης των φαρμακευτικών ενώσεων που είναι η ρόφηση στην ιλύ των βιολογικών καθαρισμών, αναφέρεται ότι οι υδρόφοβες ουσίες έχουν την τάση να συσσωρεύονται στα στερεά της ιλύος και η ποσοτικοποίηση αυτής της επίδρασης μπορεί να αξιολογηθεί

χρησιμοποιώντας το συντελεστή κατανομής οκτανόλης-νερού ( $K_{ow}$ ). Ο H.R. Rogers (1996), πρότεινε τις ακόλουθες τιμές για την αξιολόγηση του δυναμικού προσρόφησης των οργανικών ουσιών στα στερεά ως ακολούθως:

- $\log K_{ow} < 2,5$  χαμηλό δυναμικό ρόφησης
- $2,5 < \log K_{ow} < 4,0$  μεσαίο δυναμικό ρόφησης
- $\log K_{ow} > 4,0$  υψηλό δυναμικό ρόφησης

Η προσρόφηση των φαρμακευτικών ενώσεων στη βιομάζα σχετίζεται με ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ της ουσίας και στην επιφάνεια των μικροοργανισμών. Επειδή η λάσπη είναι αρνητικά φορτισμένη, θα προσελκύσει θετικά φορτισμένα μόρια για να εξουδετερώσει τα αρνητικά φορτισμένα μόρια. Τα περισσότερα από τα επιλεγμένα φάρμακα είναι όξινα και, συνεπώς, σε ουδέτερο pH, είναι αρνητικά φορτισμένα. Αυτό μειώνει την απορρόφηση τους στην ιλύ. Η τιμή του μεγέθους  $pK_a$  δείχνει την οξύτητα μιας φαρμακευτικής ένωσης. Όσο χαμηλότερη είναι η τιμή, τόσο πιο όξινη είναι μια ένωση. Από επιλεγμένες ενώσεις μόνο η μετοπρολόλη και η καρβαμαζεπίνη δεν είναι όξινες. Ωστόσο, η τιμή του  $\log K_{ow}$  είναι αρκετά χαμηλή (1,9 και 2,7 αντίστοιχα), γεγονός που σημαίνει ότι δεν είναι υδρόφοβες ενώσεις και έτσι δεν θα απορροφηθούν σε μεγάλο βαθμό από την ιλύ. Ενδεικτικές τιμές των μέτρων της υδροφοβικότητας και της οξύτητας ορισμένων φαρμακευτικών ενώσεων παρουσιάζονται στον πίνακα 10 που ακολουθεί.

**Πίνακας 10.** Φυσικές ιδιότητες (υδροφοβικότητα- $\log K_{ow}$  και οξύτητα- $pK_a$ ) επιλεγμένων φαρμακευτικών ενώσεων.

Φαρμακευτική ένωση	Log $K_{ow}$	$pK_a$ (στους 20°C)
Acetylsalicylic acid	1,426	3,5
Ibuprofen	3,481	4,5-5,2
Diclofenac	0,7-4,5 (εξαρτάται από το pH)	4,15
Metoprolol	1,9	9,7
Carbamazepine	2,69	13,9
Bezafibrate	4,25	3,6
Clofibrate	2,57	3,0
Fenofibrate	5,19	Δεν αναφέρεται

Πηγή: Ternes (2006) και Van Beelen (2007).



Η diclofenac και ορισμένα αντιβιοτικά χαρακτηρίζονται από υψηλότερες τιμές του συντελεστή  $\log K_{ow}$  (άνω των 4), γεγονός που μπορεί να δείχνουν μια μεγαλύτερη τάση να προσροφηθούν σε αιωρούμενα στερεά. Επιπρόσθετα, όσον αφορά στους ενδοκρινικούς διαταράκτες (EDCs), ως έντονα υδροφοβικές ουσίες, το σύστημα της ενεργού ιλύος δρά ως δεξαμενή συσσώρευσης αυτών. Η έρευνα των Nie et al. (2011) συμπεραίνει ότι οι συγκεντρώσεις αυτών των ουσιών στην λάσπη επανακυκλοφορίας και στην περίσσεια της λάσπης είναι παραπλήσιες, γεγονός που βεβαιώνει ότι στην δεξαμενή αποθήκευσης της περισσευούμενης ιλύος δεν πραγματοποιείται βιοδιάσπαση των ουσιών EDCs.

Αντίθετα, σύμφωνα με τη έρευνα των C. Abegglen et al. (2009) οι ουσίες sulfamethoxazole, roxithromycin, ibuprofen, naproxen και ethinylestradiol (EE2) εμφανίζουν χαμηλή τάση προσρόφησης στην ιλύ, επομένως ο κύριος μηχανισμός απομάκρυνσής τους είναι η βιολογική αποδόμηση και συγκεκριμένα κατά τις ανοξικές ή/και αερόβιες συνθήκες επεξεργασίας λυμάτων.

Παρά το γεγονός ότι ορισμένες ενώσεις, όπως η methyl dihydrojasmonate, carbamazepine και oxybenzone έχουν μία τιμή  $\log K_{ow}$  2,5 έως 3,8 (μέτρια υδρόφιλα) θα μπορούσε εν μέρει να απομακρυνθούν μέσω της προσρόφησης στην ιλύ, ενώ όλες οι άλλες ουσίες PPCPs ως περισσότερο υδρόφιλες είναι γνωστό ότι δεν δεσμεύονται σε σημαντικό ποσοστό με τις οργανικές ουσίες. Ως εκ τούτου, προτείνεται ως ο κύριος μηχανισμός για την απομάκρυνση τέτοιων υδρόφιλων ουσιών να είναι η βιοαποικοδόμηση.

Ακόμα, για τον προσδιορισμό της προσρόφησης μιας φαρμακευτικής ένωσης στην λάσπη ή άλλα στερεά μπορεί να χρησιμοποιηθεί ο συντελεστής κατανομής κατανομής στερεού-υγρού,  $K_d$ , εφόσον είναι διαθέσιμος (πίνακας 11). Ο συντελεστής αυτός δείχνει τη συνολική συγγένεια ρόφησης μίας ένωσης και ως εκ τούτου λαμβάνει υπόψη τόσο την διεργασία της προσρόφησης, όσο και της απορρόφησης.

**Πίνακας 11.** Συντελεστής κατανομής από 4 φαρμακευτικές ενώσεις για την πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια ιλύ.

Φαρμακευτική ένωση	Πρωτοβάθμια ιλύ $K_d$ (L/kgSS)	Δευτεροβάθμια ιλύ $K_d$ (L/kgSS)
<b>Diclofenac</b>	459±32	16,0±3.1
<b>Ibuprofen</b>	< 20	7,1±2,0
<b>Clofibric acid</b>	< 30	4,8±2,5
<b>Carbamazepine</b>	< 20	1,2±0,5

Πηγή: Ternes, Herrmann et al. (2004)

Κατά τα έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, τα όξινα φάρμακα, όπως η ιβουπροφαίνη (ibuprofen), η ναπροξένη (naproxen), το αντιβιοτικό σουλφαμεθοξαζόλη (sulfamethoxazole), το fenofibric acid, το clofibric οξύ, η iopromide κ.ά. παρουσιάζουν πολύ χαμηλό συντελεστή κατανομής στερεών-υγρού ( $K_d$ ) και ως εκ τούτου δεν εμφανίζουν εν γένει ικανοποιητικό βαθμό απομάκρυνσης κατά τη διάρκεια της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας (M. Carballa et al., 2004). Η έρευνα των Tauxe-Wuersch et al. (2005), ωστόσο, ανέφερε ένα ποσοστό 32% στην απομάκρυνση της ιβουπροφαίνης κατά τη διάρκεια της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας. Σε μελέτη όπως αναφέρθηκε από τους Ternes et al. (2004), τα όξινα φάρμακα καθώς και τα ουδέτερα φαρμακευτικά προϊόντα, όπως η rhanazone και η propyphenazone, δεν εμφανίζουν την τάση να προσροφηθούν στην πρωτοβάθμια ιλύς.

Ακόμα, όσον αφορά στην απομάκρυνση των οιστρογόνων και ιδιαίτερα των φυσικών μορφών, δεν είναι τόσο μεγάλη κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων, λόγω της υδροφοβικής φύσης των ουσιών αυτών (Lai et al., 2000 από Zhang and Zhou, 2008), όπως επιβεβαιώνεται από την μικρή τιμή του μεγέθους  $K_{ow}$ . Επιπρόσθετα, μια μελέτη που διεξήχθη από τους Nasu et al. (A.D. Pickering and J.P.Sumpter, 2003) αναφέρει ότι η συγκέντρωση των οιστρογόνων κατά τη διάρκεια της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας δεν μειώνεται σημαντικά.

Η αποδοτικότητα απομάκρυνσης των φαρμακευτικών ουσιών, κατά κανόνα, αφορά στην απομάκρυνση από την υγρή φάση των αποβλήτων. Τα στερεά που προκύπτουν στην έξοδο από την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων μπορεί να αποτελέσει το χώρο στον οποίο βρίσκονται προσροφημένες οι φαρμακευτικές

ουσίες και οι οποίες δεν μπορούν συμπεριληφθούν στον υπολογισμό της πραγματικής απόδοσης της απομάκρυνσης των φαρμακευτικών ουσιών. Έτσι, τα στερεά αυτά έχουν τη δυνατότητα να αποτελέσουν πάλι πηγές εισόδου φαρμακευτικών ουσιών στο περιβάλλον σε δεύτερο χρόνο.

Παρά το γεγονός ότι οι συγκεντρώσεις των φαρμακευτικών ουσιών στα υγρά απόβλητα είναι κατά κανόνα σε συγκεντρώσεις από εκατοντάδες ng/L (μέρη ανά τρισεκατομμύριο) έως σε μερικά µg/L (μέρη ανά δισεκατομμύριο), στα στερεά βρίσκονται σε μερικά mg/L (μέρη ανά εκατομμύριο ή χιλιοστόγραμμα ανά κιλό (mg/kg)).

Για παράδειγμα, η αζιθρομυκίνη (azithromycin) εντοπίστηκε από τους Gobel et al. (2005) σε μέσες τιμές συγκεντρώσεων στα 0,17 µg/L και 0,16 µg/L στην είσοδο μίας μονάδας επεξεργασίας λυμάτων και στα λύματα, αντίστοιχα. Στα στερεά, η συγκέντρωση ήταν 64 mg/kg, δηλαδή 375.000 φορές μεγαλύτερη. Η μέση συγκέντρωση της καρβαμαζεπίνης (carbamazepine) που εντοπίστηκε από τους Miao et al. (2005) ήταν 0,356 µg/L στα μη επεξεργασμένα λύματα και 0,251 µg/L στη μονάδα επεξεργασίας λυμάτων λύματα. Στα στερεά, η συγκέντρωση ήταν 69,6 mg/kg.

Στον πίνακα που ακολουθεί (πίνακας 12) παρουσιάζεται το σύνολο των φαρμακευτικών ενώσεων που εξετάστηκαν στην εργασία και τα επιμέρους ποσοστά απομάκρυνσης, κατά τη βιολογική επεξεργασία, την απορρόφηση στην ιλύ και το τελικό ποσοστό απομάκρυνσης που επιτυγχάνεται στην έξοδο της εγκατάστασης με έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

**Πίνακας 12.** Ποσοστά απομάκρυνσης επιλεγμένων φαρμακευτικών ενώσεων κατά τη διάρκεια της δευτεροβάθμιας βιολογικής επεξεργασίας και ποσοστά που απορροφώνται στην ιλύ.

Φαρμακευτική ένωση	Ηλικία λάσπης	Ποσοστό βιολογικής επεξεργασίας	Απορρόφηση στη λάσπη	Ποσοστό απομάκρυνσης στην έξοδο	Πηγή
Diclofenac	4-60	5-45	<5	55-95	Joss et al. (2005)
	6	25	<5	70-75	Jelic et al. (2011)
	16	10	5	85	Jelic et al. (2011)
	<20	5	0	95	Suárez et al. (2010)
	>50	10-30	0	70-90	Suárez et al. (2010)

Φαρμακευτική ένωση	Ηλικία λάσπης	Ποσοστό βιολογικής επεξεργασίας	Απορρόφηση στη λάσπη	Ποσοστό απομάκρυνσης στην έξοδο	Πηγή
Ibuprofen	4-60	90-100	<5	0-10	Joss et al. (2005)
	2	<5	<5	95-100	Clara et al. (2005b)
	10-55*	95-100	<5	0-5	Clara et al. (2005b)
	<20	35-40	0	60-65	Suárez et al. (2010)
	>50	95	0	5	Suárez et al. (2010)
Indomethacine	6	27	0	73	Jelic et al. (2011)
	16	40	<5	58-60	Jelic et al. (2011)
Ketoprofen	6	70	0	30	Joss et al. (2005)
	16	<95		5-10	
Mefenamic acid	6	65	7	28	Joss et al. (2005)
	16	55-58	<30	<20	
Naproxen	10-30	55-58	<5	15-45	Joss et al. (2005)
	6	77	0	23	Jelic et al. (2011)
	16	95-98	0	<5	Jelic et al. (2011)
	<20	5	0	95	Suárez et al. (2010)
	>50	85-90		10-15	Suárez et al. (2010)
Chloramphenicol	6	0	0	100	Jelic et al. (2011)
Ciprofloxacin	10-12	<10	70-80	<30	Golet et al. (2003)
	20	<10	77	<4	Lindberg et al. (2006)
Clarithromycin	<20	<10	<5	75-90	Göbel et al. (2007)
	>50	90	<5	10	Göbel et al. (2007)
	<20	<10	<10	>90	Göbel et al. (2007)
	6	0	18	82	Jelic et al. (2011)
	16	0	<45	55-60	Jelic et al. (2011)
Enrofloxacin	20-25	19	65	17	Jia et al. (2012)
Erythromycin	<20	20		80	Suárez et al. (2010)
Norfloxacin	10-12	<10	80-90	<20	Golet et al. (2003)
	20	<10	72	<4	Lindberg et al. (2006)
Sulfamethazine	6	<85	0	<20	Jelic et al. (2011)
	16	15-18	20	60-65	
Sulfamethoxazole	4-12	50-90	<5	10-50	Göbel et al. (2007)
	<20	20	0	80	Suárez et al. (2010)
Trimethoprim	<50	~90	<5	~10	Göbel et al. (2007)
	<20	<10	<5	>90	Göbel et al. (2007)
	6	40	<5	<60	Jelic et al. (2011)
	16	38-40	5-10	50-55	Jelic et al. (2011)

Φαρμακευτική ένωση	Ηλικία λάσπη	Ποσοστό βιολογικής επεξεργασίας	Απορρόφηση στη λάσπη	Ποσοστό απομάκρυνσης στην έξοδο	Πηγή
	<20	18		72	Suárez et al. (2010)
Glibenclamide	6 16		<10 60	90-95 40	Jelic et al. (2011)
Enalapril	6 16	95-98 95-98		2-5 2-5	Jelic et al. (2011)
Hydrochlorothiazide	6 16		100 100		Jelic et al. (2011)
Atenolol	6	<70	<5	<35	Jelic et al. (2011)
Metoprolol	6 16	~35 0	0 0	~65 100	Jelic et al. (2011)
Sotalol	6 16	10 <50	<5 <5	<90 50	Jelic et al. (2011)
Timolol	6 16	<40 40-45	<5 0	<65 55-60	Jelic et al. (2011)
Furosemide	6 16	35-40 75-80	<5 2-5	60-65 20	Jelic et al. (2011)
Bezafibrate	6	12	2	86	Jelic et al. (2011)
Bezafibrate	16 2	<80 45-50	<5 <5	20-25 50	
Fenofibrate	6 16	0 25-30	100 65-70	0	Jelic et al. (2011)
Gemfibrozil	6 16	0 90	3 <5	97 5-10	Jelic et al. (2011)
Pravastatin	6 16	45 62	0 2	55 <40	Jelic et al. (2011)
Carbamazepine	4-60 6 16	<40 22 0	<5 3 5	>60 75 95	Joss et al. (2005) Jelic et al. (2011) Jelic et al. (2011)
Diazepam	6 16	0	42 65	58 35	Jelic et al. (2011)
Lorazepam	6 16	30 30	<5 5-8	65-70 65	Jelic et al. (2011)
Cimetidine	6 16	42 60	4 5-8	54 32-35	Jelic et al. (2011)
Famotidine	6 16	<10 80	10 20	85 0	Jelic et al. (2011)
Ranitidine	6 16	<20 75	<5 <5	80 20-25	Jelic et al. (2011)

Φαρμακευτική ένωση	Ηλικία λάσπης	Ποσοστό βιολογικής επεξεργασίας	Απορρόφηση στη λάσπη	Ποσοστό απομάκρυνσης στην έξοδο	Πηγή
Estradiol	10-30	85-99	<5	<15	Joss et al. (2004)
Estrone	10-30	35-97	<5	5-60	Joss et al. (2004)
Ethinylestradiol	10-30	45-95	<5	5-50	Joss et al. (2004)
	<20	25	5	70	Suárez et al. (2010)
	>50	80-90	0	10-20	Suárez et al. (2010)
Salbutamol	6	<60	<5	<45	Jelic et al. (2011)
	16	40-42	2	55-60	

Από ένα σύνολο 43 φαρμακευτικών ενώσεων που ανήκουν σε διάφορες κατηγορίες (διουρητικά, αντιβιοτικά, ψυχιατρικά, ρυθμιστές λιπιδίων, αναλγητικά/ αντιφλεγμονώδη κ.ά.) σε 3 ΕΕΛ που μελετήθηκαν στην έρευνα των Jelic et al. (2011), προέκυψε το συμπέρασμα ότι το φορτίο στην είσοδο αυτών των ουσιών στην εγκατάσταση είναι της τάξης των 5,6 g/d/ ΙΚ, 1,98 g/d/ ΙΚ και 0,42 g/d/ ΙΚ αντίστοιχα στις 3 εγκαταστάσεις. Το φορτίο στην έξοδο των εγκαταστάσεων είναι αντίστοιχα 1,09 g/d/ ΙΚ, 0,89 g/d/ ΙΚ και 0,07 g/d/ ΙΚ. Η συσσώρευση στη λάσπη στις 3 εγκαταστάσεις είναι αντίστοιχα 0,030 g/d/ ΙΚ, 0,012 g/d/ ΙΚ και 0,008 g/d/ ΙΚ.

Όσον αφορά στον επόμενο μηχανισμό απομάκρυνσης των φαρμακευτικών ενώσεων, αναφέρεται ότι οι απώλειες λόγω πτητικότητας (εξάτμισης) των φαρμακευτικών ενώσεων κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας των λυμάτων μπορεί να εκτιμηθεί με βάση τις ακόλουθες εμπειρικές κατηγορίες βάσει του νόμου του Henry σταθερά ( $H_c$ ) και του συντελεστή  $K_{aw}$ .

- $H_c > 1 \times 10^{-4}$  και  $H_c/K_{aw} > 1 \times 10^{-9}$  υψηλό δυναμικό πτητικοποίησης
- $H_c < 1 \times 10^{-4}$  και  $H_c/K_{aw} < 1 \times 10^{-9}$  χαμηλό δυναμικό πτητικοποίησης

Το ποσοστό του συστατικού που εξατμίζεται κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας υγρών αποβλήτων εξαρτάται από τον συντελεστή Henry και τη ποσότητα του αέρα που έρχεται σε επαφή με την φαρμακευτική ένωση κατά την επεξεργασία των λυμάτων. Το  $K_{aw}$  είναι ο συντελεστής διαχωρισμού νερού-αέρα για μία συγκεκριμένη ένωση και ορίζεται ως εξής:

$$K_{aw} = \frac{C_{air}}{C_{water}} = \frac{H}{RT}$$

Όπου:

- $K_{aw}$ : συντελεστής διαχωρισμού
- $C_{air}$ : συγκέντρωση του ρύπου στον αέρα (mg/L)
- $C_{water}$ : συγκέντρωση του ρύπου στο νερό (mg/L)
- $H$ : σταθερά του νόμου του Henry (atm.m<sup>3</sup>/mol)
- $R$ : παγκόσμια σταθερά των αερίων (atm.m<sup>3</sup>/mol/K)
- $T$ : θερμοκρασία (K)

Ένας συντελεστής διαχωρισμού μεταξύ του αέρα και του νερού της τάξης του  $3 \cdot 10^{-3}$  απαιτείται της εξάτμισης σε έναν αντιδραστήρα αερισμού λεπτής φυσαλλίδας. (Ternes 2006). Ο πίνακας 13 δείχνει ότι η σταθερά του νόμου του Henry και επομένως το  $K_{aw}$  των φαρμακευτικών ενώσεων είναι πολύ χαμηλό. Ως αποτέλεσμα, η εξάτμιση δεν θεωρείται ως ένας σημαντικός μηχανισμός για την απομάκρυνση των φαρμακευτικών ενώσεων.

**Πίνακας 13.** Σταθερές του νόμου του Henry και ο συντελεστής διαχωρισμού για επιλεγμένα φάρμακα (Πηγή: Αμερικάνικη Εθνική Βιβλιοθήκη της Ιατρικής),  $T = 25^{\circ}\text{C}$ .

Φαρμακευτική ένωση	Σταθερά του νόμου Henry (atm.m <sup>3</sup> /mol)	$K_{aw}$
Acetylsalicylic acid	1,30E-09	5,32E-08
Clofibric acid	2,19E-08	8,96E-07
Carbamazepine	1,08E-10	4,42E-09
Diclofenac	4,73E-12	1,93E-10
Ibuprofen	1,50E-07	6,13E-06
Metoprolol	1,40E-13	5,73E-12

Τέλος, οι αβιοτικοί μετασχηματισμοί μπορούν να συμβούν μέσω των διαδικασιών της υδρόλυσης και της φωτόλυσης. Ο Andreozzi (1998) έχει καθορίσει το χρόνο ημιζωής της carbamazepine, του clofibric acid και της diclofenac κατά τη φωτόλυση. Κατά τη διάρκεια του χειμώνα και σε γεωγραφικό πλάτος  $50^{\circ}\text{N}$  ο χρόνος ημιζωής της carbamazepine και του clofibric acid ήταν της τάξης των 100 ημερών. Αντίστοιχα, ο χρόνος υποδιπλασιασμού της diclofenac ήταν της τάξεως των 5 ημερών. Μια άλλη έρευνα έδειξε την ταχεία υποβάθμιση της diclofenac στη λίμνη Greifensee (στην Ελβετία). Η

απομάκρυνση της diclofenac στη λίμνη αυτή ήταν σε ποσοστό άνω του 90% (εισροή και εκροή σε μέγιστη συγκέντρωση 370 ng/L και 12 ng/L αντίστοιχα), πιθανότατα λόγω της φωτοαποικοδόμησης (Buser, Poiger et al. 1998). Εν γένει, η διεργασία της φωτόλυσης για την απομάκρυνση της diclofenac μπορεί να είναι σημαντική. Στις ΕΕΛ, η διαδικασία αυτή, ωστόσο, δεν είναι τόσο σημαντική, διότι δεν υπάρχει (σχεδόν) κανένα φως στις δεξαμενές ενεργού ιλύος.

### ***5.1.2 Επίδραση παραμέτρων στην απομάκρυνση των φαρμακευτικών ενώσεων στις ΕΕΛ***

Οι συνθήκες λειτουργίας των εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων, όπως η εφαρμογή μίας συσκευής υπερήχων, το pH του διαλύματος, ο χρόνος επαφής, οι συγκεντρώσεις του υποστρώματος, η παροχή (sparging) αέρα είναι όλα πολύ σημαντικά για την απόδοση της επεξεργασίας τόσο με θετική ή με αρνητική επίπτωση. Οι βέλτιστες συνθήκες όσον αφορά την απομάκρυνση των φαρμακευτικών προϊόντων περιλαμβάνουν χαμηλό pH και καλή παροχή (sparging) αέρα (V. Naddeo et al., 2009). Σύμφωνα με την τελευταία έρευνα, η εφαρμογή των υπερήχων οδήγησε σε αύξηση της βιοδιασπασιμότητας (35-65%), μέσω του προσδιορισμού του λόγου BOD5/COD σε επεξεργασμένα δείγματα, γεγονός που δείχνει ότι η εφαρμογή υπερήχων μπορεί να θεωρηθεί και ως προ-επεξεργασία για περαιτέρω βιολογικές ή άλλες διαδικασίες οξειδωσης, όπως και για την περαιτέρω οξειδωση της εξόδου πριν από την τελική διάθεσή της στον αποδέκτη.

### ***Επίδραση της συγκέντρωσης της βιομάζας και του χρόνου παραμονής των στερεών***

Πολλοί συγγραφείς (Kreuzinger et al., 2004b; Weiss and Reemtsma, 2008) έχουν δείξει ότι ένας υψηλός χρόνος παραμονής των στερεών, προωθεί την προσαρμογή των διαφόρων ειδών μικροοργανισμών, καθώς και την παρουσία των ειδών που αναπτύσσονται πιο αργά και άρα στην ανάπτυξη μίας βιοκοινότητας που θα μπορούσε να έχει μεγαλύτερη ικανότητα για την μεγαλύτερη απομάκρυνση φαρμακευτικών ουσιών, ενώ ταυτόχρονα βελτιώνει



σημαντικά το διαχωρισμό των αιωρούμενων στερεών. Αυτή είναι η περίπτωση για την απομάκρυνση της ιβουπροφαίνη και της δικλοφενάκη, όπως αναφέρθηκε και από τους Suárez et al. (2010) των οποίων η απομάκρυνση σημειώθηκε μόνο μετά από την ανάπτυξη συγκεκριμένων βακτηρίων. Επιπλέον, οι Kimura et al. (2007b) διαπίστωσαν ότι η μεγαλύτερη απομάκρυνση της δικλοφενάκη επετεύχθη σε εγκατάσταση που λειτουργούσε με σύστημα MBR και έναν υψηλό χρόνο παραμονής των στερεών (έως 65 ημέρες) σε σχέση με ένα συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος (με χρόνο παραμονής στερεών κατά μέσο όρο 7 ημερών) λόγω της διαφορετικής σύνθεσης των δύο ιλύων που προκύπτουν και σε διαφορετικές ικανότητες ρόφησης σε σχέση με την επιλεγμένη φαρμακευτική ένωση.

Ο αυξημένος χρόνος παραμονής στερεών, παρέχει τη δυνατότητα για την ανάπτυξη των βακτηριδίων νιτροποίησης, τα οποία συντελούν στην απομάκρυνση των αντιβιοτικών (Batt et al. 2006). Η έρευνα των Clara et al. (2005) ανέφερε μια συσχέτιση μεταξύ της παρατηρούμενης απομάκρυνσης της ibuprofen και του bezafibrate με το χρόνο παραμονής των στερεών. Στον επόμενο πίνακα (πίνακας 14) παρουσιάζεται ο χρόνος παραμονής για ορισμένες φαρμακευτικές ενώσεις, ενώ στον πίνακα 15 γίνεται ομαδοποίηση των φαρμακευτικών ενώσεων ανάλογα με το χρόνο παραμονής των στερεών, ο οποίος δίνει έναν βαθμό απομάκρυνσης, αλλά και ένα εύρος των τιμών του μεγέθους κατανομής οκτανόλης-νερού ( $K_{ow}$ ).

**Πίνακας 14.** Ομάδες φαρμακευτικών ενώσεων που απομακρύνονται σε ποσοστό 80%, βάσει του αντίστοιχου χρόνου παραμονής των στερεών για κάθε ένωση ξεχωριστά.

Φαρμακευτική ένωση	Χρόνος παραμονής στερεών (d)
Chloroxlenol	5
Oxybenzone	5
Caffeine	5
Ibuprofen	5
Benzophenone	13
Triclosan	10
Octylphenol	5-28
Galaxolide	> 30

Πηγή: Roger Stephenson and Goan Oppenheimer (2007)

Όσον αφορά στην κατηγορία των φαρμακευτικών ενώσεων, των ορμονικών διαταρακτών, ο ελάχιστος χρόνος παραμονής για την απομάκρυνση των οιστρογόνων είναι 10-12 ημέρες (Koh et al., 2008).

**Πίνακας 15.** Εύρος τιμών του μεγέθους  $K_{ow}$  για κατηγορίες φαρμακευτικών ενώσεων (PPCPs), σε συνδυασμό με το βαθμό απομάκρυνσης και το χρόνο παραμονής των στερεών για απομάκρυνση αυτών στο 80%.

Βαθμός απομάκρυνσης	Εύρος $\log K_{ow}$	Χρόνος παραμονής των στερεών
Καλός	-0,07 - 4,31	> 5
Μέτριος	2,73 - 4,76	> 10
Φτωχός	1,44 - 5,9	> 30

Πηγή: Roger Stephenson and Goan Oppenheimer (2007)

Ο Schroder (2002) πρότεινε ότι τα συστήματα MBR παρέχουν ένα ανταγωνιστικό πλεονέκτημα για τους μικροοργανισμούς οι οποίοι μπορούν να βιοαποδομήσουν επίμονες φαρμακευτικές ενώσεις ελαχιστοποιώντας το ξέπλυμα των βακτηρίων. Οι υψηλές συγκεντρώσεις βιομάζας σε ένα σύστημα MBR όχι μόνο οδηγεί σε μειωμένη παραγωγή λάσπης, αλλά επίσης σε μια μεγαλύτερη σταθερότητα και αντοχή της βιοκοινότητας σε απότομες μεταβολές των φορτίων εισόδου (Lee et al., 2003b). Η υψηλότερη συγκέντρωση βιομάζας στα συστήματα MBR οδηγεί σε μείωση του λόγου τροφής προς μικροοργανισμούς (F/M). Η σχετική αυτή έλλειψη τροφής σε βιοδιασπώμενες ουσίες μπορεί να προκαλέσει τους μικροοργανισμούς να μεταβολίσουν επίσης τις δύσκολα βιοαποικοδομήσιμες ενώσεις. Αυτό με τη σειρά του μπορεί να εξηγήσει γιατί η αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης για ορισμένες ανθεκτικές φαρμακευτικές ενώσεις (συμπεριλαμβανομένης της κετοπροφαΐνη και ναπροξένη) είναι υψηλότερη στα συστήματα MBR σε σύγκριση με τα συστήματα ενεργού ιλύος, καθώς και του γεγονότος ότι αυτό μπορεί να επιτευχθεί με χαμηλότερο υδραυλικό χρόνο παραμονής (Weiss and Reemtsma, 2008).

Υψηλός χρόνος παραμονής των στερεών σε συνδυασμό με μειωμένο λόγο F/M μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση της βιοποικιλότητας και μπορεί επίσης να ευνοήσει την απομάκρυνση των ενώσεων, όπως η τριμεθοπρίμη, ερυθρομυκίνη

και άλλα μακρολίδια αντιβιοτικά (Gobel et al., 2007). Ο υψηλός χρόνος παραμονής στερεών έχει επίσης ευεργετικά αποτελέσματα για την απομάκρυνση των φαρμακευτικών ενώσεων που τείνουν να συσσωρεύονται στη λάσπη, είτε λόγω των εγγενών ιδιοτήτων υδροφοβικότητας ή μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων με τη βιομάζα (όπως γίνεται η απομάκρυνση της τετρακυκλίνη, της σιπροφλοξασίνη, της οφλοξασίνη και της νορφλοξασίνη) (Kimet al., 2007). Επιπλέον, η βιομάζα σε ένα σύστημα MBR έχει ένα πιο βιώσιμο κλάσμα σε σχέση με ένα σύστημα ενεργού ιλύος (Cicek et al., 1999), που μπορεί να αποδοθεί στη βελτίωση της μεταφοράς μάζας λόγω της παρουσίας των μικρότερων συσσωματωμάτων (κροκίδες) (10-100 μm σε σύστημα MBR έναντι 100-500 μm σε σύστημα ενεργού ιλύος) και ένα μεγάλο μέρος των μικροοργανισμών του πλαγκτού. Αυτοί οι παράγοντες ευνοούν την επαφή μεταξύ των μικροοργανισμών και των φαρμακευτικών ενώσεων και την ενίσχυση της βιοαποικοδόμησης τους, καθώς και μερικές ενζυματικές δραστηριότητες (Cirja et al., 2008). Επιπρόσθετα, οι Clara et al. (2005), διαπίστωσαν ότι απαιτείται χρόνος παραμονής των στερεών μεγαλύτερος από 10 ημέρες για ορισμένες βιοαποικοδομήσιμες φαρμακευτικές ενώσεις (κυρίως ορμόνες, η bezafibrate και η ιβουπροφαίνη) για να επιτευχθεί χαμηλή συγκέντρωση στην έξοδο των εγκαταστάσεων. Οι Πίνακας 16 και 17, παρουσιάζουν την αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης για επιλεγμένες ενώσεις ανάλογα με τον χρόνο παραμονής των στερεών για συστήματα ενεργού ιλύος (πίνακας 16) και συστήματα MBR (πίνακας 17). Η θετική επίδραση της αύξησης του χρόνου παραμονής των στερεών εμφανίζεται για διάφορες φαρμακευτικές ενώσεις, ιδίως για τις ορμόνες, την ιβουπροφαίνη, την κετοπροφαίνη, την ναπροξένη, το bezafibrate, τη γεμφιβροζίλη, τη φλουοξετίνη, αντιβιοτικά τα οποία απομακρύνονται μέσω της βιοαποικοδόμησης, όπως επιβεβαιώνεται και από τους Strenn et al. (2004), ενώ σε αντίθετα αποτελέσματα προκύπτει για την απομάκρυνση της diclofenac η αύξηση του χρόνου παραμονής των στερεών σύμφωνα με την έρευνα των Clara et al. (2005). Επιπρόσθετα, η αύξηση του χρόνου παραμονής των στερεών πέραν των 30 ημερών συνήθως δεν καταλήγει σε ανάλογη σταθερή αύξηση ως προς την απομάκρυνση για τις περισσότερες ενώσεις (Suárez et al., 2008). Αυτό θα μπορούσε να εξηγηθεί από το γεγονός ότι η βιοδιάσπαση των φαρμακευτικών

ενώσεων, σε χαμηλές συγκεντρώσεις τροφής δεν πραγματοποιείται, λόγω των χαμηλών πιθανοτήτων ανάπτυξης σε συγκεκριμένους μικροοργανισμούς (Sirma et al., 2010).

Στους δύο πίνακες που ακολουθούν οι κατηγορίες των φαρμακευτικών ενώσεων που αναφέρονται είναι:

- κατηγορία A: αναλγητικά / αντιφλεγμονώδη
- κατηγορία B: αντιβιοτικά
- κατηγορία C: αντιδιαβητικά
- κατηγορία E: αντιϋπερτασιακά
- κατηγορία G: β-αναστολείς
- κατηγορία H: διουρητικά
- κατηγορία I: ρυθμιστές λιπιδίων
- κατηγορία J: ψυχιατρικά φάρμακα
- κατηγορία K: αναστολείς υποδοχέων
- κατηγορία L: ορμόνες
- κατηγορία M: βήτα παρεμποδιστές
- κατηγορία P: αντισηπτικά

**Πίνακας 16.** Μέσος όρος βαθμών απομάκρυνσης που προέκυψαν από συστήματα ενεργού ιλύος για επιλεγμένες φαρμακευτικές ενώσεις, σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής των στερεών.

Κατηγορία	Φαρμακευτική ένωση	Χρόνος παραμονής στερεών (d)	Βαθμός απομάκρυνσης	Πηγή
(A)	Acetaminophen	2,4/3 8/10/13	100/86,4 99,5/99,9/92	Roberts and Thomas (2006)/ Radjenovic et al.(2007) Yu et al.(2006)/ Radjenovic et al.(2009)/Jones et al.(2007)
	Diclofean	1,5/2/2,4/2,7/ 3 5/7/8/9,6/10 19/20 42/46/48/52/ 60	50/7,1/65,1/50/ 50 50/42/18/9/ 22 9,7/13 47/14/14/63/60 /3	Santos et al.(2009)/ Clara et al. (2005a)/ Roberts and Thomas (2006)/ Santos et al.(2009)/ Radjenovic et al.(2007) Santos et al.(2009)/Kimura et al.(2007)/Yu et al.(2006)/ Kreuzinger et al.(2004)/ Radjenovic et al.(2009) Clara et al. (2005a)/Vieno et al.(2005) Clara et al. (2005a)/ Clara et al. (2005b)/ Clara et al. (2005a)/ Clara et al. (2005b)/ Clara et al. (2004)/Suarez et al.(2005)
	Ibuprofen	1,5/1,5/2/2,4/ 2,7/3 5/7/8/8/9,6/ 10 13/19/20	89,5/87/-4,4/- 13/84/82,5 88,4/98/87/ 99/92/99 86/92/99,8	Santos et al.(2007)/ Santos et al.(2009)/ Clara et al. (2005a)/ Roberts and Thomas (2006)/ Santos et al.(2009)/ Radjenovic et al.(2007) Santos et al.(2009)/Kimura et al.(2007)/Yu et al.(2006)/ Zorita et al.(2009)/ Kreuzinger et al.(2004)/ Radjenovic et al.(2009) Jones et al.(2007)/ Clara et al. (2005a)/Vieno et al.(2005)

Κατηγορία	Φαρμακευτική ένωση	Χρόνος παραμονής στερεών (d)	Βαθμός απομάκρυνσης	Πηγή
<b>(A)</b>		42/46/48/52/60	99/98/98/97/82	Clara et al. (2005a)/ Clara et al. (2005b)/ Clara et al. (2005a)/ Clara et al. (2004)/Suarez et al.(2005)
	Indomethacine	3/10	23/<10	Radjenovic et al.(2007)/ Radjenovic et al.(2009)
	Ketoprofen	1,5/1,5/2,7/3 5/7/8/10/20	37/52/56/52 30/55/77/55/92	Santos et al.(2007)/ Santos et al.(2009)/ Santos et al.(2009)/ Radjenovic et al.(2007) Santos et al.(2009)/Kimura et al.(2007)/Yu et al.(2006)/ Radjenovic et al.(2009)/Vieno et al.(2005)
	Mefenamic acid	3/7/10/13	29/72/5/92	Radjenovic et al.(2007)/ Kimura et al.(2007)/ Radjenovic et al.(2009)/ Jones et al. (2007)
	Naproxen	1,5/1,5/2,7/3 5/7/8/8/10 20/60	35/43/71/85 89/64/88/93/72 95/68	Santos et al.(2007)/ Santos et al.(2009)/ Santos et al.(2007)/ Radjenovic et al.(2007) Santos et al.(2007)/Kimura et al.(2007)/Yu et al.(2006)/ Zorita et al.(2009)/ Radjenovic et al.(2009) Vieno et al.(2005)/ Suarez et al.(2005)
	Propyphanazone	3/10	42/38	Radjenovic et al.(2007)/ Radjenovic et al.(2009)
	<b>Αντιβιοτικά (B)</b>	Amoxicillin	12,5	96
Azithromycin		5/18	74/39;45	Yasojima et al. (2006)/Ghosh et al.(2009)
Clarithromycin		5/9 11/18	46/62 4,5/50;83	Yasojima et al. (2006)/ Sahar et al.(2011) Gobel et al.(2007)/ Ghosh et al.(2009)
Erythromycin		3 5,6/7/9/10 11/12/20	24 4,4/26/19/35 3/15/19	Radjenovic et al.(2007) Xu et al.(2007)/Li and Zhang (2011)/ Sahar et al.(2011)/Radjenovic et al.(2007) Gobel et al.(2007)/ Li and Zhang (2011)/Gulkowska et al.(2008)
Penicillin V		12,5	60	Watkinson et al. (2007)
Roxithromycin		2/5,6/7/9/9,6 11/12/18 46;52	27/12,5/40/22/- 4 19/46/39;-32 -80;44	Clara et al. (2005b)/ Xu et al.(2007)/Li and Zhang (2011)/ Sahar et al.(2011)/ Kreuzinger et al.(2004) Gobel et al.(2007)/ Li and Zhang (2011)/ Ghosh et al.(2009) Clara et al. (2005b)
Sulfamethazine		6;19 4;6/7;12/19	100 100;16/100/100	Garcia-Galan et al. (2011) Garcia-Galan et al. (2011)/ Li and Zhang (2011)/ Garcia-Galan et al. (2011)
Sulfamethoxazole		3/6/7/9/10 11/12/12,5/1 5/18/18 20/46	56/54;71/62/10 /74 4,5/90/25/100/ 39/26 42/32	Radjenovic et al.(2007)/ Garcia-Galan et al. (2011)/ Sahar et al.(2011) Radjenovic et al.(2007)/ Li and Zhang (2011)/ Gobel et al.(2007)/ Li and Zhang (2011)/ Watkinson et al. (2007)/Lindberg et al. (2005)/ Ghosh et al.(2009)/ Ghosh et al.(2009)
Sulfapyridine		4/6/19	20/77;89/6	Garcia-Galan et al. (2011)
Tetracycline		7/12 18/20		Li and Zhang (2011) Ghosh et al.(2009)/ Gulkowska et al.(2008)
Trimethoprim		2,4 7/9/10 11/11/12/ 12,5/15/18/2 0/20/22/55	-56 42/0/40 -2/7/13/85/ 41/-88;35/14/ -17;63/-34/53	Roberts and Thomas (2006) Li and Zhang (2011)/ Sahar et al.(2011)/Radjenovic et al.(2007) Lindberg et al. (2005)/ Gobel et al.(2007)/ Li and Zhang (2011)/ Watkinson et al. (2007)/ Lindberg et al. (2005)/ Ghosh et al.(2009) /Lindberg et al. (2005)/ Gulkowska et al.(2008)/ Lindberg et al. (2005)/Batt et al.(2006)
<b>(C)</b>	Glibenclamide	3/10	44,5/46	Radjenovic et al.(2007)/ Radjenovic et al.(2009)
<b>(E)</b>	Hydrochlorothiazide	3/10	76/<10	Radjenovic et al.(2007)/ Radjenovic et al.(2009)

## 5 | Μεταβολική τύχη των φαρμακευτικών ενώσεων στο υδάτινο περιβάλλον

Κατηγορία	Φαρμακευτική ένωση	Χρόνος παραμονής στερεών (d)	Βαθμός απομάκρυνσης	Πηγή
(G)	Atenolol	3/8/9/10 14,6/18,5	<10/71/76/61 73/44	Radjenovic et al.(2007)/ Carucci et al.(2006)/Maurer et al.(2007)/Radjenovic et al.(2009) Maurer et al.(2007)/Wick et al.(2009)
(G)	Metoprolol	3/9/10 14,6/18,5	<10/31/25 29/21	Radjenovic et al.(2007)/ Maurer et al.(2007)/Radjenovic et al.(2009) Maurer et al.(2007)/Wick et al.(2009)
	Propranolol	9/10 14,6/18,5	28/59 35/0	Maurer et al.(2007)/Radjenovic et al.(2009) Maurer et al.(2007)/ Wick et al.(2009)
	Sotalol	9/10 14,6/18,5	26/21 27/18	Maurer et al.(2007)/ Wick et al.(2009)
(I)	Bezafibrate	2/3 9,6/10 19/20 42/46/48/52/ 52	36,8/48 36/81 37/94 90/53,9/53,8/99 ,9/97	Clara et al. (2005a)/ Radjenovic et al.(2007) Kreuzinger et al.(2004)/ Radjenovic et al.(2009) Clara et al. (2005a)/Vieno et al.(2005) Clara et al. (2005a)/ Clara et al. (2005b)/ Clara et al. (2005a)/ Clara et al. (2005b)/ Clara et al. (2004)
	Clofibrilic acid	2,4/3 7/8	84/28 50/55	Roberts and Thomas (2006)/ Radjenovic et al.(2007) Kimura et al. (2007)/Zorita et al.(2009)
	Gemfibrozil	3/8/10	39/68/5	Radjenovic et al.(2007)/Yu et al.(2006)/ Radjenovic et al.(2009)
	Pravastatin	3/10	62/59	Radjenovic et al.(2007)/Radjenovic et al.(2009)
(J)	Carbamazepine	1,5/1,5/2/2,7/ 3 5/9,6/10 18,5/19 42/46/48/52/ 52/60	-4/11/-3/7/ <10 -67/35/<10 -12/-47 -35/-43/-43/ - 11/0/<10	Santos et al.(2007)/ Santos et al.(2009)/ Clara et al. (2005a)/ Santos et al.(2009)/ Radjenovic et al.(2007) Santos et al.(2007)/ Kreuzinger et al.(2004)/ Radjenovic et al.(2009) Wick et l.(2009)/ Clara et al. (2005a) Clara et al. (2005a)/ Clara et al. (2005b)/ Clara et al. (2005a)/ Clara et al. (2005b)/ Clara et al. (2004)/Suarez et al.(2005)
	Diazepam	60	8	Suarez et al.(2005)
	Fluoxetine	8/10	54,5/33	Zorita et al.(2009)/ Radjenovic et al.(2009)
	Norfluoxetine	8	48	Zorita et al.(2009)
(K)	Famotidine	10	60	Radjenovic et al.(2009)
	Loratidine	10	15	Radjenovic et al.(2009)
	Ranitidine	3/8/10	42/28,5/25	Radjenovic et al.(2007)/ Carucci et al.(2006)/ Radjenovic et al.(2009)
(L)	Estradiol	8/10	22/98	Zorita et al.(2009)/Joss et al.(2004)
	Estrone	10/11/19	96/99/-35	Joss et al.(2004)/Andersen et al.(2003)/ Clara et al. (2005a)
	Ethinylestradiol	9,6/10	70/94	Kreuzinger et al.(2004)/ Joss et al.(2004)
(M)	Salbutamol	13	95	Jones et al.(2007)
(P)	Triclosan	8	69	Yu et al. (2006)

**Πίνακας 17.** Μέσος όρος βαθμών απομάκρυνσης που προέκυψαν από συστήματα MBR για επιλεγμένες φαρμακευτικές ενώσεις, σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής των στερεών.

Κατηγορία	Φαρμακευτική ένωση	Χρόνος παραμονής στερεών (d)	Βαθμός απομάκρυνσης	Πηγή
Αναλγητικά (A)/	Diclofenac	10/15 22/27/37/65	60/51 33/51/23/82	Clara et al. (2004)/ Kimura et al. (2007) Clara et al. (2005a)/Clara et al. (2005b)/Quintana et al. (2005)/Kimura et al. (2007)

Κατηγορία	Φαρμακευτική ένωση	Χρόνος παραμονής στερεών (d)	Βαθμός απομάκρυνσης	Πηγή
αντιφλεγμονώδη	Ibuprofen	10/11/15/20 22/27/37/65	97/99/95 97/99/97	Clara et al. (2004)/Kreuzinger et al.(2004)/ Kimura et al. (2007) Clara et al. (2005a)/Clara et al. (2005b)/Quintana et al. (2005)
	Ketoprofen	15 37/65	83 62/99	Kimura et al. (2007) Quintana et al. (2005)/Kimura et al. (2007)
	Mefenamic acid	15/65	77/93	Kimura et al. (2007)
	Naproxen	15 37/65	96 71/98	Kimura et al. (2007) Quintana et al. (2005)/Kimura et al. (2007)
Αντιβιοτικά (B)	Azithromycin	33/70	5/24	Gobel et al. (2007)
	Clarithromycin	16 33/70/70	57 41/92/88	Gobel et al. (2007) Gobel et al. (2007)/Sahar et al.(2011)/ Gobel et al. (2007)
	Erythromycin	16 33/70/70	34 26/79/87	Gobel et al. (2007) Gobel et al. (2007)/Sahar et al.(2011)/ Gobel et al. (2007)
	Roxithromycin	16/20 27/33/70/70	39/75 34/62/59/59	Gobel et al. (2007) /Kreuzinger et al.(2004) Clara et al. (2005b)/Gobel et al. (2007)/Sahar et al.(2011)/ Gobel et al. (2007)
	Sulfamethoxazole	11/16 33/70/70	57/37 38/0/37	Kreuzinger et al.(2004)/Gobel et al. (2007) Gobel et al. (2007)/Sahar et al.(2011)/ Gobel et al. (2007)
	Sulfapyridine	16 33/70	60 50/58	Gobel et al. (2007) Gobel et al. (2007)/ Gobel et al. (2007)
	Trimethoprim	16 33/70/70	30 34/88/87	Gobel et al. (2007) Gobel et al. (2007)/Sahar et al.(2011)/ Gobel et al. (2007)
Ρυθμιστές λιπιδίων (I)	Bezafibrate	10/11/20 22/27/37	97/94/76 77/96/91	Clara et al. (2004)/Kreuzinger et al.(2004)/ Kreuzinger et al.(2004) Clara et al. (2005a)/Clara et al. (2005b)/Quintana et al. (2005)
	Clofibric acid	15/65	50/82	Kimura et al. (2007)
Ψυχιατρικά φάρμακα (J)	Carbamazepine	10/11 22/27	0/11 -13/4,4	Clara et al. (2004)/Kreuzinger et al.(2004) Clara et al. (2005a)/Clara et al. (2005b)
Ορμόνες (L)	Estradiol	30	99	Joss et al. (2004)
	Estrone	22/30	9/96	Clara et al. (2005a)/ Joss et al. (2004)
	Ethinylestradiol	10/11;20 30	70/66;25 76	Clara et al. (2004)/Kreuzinger et al.(2004) Joss et al. (2004)

Στα συστήματα MBR συνήθως λειτουργούν σε χρόνους παραμονής των στερεών πλέον των 15 ημερών, όπως αναφέρεται στον πίνακα 15, σε σύγκριση με τα συστήματα εενργού υλός όπου οι αντίστοιχοι χρόνοι παραμονής είναι σε 15 ημέρες κατά ανώτατο όριο, αυτό θα μπορούσε να εξηγήσει την καλύτερη απομάκρυνση και τις υψηλότερες αποδόσεις που επιτεύχθηκαν στα συστήματα MBR, όπως αναφέρθηκε και στους Clara et al. (2005), Radjenovic et al. (2009) και Weiss and Reemtsma (2008). Επιπλέον, στα συστήματα MBR, οι μεμβράνες κρατούν τα αιωρούμενα σωματίδια, συμπεριλαμβανομένων τυχόν προσροφημένων φαρμακευτικών ενώσεων, οδηγώντας σε πολύ μικρή

συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών στην έξοδο και σχετικά χωρίς μολυσματικούς παράγοντες (για παράδειγμα, γλιβενκλαμίδα).

Οι Weiss and Reemtsma (2008) διαπίστωσαν ότι το μεγαλύτερο πλεονέκτημα του συστήματος MBR βρίσκεται στο εύρος των ενώσεων που έχουν μέτρια απομάκρυνση στα συστήματα ενεργού ιλύος (συμπεριλαμβανομένης της ναπροξένη, της δικλοφενάκη, της φεναζόνης, του clofibric acid). Σε αυτά τα συστήματα (MBR) είναι δυνατό να δίνουν στην έξοδο των λυμάτων μικρότερες συγκεντρώσεις σε φαρμακευτικές ενώσεις σε σύγκριση με το σύστημα ενεργού ιλύος, ακόμη και με χαμηλότερο υδραυλικό χρόνο παραμονής.

Σε αντίθεση με τα παραπάνω οι Radjenovic et al. (2009), αναφέρουν υψηλότερες συγκεντρώσεις στην ιλύ σε σύστημα MBR παρά σε ένα σύστημα ενεργού ιλύος για τις υδροχλωροθειαζίδη, αζιθρομυκίνη, καρβαμαζεπίνη και κετοπροφαίνη, ενώ άλλες μελέτες (Joss et al., 2005; Vieno et al., 2007) παρατήρησαν ότι δεν υπάρχει σαφής συσχετισμός μεταξύ της απομάκρυνσης και του χρόνου παραμονής στερεών, ιδιαίτερα για τους β-αναστολείς, τη καρβαμαζεπίνη και τα αντιβιοτικά σιπροφλοξασίνη, οφλοξασίνη και νορφλοξασίνη. Επιπρόσθετα, οι Clara et al. (2004) αναφέρουν ότι δεν βρήκαν σημαντικές διαφορές στην απόδοση στην απομάκρυνση των φαρμακευτικών ενώσεων, όπως η δικλοφενάκη, η ιβουπροφαίνη, η καρβαμαζεπίνη, η bezafibrate και η αιθινυλοιστραδιόλης μεταξύ συστήματος ενεργού ιλύος και συστήματος MBR όταν λειτουργεί με παρόμοιο χρόνο ανακυκλοφορίας της ιλύος, γεγονός που υποδηλώνει ότι ο τύπος του αντιδραστήρα έχει μικρότερη σημασία από τον χρόνο παραμονής των στερεών. Αν και ο χρόνος παραμονής των στερεών έχει αναφερθεί ως καθοριστικός για τη βιοαποδόμηση φαρμακευτικών ενώσεων, λόγω εμπλουτισμού της συγκεκριμένης βιοκοινότητας που εκκρίνει ένζυμα και είναι σε θέση να βιοαποδομήσει αυτές τις ενώσεις (Cirja et al., 2008), η επίδραση μιας αύξησης του χρόνου παραμονής των στερεών, δεν κατέστη σαφές με ενώσεις, όπως η ναπροξένη και η σουλφαμεθοξαζόλη (Lishman et al., 2006; Vieno et al., 2007c), ενώ είναι συχνά μία διακύμανση του ποσοστού απομάκρυνσης.



Επίδραση του υδραυλικού χρόνου παραμονής

Η επίδραση του υδραυλικού χρόνου παραμονής για τη βελτίωση της αποτελεσματικότητας της απομάκρυνση των φαρμακευτικών ενώσεων δεν είναι τόσο σημαντική όπως ερευνήθηκε από διαφορετικούς ερευνητές, όπως οι Bernhard et al. (2006) και οι Vieno et al. (2007c) οι οποίοι ασχολήθηκαν με την απομάκρυνση της δικλοφενάκη και τους β-αναστολείς ατενολόλη, μετοπρολόλη, acebutolol και σοταλόλη. Επιπρόσθετα, από μία μελέτη των Reif et al. (2008), διαπιστώθηκε ότι οι αποκλίσεις στην επεξεργασία λυμάτων με διαφορετικό υδραυλικό χρόνο παραμονής δεν είχε καμία επίδραση του βιολογικού μετασχηματισμού των δώδεκα PPCPs συμπεριλαμβανομένου της ιβουπροφαίνης. Ομοίως, δεν υπήρχε διαφορά στην απομάκρυνση των αντιβιοτικών ανάμεσα σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης (ΑΣΚ) ή επεξεργασία με συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος (Bel et al., 2007). Επομένως, καταλήγει κανείς στο συμπέρασμα ότι άμεσες συγκρίσεις μεταξύ των διαφόρων τύπων αντιδραστήρων και των συνθηκών λειτουργίας δημιουργούν σύγχυση (Jeanne Kagle et al., 2009).

Οι Gros et al. (2010) και García-Galán et al. (2011) ερεύνησαν δύο πλήρεις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων στην Ισπανία σε διάφορους υδραυλικούς χρόνους παραμονής, δηλαδή στις 7-10 ώρες και 32 ώρες ως προς την απομάκρυνση πλήθος φαρμακευτικών ενώσεων που καλύπτουν διαφορετικές θεραπευτικές κατηγορίες, όπου στην πρώτη ΕΕΛ ήταν τα αναλγητικά / αντιφλεγμονώδη, τα αντιβιοτικά, οι ρυθμιστές των λιπιδίων, τα διουρητικά, οι β-αναστολείς και στην δεύτερη ΕΕΛ ήταν τα αντιβιοτικά σουλφοναμίδες. Ως συμπέρασμα συσχέτισαν την παρατηρούμενη αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης των φαρμακευτικών ενώσεων με τους αντίστοιχους χρόνους ημιζωής  $t_{1/2}$  με την υπόθεση ότι η μείωση της συγκέντρωσης μέσα στο χρόνο είναι ανάλογη προς τη συγκέντρωση που παραμένει (που προκύπτει μια κινητική ψευδο-πρώτη τάξης για την απομάκρυνση). Ο χρόνος ημιζωής εκτιμήθηκε σύμφωνα με την εξίσωση:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

όπου  $k$ : ο σταθερός ρυθμός απομάκρυνσης που υπολογίζεται σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση, όπου  $c$  είναι η συγκέντρωση των φαρμακευτικών ενώσεων

στα εισερχόμενα λύματα (δείκτης  $inf$ ) και στα εξερχόμενα λύματα (δείκτης  $eff$ ) από την εγκατάσταση.

$$\ln\left(\frac{C_{eff}}{C_{inf}}\right) = -k * t$$

Στη συνέχεια, οι παραπάνω ερευνητές βρήκαν ότι οι ενώσεις με ένα χρόνο ημιζωής ( $t_{1/2}$ ) μικρότερο από τον υδραυλικό χρόνο παραμονής στην εγκατάσταση παρουσίασαν γενικά υψηλή απόδοση απομάκρυνσης, καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι ο χρόνος ημιζωής δίνει μια ιδέα για τον απαιτούμενο χρόνο που πρέπει να παραμείνουν οι ενώσεις στο βιολογικό αντιδραστήρα για να διασφαλιστεί η αποτελεσματική απομάκρυνση τους.

Συγκεκριμένα βρήκαν τρεις διαφορετικές καταστάσεις:

- i. για τις ενώσεις με υψηλή απόδοση απομάκρυνσης και υψηλό ποσοστό βιοαποδόμησης (χαμηλό  $t_{1/2}$ ), όπως η ιβουπροφαίνη, η ναπροξένη, το σαλικυλικό οξύ, η ακεταμινοφαίνη και η εναλαπρίλη,
- ii. για τις ενώσεις με κακή ή χωρίς απομάκρυνση και χαμηλή βιοαποδόμηση (υψηλό  $t_{1/2}$ ) όπως η καρβαμαζεπίνη, ο υδραυλικός χρόνος παραμονής δεν επηρεάζει την απομάκρυνση των ενώσεων, και
- iii. για το ποσοστό των ενώσεων με μέτρια απομάκρυνση και βιοαποδόμηση, ο υδραυλικός χρόνος παραμονής φαίνεται να παίζει σημαντικό ρόλο, με τρόπο να αυξάνεται η αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης τους όταν αυξάνεται ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (συμπεριλαμβανομένων της φαμοτιδίνη, της ρανιτιδίνη και της πραβαστατίνη).

Οι Gros et al. (2010) καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι οι ουσίες που δεν είναι βιοαποδομήσιμες (υψηλή σταθερά απομάκρυνσης  $k$  ή χαμηλό  $t_{1/2}$ ) και έχουν χαμηλό συντελεστή  $K_d$  (συντελεστής κατανομής ιλύος νερού), που αντιστοιχεί σε χαμηλή τάση να απορροφάται στη λυματολάσπη) επηρεάζονται περισσότερο από τον υδραυλικό χρόνο παραμονής, ενώ οι ενώσεις με υψηλό συντελεστή  $K_d$  και μικρή σταθερά  $k$  επηρεάζονται περισσότερο από τον χρόνο παραμονής των στερεών. Ωστόσο, υπάρχουν και άλλες ενώσεις, όπως η ιβουπροφαίνη με μεγάλη σταθερά  $k$  και μικρό συντελεστή  $K_d$  που απομακρύνονται και ανεξάρτητα του υδραυλικού χρόνου παραμονής και του χρόνου παραμονής των στερεών.

Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα για μία канаδική ΕΕΛ (με χρόνο παραμονής στερεών 2 έως 10ημέρες), οι Metcalfe et al. (2003) καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι λόγω του μεγάλου χρόνου ημιζωής που παρατηρήθηκε για τις περισσότερες από τις ενώσεις που διερευνώνται στη μονάδα επεξεργασίας λυμάτων, απαιτούνται υψηλότεροι υδραυλικοί χρόνοι παραμονής προκειμένου να ενισχυθεί η απομάκρυνση των ενώσεων.

### Επίδραση του pH

Οι τιμές του pH μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά την απομάκρυνση των φαρμακευτικών ενώσεων, ιδίως των αντιβιοτικών (σιπροφλοξασίνη, τετρακυκλίνη και πενικιλίνη G), οι οποίες διαθέτουν διαφορετικές λειτουργικές ομάδες εντός του ίδιου του μορίου τους. Στην πραγματικότητα, κάτω από διαφορετικές τιμές του pH, το μόριο μπορεί να είναι ουδέτερο, κατιονικό, ανιονικό ή επαμφοτερίζων με αποτέλεσμα οι φυσικές, χημικές και βιολογικές ιδιότητες του (ρόφηση, φωτοευαισθησία, αντιβιοτική δραστηριότητα και τοξικότητα), να μεταβάλλεται αναλόγως (Kümmerer, 2009; Cirja et al., 2008). Οι Tadkaew et al. (2010) ερεύνησαν τις επιδράσεις μικτών διαλυμάτων με pH μεταξύ 5 και 9 ως προς την απομάκρυνση των σουλφαμεθοξαζόλη, καρβαμαζεπίνη, δικλοφενάκη, ιβουπροφαίνη και κετοπροφαίνη από ένα σύστημα MBR και βρήκαν ότι η αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης των ιονιζόμενων ενώσεων (σουλφαμεθοξαζόλη, δικλοφενάκη, ιβουπροφαίνη και κετοπροφαίνη) εξαρτάται σημαντικά από τις τιμές του pH. Στο pH 5, ο υψηλός βαθμός απομάκρυνσης των ενώσεων μπορεί να οφείλεται στη συμπεριφορά τους είδους τους. Με άλλα λόγια, σε αυτό το pH, οι ενώσεις αυτές υπάρχουν κυρίως στην υδρόφοβη μορφή τους και ως εκ τούτου, θα μπορούσαν εύκολα να απορροφηθούν στην ενεργό ύλη, με αποτέλεσμα τον υψηλότερο βαθμό απομάκρυνσης σε σύγκριση με λιγότερο όξινης συνθήκες στον αντιδραστήρα. Ο βαθμός απομάκρυνσης της μη ιονιζόμενης carbamazepine ήταν σχετικά ανεξάρτητος από τις τιμές του pH. Τα παραπάνω έρχονται σε συμφωνία και με τα αποτελέσματα των Urase et al. (2005).

### Επίδραση της θερμοκρασίας

Οι βιολογικές αντιδράσεις επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από τη θερμοκρασία, και οι χαμηλότερες αποδόσεις έχουν παρατηρηθεί κατά τη διάρκεια του χειμώνα και σε ψυχρότερα κλίματα (Vieno et al., 2005). Επιπλέον, με βάση τα στοιχεία που συλλέγονται σχετικά με την απομάκρυνση φαρμακευτικών ενώσεων σε έξι διαφορετικές μεγάλες μονάδες επεξεργασίας λυμάτων στην Ιταλία, οι Castiglioni et al. (2006) διαπίστωσαν ότι υπάρχουν φαρμακευτικές ενώσεις που παρουσιάζουν πραγματικά υψηλότερες αποδόσεις απομάκρυνσης το καλοκαίρι από ότι τον χειμώνα. Για παράδειγμα, η αμοξυκιλλίνη (με μέσο όρο απομάκρυνσης 75% το χειμώνα και 100% το καλοκαίρι), η ατενολόλη (10% και 55% αντίστοιχα), το bezafibrate (15% και 87% αντίστοιχα), η εναλαπρίλη (18% και 100% αντίστοιχα), η φουροσεμίδη (8% και 54% αντίστοιχα), η ιβουπροφαίνη (38% και 93% αντίστοιχα), η ρανιτιδίνη (39% και 84% αντίστοιχα) και η σουλφαμεθοξαζόλη (17% και 71% αντίστοιχα). Επιπρόσθετα, μια άλλη ομάδα των ενώσεων έχει παρόμοιο βαθμό απομάκρυνσης στις δύο εποχές. Αυτές είναι η σιπροφλοξασίνη (60%), η υδροχλωροθειαζίδη (30%) και η οφλοξασίνη (50%). Τέλος, μια τρίτη ομάδα έχει βαθμό απομάκρυνσης κοντά στο μηδέν και το χειμώνα και το καλοκαίρι. Αυτές οι ενώσεις είναι η καρβαμαζεπίνη, η κλαριθρομυκίνη, η ερυθρομυκίνη και η σαλβουταμόλη.

Οι Hai et al. (2011) διερεύνησαν την επίδραση της θερμοκρασίας στην απομάκρυνση επιλεγμένων φαρμακευτικών ενώσεων που περιέχονται σε συνθετικά λύματα τα οποία οδηγούνται σε ένα σύστημα MBR εργαστηριακής κλίμακας. Τελικά ανέφεραν ότι η απομάκρυνση των πιο υδρόφοβων ενώσεων (συμπεριλαμβανομένων της estrone, ethinylestradiol, estradiol και triclosan) ήταν σταθερή κατά τη διακύμανση της θερμοκρασίας μεταξύ 10-35°C. Από την άλλη πλευρά, για τις λιγότερο υδρόφοβες ενώσεις (salicylic acid, ketoprofen, naproxen, metronidazole, ibuprofen, acetaminophen, diclofenac, gemfibrozil, carbamazepine και estradiol) παρατηρήθηκε μεγαλύτερη διακύμανση των βαθμών απομακρύνσεων στις χαμηλότερες τιμές θερμοκρασίας (10-35°C). Με λίγες εξαιρέσεις, η λειτουργία στους 45°C σαφώς άσκησε αρνητικές συνέπειες για την απόδοση στην απομάκρυνση των εξεταζόμενων ενώσεων. Ωστόσο, εξακολουθεί να είναι ασαφές κατά πόσον η εξάρτηση της θερμοκρασίας, που παρατηρείται συχνά στην βιολογική αποδόμηση των οργανικών και των

θρεπτικών (C, N και P ενώσεις), ισχύει επίσης και για τη αποδόμηση των αντιβιοτικών ή των φαρμακευτικών ενώσεων γενικά (Gobel et al., 2007; Tauхе- et Wuersch et al., 2005; Ternes, 1998).

## 5.2. Μεταβολική τύχη φαρμακευτικών ενώσεων στις EEN

Η απομάκρυνση φαρμακευτικών ενώσεων από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας πόσιμου νερού εξαρτάται από εγγενείς χημικές ιδιότητες αυτών, όπως το μοριακό βάρος, η υδροφοβικότητα, ο αρωματικός χαρακτήρας της ένωσης και η λειτουργική σύνθεση της δομής της ένωσης (Jasim S.Y. et al., 2006 και Westerhoff P., 2003).

Ένα συμβατικό σύστημα επεξεργασίας επιφανειακών υδάτων αποτελείται από διεργασίες επεξεργασίας όπως η συσσωμάτωση, η κροκίδωση, η καθίζηση, η διήθηση και η απολύμανση. Το όζον (O<sub>3</sub>) και η υπεριώδης ακτινοβολία (UV) μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως οξειδωτικά και απολυμαντικά, αλλά το χλώριο και οι χλωραμίνες είναι τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα μέσα για τελική απολύμανση, έτσι ώστε να διατηρείται μία υπολειπόμενη απολυμαντική δράση στο σύστημα διανομής του πόσιμου νερού. Από τις συμβατικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού έχει βρεθεί ότι απομακρύνεται λιγότερο από το 25% των φαρμακευτικών ουσιών [Kim et al., 2007 και Westerhoff P., 2003].

Κατά την προεπεξεργασία αναμένεται να απομακρυνθούν μόνο οι υδρόφοβες ενώσεις που συνδέονται με τα σωματίδια. Σε γενικές γραμμές τα στάδια αυτά δεν είναι αποτελεσματικά για την αφαίρεση των φαρμακευτικών ενώσεων από το νερό. Αυτό επιβεβαιώθηκε σε μια μελέτη συσσωμάτωσης/ κροκίδωσης/ καθίζησης εργαστηριακής κλίμακας για την απομάκρυνση αντιβιοτικών με προσθήκη αλάτων σιδήρου και αλουμινίου (Adams et al., 2002). Σε συνθήκες προσομοίωσης, κατά την επεξεργασία πόσιμου νερού με αρχικές συγκεντρώσεις αντιβιοτικών στην τάξη των ng/L και δόση κροκιδωτικού αλουμινίου στα 68 mg/L σε pH 6~8, τα ποσοστά απομάκρυνσης της σουλφαμεθοξαζόλης (sulfamethoxazole) και τριμεθοπρίμης (trimethoprim) ήταν κάτω του 20%, ενώ η ένυδρη ερυθρομυκίνη-H<sub>2</sub>O (erythromycin-H<sub>2</sub>O) μπορούσε να απομακρυνθεί έως και 33% (Westerhoff P. et al., 2005). Η ερυθρομυκίνη είναι πολύ πιο υδρόφοβη από την σουλφαμεθοξαζόλη και την τριμεθοπρίμη (log Kow = 3,06, 0,89 και 0,91 αντίστοιχα) και είναι συνεπώς πιο πιθανό να προσροφηθεί στα στερεά και άρα να εμφανίσει υψηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης. Η δικλοφενάκη (diclofenac), η καρβαμαζεπίνη (carbamazepine), το bezafibrate,

και το clofibric οξύ είχαν επίσης ελάχιστη απομάκρυνση λόγω καθίζησης, κατά την προσθήκη χλωριούχου τρισθενούς σιδήρου (Sacher F. et al., 2000).

Αντίθετα, το ελεύθερο χλώριο είναι σε θέση να απομακρύνει έως και το 50% περίπου των φαρμακευτικών ενώσεων, ενώ οι χλωραμίνες έχουν χαμηλότερη απόδοση στην απομάκρυνση. Ενώσεις που έδειξαν υψηλή απομάκρυνση από την παρουσία του ελεύθερου χλωρίου, αλλά χαμηλή απομάκρυνση από τις χλωραμίνες είναι τα αντιβιοτικά, όπως η σουλφαμεθοξαζόλη, η τριμεθοπρίμη και η ερυθρομυκίνη (Khiari, 2007).

Οι προηγμένες τεχνολογίες επεξεργασίας νερού όπως ο οζονισμός, η επεξεργασία με ενεργό άνθρακα σε κόκκους (GAC) και η υπεριώδη ακτινοβολία έχουν καλύτερα αποτελέσματα στην απομάκρυνση μικρών συγκεντρώσεων οργανικών ουσιών. Παρά το γεγονός ότι λίγες μελέτες έχουν ασχοληθεί με την απομάκρυνση των φαρμακευτικών ενώσεων από μία διεργασία UV, έχει αποδειχτεί ότι η διαδικασία αυτή μπορεί να απομακρύνει αποτελεσματικά τις φαρμακευτικές ουσίες. Η υπεριώδης ακτινοβολία χρησιμοποιείται ευρέως για την απολύμανση του πόσιμου νερού στην Ευρώπη. Στις Ηνωμένες Πολιτείες, αυτή η τεχνολογία αποκτά όλο και μεγαλύτερη σημασία σήμερα, δεδομένου ότι η χρήση του μπορεί να μειώσει τη δόση χλωρίου που εφαρμόζεται για την τελική απολύμανση (Sharpless C.M. and Linden K.L., 2001).

Για την εφαρμογή της υπεριώδους ακτινοβολίας, μια τυπική δόση στα 5-40 mJ/cm<sup>2</sup> έχει δείξει ότι προσφέρει τη μείωση της συγκέντρωσης αρκετών φαρμακευτικών ουσιών σε αρκετές τάξεις μεγέθους χαμηλότερη από ότι στην αρχή [Khiari D., 2007 και Snyder S.A. et al., 2003]. Αντίθετα, οι έρευνες των Rosenfeldt and Linden (2004) και Khiari (2007), έχουν δείξει ότι απαιτείται ένας συνδυασμός υπεριώδης ακτινοβολίας υψηλότερης δόσης (400 mJ/cm<sup>2</sup> και υψηλότερα), με υπεροξείδιο του υδρογόνου (3 mg/L και άνω) ώστε να επιτευχθεί να απομακρυνθούν οι περισσότερες φαρμακευτικές ενώσεις.

Ο ενεργός άνθρακας σε σκόνη (PAC) και ο κοκκώδης ενεργός άνθρακας (GAC) μπορούν να επιτύχουν υψηλή απομάκρυνση των φαρμακευτικών ενώσεων, ειδικά στις υδρόφοβες ενώσεις. Η αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης είναι συνάρτηση του χρόνου επαφής, του οργανικού φορτίου, της χημικής δομής, της διαλυτότητας και του τύπου άνθρακα (Ternes et al., 2002, Yoon Y. et al., 2003,

Snyder et al., 2006). Τα αναλγητικά ibuprofen, naproxen, sulfamehtoxazole και dichlofenac είναι μερικά από τα πιο ανθεκτικά συστατικά που υπάρχουν στην επεξεργασία με ενεργό άνθρακα (Khiari, 2007). Επιπρόσθετα, υπάρχουν διάφορες ενώσεις με υψηλή διαλυτότητα στο νερό ή / και με μικρή απομάκρυνση ακόμα και στη χρήση του GAC [Jones O.A.H. et al., 2005].

Η προσρόφηση με χρήση ενεργού άνθρακα θα μπορούσε να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στην απομάκρυνση των PhACs, αλλά ο ανταγωνισμός με πολικές ή μεγαλύτερες σε μέγεθος ενώσεις, συμπεριλαμβανομένων των φυσικών οργανικών ουσιών (Natural Organic Matter), έχει σημαντική επίδραση. Για παράδειγμα, αν και η προσθήκη των 10 έως 20 mg/L ενεργού άνθρακα σε σκόνη (PAC) συνέβαλε στην αποτελεσματική απομάκρυνση επτά αντιβιοτικών από αποσταγμένο νερό (50 έως περισσότερο από 99% απομάκρυνση), όταν το ίδιο πείραμα διεξήχθη στο νερό του ποταμού, ο βαθμός απομάκρυνσης μειώθηκε από 10 έως 20% (Snyder S.A. et al., 2003).

Η ποσοστιαία απομάκρυνση των σουλφοναμίδων (sulfonamides), της τριμεθοπρίμης (trimethoprim) και του carbadox σε ένα διηθημένο δείγμα (0,45 μm) των επιφανειακών υδάτων με διαλυμένο αρχικά οργανικό περιεχόμενο των 10,7 mg/L κυμάνθηκε από 49 έως 73% και 65 έως 100% σε δόσεις ενεργού άνθρακα (PAC) των 10 και 20 mg/L, αντίστοιχα (Adams C. et al., 2002). Σε ένα άλλο εργαστηριακής κλίμακας πείραμα, με μια αρχική συγκέντρωση αντιβιοτικών (σουλφαμεθοξαζόλη, τριμεθοπρίμη, και ερυθρομυκίνη-H<sub>2</sub>O) από 30 έως 150 ng/L, απομακρύνθηκαν με την προσθήκη 4 mg/L PAC κατά 21%, 93%, και 65%, αντίστοιχα, σε ένα φυσικό νερό με διαλυμένο οργανικό περιεχόμενο (DOC) στα 3,5 mg/L και με χρόνο επαφής στις 4 h (Westerhoff P. et al., 2005). Αυτά τα ευρήματα δείχνουν ότι και οι φυσικές οργανικές ουσίες (NOM) σε επιφανειακά ύδατα, μπορούν να ανταγωνιστούν με τα αντιβιοτικά για την προσρόφηση τους στον ενεργό άνθρακα (PAC), οπότε η διαδικασία αυτή μπορεί να θεωρηθεί κάπως αναποτελεσματική ως μέσο απομάκρυνσης των φαρμακευτικών ουσιών.

Οι προχωρημένες διεργασίες οξείδωσης με όζον ή/και με υπεροξείδιο του υδρογόνου βελτιώνει σε μεγάλο βαθμό την οξείδωση και εφαρμόζεται συχνά σε διαδικασίες ανακύκλωσης των λυμάτων και την έμμεση επαναχρησιμοποίησή



τους. Βάση προηγμένων διεργασιών οξειδωσης έχει βρεθεί ότι το όζον ή/και με το υπεροξείδιο του υδρογόνου είναι πολύ πιο αποτελεσματικά στην απομάκρυνση των φαρμακευτικών ουσιών όπως η carbamazepine, το dichlofenac, η ethinylestradiol και το benzafibrate σε δόσεις όζοντος 0,5-3,0 mg/l (Ternes T.A. et al., 2002).

Το όζον ( $O_3$ ), με υψηλό δυναμικό οξειδωσης, αναμένεται να οξειδώνει τις οργανικές ενώσεις πιο γρήγορα από ότι το χλώριο ή το διοξείδιο του χλωρίου. Ο οζονισμός χρησιμοποιείται σε μονάδες επεξεργασίας πόσιμου νερού για την απολύμανση και την οξείδωση ουσιών που προκαλούν χρώμα, γεύση και οσμή, τον έλεγχο των επιπέδων του σιδήρου και μαγγανίου, αποσταθεροποίηση των κολλοειδών υλικών για την ενίσχυση της κροκίδωσης, οξείδωση πρόδρομων ουσιών (DBP) και την εξάλειψη των οργανικών ουσιών (Haas, 1990). Το όζον είναι ένα πολύ επιλεκτικό οξειδωτικό και θα αντιδράσει με διπλούς δεσμούς, με ενεργές αρωματικές ενώσεις και πρωτοταγείς αμίνες. Η ουσία diclofenac απομακρύνεται αποτελεσματικά σε δόση όζοντος της τάξης των 1 mg/L, αλλά δεν ισχύει το ίδιο για την ibuprofen ή το clofibrac οξύ (με  $C_0 = 2\mu\text{g/L}$  και χρόνος αντίδρασης 10 min) (Zwiener C. and Frimmel F.H., 2000). Από την άλλη πλευρά, σε ποσοστό μεγαλύτερο από 70% επιτυγχάνεται απομάκρυνση όλων των φαρμακευτικών ουσιών σε κάθε πιλοτική μονάδα που πραγματοποιήθηκε με δόση όζοντος 2,5 mg/L (Snyder et al., 2005).

Η χλωρίωση σε συνδυασμό με τον οζονισμό μπορεί να επιτύχει υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης σε συνάρτηση με τη χημική δομή και τις συνθήκες επεξεργασίας, όπως το pH και τη δόση του οξειδωτικού (Zwiener & Frimmel, 2000, Adams et al., 2002, Huber et al., 2003, 2005, Snyder et al., 2003, Ternes et al., 2003, Pinkston & Sedlak, 2004, Kim et al., 2007).

Η επεξεργασία με μεμβράνες είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική στην απομάκρυνση των χημικών ουσιών από το νερό, και η αποτελεσματικότητα εξαρτάται από τις φυσικές και χημικές ιδιότητες, όπως το μοριακό βάρος, η υδροφοβικότητα, η πολικότητα, η χημική φύση και το μέγεθος των πόρων των μεμβρανών. Ορισμένες μελέτες (Yoon et al., 2006, Khiari, 2007) πρότειναν ότι η νανοδιήθηση (NF) μπορεί να επιτύχει καλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης για τις περισσότερες ενώσεις από ότι η υπερδιήθηση (UF) / μικροδιήθηση (MF), μεμβράνες, ως

αποτέλεσμα της υδρόφοβης προσρόφησης και του μεγέθους των ουσιών. Ουσίες μεγάλου μοριακού βάρους θα πρέπει να απομακρυνθούν πριν από την επεξεργασία, ειδικά με NF μεμβράνες, λόγω της πρόωρης στόμωσης που επιτυγχάνεται. Η αντίστροφη όσμωση (RO) είναι επίσης ιδιαίτερα αποτελεσματική, παρά τις μικρές συγκεντρώσεις ορισμένων ενώσεων. Ωστόσο, ένα διπλό σύστημα μεμβρανών RO εγκαταστάθηκε προκειμένου να απομακρυνθούν όλες τις ενώσεις σε συγκεντρώσεις κάτω των ορίων ανίχνευσης (Khiari, 2007).

Οι διεργασίες διήθησης με μεμβράνες που χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία πόσιμου νερού αποσκοπούν στην παραγωγή νερού με υψηλή χημική και μικροβιολογική ποιότητα. Διαδικασίες όπως η αντίστροφη όσμωση, η νανοδιήθηση και η υπερδιήθηση βρέθηκαν να αφαιρούν αποτελεσματικά πολλές PhACs από το νερό (Kim S.D. et al., 2007, Yoon Y. et al., 2006). Ωστόσο, ένα σημαντικό μειονέκτημα της χρήσης οποιασδήποτε από αυτές τις διαδικασίες διήθησης είναι ότι η εξάλειψη των PhACs συνοδεύεται από παραγωγή πυκνού διαλύματος απόρριψης στο οποίο η συγκέντρωση των ουσιών είναι πολύ μεγαλύτερη και θα απαιτήσει, κατά συνέπεια, επιπλέον επεξεργασία και διάθεση (USEPA, 2005). Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα ποσοστά απομάκρυνσης από συγκεκριμένες διεργασίες επεξεργασίας πόσιμου νερού. Στον πίνακα που ακολουθεί συνοψίζονται οι βαθμοί απομάκρυνσης για κάθε διεργασία επεξεργασίας του πόσιμου νερού, στις διάφορες χώρες, και ανάλογα την κλίμακα εφαρμογής (πιλοτική, εργαστηριακή ή πλήρης).

**Πίνακας 18.** Επεξεργασία πόσιμου νερού και βαθμός απομάκρυνσης φαρμακευτικών ενώσεων.

Διαδικασία επεξεργασίας	Ποσοστό απομάκρυνσης (%)	Κλίμακα	Χώρα (αριθμός ενώσεων)	Αναφορά
Αντίστροφη όσμωση	> 99	Πιλοτική	Γερμανία (6)	Heberer, Reddersen & Mechlinski (2002)
Αντίστροφη όσμωση	70 – 91	Εργαστηριακή	Ιαπωνία (6)	Kimura et al. (2004)
Αντίστροφη όσμωση	10 – 85	Εργαστηριακή		
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3 – >95	Εργαστηριακή	ΗΠΑ (2)	Rosenfeldt & Linden (2004)
Συσσωμάτωση	24 – 72	Εργαστηριακή	ΗΠΑ (49)	Westerhoff et al.

Διαδικασία επεξεργασίας	Ποσοστό απομάκρυνσης (%)	Κλίμακα	Χώρα (αριθμός ενώσεων)	Αναφορά
PAC (20mg/l)	> 80	Εργαστηριακή	ΗΠΑ (49)	(2005)
PAC (1 mg/l)	40 - 75	Εργαστηριακή		
Cl <sub>2</sub>	25 - 75	Εργαστηριακή		
O <sub>3</sub>	5 - 95	Εργαστηριακή		
O <sub>3</sub>	33 - 100	Εργαστηριακή	Γερμανία (9)	McDowell et al. (2005)
ClO <sub>2</sub>	0 - 100	Εργαστηριακή	Γερμανία (11)	Huber et al. (2005)
Νανοδιύλιση	> 98	Εργαστηριακή	Αυστραλία (3)	Nghiem et al. (2005)
Νανοδιύλιση	> 80	Εργαστηριακή		
Μικροδιύλιση	< 30	Εργαστηριακή	ΗΠΑ (27)	Yoon et al. (2006)
Νανοδιύλιση	30 - 90	Εργαστηριακή		
Συσσωμάτωση	<5 - 30	Εργαστηριακή	Φινλανδία (5)	Vieno et al. (2006)
Cl <sub>2</sub>	20 - 100	Εργαστηριακή	Ιαπωνία (9)	Simazaki et al. (2008)
PAC	> 98	Εργαστηριακή		
Συσσωμάτωση	< 15	Εργαστηριακή		
PAC/συσσωμάτωση/καθίζηση	0	Πλήρη	ΗΠΑ (1)	
Cl <sub>2</sub>	100	Πλήρη	ΗΠΑ (1)	
Συσσωμάτωση	0	Πλήρη	Κορέα (6)	Kim et al. (2007)
Μικροδιύλιση	0	Πλήρη		
GAC	100	Πλήρη	Κορέα (6)	Kim et al. (2007)
Νανοδιύλιση	30 - >90	Πλήρη	Ισπανία (12)	Radjenovic et al. (2008)
Αντίστροφη ώσμωση	45 - >90	Πλήρη		
Απολύμανση	2 - 97	Πλήρη	Γαλλία (7)	ANSES (2011)
Φυσικοχημική	31 - 94	Πλήρη		
O <sub>3</sub> + ενεργός άνθρακας	47 - 97	Πλήρη		
Μεμβράνες	6 - 68	Πλήρη		
Προχλωρίωση	0 - >99	Πλήρη	Ισπανία (35)	Huerta-Fontela et al. (2011)
Συσσωμάτωση/αμμοδιύλιση	<30 - 100	Πλήρη		
O <sub>3</sub>	5 - >99	Πλήρη		
GAC	55 - >75	Πλήρη		
Cl <sub>2</sub>	14 - 100	Πλήρη		

### 5.3 Τρόπος διαχείρισης της γνώσης της συγκέντρωσης των φαρμακευτικών ενώσεων στο υδάτινο περιβάλλον

Στη διεθνή βιβλιογραφία υπάρχει πληθώρα ερευνών και δημοσιεύσεων όσον αφορά στην μεταβολική τύχη των φαρμακευτικών ενώσεων στον κύκλο του νερού. Ακόμα κι αν οι μελέτες είναι συνεπείς, οφείλεται να γίνουν και κάποιες συγκεκριμένες βελτιώσεις ή τουλάχιστον διευκρινίσεις, ώστε να ληφθούν ευρύτερα υπόψη. Το πρώτο πράγμα είναι η ολοκληρωμένη προσέγγιση του ισοζυγίου μάζας (χωρικά και χρονικά, σε διαλυμένα και μη, στερεά), καθώς και να εξεταστεί η εφαρμογή του σε συνδυασμό με έγκαιρες περιβαλλοντικές μετρήσεις (Beausse, 2004).

Ακόμα, θα έπρεπε να απασχολεί ιδιαίτερα τους ερευνητές, η διάκριση μεταξύ των φυσικών και των ανθρωπογενών πηγών προέλευσης των φαρμακευτικών ενώσεων, όπως για παράδειγμα οι ορμόνες που προέρχονται από την απέκκριση των φαρμάκων λόγω κατάποσης (π.χ. οιστρογόνα, αντισυλληπτικά, με εξαίρεση την ethynylestradiol η οποία είναι αποκλειστικά συνθετική) ή από φυσική έκκριση ορμονών από οργανισμούς κατά τη σύνθεση και μεταβολισμό αυτών των ουσιών. Τα αντιβιοτικά, ως ένα ακόμα παράδειγμα, δεν απαντούν στη φύση, όπως και ορισμένες ημισυνθετικές και συνθετικές χημικές ουσίες (Khan et al., 2007), ενώ από την άλλη μεριά το ακετυλοσαλικυλικό οξύ (δηλαδή η ασπιρίνη) δεν προέρχεται αποκλειστικά από το σαλικυλικό οξύ ή τις ουσίες keratolytic, dermatice, τα συντηρητικά τροφίμων, αλλά και φυσικά από το περιβάλλον (Heberer, 2002). Τέλος, λαμβάνοντας υπόψη, την περιορισμένη γνώση σχετικά με την κατανάλωση, το μεταβολισμό και τη βιοαποικοδόμηση των ουσιών, η μεταβλητότητα των συγκεντρώσεων, ανάλογα με τη γεωγραφική (κατανάλωση) και χρονική (εποχές) θέση μίας περιοχής, απαιτείται επιτόπια έρευνα και επεξεργασία δεδομένων, προκειμένου να γίνουν οι κατάλληλες συγκρίσεις, όπου είναι δυνατόν.

Ο αριθμός των PPCPs που ανιχνεύεται σε μονάδες επεξεργασίας λυμάτων και νερού αυξάνεται και αυτή η αύξηση δεν οφείλεται μόνο στην αυξημένη χρήση των φαρμάκων και των ειδών προσωπικής φροντίδας (Daughton και Ternes, 1999), αλλά και από τη βελτίωση των μεθόδων ανίχνευσης (Suarez et al., 2008).

Τα επίπεδα των PPCPs στις ΕΕΛ είναι συνήθως σε χαμηλές συγκεντρώσεις, σε μέρη στο δισεκατομμύριο (μg/L) (Suarez et al., 2008), ωστόσο, οι

συγκεντρώσεις αυτές εξακολουθούν να αποτελούν αιτία ανησυχίας δεδομένου ότι οι περισσότερες από αυτές τις ενώσεις έχουν βιολογική δραστηριότητα σε χαμηλές συγκεντρώσεις (Daughton και Ternes, 1999, Suarez et al., 2008). Επιπλέον, οι ουσίες αυτές μπορούν να λειτουργήσουν συνεργικά ή ακόμα και με απρόσμενους τρόπους (Daughton και Ternes, 1999), όπως είναι η παρουσία οιστρογονικής δράσης (Isidori et al., 2006, Jobling et al., 1996, Nakamura et al., 2002), ή η ύπαρξη τοξικότητας ορισμένων συνθετικών καλλυντικών (Breitholtz et al., 2003, Daughton και Ternes, 1999, Gooding et al., 2006).

Η απομάκρυνση των PPCPs σε μονάδες επεξεργασίας λυμάτων, περιορίζει την απελευθέρωσή τους στο υδάτινο περιβάλλον κατάντη, αλλά παρουσιάζονται προκλήσεις για τη διάθεση της ύλης καθαρισμού των λυμάτων καθώς πολλές ενώσεις PPCPs έχουν προσροφηθούν στην ύλη, χωρίς να έχουν υποστεί κάποια μείωση στη συγκέντρωσή τους (Jeanne Kagle et al., 2009).

Οι περισσότερες μελέτες που εξετάζουν την τύχη των ενώσεων αυτών σε μονάδες επεξεργασίας λυμάτων λαμβάνουν υπόψιν τις συγκεντρώσεις της αρχικής (μητρικής) ουσίας και όχι το ευρύ φάσμα των γνωστών ή πιθανών μεταβολιτών ή/και μετασχηματισμένων/ συζευγμένων ουσιών στα λύματα εισόδου και εξόδου, με αποτέλεσμα η παράλειψη αυτή μπορεί να οδηγήσει σε σύγχυση αποτελεσμάτων, διότι οι μετασχηματισμένες/ συζευγμένες ουσίες μπορούν να λειτουργήσουν ως μια δεξαμενή παραγωγής της μητρικής ένωσης PPCP (Heberer, 2002, Ternes et al., 2004, 1999). Αν και οι συζευγμένες ουσίες συχνά δεν είναι βιολογικά ενεργές, μπορούν να διασπαστούν ενζυματικά για να απελευθερώσουν τη μητρική ένωση PPCP (Daughton και Ternes, 1999, Joss et al., 2005, Ternes et al., 2004.). Ορισμένες μελέτες (Goel et al., 2007, Joss et al., 2005) έχουν αναφέρει αποκλίσεις στο ισοζύγιο μάζας ορισμένων ενώσεων PPCPs (π.χ. το αντιβιοτικό σουλφαμεθοξαζόλη). Μια εξήγηση που προτείνεται για αυτήν τη διαφορά είναι η διάσπαση της εισρεόμενης συζευγμένης ένωσης PPCP, στη μητρική ένωση στην έξοδο των λυμάτων (Bel et al., 2007, Joss et al., 2005). Σε ορισμένες περιπτώσεις, η απομάκρυνση της ένωσης πραγματοποιείται με τη μετατροπή της σε σχηματισμό μιας άλλης. Αυτή είναι η περίπτωση για την ορμόνη 17β-οιστραδιόλη (E2), η οποία μετατρέπεται σε οιστρόνη (E1) (Carballa et al., 2004, De Mes et al., 2005, Suarez et al., 2008, Ternes et al., 1999) και οδηγεί

σε μη εμφανή αφαίρεση της E1 ή την αύξηση της συγκέντρωσης κατά τη διάρκεια της βιολογικής επεξεργασίας των λυμάτων.

Οι αρνητικές τιμές που λαμβάνουν οι βαθμοί απομάκρυνσης για ορισμένες ουσίες, συνεπάγεται ότι κατά τη διάρκεια επεξεργασίας στην ΕΕΛ, υπήρξε αύξηση της συγκέντρωσής τους, όπως αναφέρεται σαφώς στην βιβλιογραφία από τους ερευνητές Gros et al. (2009), Jelic et al. (2011), Wick et al. (2009) και Joss et al. (2005). Η εξήγηση θεωρείται ότι είναι λόγω των ενώσεων που μετασχηματίζονται μέσα στην εγκατάσταση, όπως είναι τα δεσμευμένα μόρια με σάκχαρα, μεθύλια, γλυκόζη, κ.ά.. Η εξήγηση θεωρείται επίσης στο ανεπαρκές πρωτόκολλο δειγματοληψίας, αλλά και η φύση της διάθεσης των συγκεκριμένων ουσιών (Jelic et al., 2011). Επομένως, η εκτίμηση της συγκέντρωσης των ουσιών που μελετούνται είναι υποεκτιμημένη επειδή λογαριάζεται βάση των μέσων τιμών των συγκεντρώσεων των ουσιών, δεν λαμβάνεται υπόψιν ο μετασχηματισμός άλλων ενώσεων σε αυτές των οποίων η συγκέντρωση προσδιορίζεται (δεσμευμένα μόρια), καθώς επίσης και το χρονικό ανάλογο της στιγμής της δειγματοληψίας, ιδιαίτερα στην είσοδο των ΕΕΛ.

Για παράδειγμα, η έρευνα των Nie et al. (2011) αποδεικνύει ότι οι συγκεντρώσεις των οιστρογόνων στην έξοδο των ΕΕΛ είναι μεγαλύτερες από ότι στη είσοδο, την περίοδο του χειμώνα και της άνοιξης, για την ίδια ΕΕΛ. Έτσι, η συγκέντρωση του οιστρογόνου E1 στην έξοδο είναι 301,5 ng/l τη στιγμή που στην είσοδο έχει συγκέντρωση 3,5 ng/l. Αντίθετα, το καλοκαίρι και το φθινόπωρο, οι συγκεντρώσεις των οιστρογόνων στην έξοδο των ΕΕΛ είναι κατά πολύ μικρότερες, έως το σημείο που στην περίπτωση του οιστρογόνου E2 δεν ανιχνεύεται καθόλου.

Ακόμα, η αντίσταση της φαρμακευτικής ένωσης carbamazepine στην αποδόμησή της, μπορεί να εξηγηθεί ως το αποτέλεσμα της αδυναμίας των μικροοργανισμών (Pérez και Barceló, 2007a) ή της μεταφοράς των μεταβολιτών της ουσίας στο περιβάλλον σε δεσμευμένες μορφές αυτής, άρα και δύσκολα αποδομήσιμες και αφομοιώσιμες από τους μικροοργανισμούς (Lai et al., 2002).

Συνολικά, τα ποσοστά απομάκρυνσης κατά τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (κατά τα έργα πρωτοβάθμιας, δευτεροβάθμιας και τριτοβάθμιας επεξεργασίας) και πόσιμου νερού (συμβατικό σύστημα επεξεργασίας και

προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού) από το σύνολο των φαρμακευτικών ενώσεων που εξετάζονται στην παρούσα εργασία, παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί.





**Πίνακας 19.** Ποσοστά απομάκρυνσης των φαρμακευτικών ενώσεων κατά τα έργα επεξεργασίας λυμάτων και πόσιμου νερού.

	ΕΕΛ				ΕΕΝ	
	Α-βάθμια	Β-βάθμια	ΜΒΡ	Γ-βάθμια	Συμβατικό	Προχωρημένες μέθοδοι
<b>Αναλγητικά/ αντιφλεγμονώδη</b>						
Acetaminophen ή Paracetamol		76-100	98->99	5,5 υπερδιήθηση 30-70 υπεριώδη ακτινοβολία >99,9	98	45 νανοδιύλιση 60-85 αντίστροφη ώσμωση 72-93 ενεργός άνθρακας
Acetylsalicyl acid (Aspirin)		90-100		85-95 οζόνωση		
Diclofenac	12-56 70 προσθήκη κροκιδωτικού FeCl <sub>3</sub>	<0-77	<0-87	<0 60 αμμόφιλτρα και χλωρίωση >70 οζόνωση και χλωρίωση >90	<10-66 κροκίδωση 10 αμμοδιύλιση 80-95 χλωρίωση	39->90 ενεργός άνθρακας >90 οζόνωση 100 αντίστροφη ώσμωση νανοδιύλιση
Fenoprofen		63-90				
Ibuprofen	<0-45	65-100	97->99	<30 υπεριώδη ακτινοβολία 30-70 χλωρίωση >99 συνδυασμένη αμμοδιήθηση νανοδιύλιση ενεργός άνθρακας	10 αμμοδιύλιση <20 κροκίδωση	16 ενεργός άνθρακας 92 οζόνωση 98 οζόνωση, ενεργός άνθρακας και διύλιση

	ΕΕΛ				ΕΕΝ	
	Α-βάθμια	Β-βάθμια	ΜΒΡ	Γ-βάθμια	Συμβατικό	Προχωρημένες μέθοδοι
Indomethacine	15	15-23	39-43	0-50 υπερδιήθηση >90 οζόνωση, ενεργός άνθρακας, μικροδιήθηση/ αντίστροφη ώσμωση		
Ketoprofen	3-12	31->90	44-99	23-83 αμμοδιύλιση 52-94 οζόνωση 85 ενεργός άνθρακας		85-95 αντίστροφη ώσμωση 95 νανοδιύλισης
Mefenamic acid	4-16	<0-92	35-75	54-99 οζόνωση 96 οζόνωση και υπεροξείδιο του υδρογόνου <0 αμμοδιύλιση ή/και οζόνωση		30 νανοδιύλισης 45-70 αντίστροφη ώσμωση
Naproxen	2-30	31-98	41->99	12,5 υπερδιήθηση 52-96 αμμοδιύλιση 92 αμμόφιλτρα και χλωρίωση 68-99,9 οζόνωση >99 αντίστροφη ώσμωση 90-92 ενεργός άνθρακας	10 αμμοδιύλιση 53-95 χλωρίωση	99 οζόνωση, ενεργός άνθρακας και διύλιση
Propyphenazone		<0-87	60-65		100 χλωρίωση	>97 νανοδιύλιση >95 αντίστροφη ώσμωση

	ΕΕΛ				ΕΕΝ	
	Α-βάθμια	Β-βάθμια	ΜΒΡ	Γ-βάθμια	Συμβατικό	Προχωρημένες μέθοδοι
Salicylic acid		48-100	95	89-94 αμμόφιльтра και χλωρίωση		
<b>Αντιβιοτικά</b>						
Amoxicillin	<0	100				
Chloremphenicol		90				
Clarithromycin		0-99		40 αμμοδιύλιση 90 οζόνωση		
Enrofloxacin	0	0-50		38 μικροδιύλιση 75 αντίστροφη ώσμωση		
Erythromycin		<0-100	9-45	21 οζόνωση και υπεροξειδίο του υδρογόνου 31 αμμοδιύλιση 92 οζόνωση >97 αντίστροφη ώσμωση, νανοδιύλιση	100	95-99 προχλωρίωση, κροκίδωση/συσσωμάτωση/καθίζηση, αμμοδιύλιση, οζόνωση, ενεργός άνθρακας και διύλιση, υπερδιήθηση, αντίστροφη ώσμωση και επαναμετάλλωση
Lincomycin	8	33-85		50 μικροδιύλιση		99 οζόνωση, ενεργός άνθρακας και διύλιση

	ΕΕΛ				ΕΕΝ	
	Α-βάθμια	Β-βάθμια	ΜΒΡ	Γ-βάθμια	Συμβατικό	Προχωρημένες μέθοδοι
Lincomycin				90 αντίστροφη ώσμωση		>99 οζόνωση, ενεργός άνθρακας, διύλιση, υπερδιήθηση, αντίστροφη ώσμωση και επαναμετάλλωση
Macrolides				<20->95 χλωρίωση <20-45 υπεριώδη ακτινοβολία 20-45 αμμοδιύλιση 80-95 ενεργός άνθρακας >95 οζόνωση >95 αντίστροφη ώσμωση/νανοδιύλιση		
fluoroquinolones				20-95 χλωρίωση <20->80 υπεριώδη ακτινοβολία 20-45 αμμοδιύλιση 65-95 ενεργός άνθρακας >95 οζόνωση >95 αντίστροφη ώσμωση/νανοδιύλιση		

	ΕΕΛ				ΕΕΝ	
	Α-βάθμια	Β-βάθμια	ΜΒΡ	Γ-βάθμια	Συμβατικό	Προχωρημένες μέθοδοι
Monensin Na	50	<0-90		75 μικροδιύλιση 100 αντίστροφη ώσμωση		
Metronidazole		23-30				
Norfloxacin	<0-94	20-91		69 μικροδιύλιση 97 αντίστροφη ώσμωση		
Ofloxacin	<0-94	<0-100	91-94	55-100 κροκίδωση και καθίζηση 94 οζόνωση και υπεροξειδίο του υδρογόνου 97 αντίστροφη ώσμωση 69 μικροδιύλιση 65 οζόνωση 0 υπεριώδη ακτινοβολία		
Penicillin V	90	80 40 100				
Roxithromycin		<0-91	34-74	23 αμμοδιύλιση 43 μικροδιύλιση		

	ΕΕΛ				ΕΕΝ	
	Α-βάθμια	Β-βάθμια	ΜΒΡ	Γ-βάθμια	Συμβατικό	Προχωρημένες μέθοδοι
Roxithromycin				92 οζόνωση 93 αντίστροφη ώσμωση		
Sulfamethazine						91-99 προχλωρίωση, κροκίδωση/ συσσωμάτωση/ καθίζηση, αμμοδιύλιση, οζόνωση, ενεργός άνθρακας και διύλιση, υπερδιήθηση, αντίστροφη ώσμωση και επαναμετάλλωση
Sulfamethoxazole	<0	<0-100	56-81	4,5 υπερδιήθηση 71 αμμοδιύλιση 96 οζόνωση >99 αντίστροφη ώσμωση, νανοδιύλιση	100	95 νανοδιύλιση >99 οζόνωση, ενεργός άνθρακας και διύλιση, οζόνωση, ενεργός άνθρακας, διύλιση, υπερδιήθηση, αντίστροφη ώσμωση και επαναμετάλλωση
Sulfonamide				<20 αμμοδιύλιση 45->95 χλωρίωση >95 οζόνωση 20-95 UV		

	ΕΕΛ				ΕΕΝ	
	Α-βάθμια	Β-βάθμια	ΜΒΡ	Γ-βάθμια	Συμβατικό	Προχωρημένες μέθοδοι
Sulfonamide				65-95 ενεργός άνθρακας >80 αντίστροφη ώσμωση/νανοδιύλιση		
Tetracycline	100	14-100		<20 αμμοδιύλιση >95 οζόνωση >95 χλωρίωση >95 ενεργός άνθρακας >80 UV		
Trimethoprim	<0-25	3-100	<0->76	18 υπερδιήθηση 20-89 αμμοδιύλιση 50->95 οζόνωση 44->80 αντίστροφη ώσμωση 44-65 UV 65-95 ενεργός άνθρακας 80->95 χλωρίωση		>53 οζόνωση 99 κροκίδωση/συσσωμάτωση/ καθίζηση, αμμοδιύλιση, οζόνωση, ενεργός άνθρακας και διύλιση
Tylosin	100	<0-63		50 μικροδιύλιση 95 αντίστροφη ώσμωση		94-99 κροκίδωση/συσσωμάτωση/ καθίζηση, αμμοδιύλιση, οζόνωση, ενεργός άνθρακας και διύλιση

	ΕΕΛ				ΕΕΝ	
	A-βάθμια	B-βάθμια	MBR	Γ-βάθμια	Συμβατικό	Προχωρημένες μέθοδοι
<b>Ρυθμιστές λιπιδίων</b>						
Atrovastatin		<0				
Bezafibrate	<0	0-100	77-96	70-80 οζόνωση 70 οζόνωση και χλωρίωση 94 οζόνωση και υπεροξείδιο του υδρογόνου <30 υπεριώδη ακτινοβολία		98 προχλωρίωση, κροκίδωση/συσσωμάτωση/ καθίζηση, αμμοδιύλιση, οζόνωση, ενεργός άνθρακας και διύλιση
Clofibric acid	5-58	10-64	67	0 αμμοδιύλιση 0 υπερδιήθηση 35,5 κροκίδωση και καθίζηση 60 κροκίδωση/καθίζηση και αμμοδιύλιση 63 ενεργός άνθρακας 74 αμμόφιльтра και χλωρίωση 50-89 οζόνωση 98 υπεροξείδιο του υδρογόνου και UV 90 MBR και οζόνωση 98 MBR, οζόνωση και UV		



	ΕΕΛ				ΕΕΝ	
	Α-βάθμια	Β-βάθμια	ΜΒΡ	Γ-βάθμια	Συμβατικό	Προχωρημένες μέθοδοι
Clofibric acid				97 ΜΒΡ, υπεροξείδιο του υδρογόνου και UV		
Fenofibrate		<0-<10				
Gemfibrozil	7	<0-90	33-95	<0 υπερδιήθηση <30 χλωρίωση 73 αμμόφιλτρα και χλωρίωση 88 αμμοδιήθηση 73 αμμοδιήθηση και ΜΒΒΡ 97 αμμοδιήθηση και οζόνωση 98 αμμοδιήθηση, οζόνωση και ΜΒΒΡ 80-90 οζόνωση >89 αντίστροφη ώσμωση 99,9 οζόνωση και υπεροξείδιο του υδρογόνου	59-93 χλωρίωση	99 οζόνωση, ενεργός άνθρακας και διύλιση 99 οζόνωση, ενεργός άνθρακας, διύλιση, υπερδιήθηση, αντίστροφη ώσμωση και επαναμετάλλωση 50-90 αντίστροφη ώσμωση 52 νανοδιύλιση
Pravastatin		59-62	83-86			91 προχλωρίωση, κροκίδωση/ συσσωμάτωση/ καθίζηση, αμμοδιύλιση, οζόνωση, ενεργός άνθρακας και διύλιση

	ΕΕΛ				ΕΕΝ	
	A-βάθμια	B-βάθμια	MBR	Γ-βάθμια	Συμβατικό	Προχωρημένες μέθοδοι
<b>Διουρητικά/ αντιϋπερτασικά</b>						
Diltiazem		38-77				
Enalapril		>80	>86	81 αμμοδιήθηση 91 αμμοδιήθηση και οζόνωση 96 αμμοδιήθηση, οζόνωση και MBBR		
Furosemide		0-80			100 προχλωρίωση	
Hydrochlorthiazide		<0-38	0-22	0 αμμοδιύλιση 0 αμμοδιύλιση και MBBR 94 αμμοδιύλιση και οζόνωση 94 αμμοδιύλιση, οζόνωση και MBBR 99,8 οζόνωση και υπεροξείδιο του υδρογόνου 99,8 αλκαλική οζόνωση		90 νανοδιύλιση >95 αντίστροφη ώσμωση
<b>Αντιδιαβητικά</b>						
Glibenclamide		<0-46	75-96		71-86 χλωρίωση	85 νανοδιύλιση

	ΕΕΛ				ΕΕΝ	
	Α-βάθμια	Β-βάθμια	ΜΒΡ	Γ-βάθμια	Συμβατικό	Προχωρημένες μέθοδοι
Glibenclamide						82-85 αντίστροφη ώσμωση
<b>β-αναστολείς</b>						
Atenolol		44-92	70-91	56 αμμοδιύλιση 72 αμμοδιύλιση και ΜΒΒΡ 77 οζόνωση και υπεροξειδίο του υδρογόνου 77 αλκαλική οζόνωση 95 αμμοδιύλιση και οζόνωση 97 αμμοδιύλιση, οζόνωση και ΜΒΒΡ	0 προχλωρίωση 20 αμμοδιύλιση 97 συνολικά	90 οζόνωση 96 ενεργός άνθρακας
Metoprolol	15	<0-83	30-80	0 αμμοδιύλιση 12,5 αλκαλική οζόνωση 22 οζόνωση και υπεροξειδίο του υδρογόνου 36 αμμοδιύλιση και ΜΒΒΡ >90 αμμοδιύλιση και οζόνωση >95 αμμοδιύλιση, οζόνωση και ΜΒΒΡ 80-90 οζόνωση	74 αμμοδιύλιση 88 προχλωρίωση 100 συνολικά	94 οζόνωση 95 νανοδιύλιση 96 ενεργός άνθρακας 82-100 αντίστροφη ώσμωση

	ΕΕΛ				ΕΕΝ	
	Α-βάθμια	Β-βάθμια	ΜΒΡ	Γ-βάθμια	Συμβατικό	Προχωρημένες μέθοδοι
Propranolol		<0-95	<0-78	<0 αμμοδιύλιση 3,5 αμμοδιύλιση και ΜΒΒΡ 17 ενεργός άνθρακας >82 αμμοδιύλιση και οζόνωση >94 αμμοδιύλιση, οζόνωση και ΜΒΒΡ		
Sotalol		21-66	30-42	7 οζόνωση και υπεροξείδιο του υδρογόνου	0 προχλωρίωση 47 αμμοδιύλιση 98 συνολικά	96 οζόνωση 96 ενεργός άνθρακας 90-100 αντίστροφη ώσμωση 100 νανοδιύλιση
<b>Ορμόνες</b>						
Bisphenol A	<0	44-97	93-100	38-98 αμμοδιύλιση 90-9 οζόνωση 96 ενεργός άνθρακας 98 αμμοδιύλιση και ΜΒΒΡ 100 αμμοδιύλιση και οζόνωση 96 ΜΒΡ και αντίστροφη ώσμωση 95 ΜΒΡ και νανοδιύλιση	76	

	ΕΕΛ				ΕΕΝ	
	Α-βάθμια	Β-βάθμια	ΜΒΡ	Γ-βάθμια	Συμβατικό	Προχωρημένες μέθοδοι
17β-estradiol	<0-20	21-99	100	30 αμμοδιύλιση 80 αντίστροφη ώσμωση 85 οζόνωση και αμμοδιύλιση 95-100 οζόνωση 80-100 ενεργός άνθρακας 100 χλωρίωση 100 υπερδιήθηση 100 κροκίδωση/καθίζηση και αμμοδιύλιση		
Estriol		84-100	>96	40 υπερδιήθηση 80->98 αντίστροφη ώσμωση >98 αντίστροφη ώσμωση και UV >98 νανοδιύλιση και UV 99-100 οζόνωση 99-100 αμμοδιύλιση	100 προχλωρίωση	
Estrone	<0-32	<0-99	64	<0 κροκίδωση και καθίζηση 43-98 αμμοδιύλιση 79 κροκίδωση, καθίζηση και	100 προχλωρίωση	

	ΕΕΛ				ΕΕΝ	
	A-βάθμια	B-βάθμια	MBR	Γ-βάθμια	Συμβατικό	Προχωρημένες μέθοδοι
Estrone				αμμοδιύλιση 100 αμμοδιύλιση και MBBR 84-98 οζόνωση >85 αντίστροφη ώσμωση 90 υπερδιήθηση >76 MBR και αντίστροφη ώσμωση		
17α-ethinylestradiol		3,2-100	71-100	<30 υπεριώδη ακτινοβολία 80 αντίστροφη ώσμωση 99 ενεργός άνθρακας 100 υπερδιήθηση 100 οζόνωση	100 προχλωρίωση	
4-nonylphenol	<0-83	<0-99	<0-99	<0-87 αμμοδιύλιση 92 αμμοδιύλιση και MBBR 82 αμμοδιύλιση και οζόνωση 85 αμμοδιύλιση, οζόνωση και MBBR 88 αμμόφιλτρα και χλωρίωση	73-87	

	ΕΕΛ				ΕΕΝ	
	Α-βάθμια	Β-βάθμια	ΜΒΡ	Γ-βάθμια	Συμβατικό	Προχωρημένες μέθοδοι
4-nonylphenol				82-88 οζόνωση 74 ΜΒΡ και νανοδιύλιση 83 ΜΒΡ και αντίστροφη ώσμωση >98 ενεργός άνθρακας		
4-oktylphenol	<0	30-100	58-91	42-90 αμμοδιύλιση 81 αμμόφιλτρα και χλωρίωση 58-83 οζόνωση	74-100	
Androstenedione			>92	>99 αντίστροφη ώσμωση >99,9 νανοδιύλιση		
Testosterone			>83	>98 αντίστροφη ώσμωση >98 αντίστροφη ώσμωση και UV >98 νανοδιύλιση >98 νανοδιύλιση και UV		
<b>Αντιισταμινικά</b>						
Cimetidine		12-70				
Famotidine		60	48-65			

	ΕΕΛ				ΕΕΝ	
	Α-βάθμια	Β-βάθμια	ΜΒΡ	Γ-βάθμια	Συμβατικό	Προχωρημένες μέθοδοι
Loratidine		15	17-34			
Ranitidine		25-90	30-79	31 αλκαλική οζόνωση 48 οζόνωση και υπεροξείδιο του υδρογόνου 49 αμμοδιύλιση και οζόνωση 50 αμμοδιύλιση 75 αμμοδιύλιση και ΜΒΒΡ 97 αμμοδιύλιση, οζόνωση και ΜΒΒΡ		95 οζόνωση, ενεργός άνθρακας και διύλιση 99 οζόνωση, ενεργός άνθρακας, διύλιση, υπερδιήθηση, αντίστροφη ώσμωση και επαναμετάλλωση
<b>Ψυχιατρικά φάρμακα</b>						
Carbamazepine	11-36	<0-100	<0-96	<30 υπεριώδη ακτινοβολία <30 χλωρίωση 23-90 ενεργός άνθρακας 43-56 αμμοδιύλιση 50-92 αμμοδιύλιση και χλωρίωση 84 αμμοδιύλιση και οζόνωση >99 αμμοδιύλιση, οζόνωση και ΜΒΒΡ	10 κροκίδωση 23 προχλωρίωση 46 αμμοδιύλιση 85 συνολικά	82-100 οζόνωση 90 ενεργός άνθρακας >97 νανοδιύλιση >98 αντίστροφη ώσμωση 100 οζόνωση και ενεργός άνθρακας



	ΕΕΛ				ΕΕΝ	
	A-βάθμια	B-βάθμια	MBR	Γ-βάθμια	Συμβατικό	Προχωρημένες μέθοδοι
Carbamazepine				59-100 οζόνωση 71 υπερδιήθηση 92 οζόνωση και υπεριώδη ακτινοβολία 98 οζόνωση και υπεροξείδιο του υδρογόνου >99 MBR και οζόνωση >99 MBR, υπεροξείδιο του υδρογόνου και UV >97 αντίστροφη ώσμωση >97 νανοδιύλιση		
Diazepam	5-52	17		53 οζόνωση 77 οζόνωση και υπεριώδη ακτινοβολία 61 υπεροξείδιο του υδρογόνου και UV 65 MBR και οζόνωση 73 MBR, υπεροξείδιο του υδρογόνου και UV	66 προχλωρίωση 66 αμμοδιύλιση	83 οζόνωση 100 ενεργός άνθρακας

	ΕΕΛ				ΕΕΝ	
	Α-βάθμια	Β-βάθμια	ΜΒΡ	Γ-βάθμια	Συμβατικό	Προχωρημένες μέθοδοι
Diazepam				88 ΜΒΡ, οζόνωση και UV 84 υπερδιήθηση		
Fluoxetine	100	33-100	98	0 κροκίδωση ή/και αμμοδιύλιση 69 υπερδιήθηση 94 υπεροξείδιο του υδρογόνου και οζόνωση		
Lorazepam		30				
<b>Βήτα - παρεμποδιστές</b>						
Salbutamol		0-95		20 αλκαλική οζόνωση 33 οζόνωση και υπεροξείδιο του υδρογόνου	<0 προχλωρίωση <0 αμμοδιυλιστήριο	100 οζόνωση
<b>Αντισηπτικά</b>						
Triclosan		45-98	41-73	0-95 αμμοδιύλιση 64-80 αμμόφιльтра και χλωρίωση 99 οζόνωση 90-98 αντίστροφη ώσμωση >98 αντίστροφη ώσμωση και UV		

	ΕΕΛ				ΕΕΝ	
	Α-βάθμια	Β-βάθμια	ΜΒΡ	Γ-βάθμια	Συμβατικό	Προχωρημένες μέθοδοι
Triclosan				>98 νανοδιύλιση και UV 88 υπερδιήθηση		
<b>Καλλυντικά</b>						
Galaxolide	42-62	9-92	84-92	<0 υπερδιήθηση 31 διύλιση	100	
Tonalide	39-71	<0-90	85-90	<0-70 αμμοδιύλιση	71	
<b>Άλλες φαρμακευτικές ενώσεις</b>						
Caffeine		96-99	85->98	7 υπερδιήθηση 97 αμμόφιльтра και χλωρίωση 83->99 αντίστροφη ώσμωση >99 νανοδιύλιση	88	
Oxybenzone		100 οικιακές	50	>97 αντίστροφη ώσμωση >97 νανοδιύλιση		

Επισημαίνεται ότι η βιβλιογραφία για τον παραπάνω πίνακα, υπάρχει στον αντίστοιχο φάκελο φαρμακευτικής ένωσης στο παράρτημα Α.



## 6. Περιγραφή βάσης δεδομένων

Η βάση δεδομένων που δημιουργήθηκε στα πλαίσια της παρούσης διπλωματικής εργασίας μπορεί να χρησιμοποιηθεί με μία προκαταρκτική εκτίμηση του βαθμού απομάκρυνσης που επιτυγχάνεται για κάθε μία φαρμακευτική ένωση, από το σύνολο των ενώσεων που εξετάστηκαν στην εργασία. Επισημαίνεται ότι ο βαθμός απομάκρυνσης που έχει καταχωριθεί στη βάση δεδομένων για κάθε φαρμακευτική ένωση προκύπτει από το μέσο όρο όλων των βαθμών απομάκρυνσης που έχουν καταγραφεί κατά τη βιβλιογραφική ανασκόπηση για την κάθε φαρμακευτική ένωση και για την κάθε μέθοδο επεξεργασίας, σε κάθε στάδιο επεξεργασίας (πρωτοβάθμια, δευτεροβάθμια, τριτοβάθμια έργα επεξεργασίας) στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων και πόσιμου νερού.

### Βήμα προς βήμα χρήση της βάσης δεδομένων

Το πρώτο βήμα είναι η επιλογή των επιθυμητών φαρμακευτικών ενώσεων. Επισημαίνεται ότι για λόγους πρακτικής απλοποίησης, ο μέγιστος αριθμός των φαρμακευτικών ενώσεων που μπορεί να εξεταστούν ταυτόχρονα έχει οριστεί στις πέντε (5) (εικόνα 3).

<u>ΕΠΙΛΟΓΗ</u> <u>ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΗΣ</u> <u>ΟΥΣΙΑΣ</u>	<u>ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ</u> <u>ΕΙΣΟΔΟΥ ΣΤΗΝ</u> <u>ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗ</u> (l)
acetaminophen ▼	
glibendamide ▼	
androstenedione ▼	
atenolol ▼	
penicillin V ▼	

**Εικόνα 3.** Επιλογή των επιθυμητών φαρμακευτικών ενώσεων

Το δεύτερο βήμα είναι η καταγραφή της συγκέντρωσης της κάθε φαρμακευτικής ένωσης στην είσοδο της εγκατάστασης, καθώς και τη μονάδα μέτρησης της κάθε συγκέντρωσης. Επισημαίνεται ότι δεν χρειάζεται να γίνει κάποια μετατροπή μονάδων, απλά η καταγραφή του είδους της μονάδας μέτρησης, διότι τα αποτελέσματα θα είναι στις ίδιες μονάδες, όπως εισήχθησαν στην αρχή (εικόνα 4).

<u>ΕΠΙΛΟΓΗ ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΗΣ ΟΥΣΙΑΣ</u>	<u>ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΕΙΣΟΔΟΥ ΣΤΗΝ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗ</u>	<u>()</u>
acetaminophen	200,00	ppm
glibenclamide	500,00	mg/l
androstenedione	50,00	ng/l
atenolol	800,00	mg/l
penicillin V	300,00	ppb

**Εικόνα 4.** Εισαγωγή συγκεντρώσεων των επιλεγμένων φαρμακευτικών ενώσεων

Το τρίτο βήμα είναι η επιλογή του είδους του έργου της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας, της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας και της τριτοβάθμιας επεξεργασίας (εικόνα 5). Επισημαίνεται, προς διευκόλυνση του χρήστη ότι, στον οικείο χώρο της επιλογής του έργου της εκάστοτε βαθμίδας επεξεργασίας αναγράφεται, εφόσον για το επιλεγμένο είδους έργου υπάρχουν δεδομένα βαθμού απομάκρυνσης (“ok”) ή όχι (“No Data”). Στην περίπτωση που δεν υπάρχουν, τότε ή ο χρήστης θα αλλάξει το είδους του έργου στη βαθμίδα επεξεργασίας ή θα συνεχίσει χωρίς όμως στο τέλος να υπάρχουν αποτελέσματα για τη συγκεκριμένη μέθοδος επεξεργασίας.

**ΕΠΙΛΟΓΗ ΕΡΓΟΥ Α-ΒΑΘΜΙΑΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ**

Έργο Α-βάθμιας επεξεργασίας

carbamazepine	ok
naproxen	ok
bisphenol	No Data
oktylphenol	ok
trimethoprim	ok

**Εικόνα 5.** Επιλογή του είδους/ μεθόδου επεξεργασίας στην πρωτοβάθμια επεξεργασία λυμάτων

Στα αποτελέσματα της βάσης δεδομένων βρίσκονται σε εκτυπώσιμη μορφή 3 φύλλα, στα οποία καταγράφονται σε πίνακα οι φαρμακευτικές ενώσεις που επελέγησαν από το χρήστη, το cas number της κάθε ένωσης, οι συγκεντρώσεις των ενώσεων στην είσοδο τους στην εγκατάσταση όπως εισήχθησαν από το χρήστη, το είδος, μέθοδος επεξεργασίας που επιλέχθηκε σε κάθε στάδιο επεξεργασίας από το χρήστη, η συγκέντρωση εξόδου, της κάθε φαρμακευτικής ένωσης από τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας και από τα έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας ξεχωριστά, καθώς και τα αντίστοιχα ποσοστά απομάκρυνσης, όπως αυτά προκύπτουν από τη βιβλιογραφία από τη μέση τιμή των βαθμών απομάκρυνσης της κάθε μεθόδου, κάθε σταδίου επεξεργασίας και για κάθε ένωση (εικόνα 6 και 7).

<u>ΟΥΣΙΑ</u>	<u>CAS NUMBER</u>	<u>ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ</u> <u>ΕΙΣΟΔΟΥ ΣΤΗΝ</u> <u>ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗ</u>	<u>ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ</u> <u>ΟΥΣΙΑΣ ΣΤΗΝ</u> <u>ΕΞΟΔΟ ΤΗΣ</u> <u>ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ</u> <b><i>Β-ΒΑΘΜΙΑ</i></b>	<u>ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ</u> <u>ΟΥΣΙΑΣ ΣΤΗΝ</u> <u>ΕΞΟΔΟ ΤΗΣ</u> <u>ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ</u> (l)	<b><i>Γ-ΒΑΘΜΙΑ</i></b>
carbamazepine	298-46-4	200,00	140,00	6,00	ppm
naproxen	22204-53-1	500,00	140,00	5,00	mg/l
bisphenol	80-05-7	50,00	6,50	2,00	ng/l
oktylphenol	140-66-9	800,00	240,00	No Data	mg/l
trimethoprim	738-70-5	300,00	99,00	30,00	ppb

**Εικόνα 6.** Δεδομένα εισόδου των φαρμακευτικών ενώσεων ενδιαφέροντος και αποτελέσματα από τη βάση δεδομένων

<u>ΠΟΣΟΣΤΟ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ (%) ΑΠΟ ΤΑ ΕΡΓΑ</u>		
<u>Α-ΒΑΘΜΙΑΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ</u>	<u>Β-ΒΑΘΜΙΑΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ</u>	<u>Γ-ΒΑΘΜΙΑΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ</u>
<i>Έργο Α-βάθμιας επεξεργασίας</i>	<i>Συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος</i>	<i>Αντίστροφη ώσμωση</i>
11,0%	30,0%	97,0%
12,0%	72,0%	99,0%
-	87,0%	96,0%
0,0%	70,0%	-
12,5%	67,0%	90,0%

**Εικόνα 7.** Αποτελέσματα από τη βάση δεδομένων κατά τα επιλεγμένα έργα επεξεργασίας λυμάτων

Στη συνέχεια, στα επόμενα φύλλα παρουσιάζονται εν συντομία τα κυριότερα χαρακτηριστικά των επιλεγμένων φαρμακευτικών ενώσεων από το χρήστη, όπως η γενική περιγραφή της κάθε ένωσης, η μεταβολική τύχη στις ΕΕΛ, στις ΕΕΝ, γενικότερα η παρουσία της στο υδάτινο περιβάλλον και οι χρήσεις της κάθε ένωσης.

Ακριβώς η ίδια δομή υπάρχει και στη βάση δεδομένων για τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας πόσιμου νερού, με επιλογή από το χρήστη των πέντε (5) φαρμακευτικών ενώσεων που τον ενδιαφέρουν, την επιλογή του έργου



επεξεργασίας κατά το συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού, αλλά και κατά τις προχωρημένες μεθόδους επεξεργασίας.



## 7. Μελέτη περίπτωσης

Στο παρόν κεφάλαιο πραγματοποιείται ο έλεγχος στοιχείων κατανάλωσης συγκεκριμένων δραστικών ουσιών ibuprofen, paroxen και ketoprofen με την πραγματική μετρούμενη τιμή της συγκέντρωσης τους στην είσοδο της εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων Ψυτάλλεια, καθώς και της μείωσης της συγκέντρωσης που επιτυγχάνεται στα επιμέρους στάδια επεξεργασίας. Τα στοιχεία κατανάλωσης χορηγούνται από τον όμιλο ΠΡΟΣΥΦΑΠΕ και αφορά στους κατοίκους στην περιοχή των Αθηνών, της Λάρισας, της Κέρκυρας και της Αχαΐας, από ιδιωτικά φαρμακεία. Το σύνολο των φαρμακείων με τα οποία είναι συμβεβλημένος ο όμιλος είναι 1.400.

Προς αποφυγή προβολής συγκεκριμένων εμπορικών σκευασμάτων των δραστικών ουσιών, έχει γίνει αντικατάσταση με κωδικοποιημένα ονόματα αυτών, η αντιστοιχία των οποίων φαίνεται στους πίνακες του παραρτήματος Β.

### 7.1 Κατανάλωση της δραστικής ουσίας ibuprofen

Η κατανάλωση της δραστικής ουσίας ibuprofen για τους κατοίκους των περιοχών της Αθήνας, της Κέρκυρας, της Λαμίας και της Αχαΐας δίνεται στον πίνακα που ακολουθεί.

**Πίνακας 20.** Μηνιαίες καταναλώσεις φαρμακευτικών σκευασμάτων της δραστικής ουσίας ibuprofen σε διάστημα ενός πλήρους έτους.

	Ιαν- 11	Φεβ- 11	Μάρ- 11	Απρ- 11	Μάι- 11	Ιούν- 11	Ιούλ- 11	Αύγ- 11	Σεπ- 11	Οκτ- 11	Νοέ- 11	Δεκ- 11	Σύνολο έτους
<b>Αριθμός κατανάλωσης σκευασμάτων</b>													
<b>Ibuprofen</b> 1	1.552	1.260	1.320	1.194	1.281	1.259	1.388	1.386	1.435	1.463	1.525	1.697	<b>16.760</b>
<b>Ibuprofen</b> 2	1.649	2.129	1.070	1.067	898	933	903	775	885	1.314	1.419	1.590	<b>14.632</b>
<b>Ibuprofen</b> 3	5	11	6	8	6	3	0	4	-50	-28	2	4	<b>-29</b>
<b>Ibuprofen</b> 4	21	26	26	13	15	16	28	11	-71	-37	31	31	<b>110</b>

	Ιαν- 11	Φεβ- 11	Μάρ- 11	Απρ- 11	Μάι- 11	Ιούν- 11	Ιούλ- 11	Αύγ- 11	Σεπ- 11	Οκτ- 11	Νοέ- 11	Δεκ- 11	Σύνολο έτους
<b>Ibuprofen 5</b>	111	145	47	99	83	72	103	80	139	125	179	170	<b>1.353</b>
<b>Ibuprofen 6</b>	116	125	112	98	104	86	124	96	80	156	192	201	<b>1.490</b>
<b>Ibuprofen 7</b>	245	222	207	212	294	286	260	313	277	245	271	341	<b>3.173</b>
<b>Ibuprofen 8</b>	1.058	984	953	1.033	1.145	1.090	1.102	1.086	1.291	1.102	1.235	1.219	<b>13.298</b>
<b>Ibuprofen 9</b>	522	430	462	524	593	629	686	757	848	617	642	712	<b>7.422</b>
<b>Ibuprofen 10</b>	5.256	4.116	3.896	3.664	3.711	3.313	3.082	3.154	3.532	3.413	3.254	3.596	<b>43.987</b>
<b>Ibuprofen 11</b>	576	448	334	341	374	327	398	340	407	379	330	345	<b>4.599</b>
<b>Ibuprofen 12</b>	-	-	-	229	407	315	356	434	857	1.083	1.066	1.560	<b>6.307</b>

Πηγή: ΠΡΟΣΥΦΑΠΕ, Φεβρουάριος 2012

Από την επεξεργασία των δεδομένων στον παραπάνω πίνακα υπολογίζεται η ποσότητα της δραστικής ουσίας που καταναλώθηκε σε διάστημα ενός έτους από το σύνολο των κατοίκων των τεσσάρων (4) περιοχών. Τα μηνιαία αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

**Πίνακας 21.** Μηνιαίες συνολικές καταναλώσεις της δραστικής ουσίας ibuprofen

	Ιαν- 11	Φεβ- 11	Μάρ- 11	Απρ- 11	Μάι- 11	Ιούν- 11	Ιούλ- 11	Αύγ- 11	Σεπ- 11	Οκτ- 11	Νοέ- 11	Δεκ- 11	Σύνολο έτους
<b>Kg δραστικής ουσίας</b>													
<b>Ibuprofen</b>	52,3	46,5	41,5	43,5	47,3	44,9	46,7	47,3	55,3	53,0	55,5	62,2	<b>596,0</b>

### 7.1.1 Κατανάλωση της *ibuprofen* στην περιοχή των Αθηνών

Μετά την επεξεργασία των στοιχείων του πίνακα 20, προκύπτει το συμπέρασμα ότι η ποσότητα της δραστικής ουσίας που καταναλώθηκε μέσα στο έτος του 2011, για τους κατοίκους των τεσσάρων (4) περιοχών (Αθήνα, Λάρισα, Αχαΐα, Κέρκυρα) είναι ίση με 596,0 kg (πίνακας 21). Το σύνολο των φαρμακείων που αντιστοιχεί σε αυτή την κατανάλωση είναι 1.400. Επομένως η κατανάλωση ανά μονάδα φαρμακείου, θα είναι  $596/1.400 = 0,426\text{kg/φαρμακείο/έτος}$ . Το σύνολο των φαρμακείων της χώρας είναι 11.145, άρα θεωρώντας ισόποση μέση κατανάλωση από όλους τους κατοίκους της χώρας, τότε η ποσότητα της *ibuprofen* θα είναι  $0,426\text{ kg/φαρμακείο/έτος} \times 11.145\text{ φαρμακεία} = 4.745\text{ kg/όλη τη χώρα/έτος}$ . Στη συνέχεια λαμβάνουμε υπόψη το ποσοστό της κατανάλωσης φαρμάκων από τα νοσοκομεία. Το ποσοστό αυτό εκτιμάται στο 19% (<http://eof1.eof.gr/Katanalosi.htm>; [http://www.iobe.gr/index.asp?a\\_id=173&news\\_id=336](http://www.iobe.gr/index.asp?a_id=173&news_id=336)), επομένως η συνολική κατανάλωση της δραστικής *ibuprofen* σε επίπεδο χώρας και στο σύνολο του έτους είναι  $4.745/0,81 = 5.858\text{kg/όλη τη χώρα/έτος}$ . Συνεχίζοντας, θα προσδιοριστεί η ανά κάτοικο κατανάλωση της *ibuprofen*, όπου θεωρώντας ότι ο πληθυσμός της χώρας είναι στα 10.787.690, προκύπτει ίση με  $0,543\text{g/κάτοικο/έτος}$ . Ανάγοντας το τελευταίο αποτέλεσμα σε ημερήσια βάση, αυτό εκτιμάται σε  $1,488\text{mg/κάτοικο/ημέρα}$ . Στο τελευταίο αποτέλεσμα λαμβάνεται υπόψιν και η απέκκριση από τον ανθρώπινο οργανισμό, η οποία υπολογίζεται στο 1-8% (Ternes, 1998) ή εναλλακτικά στο 27-51% (<http://en.wikipedia.org/wiki/Ibuprofen>; <http://www.drugs.com/prp/ibuprofen.html>), επομένως η ανηγμένη ποσότητα της *ibuprofen* που εκτιμάται στα ανεπεξέργαστα λύματα είναι ίση με  $0,015-0,119\text{mg/κάτοικο/ημέρα}$  (ή εναλλακτικά ίση με  $0,4-0,7\text{mg/κάτοικο/ημέρα}$ ). Για την περίπτωση της ΕΕΛ Ψυτάλλεια, η οποία εξυπηρετεί περίπου 3.750.000 κάτοικους και με δεδομένη τη μέση ημερήσια παροχή της τάξης των  $730.000\text{m}^3$ , η συγκέντρωση της *ibuprofen* στα ανεπεξέργαστα λύματα κυμαίνεται στην τάξη των  $0,07-0,6\text{mg/l}$ . Επισημαίνεται ότι δεν ελήφθη υπόψη μείωση της συγκέντρωσης της δραστικής *ibuprofen* κατά μήκος του αποχετευτικού δικτύου που καταλήγει στην είσοδο της μονάδας επεξεργασίας λυμάτων. Συγκεντρωτικά τα παραπάνω αποτελέσματα φαίνονται στον πίνακα 22 που ακολουθεί.

Στη συνέχεια λαμβάνοντας υπόψη μετρήσεις στην είσοδο της ΕΕΛ Ψυτάλλειας η συγκέντρωση της ibuprofen στα ανεπεξέργαστα λύματα κυμαίνεται μεταξύ 0,2-2,0μg/l (Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2011). Συγκρίνοντας τώρα την εκτιμώμενη τιμή της συγκέντρωσης της ibuprofen με βάση τα στοιχεία κατανάλωσης (0,07-0,6μg/l) συμπεραίνεται ότι βρισκόμαστε κοντά στο κάτω όριο των τιμών των συγκεντρώσεων όπως προσδιορίζεται από τις επί τόπου μετρήσεις.

**Πίνακας 22.** Δεδομένα και αποτελέσματα κατά τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης της ibuprofen στην είσοδο της ΜΕΛ Ψυτάλλεια, με δεδομένα κατανάλωσης της δραστικής ουσίας από ιδιωτικά φαρμακεία.

ΔΕΔΟΜΕΝΑ			
1.	ΠΡΟΣΥΦΑΠΕ	596	kg/y (στα 1.400 φαρμακεία)
2.	Σύνολο φαρμακείων	1.400	(που δίνει ο ΠΡΟΣΥΦΑΠΕ)
3.	Σύνολο φαρμακείων χώρας	11.145	Φαρμακεία/χώρα
4.	Κατανάλωση από Νοσοκομεία	0,19	%
5.	Πληθυσμός χώρας	10.787.690	κάτοικοι
6.	Πληθυσμός Αθήνας	3.750.000	κάτοικοι
7.	Παροχή στην είσοδο	730.000	m <sup>3</sup> /d

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ			
1.	0,426	kg/Φαρμακείο/y	(από φαρμακεία μόνο)
2.	4745	kg/χώρα/y	(από φαρμακεία μόνο)
3.	5858	kg/χώρα/y	(από φαρμακεία και Νοσοκομεία)
4.	0,543	g/κάτοικο/y	(στη χώρα)
5.	1,488	mg/κάτοικο/d	(στη χώρα)
6.	0,015-0,119	mg/κάτοικο/d	(κάτοικοι Αθηνών- απέκκριση 1-8%)
7α.	<b>0,07-0,6</b>	<b>μg/l (ppb)</b>	<b>(κάτοικοι Αθηνών- απέκκριση 1-8%)</b>
7β.	<b>2-3,8</b>	<b>μg/l (ppb)</b>	<b>(κάτοικοι Αθηνών- απέκκριση 27-51%)</b>

Αξίζει ακόμα να σημειωθεί ότι για την περίπτωση της Κέρκυρας και της Λαμίας, οι αντίστοιχες ανηγμένες ποσότητες της ibuprofen που προκύπτουν, θεωρώντας ότι τα δεδομένα του ομίλου ΠΡΟΣΥΦΑΠΕ είναι για 60 φαρμακεία για κάθε περιοχή, ενώ ο συνολικός αριθμός φαρμακείων είναι 90 για την Κέρκυρα (Φαρμακευτικός Σύλλογος Κερκύρας, 2012) και 122 για την Φθιώτιδα (Φαρμακευτικός Σύλλογος Φθιώτιδας, 2012), με αντίστοιχο αριθμό κατοίκων στους 107.879 (ΕΣΥΕ, 2001) και 178.771 (ΕΣΥΕ, 2001), είναι ίσες με

0,438g/κάτοικο/έτος για την Κέρκυρα και 0,358g/κάτοικο/έτος για την Φθιώτιδα. Από τα τελευταία αποτελέσματα προκύπτει το συμπέρασμα ότι οι καταναλώσεις της ibuprofen είναι μικρότερες για τις δύο περιοχές, σε σύγκριση με την κατανάλωση στην Αθήνα, αλλά μπορεί να θεωρηθεί μία μέση τιμή για την εν γένει κατανάλωση της ibuprofen στο σύνολο της χώρας ίση με 0,446 g/κάτοικο/έτος.

### **7.1.2 Μεταβολική τύχη της ibuprofen στην ΕΕΛ Ψυτάλλεια**

Η ποσότητα της δραστικής ουσίας που καταναλώνεται μόνον στην περιοχή των Αθηνών, όπως αυτή προσδιορίζεται από τον ΠΡΟΣΥΦΑΠΕ είναι στα 474 kg/έτος (αριθμός φαρμακείων που εξυπηρετεί ο όμιλος: 1.200).

Με δεδομένο ότι το ποσοστό το οποίο απεκκρίνεται από τον ανθρώπινο οργανισμό κυμαίνεται μεταξύ 1-8% (Ternes, 1998), συνεπάγεται ότι η ποσότητα της δραστικής ουσίας ibuprofen που θα εμφανιστεί στο δίκτυο αποχέτευσης, άρα και στην είσοδο της μονάδας επεξεργασίας λυμάτων (Ψυτάλλεια) κυμαίνεται μεταξύ 4,7 – 37,9 kg.

Στη συνέχεια και κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων στην εν λόγω μονάδα πραγματοποιείται ένα ποσοστό απομάκρυνσης της ποσότητας της δραστικής ουσίας που εισέρχεται στο 25% (S. Zorita et al. (2009) και A. Ziyilan and N.H. Ince (2011)), μειώνοντας την ποσότητα στην έξοδο των πρωτοβάθμιων έργων στα 3,5 – 28,4 kg.

Κατά επέκταση, θεωρώντας ως δευτεροβάθμια έργα επεξεργασίας των λυμάτων, ένα συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος, το ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας βρίσκεται στο 92% (M. Clara et al. (2005), Lishman et al. (2006), Besse and Garric (2007), T.A. Ternes et al. (2007), J. Sipma et al. (2010), Radjenovic et al. (2009), N. Nakada et al. (2006), Jones et al. (2007), J.T. Yu et al. (2006), Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009), N. Nakada et al. (2007), S. Zorita et al., 2009), B. Kasprzyk-Hordern et al. (2009), A.Y.-Chen Lin et al. (2009), V. Matamoros et al. (2009), Stamatis et al. (2011), M. Carballa et al. (2004)), μειώνοντας τη ποσότητα της ουσίας που εξέρχεται από τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας στα 0,2 – 2,2 kg.

Πιο αναλυτικά, κατά τον ανοξικό αντιδραστήρα, η μείωση της ποσότητας της δραστικής ουσίας ibuprofen γίνεται σε ποσοστό 37% (Sonia Suarez et al., 2010), φτάνοντας στην έξοδο αυτού στα 2,2 – 17,9 kg, ενώ η μείωση της ποσότητας της δραστικής ουσίας ibuprofen από τον βιολογικό αντιδραστήρα πραγματοποιείται σε ποσοστό 82% (M. Carballa et al. (2004), Sonia Suarez et al. (2010)), φτάνοντας στην έξοδο αυτού στα 0,4 – 3,2 kg. Η ασυμφωνία στις ποσότητες της δραστικής ουσίας κατά την έξοδο συνολικά του συμβατικού συστήματος της ενεργού ιλύος και στα επιμέρους στάδια της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας οφείλεται στα διαφορετικά ποσοστά εκτίμησης του ποσοστού απομάκρυνσης της ibuprofen από τους διάφορους μελετητές, καθώς και στο είδος του δευτεροβάθμιου έργου επεξεργασίας, είτε πρόκειται για σύστημα ενεργού ιλύος είτε για διαφορετικό.

Με εναλλακτικό δεδομένο ότι το ποσοστό βιοδιαθεσιμότητας της ουσίας ibuprofen στον ανθρώπινο οργανισμό κυμαίνεται μεταξύ 49-73% (<http://en.wikipedia.org/wiki/Ibuprofen>, <http://www.drugs.com/ppa/ibuprofen.html>), τότε η ποσότητα της ουσίας που εξέρχεται από τον ανθρώπινο οργανισμό και καταλήγει στην είσοδο της μονάδας επεξεργασίας λυμάτων προσδιορίζεται στα 281,9 – 149,2 kg. Μετά τα έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας (25% απομάκρυνση), η ποσότητα της ουσίας που εξέρχεται κυμαίνεται στα 95,9 – 181,3 kg, ενώ μετά από ένα συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος, η ποσότητα μειώνεται στα 7,6 – 14,5 kg.

Τέλος, στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται συνοπτικά οι ποσότητες της δραστικής ουσίας που απομένουν στα επιμέρους στάδια της μονάδας επεξεργασίας λυμάτων.



**Πίνακας 23.** Συνοπτικά αποτελέσματα της μείωσης της ποσότητας της ibuprofen στα επιμέρους στάδια της μονάδας επεξεργασίας λυμάτων

<b>Στάδιο μονάδας επεξεργασίας λυμάτων</b>	<b>Όρια ποσοτήτων μικρής ανθρ. απέκκρισης (kg/έτος)</b>	<b>Όρια ποσοτήτων μεγάλης ανθρ. απέκκρισης (kg/έτος)</b>	<b>Ποσοστό απομάκρυνσης σταδίου (%)</b>
<b>Ποσότητα εισόδου στην εγκατάσταση (kg)</b>	4,7 – 37,9	127,9 – 241,7	
<b>Πρωτοβάθμια επεξεργασία (kg)</b>	3,5 – 28,4	95,9 – 181,3	25
<b>Ανοξικός αντιδραστήρας (kg)</b>	2,2 – 17,9	60,4 – 114,2	37
<b>Αερόβιος αντιδραστήρας (kg)</b>	0,4 – 3,2	10,8 – 20,5	82
<b>Σύστημα ενεργού ιλύος (kg)</b>	0,2 – 2,2	7,6 – 14,5	92

Ανάγοντας τελικά την ποσότητα της ibuprofen που εξέρχεται από τη δευτεροβάθμια επεξεργασία σε συγκέντρωση (μέση παροχή 730.000m<sup>3</sup>/d), υπολογίζεται ότι κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 0,8-8ng/L (μικρή απέκκριση), όπου δείχνει ότι υπάρχει αρκετά καλή συμφωνία, με τις μετρούμενες συγκεντρώσεις από τη μελέτη του Πανεπιστημίου Αθηνών οι οποίες υπολογίστηκαν μικρότερες από 10ng/L για την ibuprofen.

## 7.2 Κατανάλωση της δραστικής ουσίας naproxen

Η κατανάλωση της δραστικής ουσίας naproxen για τους κατοίκους των περιοχών της Αθήνας, της Κέρκυρας, της Λαμίας και της Αχαΐας δίνεται στον πίνακα που ακολουθεί.

**Πίνακας 24.** Μηνιαίες καταναλώσεις φαρμακευτικών σκευασμάτων της δραστικής ουσίας naproxen σε διάστημα ενός πλήρους έτους.

	Ιαν- 11	Φεβ- 11	Μάρ- 11	Απρ- 11	Μάι- 11	Ιούν- 11	Ιούλ- 11	Αύγ- 11	Σεπ- 11	Οκτ- 11	Νοέ- 11	Δεκ- 11	Σύνολο έτους
<b>Naproxen 1</b>	66	61	53	64	62	58	51	45	23	46	67	77	<b>673</b>
<b>Naproxen 2</b>	48	64	-35	25	50	32	18	24	-29	-29	32	36	<b>236</b>
<b>Naproxen 3</b>	32	27	12	21	11	19	42	32	-202	-125	48	16	<b>0</b>
<b>Naproxen 4</b>	157	143	-12	61	140	126	100	133	12	67	149	147	<b>1.223</b>
<b>Naproxen 5</b>	46	41	59	54	56	47	54	43	60	68	63	97	<b>688</b>
<b>Naproxen 6</b>	305	265	238	373	389	361	390	326	403	190	240	691	<b>4.171</b>
<b>Naproxen 7</b>	217	207	193	214	220	238	210	200	288	228	300	274	<b>2.789</b>
<b>Naproxen 8</b>	1.175	1.085	1.067	1.114	1.223	1.324	1.266	1.098	1.381	1.207	1.569	1.600	<b>15.109</b>

Πηγή: ΠΡΟΣΥΦΑΠΕ, Απρίλιος 2012

**Πίνακας 25.** Μηνιαίες συνολικές καταναλώσεις της δραστικής ουσίας naproxen

	Ιαν- 11	Φεβ- 11	Μάρ- 11	Απρ- 11	Μάι- 11	Ιούν- 11	Ιούλ- 11	Αύγ- 11	Σεπ- 11	Οκτ- 11	Νοέ- 11	Δεκ- 11	Σύνολο έτους
	<b>Kg δραστικής ουσίας</b>												
<b>Naproxen</b>	25,3	23,3	21,8	25,0	27,2	28,2	27,4	23,9	29,2	23,7	31,0	37,9	<b>323,9</b>

### 7.2.1 Κατανάλωση της naproxen στην περιοχή των Αθηνών

Μετά την επεξεργασία των στοιχείων του πίνακα 24, προκύπτει το συμπέρασμα ότι η ποσότητα της δραστικής ουσίας που καταναλώθηκε μέσα στο έτος του 2011, για τους κατοίκους των τεσσάρων (4) περιοχών (Αθήνα, Λάρισα, Αχαΐα, Κέρκυρα) είναι ίση με 323,9 kg (πίνακας 25). Το σύνολο των φαρμακείων που αντιστοιχεί σε αυτή την κατανάλωση είναι 1.400. Επομένως η κατανάλωση ανά μονάδα φαρμακείου, θα είναι  $323,9/1.400 = 0,231\text{kg/φαρμακείο/έτος}$ . Το σύνολο των φαρμακείων της χώρας είναι 11.145, άρα θεωρώντας ισόποση μέση κατανάλωση από όλους τους κατοίκους της χώρας, τότε η ποσότητα της naproxen θα είναι  $0,231\text{ kg/φαρμακείο/έτος} \times 11.145\text{ φαρμακεία} = 2.578\text{ kg/όλη τη χώρα/έτος}$ . Στη συνέχεια λαμβάνουμε υπόψη το ποσοστό της κατανάλωσης φαρμάκων από τα νοσοκομεία. Το ποσοστό αυτό εκτιμάται στο 19% (<http://eof1.eof.gr/Katanalosi.htm>; [http://www.io-be.gr/index.asp?a\\_id=173&news\\_id=336](http://www.io-be.gr/index.asp?a_id=173&news_id=336)), επομένως η συνολική κατανάλωση της δραστικής naproxen σε επίπεδο χώρας και στο σύνολο του έτους είναι  $2.578 / 0,81 = 3.183\text{kg/όλη τη χώρα/έτος}$ . Συνεχίζοντας, θα προσδιοριστεί η ανά κάτοικο κατανάλωση της naproxen, όπου θεωρώντας ότι ο πληθυσμός της χώρας είναι στα 10.787.690, προκύπτει ίση με  $0,295\text{g/κάτοικο/έτος}$ . Ανάγοντας το τελευταίο αποτέλεσμα σε ημερήσια βάση, αυτό εκτιμάται σε  $0,808\text{mg/κάτοικο/ημέρα}$ . Στο τελευταίο αποτέλεσμα λαμβάνεται υπόψιν και η απέκκριση από τον ανθρώπινο οργανισμό, η οποία υπολογίζεται στο 5% (<http://www.drugs.com/ppa/naproxen.html>; <http://en.wikipedia.org/wiki/Naproxen>), επομένως η ανηγμένη ποσότητα της ibuprofen εκτιμάται ίση με  $0,040\text{mg/κάτοικο/ημέρα}$ . Για την περίπτωση της ΕΕΛ Ψυτάλλεια, η οποία εξυπηρετεί περίπου 3.750.000 κάτοικους και με δεδομένη τη μέση ημερήσια παροχή της τάξης των  $750.000\text{m}^3$ , η συγκέντρωση της naproxen στα ανεπεξέργαστα λύματα είναι της τάξης των

0,21μg/l. Επισημαίνεται ότι δεν ελήφθει υπόψη μείωση της συγκέντρωσης της δραστικής παροχεν κατά μήκος του αποχετευτικού δικτύου που καταλήγει στην είσοδο της μονάδας επεξεργασίας λυμάτων. Συγκεντρωτικά τα παραπάνω αποτελέσματα φαίνονται στον πίνακα 26 που ακολουθεί.

Στη συνέχεια λαμβάνοντας υπόψη μετρήσεις στην είσοδο της ΕΕΛ Ψυτάλλειας η συγκέντρωση της παροχεν στα ανεπεξέργαστα λύματα κυμαίνεται μεταξύ 0,1-1,1μg/l (Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2011). Συγκρίνοντας τώρα την εκτιμώμενη τιμή της συγκέντρωσης της παροχεν με βάση τα στοιχεία κατανάλωσης (0,21μg/l) συμπεραίνεται ότι βρισκόμαστε κοντά στο κάτω όριο των τιμών των συγκεντρώσεων όπως προσδιορίζεται από τις επί τόπου μετρήσεις.

**Πίνακας 26.** Δεδομένα και αποτελέσματα κατά τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης της παροχεν στην είσοδο της ΜΕΛ Ψυτάλλεια, με δεδομένα κατανάλωσης της δραστικής ουσίας από ιδιωτικά φαρμακεία.

ΔΕΔΟΜΕΝΑ			
1.	ΠΡΟΣΥΦΑΠΕ	323,9	kg/y (στα 1.400 φαρμακεία)
2.	Σύνολο φαρμακείων	1.400	(που δίνει ο ΠΡΟΣΥΦΑΠΕ)
3.	Σύνολο φαρμακείων χώρας	11.145	Φαρμακεία/χώρα
4.	Κατανάλωση από Νοσοκομεία	0,19	%
5.	Πληθυσμός χώρας	10.787.690	κάτοικοι
6.	Πληθυσμός Αθήνας	3.750.000	κάτοικοι
7.	Παροχή στην είσοδο	730.000	m <sup>3</sup> /d

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ			
1.	0,231	kg/Φαρμακείο/y	(από φαρμακεία μόνο)
2.	2578	kg/χώρα/y	(από φαρμακεία μόνο)
3.	3183	kg/χώρα/y	(από φαρμακεία και Νοσοκομεία)
4.	0,295	g/κάτοικο/y	(στη χώρα)
5.	0,808	mg/κάτοικο/d	(στη χώρα)
6.	0,040	mg/κάτοικο/d	(κάτοικοι Αθηνών- απέκκριση 5%)
7.	<b>0,21</b>	<b>μg/l (ppb)</b>	<b>(κάτοικοι Αθηνών- απέκκριση 5%)</b>

Αξίζει ακόμα να σημειωθεί ότι για την περίπτωση της Κέρκυρας και της Λαμίας, οι αντίστοιχες ανηγμένες ποσότητες της ibuprofen που προκύπτουν, θεωρώντας ότι τα δεδομένα του ομίλου ΠΡΟΣΥΦΑΠΕ είναι για 60 φαρμακεία για κάθε

περιοχή, ενώ ο συνολικός αριθμός φαρμακείων είναι 90 για την Κέρκυρα (Φαρμακευτικός Σύλλογος Κερκύρας, 2012) και 122 για την Φθιώτιδα (Φαρμακευτικός Σύλλογος Φθιώτιδας, 2012), με αντίστοιχο αριθμό κατοίκων στους 107.879 (ΕΣΥΕ, 2001) και 178.771 (ΕΣΥΕ, 2001), είναι ίσες με 0,239g/κάτοικο/έτος για την Κέρκυρα και 0,194g/κάτοικο/έτος για την Φθιώτιδα. Από τα τελευταία αποτελέσματα προκύπτει το συμπέρασμα ότι οι καταναλώσεις της naproxen είναι μικρότερες για τις δύο περιοχές, σε σύγκριση με την κατανάλωση στην Αθήνα, αλλά μπορεί να θεωρηθεί μία μέση τιμή για την εν γένει κατανάλωση της naproxen στο σύνολο της χώρας ίση με 0,242 g/κάτοικο/έτος.

### **7.2.2 Μεταβολική τύχη της naproxen στην ΕΕΛ Ψυτάλλεια**

Η ποσότητα της δραστικής ουσίας naproxen που καταναλώνεται στην περιοχή των Αθηνών, όπως αυτή προσδιορίζεται από τον ΠΡΟΣΥΦΑΠΕ είναι στα 277,6 kg/έτος (αριθμός φαρμακείων που εξυπηρετεί ο όμιλος: 1.200).

Με δεδομένο ότι το ποσοστό το οποίο απεκκρίνεται από τον ανθρώπινο οργανισμό κυμαίνεται στο 5% (<http://www.drugs.com/ppa/naproxen.html>, <http://en.wikipedia.org/wiki/Naproxen>), συνεπάγεται ότι η ποσότητα της δραστικής ουσίας naproxen που θα εμφανιστεί στο δίκτυο αποχέτευσης, άρα και στην είσοδο της μονάδας επεξεργασίας λυμάτων (Ψυτάλλεια) βρίσκεται στα 13,8 kg.

Στη συνέχεια και κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων στην εν λόγω μονάδα πραγματοποιείται ένα ποσοστό απομάκρυνσης της ποσότητας της δραστικής ουσίας που εισέρχεται, στο 12% (S. Zorita et al. (2009) και M. Carballa et al. (2004)), μειώνοντας την ποσότητα αυτής στην έξοδο των πρωτοβάθμιων έργων στα 12,2 kg.

Κατά επέκταση, θεωρώντας ως δευτεροβάθμια έργα επεξεργασίας των λυμάτων, ένα συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος, το ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας βρίσκεται στο 72% (N.H. Tran et al. (2009), V. Kostakopoulou et al. (2011), M. Carballa et al. (2004), Caroline Säfström (2008), J. Sipma et al. (2010), N. Nakada et al. (2007), Radjenovic et al. (2009), B. Kasprzyk-Hordern et al.

(2009), Jelic et al. (2011), Lishman et al. (2006), Sim et al. (2010), Zorita et al. (2009), Stamatis et al. (2011), J.T. Yu et al. (2006), Lishman et al. (2006), Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)), μειώνοντας τη ποσότητα της ουσίας που εξέρχεται από τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας στα 3,4 kg.

Πιο αναλυτικά, κατά τον ανοξικό αντιδραστήρα, η μείωση της ποσότητας της δραστικής ουσίας narproxen γίνεται σε ποσοστό 9% (Sonia Suarez et al., 2010), φτάνοντας στην έξοδο αυτού στα 11,1 kg, ενώ η μείωση της ποσότητας της δραστικής ουσίας narproxen από τον βιολογικό αντιδραστήρα πραγματοποιείται σε ποσοστό 66% (M. Carballa et al. (2004), Sonia Suarez et al. (2010)), φτάνοντας στην έξοδο αυτού στα 3,7 kg περίπου. Η ασυμφωνία στις ποσότητες της δραστικής ουσίας κατά την έξοδο συνολικά του συμβατικού συστήματος της ενεργού ιλύος και στα επιμέρους στάδια της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας οφείλεται στα διαφορετικά ποσοστά εκτίμησης του ποσοστού απομάκρυνσης της narproxen από τους διάφορους μελετητές, καθώς και στο είδος του δευτεροβάθμιου έργου επεξεργασίας, είτε πρόκειται για σύστημα ενεργού ιλύος είτε για διαφορετικό σύστημα. Τέλος, στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται συνοπτικά οι ποσότητες της δραστικής ουσίας που απομένουν στα επιμέρους στάδια της μονάδας επεξεργασίας λυμάτων.

**Πίνακας 27.** Συνοπτικά αποτελέσματα της μείωσης της ποσότητας της narproxen στα επιμέρους στάδια της μονάδας επεξεργασίας λυμάτων

<b>Στάδιο μονάδας επεξεργασίας λυμάτων</b>	<b>Ποσότητα (kg/έτος)</b>	<b>Ποσοστό απομάκρυνσης σταδίου (%)</b>
<b>Ποσότητα εισόδου στην εγκατάσταση (kg)</b>	13,8	
<b>Πρωτοβάθμια επεξεργασία (kg)</b>	12,2	12
<b>Ανοξικός αντιδραστήρας (kg)</b>	11,1	9
<b>Αερόβιος αντιδραστήρας (kg)</b>	3,7	66
<b>Σύστημα ενεργού ιλύος (kg)</b>	3,4	72

Ανάγοντας τελικά την ποσότητα της nargoxen που εξέρχεται από τη δευτεροβάθμια επεξεργασία σε συγκέντρωση (μέση παροχή 730.000m<sup>3</sup>/d), υπολογίζεται ίση με 12ng/L, όπου δείχνει ότι εκτιμάται χαμηλότερα από τις μετρούμενες συγκεντρώσεις από τη μελέτη του Πανεπιστημίου Αθηνών οι οποίες υπολογίστηκαν ίσες με 80-500ng/L.

### 7.3 Κατανάλωση της δραστικής ουσίας ketoprofen

Η κατανάλωση της δραστικής ουσίας ketoprofen για τους κατοίκους των περιοχών της Αθήνας, της Κέρκυρας, της Λαμίας και της Αχαΐας δίνεται στον πίνακα που ακολουθεί.

**Πίνακας 28.** Μηνιαίες καταναλώσεις φαρμακευτικών σκευασμάτων της δραστικής ουσίας ketoprofen σε διάστημα ενός πλήρους έτους.

	Ιαν- 11	Φεβ- 11	Μάρ- 11	Απρ- 11	Μάι- 11	Ιούν- 11	Ιούλ- 11	Αύγ- 11	Σεπ- 11	Οκτ- 11	Νοέ- 11	Δεκ- 11	Σύνολο έτους
<b>Ketoprofen 1</b>	199	115	68	11	4	5	1	2	-61	-52	1	2	<b>295</b>
<b>Ketoprofen 2</b>	335	319	302	292	351	321	206	322	296	304	453	360	<b>3.861</b>
<b>Ketoprofen 3</b>	0	0	-6	-2	0	0	0	0	-15	-14	-1	1	<b>0</b>
<b>Ketoprofen 4</b>	0	-	-	0	-	-	-	-	-	-	-	-	<b>0</b>
<b>Ketoprofen 5</b>	204	220	-206	70	255	162	224	214	-31	70	217	208	<b>1.607</b>
<b>Ketoprofen 6</b>	1.406	1.386	1.269	1.144	949	652	581	631	785	795	1.000	1.015	<b>11.613</b>

Πηγή: ΠΡΟΣΥΦΑΠΕ, Απρίλιος 2012

**Πίνακας 29.** Μηνιαίες συνολικές καταναλώσεις της δραστικής ουσίας ketoprofen

	Ιαν- 11	Φεβ- 11	Μάρ- 11	Απρ- 11	Μάι- 11	Ιούν- 11	Ιούλ- 11	Αύγ- 11	Σεπ- 11	Οκτ- 11	Νοέ- 11	Δεκ- 11	Σύνολο έτους
<b>Kg δραστικής ουσίας</b>													
<b>Ketoprofen</b>	7,1	6,9	5,8	5,6	6,2	4,9	3,9	5,0	4,5	4,8	7,1	6,3	<b>68,0</b>



### 7.3.1 Κατανάλωση της ketoprofen στην περιοχή των Αθηνών

Μετά την επεξεργασία των στοιχείων του πίνακα 28, προκύπτει το συμπέρασμα ότι η ποσότητα της δραστικής ουσίας που καταναλώθηκε μέσα στο έτος του 2011, για τους κατοίκους των τεσσάρων (4) περιοχών (Αθήνα, Λάρισα, Αχαΐα, Κέρκυρα) είναι ίση με 68,0 kg (πίνακας 29). Το σύνολο των φαρμακείων που αντιστοιχεί σε αυτή την κατανάλωση είναι 1.400. Επομένως η κατανάλωση ανά μονάδα φαρμακείου, θα είναι  $68/1.400 = 0,049\text{kg}/\text{φαρμακείο}/\text{έτος}$ . Το σύνολο των φαρμακείων της χώρας είναι 11.145, άρα θεωρώντας ισόποση μέση κατανάλωση από όλους τους κατοίκους της χώρας, τότε η ποσότητα της ketoprofen θα είναι  $0,049 \text{ kg}/\text{φαρμακείο}/\text{έτος} \times 11.145 \text{ φαρμακεία} = 541 \text{ kg}/\text{όλη τη χώρα}/\text{έτος}$ . Στη συνέχεια λαμβάνουμε υπόψη το ποσοστό της κατανάλωσης φαρμάκων από τα νοσοκομεία. Το ποσοστό αυτό εκτιμάται στο 19% (<http://eof1.eof.gr/Katanalosi.htm>; [http://www.iobe.gr/index.asp?a\\_id=173&news\\_id=336](http://www.iobe.gr/index.asp?a_id=173&news_id=336)), επομένως η συνολική κατανάλωση της δραστικής ketoprofen σε επίπεδο χώρας και στο σύνολο του έτους είναι  $541 / 0,81 = 668\text{kg}/\text{όλη τη χώρα}/\text{έτος}$ . Συνεχίζοντας, θα προσδιοριστεί η ανά κάτοικο κατανάλωση της ketoprofen, όπου θεωρώντας ότι ο πληθυσμός της χώρας είναι στα 10.787.690, προκύπτει ίση με  $0,062\text{g}/\text{κάτοικο}/\text{έτος}$ . Ανάγοντας το τελευταίο αποτέλεσμα σε ημερήσια βάση, αυτό εκτιμάται σε  $0,170\text{mg}/\text{κάτοικο}/\text{ημέρα}$ . Στο τελευταίο αποτέλεσμα λαμβάνεται υπόψιν και η απέκκριση από τον ανθρώπινο οργανισμό, η οποία υπολογίζεται στο 10% (<http://www.drugs.com/prp/ketoprofen.html>), επομένως η ανηγμένη ποσότητα της ketoprofen εκτιμάται ίση με  $0,017\text{mg}/\text{κάτοικο}/\text{ημέρα}$ . Για την περίπτωση της ΕΕΛ Ψυτάλλεια, η οποία εξυπηρετεί περίπου 3.750.000 κατοίκους και με δεδομένη τη μέση ημερήσια παροχή της τάξης των  $750.000\text{m}^3$ , η συγκέντρωση της ketoprofen στα ανεπεξέργαστα λύματα είναι της τάξης των  $0,08\mu\text{g}/\text{l}$ . Επισημαίνεται ότι δεν ελήφθη υπόψη μείωση της συγκέντρωσης της δραστικής ketoprofen κατά μήκος του αποχετευτικού δικτύου που καταλήγει στην είσοδο της μονάδας επεξεργασίας λυμάτων. Συγκεντρωτικά τα παραπάνω αποτελέσματα φαίνονται στον πίνακα 30 που ακολουθεί.

Στη συνέχεια λαμβάνοντας υπόψη μετρήσεις στην είσοδο της ΕΕΛ Ψυτάλλειας η συγκέντρωση της ketoprofen στα ανεπεξέργαστα λύματα κυμαίνεται μεταξύ

0,2-1,0μg/l (Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2011). Συγκρίνοντας τώρα την εκτιμώμενη τιμή της συγκέντρωσης της παροχην με βάση τα στοιχεία κατανάλωσης (0,08μg/l) συμπεραίνεται ότι βρισκόμαστε χαμηλότερα από το κάτω όριο των τιμών των συγκεντρώσεων όπως προσδιορίζεται από τις επί τόπου μετρήσεις.

**Πίνακας 30.** Δεδομένα και αποτελέσματα κατά τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης της ketoprofen στην είσοδο της ΜΕΛ Ψυτάλλεια, με δεδομένα κατανάλωσης της δραστικής ουσίας από ιδιωτικά φαρμακεία.

ΔΕΔΟΜΕΝΑ			
1.	ΠΡΟΣΥΦΑΠΕ	68	kg/y (στα 1.400 φαρμακεία)
2.	Σύνολο φαρμακείων	1.400	(που δίνει ο ΠΡΟΣΥΦΑΠΕ)
3.	Σύνολο φαρμακείων χώρας	11.145	Φαρμακεία/χώρα
4.	Κατανάλωση από Νοσοκομεία	0,19	%
5.	Πληθυσμός χώρας	10.787.690	κάτοικοι
6.	Πληθυσμός Αθήνας	3.750.000	κάτοικοι
7.	Παροχή στην είσοδο	730.000	m <sup>3</sup> /d

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ			
1.	0,049	kg/Φαρμακείο/y	(από φαρμακεία μόνο)
2.	541	kg/χώρα/y	(από φαρμακεία μόνο)
3.	668	kg/χώρα/y	(από φαρμακεία και Νοσοκομεία)
4.	0,062	g/κάτοικο/y	(στη χώρα)
5.	0,170	mg/κάτοικο/d	(στη χώρα)
6.	0,017	mg/κάτοικο/d	(κάτοικοι Αθηνών - απέκκριση 10%)
7.	0,08	μg/l (ppb)	(κάτοικοι Αθηνών - απέκκριση 10%)

Αξίζει ακόμα να σημειωθεί ότι για την περίπτωση της Κέρκυρας και της Λαμίας, οι αντίστοιχες ανηγμένες ποσότητες της ibuprofen που προκύπτουν, θεωρώντας ότι τα δεδομένα του ομίλου ΠΡΟΣΥΦΑΠΕ είναι για 60 φαρμακεία για κάθε περιοχή, ενώ ο συνολικός αριθμός φαρμακείων είναι 90 για την Κέρκυρα (Φαρμακευτικός Σύλλογος Κερκύρας, 2012) και 122 για την Φθιώτιδα (Φαρμακευτικός Σύλλογος Φθιώτιδας, 2012), με αντίστοιχο αριθμό κατοίκων στους 107.879 (ΕΣΥΕ, 2001) και 178.771 (ΕΣΥΕ, 2001), είναι ίσες με 0,050g/κάτοικο/έτος για την Κέρκυρα και 0,041g/κάτοικο/έτος για την Φθιώτιδα. Από τα τελευταία αποτελέσματα προκύπτει το συμπέρασμα ότι οι

καταναλώσεις της ketoprofen δεν διαφέρουν σε σημαντικό βαθμό και για τις τρεις περιοχές, επομένως μπορεί με ασφάλεια να θεωρηθεί μία μέση τιμή για την εν γένει κατανάλωση της ketoprofen στο σύνολο της χώρας ίση με 0,047g/κάτοικο/έτος.

### **7.3.2 Μεταβολική τύχη της ketoprofen στην ΕΕΛ Ψυτάλλεια**

Η ποσότητα της δραστικής ουσίας ketoprofen που καταναλώνεται στην περιοχή των Αθηνών, όπως αυτή προσδιορίζεται από τον ΠΡΟΣΥΦΑΠΕ είναι στα 58,2 kg/έτος (αριθμός φαρμακείων που εξυπηρετεί ο όμιλος: 1.200).

Με δεδομένο ότι το ποσοστό το οποίο απεκκρίνεται από τον ανθρώπινο οργανισμό κυμαίνεται στο 10% (<http://www.drugs.com/ppa/ketoprofen.html>), συνεπάγεται ότι η ποσότητα της δραστικής ουσίας ketoprofen που θα εμφανιστεί στο δίκτυο αποχέτευσης, άρα και στην είσοδο της μονάδας επεξεργασίας λυμάτων (Ψυτάλλεια) κυμαίνεται στα 5,8 kg.

Στη συνέχεια και κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων στην εν λόγω μονάδα πραγματοποιείται ένα ποσοστό απομάκρυνσης της ποσότητας της δραστικής ουσίας που εισέρχεται στο 7,5% (A. Ziyhan and N.H. Ince (2011)), μειώνοντας την ποσότητα στην έξοδο των πρωτοβάθμιων έργων στα 5,3 kg.

Κατά επέκταση, θεωρώντας ως δευτεροβάθμια έργα επεξεργασίας των λυμάτων, ένα συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος, το ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας βρίσκεται στο 64% (J. Sipma et al. (2010), Radjenovic et al. (2009), N. Nakada et al. (2007), Jones et al. (2007), J.T. Yu et al. (2006), Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009), S. Zorita et al., (2009), B. Kasprzyk-Hordern et al. (2009), V. Matamoros et al. (2009), Stamatis et al. (2011), M. Carballa et al. (2004), Sim et al. (2010), Lishman et al. (2006), Jelic et al. (2011)), μειώνοντας τη ποσότητα της ουσίας που εξέρχεται από τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας στα 1,9 kg. Τέλος, στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται συνοπτικά οι ποσότητες της δραστικής ουσίας που απομένουν στα επιμέρους στάδια της μονάδας επεξεργασίας λυμάτων.

**Πίνακας 31.** Συνοπτικά αποτελέσματα της μείωσης της ποσότητας της ketoprofen στα επιμέρους στάδια της μονάδας επεξεργασίας λυμάτων

<b>Στάδιο μονάδας επεξεργασίας λυμάτων</b>	<b>Ποσότητα (kg/έτος)</b>	<b>Ποσοστό απομάκρυνσης σταδίου (%)</b>
<b>Ποσότητα εισόδου στην εγκατάσταση (kg)</b>	5,8	
<b>Πρωτοβάθμια επεξεργασία (kg)</b>	5,3	7,5
<b>Σύστημα ενεργού ιλύος (kg)</b>	1,9	64

Ανάγοντας τελικά την ποσότητα της ketoprofen που εξέρχεται από τη δευτεροβάθμια επεξεργασία σε συγκέντρωση (μέση παροχή 730.000m<sup>3</sup>/d), υπολογίζεται ίση με 7ng/L, όπου δείχνει ότι υπάρχει καλή συμφωνία, με τις μετρούμενες συγκεντρώσεις από τη μελέτη του Πανεπιστημίου Αθηνών οι οποίες υπολογίστηκαν ίσες με 3-90ng/L.

## 8. Συμπεράσματα

Τα σημαντικότερα συμπεράσματα της παρούσας εργασίας συνοψίζονται στα ακόλουθα:

- Οι φαρμακευτικές ενώσεις χρησιμοποιούνται σε μεγάλες ποσότητες από τον άνθρωπο, με αποτέλεσμα να φτάνουν στο υδάτινο περιβάλλον, κυρίως μέσω των συστημάτων επεξεργασίας λυμάτων, σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από νανογραμμάρια στο λίτρο έως μερικά μικρογραμμάρια στο λίτρο.
- Αν και μπορούν να γίνουν μερικές εύλογες προβλέψεις με βάση τις φυσικές και χημικές τους ιδιότητες, οι φαρμακευτικές ενώσεις γενικά χαρακτηρίζονται από διαφορετική μεταβολική τύχη και συμπεριφορά, με συνέπεια η αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσής τους κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας των λυμάτων και του νερού να μην είναι σαφής. Το τελευταίο οφείλεται στα διαφορετικά φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά των φαρμακευτικών ενώσεων, καθώς και στις διαφορετικές λειτουργικές συνθήκες των εγκαταστάσεων επεξεργασίας. Οι σημαντικότερες λειτουργικές παράμετροι οι οποίες επιδρούν στο βαθμό απομάκρυνσης των φαρμακευτικών ενώσεων κατά την επεξεργασία των λυμάτων είναι οι αερόβιες, αναερόβιες, ανοξικές συνθήκες, η συγκέντρωση της βιομάζας, ο χρόνος παραμονής των στερεών, ο υδραυλικός χρόνος παραμονής, το pH και η θερμοκρασία.
- Όσον αφορά στις συγκεντρώσεις των φαρμακευτικών ενώσεων στο επεξεργασμένο πόσιμο νερό αυτές συνήθως είναι της τάξης μερικών ng/L), ενώ στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα επηρεάζονται από τις απορρίψεις λυμάτων και είναι συνήθως μικρότερες από 100 ng/L).
- Στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων με πρωτοβάθμια επεξεργασία οι διάφορες αναφορές ως προς την απομάκρυνση για παράδειγμα των μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φαρμάκων ποικίλουν ανάλογα με την χημική ένωση από μηδενικές τιμές έως και 70% λόγω προσθήκης κροκιδωτικών με μέσο όρο το 22%. Εν συνεχεία, για την κατηγορία των αντιβιοτικών τα ποσοστά απομάκρυνσης ποικίλουν ανάλογα με την χημική ένωση από μηδενικές τιμές έως 100% με μέσο όρο το 40%, για την κατηγορία των

ρυθμιστών λιπιδίων ποικίλουν από μηδενικές τιμές έως 58% με μέσο όρο το 17,5%, για την κατηγορία των β-αναστολέων εκτιμούνται στο 15%, για την κατηγορία των ορμονών ποικίλουν από μηδενικές τιμές έως 83% με μέσο όρο το 17%, για την κατηγορία των ψυχιατρικών φαρμάκων κυμαίνονται από 5 έως 100% με μέσο όρο το 40% και τέλος, για την κατηγορία των καλλυντικών κυμαίνονται μεταξύ 39-71% με μέσο όρο το 53%. Επισημαίνεται ότι σε κάθε κατηγορία φαρμακευτικών ενώσεων σε ορισμένες περιπτώσεις έχει καταγραφεί ακόμα και αύξηση των συγκεντρώσεων ορισμένων ενώσεων κατά μήκος της επεξεργασίας.

- Κατά τη δευτεροβάθμια επεξεργασία των λυμάτων (σύστημα ενεργού ιλύος) οι διάφορες αναφορές ως προς την απομάκρυνση των διαφόρων φαρμακευτικών κατηγοριών ποικίλουν ανάλογα με την χημική ένωση από μηδενικές τιμές έως πλήρη απομάκρυνση, ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις έχει καταγραφεί ακόμα και αύξηση των συγκεντρώσεων κάποιων ενώσεων κατά μήκος της επεξεργασίας. Εξάιρεση αποτελεί η κατηγορία του αντιδιαβητικού όπου τα ποσοστά κυμαίνονται μεταξύ 0-46%, την κατηγορία των β-αναστολέων όπου κυμαίνονται μεταξύ 0-95%, την κατηγορία των αντιϊσταμινικών όπου τα ποσοστά κυμαίνονται μεταξύ 12-90%, την κατηγορία του βήτα-παρεμποδιστή όπου κυμαίνονται μεταξύ 0-95%, την κατηγορία του αντισηπτικού όπου κυμαίνονται μεταξύ 45-98% και την κατηγορία των καλλυντικών όπου τα ποσοστά κυμαίνονται μεταξύ 0-92%. Οι εγκαταστάσεις που λειτουργούν με σύστημα MBR έδειξαν να διασφαλίζουν υψηλότερες αποδόσεις απομάκρυνσης για τις περισσότερες ενώσεις, σε όλες τις κατηγορίες φαρμακευτικών ενώσεων, με αποτέλεσμα να προκύπτει και μια καλύτερη ποιότητα των εξερχόμενων λυμάτων από τις εγκαταστάσεις. Τα ποσοστά κατά μέσο όρο εκτιμήθηκαν στο 70% για τα μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα, στο 56% για τα αντιβιοτικά, στο 77% για τους ρυθμιστές λιπιδίων, στο 36% για τα διουρητικά/αντιυπερτασιακά, στο 86 για το αντιδιαβητικό, στο 53% για τους β-αναστολείς, στο 80% για τις ορμόνες, στο 46% για τα αντιϊσταμινικά, στο 65% για τα ψυχιατρικά, στο 57% για το αντισηπτικό, στο 88% για τα καλλυντικά και στο 78% για τα φαρμακευτικά caffeine και oxybenzone.

Αξίζει να σημειωθεί ότι στην βιολογική επεξεργασία, όπως το σύστημα της ενεργού ιλύος και οι βιομεμβράνες (MBR), καταγράφονται αρκετές φορές σημαντικά ποσοστά απομάκρυνσης των φαρμακευτικών ενώσεων οι οποίες όμως είναι βιοαποδομήσιμες ή μπορούν εύκολα να ροφηθούν στους μικροοργανισμούς.

- Κατά την τριτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων τα ποσοστά απομάκρυνσης για την πλειονότητα των διεργασιών είναι αρκετά υψηλότερα των ποσοστών από τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας με μέσο όρο πάνω από 85%, ενώ έχει αποδειχτεί ότι οι προχωρημένες διεργασίες οξειδωσης μπορούν να επιτύχουν μέχρι και 100% απομάκρυνση της δικλοφενάκης για παράδειγμα. Πιο συγκεκριμένα, αυτό προκύπτει σε εφαρμογές οζόνωσης, ενεργού άνθρακα, αντίστροφης ώσμωσης, συνδυασμένων τεχνικών νανοδιύλισης, εκτός ορισμένων περιπτώσεων εφαρμογής της αμμοδιύλισης, της υπεριώδους ακτινοβολίας, της χλωρίωσης και της υπερδιήθησης, οι οποίες δίνουν κατά μέσο όρο 40%, 50%, 60% και 7% αντίστοιχα.
- Όσον αφορά τη συμβατική επεξεργασία του πόσιμου νερού, συμβατικές μέθοδοι επεξεργασίας οι οποίες συνδυάζονται με κροκίδωση, με διήθηση και με χλωρίωση μπορούν να απομακρύνουν περίπου το 50% αυτών των ενώσεων, ενώ οι προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας, όπως ο οζονισμός, η προχωρημένη οξειδωση, ο ενεργός άνθρακας και οι διεργασίες διήθησης μέσω μεμβρανών (π.χ. αντίστροφη ώσμωση, νανοδιήθηση), μπορούν να επιτύχουν υψηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης. Η αντίστροφη ώσμωση, για παράδειγμα, μπορεί να αφαιρέσει πάνω από το 99% των μεγάλων φαρμακευτικών μορίων. Ωστόσο, εργαστηριακής κλίμακας μελέτες καταδεικνύουν ότι η κροκίδωση (με ή χωρίς μείωση της σκληρότητας με προσθήκη χημικών) είναι σε μεγάλο βαθμό αναποτελεσματική για την αφαίρεση των φαρμακευτικών ενώσεων. Το ελεύθερο χλώριο οξειδώνει περίπου το ήμισυ των φαρμακευτικών ενώσεων, ενώ οι χλωραμίνες είναι λιγότερο αποτελεσματικές. Τα αντιβιοτικά, όπως η σουλφαμεθοξαζόλη, η τριμεθοπρίμη και η

ερυθρομυκίνη είναι από τις ενώσεις που επιδεικνύουν υψηλή απομάκρυνση από το ελεύθερο χλώριο.

- Προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού (τριτοβάθμια επεξεργασία) όπως ο οζονισμός, η προχωρημένη οξειδωση, ο ενεργός άνθρακας και οι διεργασίες μεμβρανών (νανοδιήθηση, αντίστροφη ώσμωση), έδειξαν να επιτυγχάνουν υψηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης (πάνω από 99%) για συγκεκριμένες φαρμακευτικές ενώσεις σε διάφορες δημοσιευμένες μελέτες. Ωστόσο, οι προχωρημένες διεργασίες οξειδωσης μπορεί να οδηγήσουν σε δευτερογενή προϊόντα, όπως οι μεταβολίτες, και για αυτό το λόγο μελλοντικές έρευνες θα μπορούσαν να εξετάσουν την αξία και τη σκοπιμότητα του σχηματισμού και της επίδρασης αυτών των μεταβολιτών.
- Οι προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας του νερού ενώ είναι σε θέση να απομακρύνουν πλήρως σχεδόν όλες τις φαρμακευτικές ενώσεις, θεωρείται αναγκαίο να διευκρινιστεί η χρυσή τομή της εφαρμογής των συμβατικών μεθόδων έναντι των προχωρημένων μεθόδων επεξεργασίας, οι οποίες είναι εντάσεως κεφαλαίου και δαπανηρές, με ταυτόχρονη τήρηση των κανονιστικών απαιτήσεων (τοξικολογική σημασία, αυξημένη συγκέντρωση φαρμακευτικών ενώσεων), αλλά και της προσιτής οικονομικής επιλογής. Αποτέλεσμα της παραπάνω ανάλυσης θα είναι η εφαρμογή ή όχι, προγραμμάτων τακτικής παρακολούθησης της συγκέντρωσης των φαρμακευτικών ουσιών, χωρίς να μειώνουν τη σημασία σε άλλους παράγοντες που είναι εξίσου σημαντικοί, όπως είναι η απειλή των παθογόνων μικροοργανισμών. Ένα τέτοιο πρόγραμμα παρακολούθησης θα πρέπει να περιλαμβάνει τις πιο συχνά εμφανιζόμενες φαρμακευτικές ενώσεις, καθώς και αυτές με τον υψηλότερο περιβαλλοντικό κίνδυνο, όπως είναι τα αντιβιοτικά (συμπεριλαμβανομένης της ερυθρομυκίνης, οφλοξασίνη, σουλφαμεθοξαζόλη, κλαριθρομυκίνη, αμοξυκιλλίνη, τετρακυκλίνη και αζιθρομυκίνη), τα ψυχιατρικά φάρμακα (όπως η φλουοξετίνη, διαζεπάμη και καρβαμαζεπίνη), τα αναλγητικά/αντιφλεγμονώδη (ιβουπροφίνη, μεφенаμικό οξύ, ναπροξένη, δικλοφενάκη και η κετοπροφαίνη) και τους



ρυθμιστές των λιπιδίων (φαινοφιβρικό οξύ, φαινοφιμπράτη και γεμφιβροζίλη). Υπάρχουν λίγες ολοκληρωμένες και συστηματικές μελέτες παρακολούθησης των συγκεντρώσεων των φαρμακευτικών ενώσεων στο πόσιμο νερό, ενώ ταυτόχρονα τα περιορισμένα αυτά δεδομένα είναι μια πρόκληση για την εκτίμηση των πιθανών κινδύνων για την υγεία του ανθρώπου από την έκθεση του ακόμα και στις χαμηλές συγκεντρώσεις των φαρμακευτικών προϊόντων στο πόσιμο νερό.

- Ως προς τα αποτελέσματα της μελέτης περίπτωσης, από την επεξεργασία των δεδομένων του ομίλου ΠΡΟΣΥΦΑΠΕ για την σύγκριση των εκτιμώμενων και των μετρούμενων τιμών των συγκεντρώσεων των δραστικών φαρμακευτικών ενώσεων *ibuprofen*, *naproxen* και *ketoprofen* από αντίστοιχη μελέτη του Πανεπιστημίου Αθηνών, προκύπτει εμφανή συμφωνία μεταξύ των δύο μεθόδων, με μετρούμενες τιμές ίσες με 0,2-2μg/L, 0,1-1,1μg/L και 0,2-1,0μg/L στα ανεπεξέργαστα λύματα αντίστοιχα για τις ενώσεις *ιβουπροφένη*, *ναπροξένη* και *κετοπροφαίνη*, ενώ οι εκτιμώμενες τιμές συγκεντρώσεων από τα δεδομένα του ομίλου είναι ίσες με 0,07-0,6μg/L, 0,21μg/L και 0,080μg/L αντίστοιχα. Στα επεξεργασμένα λύματα, μετά από δευτεροβάθμια επεξεργασία, υπάρχει αρκετά καλή συμφωνία για τις ενώσεις *ibuprofen* και *ketoprofen*, όπου οι μετρούμενες συγκεντρώσεις από τη μελέτη του Πανεπιστημίου Αθηνών υπολογίζονται μικρότερες από 10ng/L για την *ibuprofen* και 3-90ng/L για την *ketoprofen*, ενώ οι εκτιμώμενες από τα δεδομένα του ομίλου συγκεντρώσεις στην έξοδο δευτεροβάθμιας επεξεργασίας είναι ίσες με 0,8-8ng/L (μικρή απέκκριση) για την *ibuprofen* και 7ng/L για την *ketoprofen*. Οι εκτιμώμενες συγκεντρώσεις για την *naproxen* από τα δεδομένα του ομίλου υπολογίζουν χαμηλότερα τη συγκέντρωση, ίση με 12ng/L, σε αντίθεση με τη μελέτη του Πανεπιστημίου Αθηνών, η οποία υπολογίζει τη συγκέντρωση της *naproxen* να κυμαίνεται μεταξύ 80-500ng/L.
- Επιπρόσθετα, οι ανηγμένες ποσότητες κατανάλωσης των δραστικών ουσιών, στο σύνολο της χώρας, όπως προκύπτουν από συνδυασμό των επιμέρους αποτελεσμάτων των περιοχών της Αθήνας, της Κέρκυρας και

της Φθιώτιδας είναι ίσες με 0,446g/κάτοικο/έτος για την ibuprofen, 0,242g/κάτοικο/έτος για την naproxen και 0,047g/κάτοικο/έτος για την ketoprofen, ενώ οι αντίστοιχες ανηγμένες ποσότητες όπως υπολογίστηκαν για την περιοχή των Αθηνών είναι πιο αυξημένες και ίσες με 0,543g/κάτοικο/έτος για την ibuprofen, 0,295g/κάτοικο/έτος για την naproxen και 0,049g/κάτοικο/έτος για την ketoprofen.

- Κατά κανόνα, δεν υπάρχει τυποποιημένο πρωτόκολλο για τη δειγματοληψία και τον αναλυτικό προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των φαρμακευτικών ενώσεων. Πιο συστηματικές μελέτες, με συγκρίσιμες μεθόδους, θα βοηθήσει στην περαιτέρω έρευνα σχετικά με τη μεταφορά, την εμφάνιση και τη μεταβολική τύχη αυτών των ενώσεων σε ποικίλους τομείς του περιβάλλοντος, αφού όμως έχει προηγηθεί η τυποποίηση των πρωτοκόλλων για τη δειγματοληψία και την ανάλυση των ενώσεων αυτών.
- Η μελλοντική έρευνα θα μπορούσε να εξετάσει τη δυνατότητα προσαρμογής της έννοιας του ανώτατου ορίου, άνω του οποίου, οι φαρμακευτικές ενώσεις θα θεωρούνται ως τοξικολογικά επιβλαβείς, το οποίο σήμερα χρησιμοποιείται ευρέως για τα πρόσθετα τροφίμων, ως εναλλακτική αξιολόγηση των κινδύνων, παρά στον καθορισμό τιμών για κάθε ένωση ξεχωριστά. Η έρευνα θα μπορούσε επίσης να εξετάσει τη βελτίωση της μεθοδολογίας της αξιολόγησης του κινδύνου για την αντιμετώπιση των επιπτώσεων που σχετίζονται με τις φαρμακευτικές ενώσεις και τα αποτελέσματα της χρόνιας, χαμηλού επιπέδου έκθεσης, σε αυτές, συμπεριλαμβανομένης της έκθεσης των ευαίσθητων ομάδων του πληθυσμού, όπως οι έγκυες γυναίκες και ασθενείς με συγκεκριμένες ασθένειες ή/και ιατρικές θεραπείες. Το πλαίσιο του ΠΟΥ για την αξιολόγηση του κινδύνου της συνδυασμένης έκθεσης σε πολλαπλές χημικές ουσίες θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για να εξετάσει περαιτέρω το θέμα των φαρμακευτικών ενώσεων.
- Στην εργασία αυτή αναδεικνύεται το γεγονός ότι η εμφάνιση ορισμένων φαρμακευτικών ενώσεων στα λύματα μετά τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας που απορρίπτονται στα επιφανειακά ύδατα μπορεί να

αποτελέσουν ένα μέσο-υψηλό κίνδυνο για την υδρόβια ζωή. Επιπλέον, πολλές άλλες φαρμακευτικές ενώσεις, ακόμα και εάν η συγκεντρωσή τους βρέθηκε να είναι χαμηλή, η απόρριψη σε υψηλά ημερήσια φορτία, θα μπορούσε να συμβάλει στις αρνητικές επιπτώσεις στους υδρόβιους οργανισμούς σε μακροπρόθεσμη βάση, λόγω της χρόνιας τοξικότητας.

- Οι αξιολογήσεις του κινδύνου (risk assessments) που έγιναν από το Ηνωμένο Βασίλειο, τις ΗΠΑ και την Αυστραλία έχουν εφαρμόσει τις προσεγγίσεις της ημερήσιας αποδεκτής πρόσληψης (acceptable daily intake, ADI) ή της μικρότερης θεραπευτικής δόσης (minimum therapeutic dose, MTD), σε συνδυασμό με τους παράγοντες αβεβαιότητας, με σκοπό να καθορίσουν τις τιμές των φαρμακευτικών ενώσεων στο πόσιμο νερό. Η ανάλυση των αποτελεσμάτων έδειξε ότι από την έκθεση ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις των φαρμακευτικών ενώσεων που θα μπορούσαν δυνητικά να βρεθούν στην επεξεργασία του πόσιμου νερού δεν είναι σίγουρο ότι θα έχει αρνητική επίπτωση στην ανθρώπινη υγεία. Τα διαθέσιμα στοιχεία έχουν δείξει ότι για τις ουσίες που έχουν εντοπιστεί, οι συγκεντρώσεις είναι πάνω από 1000 φορές μικρότερες από την MTD. Τα συμπεράσματα αυτά είναι σε συμφωνία με άλλες μελέτες κατά την τελευταία δεκαετία που υποστηρίζουν επίσης ότι δεν υπάρχει διακριτός κίνδυνος για την ανθρώπινη υγεία που να προκύπτει από την κατανάλωση σε χαμηλές συγκεντρώσεις των φαρμακευτικών ενώσεων στο πόσιμο νερό.
- Παρά την αύξηση των ερευνητικών δραστηριοτήτων στην επεξεργασία των λυμάτων και του νερού, υπάρχει ακόμη μεγάλη ανάγκη για τη μελλοντική έρευνα και την περαιτέρω διερεύνηση, προκειμένου να αξιολογηθεί η σημασία των υπολειμμάτων των φαρμακευτικών ενώσεων, από την άποψη της αντοχής τους/ αντίστασή τους, και τις πιθανές περιβαλλοντικές επιπτώσεις που μπορεί να επιφέρουν. Η ανάπτυξη δεικτών για τη ρύπανση των λυμάτων και των επιφανειακών υδάτων με φαρμακευτικές ενώσεις θα ήταν επίσης χρήσιμο σε αυτήν την κατεύθυνση, όπως και η παράλληλη καταχώρηση των βιβλιογραφικών και πειραματικών στοιχείων και δεδομένων για την επικινδυνότητα, τη

βιοδιασπασιμότητα και τη μεταβολική τύχη των φαρμακευτικών ενώσεων, ανεξάρτητα της χρήσης τους. Τα ειδικά κριτήρια τα οποία αφορούν στην τοξικότητα και στη βιοαποικοδόμηση μπορούν να οριστούν για τις ενώσεις που εμφανίζουν την τάση να εισέλθουν στις ΕΕΛ και στις ΕΕΝ, και οι περιορισμοί θα μπορούσαν να επιβληθούν ακόμα και όσον αφορά στην παραγωγή και στη χρήση των ενώσεων, εάν τα εν λόγω κριτήρια δεν τηρηθούν.

- Οποιοσδήποτε αλλαγές στις παραμέτρους επεξεργασίας λυμάτων και του νερού θα πρέπει να συνυπολογίσουν και το οικονομικό κόστος. Ομοίως, οι περιορισμοί ή οι χρήσεις φαρμάκων πρέπει να σταθμιστούν σε σχέση με την πιθανή απώλεια/ όφελος της ανθρώπινης υγείας ή/και του περιβάλλοντος που προκύπτει από τη χορήγηση αυτών των φαρμάκων.

## 9. Πηγές και άλλη σχετική βιβλιογραφία

- Abegglen C., Jossa A., McArdella S. Christa, Finkc Guido, Schlusenerc P. Michael, Ternesc A. Thomas and Siegrista Hansruedi (2009). The fate of selected micropollutants in a single-house MBR. *Water research* 43: 2036–2046.
- Adams C., Wang Y., Loftin K. and Meyer M. (2002). Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes. *J. Environ. Eng.* 128(3): 253–260.
- Aga D. Diana (2008). *Fate of Pharmaceuticals in the Environment and in Water Treatment Systems*. Taylor & Francis Group. CRC Press.
- Agon P, Goethals P, Van Haver D and Kaufman JM (1991). Permeability of the blood-brain barrier for atenolol studied by positron emission tomography. *J. Pharm. Pharmacol.* 43 (8): 597–600.
- Aguayo S., Munoz M.J., de la Torre A., Roset J., de la Pena E. and Carballa M. (2004). Identification of organic compounds and ecotoxicological assessment of sewage treatment plants (STP) effluents. *Sci. Total Environ.* 328: 69–81.
- Andersen H., Siegrist H., Halling-Sorensen B. and Ternes T.A. (2003). Fate of estrogens in a municipal sewage treatment plant. *Environ. Sci. Technol.* 37: 4021-4026.
- Andreozzi R., Marotta R. and Paxéus N. (2003a). Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere* 50: 1319–30.
- Andreozzi R., Raffaele M. and Nicklas P. (2003b). Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere* 50 (10): 1319–1330.
- Arikan O.A., Rice C. and Codling E. (2008). Occurrence of antibiotics and hormones in a major agricultural watershed. *Desalination* 226: 121–33.
- D’Ascenzo G., Corcia A.Di, Gentili A., Mancini R., Mastropasqua R., Nazzari M. and Samperi R. (2003). Fate of natural estrogen conjugates in municipal sewage transport and treatment facilities. *The Science of the Total Environment* 302: 199–209.
- Auriol Muriel, Youssef Filali-Meknassi, Tyagi D. Rajeshwar, Adams D. Craig and Rao Y. Surampalli (2006). Endocrine disrupting compounds removal from wastewater, a new challenge. *Process Biochemistry* 41: 525–539.
- Ashton D., Hilton M. and Thomas K.V. (2004). Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom. *Science of the Total Environment* 333 (1–3): 167–184.

- Balest Lydia, Lopez Antonio, Mascolo Giuseppe and Claudio Di Iaconi (2008). Removal of endocrine disrupter compounds from municipal wastewater using an aerobic granular biomass reactor. *Biochemical Engineering Journal* 41: 288–294.
- Barceló D. (2003). Emerging pollutants in water analysis, *Trac-trend Anal. Chem.* 22 xiv–xvi.
- Barnes K.K., Christenson S.C., Kolpin D.W., Focazio M., Furlong E.T., Zaugg S.D., Meyer M.T. and Barber L.B. (2004). Pharmaceuticals and other organic waste water contaminants within a leachate plume downgradient of a municipal landfill. *Ground Water Monitoring and Remediation* 24 (2): 119–126.
- Baronti C., Curini R., D'Ascenzo G., Di Corcia A., Gentili A. and Samperi R. (2000). Monitoring natural and synthetic estrogens at activated sludge sewage treatment plants and in a receiving river water. *Environ. Sci. Technol.* 34: 5059-5066.
- Batt A. L., Kim S. and Aga D. S. (2006). Enhanced biodegradation of loperamide and trimethoprim in nitrifying activated sludge. *Environ. Sci. Technol.* 40: 7367–7373. (doi:10.1021/es060835v)
- Belfroid A.C., Van der Horst A., Vethaak A.D., Schafer A.J., Rijs G.B.J., Wegener J. and Cofino W.P. (1999). Analysis and occurrence of estrogenic hormones and their glucuronides in surface water and waste water in The Netherlands. *Sci. Total Environ.* 225: 101-108.
- Bendz D., Paxeus N.A., Ginn T.R. and Loge F.J. (2005). Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Hoje River in Sweden. *Journal of Hazardous Materials* 122 (3): 195–204.
- Benotti M., Trenholm R., Vanderford B., Holady J., Stanford B. and Snyder S. (2009). Pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in U.S drinking water, *Environ. Sci. Technol.* 43: 597–603.
- Bernhard M., Müller J. and Knepper T.P. (2006). Biodegradation of persistent polar pollutants in wastewater: comparison of an optimized lab-scale membrane bioreactor and activated sludge treatment. *Water Res* 40: 3419–28.
- Besse J-P and Garric J. (2007). Médicaments à usage humain: risqué d'exposition et effets sur les milieux récepteurs. Proposition d'une liste de médicaments à usage humain à surveiller dans les eaux de surface continentales. Lyon: Agence de l'Eau R.M.C.: 238.
- Bo Longli, Taro Urase and Xiaochang Wang (2009). Biodegradation of trace pharmaceutical substances in wastewater by a membrane bioreactor. *Front. Environ. Sci. Engin. China* 3(2): 236–240.

- Boleda Ma Rosa, Galceran Ma Teresa and Francesc Ventura (2011). Behavior of pharmaceuticals and drugs of abuse in a drinking water treatment plant (DWTP) using combined conventional and ultrafiltration and reverse osmosis (UF/RO) treatments. *Environmental Pollution* 159: 1584-1591.
- Boyd G.R., Reemtsma H., Grimm D.A. and Mitra S. (2003). Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface and treated waters of Louisiana, USA and Ontario, Canada. *Science of the Total Environment* 311: 135-149.
- Boyd, G.R., Palmeri, J.M., Zhang, S. and Grimm, D.A. (2004). Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine disrupting chemicals (EDCs) in stormwater canals and Bayou St. John in New Orleans, Louisiana, USA. *Sci. Total Environ.* 333 (1-3): 137-148.
- Broseus R., Vincent S., Aboufadi K., Daneshvar A., Sauve S., Barbeau B. and Prevost M. (2009). Ozone oxidation of pharmaceuticals, endocrine disruptors and pesticides during drinking water treatment. *water research* 43: 4707-4717.
- Bruchet A., Hochereau C., Picard C., Decottignies V., Rodrigues J.M. and Janex-Habibi M.L. (2005). Analysis of drugs and personal care products in French source and drinking waters: The analytical challenge and examples of application. *Water Science and Technology* 52 (8): 53-61.
- Brun G.L., Bernier M., Losier R., Doe K., Jackman P. and Lee H.B. (2006). Pharmaceutically active compounds in Atlantic Canadian sewage treatment plant effluents and receiving waters, and potential for environmental effects as measured by acute and chronic aquatic toxicity. *Environmental Toxicology and Chemistry* 25: 2163-2176.
- Buser H.R., Muller M.D. and Theobald N. (1998a). Occurrence of the pharmaceutical drug clofibric acid and the herbicide mecoprop in various Swiss lakes and in the North Sea. *Environ. Sci. Technol.* 32 (1): 188-192.
- Buser H.R., Poiger T. and Muller M.D. (1998b). Occurrence and fate of the pharmaceutical drug diclofenac in surface waters: rapid photodegradation in a lake. *Environ. Sci. Technol.* 32 (22): 3449-3456.
- Buser R., Poiger T. and Muller M. (1999). Occurrence and environmental behavior of the chiral pharmaceutical drug ibuprofen in surface waters and in wastewater, *Environ. Sci. Technol.* 33 (15): 2529-2535.
- Buyuksonmez F. and Sekeroglu S. (2005). Presence of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in biosolids and their degradation during composting. *Journal of Residuals Science & Technology* 2 (1): 31-40.
- Canonica S., Meunier L. and Gunten U.V. (2008). Phototransformation of selected pharmaceuticals during UV treatment of drinking water, *Water Res.* 42: 121-128.

- Carballa M., Omil F., Lema J.M., Llompарт M., Garcia-Jares C., Rodriguez I., Gomez M. and Ternes T. (2004) Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant, *Water Res.* 38: 2918–2926.
- Carballa Marta, Omil Francisco and Lema M. Juan (2005). Removal of cosmetic ingredients and pharmaceuticals in sewage primary treatment. *Water Research* 39: 4790–4796.
- Carballa M, Omil F, Lema JM, Llompарт M, Garcia C, Rodriguez I, et al (2005b). Behaviour of pharmaceuticals and personal care products in a sewage treatment plant of northwest Spain. *Water Sci Technol* 52: 29–35.
- Carballa Marta, Manterola Garbine, Larrea Luis, Ternes Thomas, Omil Francisco and Lema M. Juan (2007). Influence of ozone pre-treatment on sludge anaerobic digestion: Removal of pharmaceutical and personal care products. *Chemosphere* 67: 1444–1452.
- Carballa Marta, Omil Francisco, Ternes Thomas and Lema M. Juan (2007b). Fate of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) during anaerobic digestion of sewage sludge. *Water Research* 41: 2139 – 2150.
- Carballa Marta, Fink Guido, Omil Francisco, Lema M. Juan and Ternes Thomas (2008). Determination of the solid–water distribution coefficient (Kd) for pharmaceuticals, estrogens and musk fragrances in digested sludge. *Water Research* 42: 287 – 295.
- Carballa M, Francisco O and Lema J. (2008b). Comparison of predicted and measured concentrations of selected pharmaceuticals, fragrances and hormones in Spanish sewage. *Chemosphere* 72: 1118–23.
- Carlsson C., Johansson A.K., Alvan G., Bergman K. and Kuhler T. (2006). Are pharmaceuticals potent environmental pollutants? Part I: environmental risk assessments of selected active pharmaceutical ingredients. *Sci Total Environ* 364: 67–87.
- Carucci A., Cappai G. and Piredda M. (2006). Biodegradability and toxicity of pharmaceuticals in biological wastewater treatment plants. *J Environ Sci Heal A* 41: 1831–42.
- Castiglioni S., Fanelli R., Calamari D., Bagnati R. and Zuccato E. (2004). Methodological approaches for studying pharmaceuticals in the environment by comparing predicted and measured concentrations in River Po, Italy. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 39 (1): 25–32.
- Castiglioni S., Bagnati R., Fanelli R., Pomati F., Calamari D. and Zuccato E. (2006). Removal of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Italy. *Environ. Sci. Technol.* 40: 357–363. (doi:10.1021/es050991m).



- Chang S., Waite T.D., Ong P.E.A., Schafer A.I. and Fane A.G. (2004). Assessment of trace estrogenic contaminants removal by coagulant addition, powdered activated carbon adsorption and powdered activated carbon/microfiltration processes. *J. Environ. Eng.-ASCE* 130: 736-742.
- Chang Hyun-Shik, Choo Kwang-Ho, Lee Byungwhan and Choi Sang-June (2009). The methods of identification, analysis, and removal of endocrine disrupting compounds (EDCs) in water. *Journal of Hazardous Materials* 172: 1–12.
- Chang Hong, Wan Yi, Wu Shimin, Fan Zhanlan and Hu Jianying (2011). Occurrence of androgens and progestogens in wastewater treatment plants and receiving river waters: Comparison to estrogens. *Water research* 45: 732-740.
- Cicek N., Winnen H., Suidan M.T., Wrenn B.E., Urbain V. and Manem J. (1998). Effectiveness of the membrane bioreactor in the biodegradation of high molecular weight compounds. *Water Res.* 32: 1553-1563.
- Cicek N., Franci J.P., Suidan M.T., Vincent U. and Manem J. (1999). Characterization and comparison of a membrane bioreactor and a conventional activated sludge system in the treatment of wastewater containing high-molecular weight compounds. *Water Environ Res* 71: 64–70.
- Cirja M., Ivashechkin P., Schäffer A. and Corvini P.F.X. (2008). Factors affecting the removal of organic micropollutants from wastewater in conventional treatment plants (CTP) and membrane bioreactors (MBR). *Rev Environ Sci Biotechnol* 7: 61–78.
- Clara M., Strenn B., Ausserleiter M. and Kreuzinger N. (2004). Comparison of the behaviour of selected micropollutants in a membrane bioreactor and a conventional wastewater treatment plant. *Water Sci Technol* 50: 29–36.
- Clara M., Kreuzinger N., Strenn B., Gans O. and Kroiss H. (2005a). The solids retention time—a suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater treatment plants to remove micropollutants. *Water Res* 39: 97-106.
- Clara M., Strenn B., Gans O., Martinez E., Kreuzinger N. and Kroiss H. (2005b). Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. *Water Res.* 39: 4797–4807. (doi:10.1016/j.watres.2005.09.015)
- Clodagh Sheehy (2008). Warning over two types of antibiotic. Republic of Ireland. Retrieved July 17, 2009.
- Coetsier C.M., Spinelli S., Lin L., Roig B. and Touraud E. (2009). Discharge of pharmaceutical products (PPs) through a conventional biological sewage treatment plant: MECs vs PECs?. *Environment International* 35: 787–792.

- Conn K.E., Barber L.B., Brown G.K. and Siegrist R.L. (2006). Occurrence and fate of organic contaminants during onsite wastewater treatment. *Environ. Sci. Technol.* 40: 7358–7366.
- Crittenden J.C., Sanongraj S., Bulloch J.L., Hand D.W., Rogers T.N., Speth T.F. and Ulmer M. (1999). Correlation of aqueous phase adsorption isotherms. *Environ. Sci. Technol.* 33: 2926-2933.
- Davies N.M. (1998). Clinical pharmacokinetics of ibuprofen. The first 30 years. *Clin. Pharmacokin.* 34: 101–154.
- Deborde M., Rabouan S., Duguet J.P. and Legube B. (2005). Kinetics of aqueous ozone-induced oxidation of some endocrine disruptors. *Environ. Sci. Technol.* 39: 6086-6092.
- Deborde Marie, Rabouan Sylvie, Mazellier Patrick, Duguet Jean-Pierre and Legube Bernard (2008). Oxidation of bisphenol A by ozone in aqueous solution. *Water research* 42: 4299–4308.
- Domínguez R. Joaquín, González Teresa, Palo Patricia and Cuerda-Correa Eduardo M. (2011). Removal of common pharmaceuticals present in surface waters by Amberlite XAD-7 acrylic-ester-resin: Influence of pH and presence of other drugs. *Desalination* 269: 231–238.
- Donner E., Eriksson E., Revitt DM., Scholes L., Lützhøft H-C Holten and Ledin A. (2010). Presence and fate of priority substances in domestic greywater treatment and reuse systems. *Science of the Total Environment* 408: 2444–2451.
- Desbrow C., Routledge E.J., Brighty G.C., Sumpter J.P. and Waldock M. (1998). Identification of estrogenic chemicals in STW effluent. 1. Chemical fractionation and in vitro biological screening. *Environ. Sci. Technol.* 32: 1549-1558.
- Esperanza M., Suidan M.T., Nishimura F., Wang Z.M., Sorial G.A., Zaffiro A., McCauley P., Brenner R. and Sayles G. (2004). Determination of sex hormones and nonylphenol ethoxylates in the aqueous matrixes of two pilot-scale municipal wastewater treatment plants. *Environ. Sci. Technol.* 38: 3028-3035.
- Farre M.L., Ferrer I., Ginebreda A., Figueras M., Olivella L., Tirapu L., Vilanova M. and Barcelo D. (2001). Determination of drugs in surface water and wastewater samples by liquid chromatography–mass spectrometry: methods and preliminary results including toxicity studies with *Vibrio fischeri*. *J. Chromatogr. A* 938 (1/2): 187–197.
- Fent K., Weston A.A. and Caminada D. (2006). Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology* 76: 122-159.

- Ferrari B., Paxeus N., Giudice R.L. and Pollio A. (2003). Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters; study of carbamazepine, clofibrac acid, and diclofenac. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 55: 359–370.
- Fukuhara T., Iwasaki S., Kawashima M., Shinohara O. and Abe I. (2006). Adsorbability of estrone and 17 beta-estradiol in water onto activated carbon. *Water Res.* 40: 241-248.
- Fotherby K. (1984). Biosynthesis of the estrogens. In Making. H.L. (ed.) *Biochemistry of Steroid Hormones*. Blackwell Scientific. Oxford.
- Fram S. Miranda and Belitz Kenneth (2011). Occurrence and concentrations of pharmaceutical compounds in groundwater used for public drinking-water supply in California. *Science of the Total Environment* 409: 3409–3417.
- Gagne F., Blaise C. and Andre C. (2006). Occurrence of pharmaceutical products in a municipal effluent and toxicity to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) hepatocytes. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 64: 329–336.
- Gagnon C., Lajeunesse A., Cejka P., Gagné F. and Hausler R. (2008). Degradation of selected acidic and neutral pharmaceutical products in a primary-treated wastewater by disinfection processes, *Ozone-Sci. Eng.* 30 (5): 387–392.
- García-Galán M.J., Díaz-Cruz M.S. and Barceló D. (2011). Occurrence of sulfonamide residues along the Ebro River basin. Removal in wastewater treatment plants and environmental impact assessment. *Environ Int* 37: 462–73.
- Gebhardt Wilhelm and Schroder Fr. Horst (2007). Liquid chromatography–(tandem) mass spectrometry for the follow-up of the elimination of persistent pharmaceuticals during wastewater treatment applying biological wastewater treatment and advanced oxidation. *Journal of Chromatography A* 1160: 34–43.
- Ghosh G.C., Okuda T., Yamashita N. and Tanaka H. (2009). Occurrence and elimination of antibiotics at four sewage treatment plants in Japan and their effects on bacterial ammonia oxidation. *Water Sci Technol* 59: 779–86.
- Glassmeyer S.T., Furlong E.T., Kolpin D.W., Cahill J.D., Zaugg S.D., Werner S.L., Meyer M.T. and Kryak D.D. (2005). Transport of chemical and microbial compounds from known wastewater discharges: Potential for use as indicators of human fecal contamination. *Environmental Science & Technology* 39 (14): 5157–5169.
- Gobel A., Thomsen A., McArdell C.S., Joss A. and Giger W. (2005). Occurrence and sorption behavior of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in activated sludge treatment. *Environmental Science & Technology* 39 (11): 3981–3989.

- Gobel A., Thomsen A., McCardell C.S., Alder A.C., Giger W., Theiss N., Löffler D. and Ternes T.A. (2005b). Extraction and determination of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in sewage sludge. *Journal of Chromatography A* 1085 (2): 179–189.
- Göbel A., McCardell C.S., Joss A., Siegrist H. and Giger W. (2007). Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies. *Sci Total Environ* 372: 361–71.
- Golet E., Xifra I., Siegrist H., Alder A. and Giger W. (2003). Environmental exposure assessment of fluoroquinolone antibacterial agents from sewage to soil. *Environ Sci Technol* 37: 3243–9.
- Gomez M., Agüera A., Mezcua M., Hurtado J., Mocholi F. and Fernandez-Alba A. (2007). Simultaneous analysis of neutral and acidic pharmaceuticals as well as related compounds by GC-tandem MS in wastewater. *Talanta*: 314–320.
- Gros M., Petrovic M. and Barcelo D. (2006). Development of a multi-residue analytical methodology based on liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) for screening and trace level determination of pharmaceuticals in surface and wastewaters. *Talanta* 70: 678–690.
- Gros M., Petrovic M. and Barceló D. (2007) Wastewater treatment plants as a pathway for aquatic contamination by pharmaceuticals in the Ebro river basin (northeast Spain). *Environ. Toxicol. Chem.* 26: 1553–1562. (doi:10.1897/06-495R.1)
- Gros M., Petrovic M., Ginebreda A. and Barceló D. (2010). Removal of pharmaceuticals during wastewater treatment and environmental risk assessment using hazard indexes. *Environ Int* 36: 15–26.
- Gross B., Montgomery-Brown J., Naumann A. and Reinhard M. (2004). Occurrence and fate of pharmaceuticals and alkylphenol ethoxylate metabolites in an effluent-dominated river and wetland. *Environ. Toxicol. Chem.* 23 (9): 2074–2083.
- Grover D.P., Zhou J.L., Frickers P.E. and Readman J.W. (2011). Improved removal of estrogenic and pharmaceutical compounds in sewage effluent by full scale granular activated carbon: Impact on receiving river water. *Journal of Hazardous Materials* 185: 1005–1011.
- Gulkowska A., Leung H.W., So M.K., Taniyasu S., Yamashita N., Yeung L.W.Y., et al. (2008). Removal of antibiotics from wastewater by sewage treatment facilities in Hong Kong and Shenzhen, China. *Water Res* 42: 395–403.
- Gunnarsson L., Adolfsson-Erici M., Björlenius B., Rutgersson C., Förlin L. and Larsson D.G.J. (2009). Comparison of six different sewage treatment processes—Reduction of estrogenic substances and effects on gene expression in exposed male fish. *Science of the Total Environment* 407: 5235–5242.

- von Gunten U. (2003). Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Res.* 37: 1443-1467.
- Haag W.R. and Yao C.C.D. (1992). Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants. *Environ. Sci. Technol.* 26: 1005-1013.
- Haas C.N. (1990). Ed. *Water Quality and Treatment*. 4th edition. McGraw-Hill. New York.
- Haggard B.E., Galloway J.M., Green W.R. and Meyer M.T. (2006). Pharmaceuticals and other organic chemicals in selected north-central and northwestern Arkansas streams, *Journal of Environmental Quality* 35 (4): 1078–1087.
- Hai F.J., Tessmer K., Nguyen L.N., Kang J., Proce W.E. and Nghiem L.D. (2011). Removal of micropollutants by membrane bioreactor under temperature variation. *J Membrane Sci* 383: 144–51.
- Halling-Sørensen B., Nielsen S.N., Lanzky P.F., Ingerster F., Lutzhøff H.C.H. and Jørgensen S.E. (1998). Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment—a review. *Chemosphere* 36: 357–393.
- Harrass M.C., Kindig A.C. and Taub F.B. (1985). Responses of 17 blue-green and green algae to streptomycin in unialgal and paired culture. *Aquatic Toxicology* 6: 1-11.
- Heberer T. (2002a). Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicol. Lett.* 131: 5–17.
- Heberer T. (2002b). Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water. *J. Hydrol.* 266 (3): 175–189.
- Heberer T. and Stan H.J. (1997). Determination of clofibric acid and N-(phenylsulfonyl)-sarcosine in sewage, river and drinking water. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 67 (1–4): 113–123.
- Hernando M. Dolores, Gomez M. Jose, Ana Aguera and Fernandez-Alba Amadeo R. (2007). LC-MS analysis of basic pharmaceuticals (beta-blockers and anti-ulcer agents) in wastewater and surface water. *Trends in Analytical Chemistry* 26 (6).
- Hirsch R., Ternes T., Haberer K. and Kratz K.L. (1999). Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Sci. Total Environ.* 225: 109–118.
- Hoeger B., Kollner B., Dietrich D.R. and Hitzfeld B. (2005). Water-borne diclofenac affects kidney and gill integrity and selected immune parameters in brown trout (*Salmo trutta f. fario*). *Aquat Toxicol* 75: 53–64.
- Holbrook R.D., Novak J.T., Grizzard T.J. and Love N.G. (2002). Estrogen receptor agonist fate during wastewater and biosolids treatment processes: A mass balance analysis. *Environ. Sci. Technol.* 36: 4533-4539.

- Holbrook R.D., Love N.G. and Novak J.T. (2003). Biological wastewater treatment and estrogenic endocrine disrupting compounds: Importance of colloid organic carbon. *Pract. Periodical Haz. Toxic. Radioactive Waste Manage.* 7: 289-296.
- Hu J.Y., Cheng S.J., Aizawa T., Terao Y. and Kunikane S. (2003). Products of aqueous chlorination of 17 beta-estradiol and their estrogenic activities. *Environ. Sci. Technol.* 37: 5665-5670.
- Hua Wenyi, Bennett R. Erin and Letcher J. Robert (2006). Ozone treatment and the depletion of detectable pharmaceuticals and atrazine herbicide in drinking water sourced from the upper Detroit River, Ontario, Canada. *Water Research* 40: 2259 – 2266.
- Huber M.M., Canonica S., Park G.Y. and Von Gunten U. (2003). Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes. *Environ. Sci. Technol.* 37: 1016-1024.
- Huber Marc M., Korhonen Susanna, Ternes Thomas A. and Urs von Gunten (2005). Oxidation of pharmaceuticals during water treatment with chlorine dioxide. *Water Research*, 39: 3607–3617.
- Huerta-Fontela Maria, Teresa Maria Galceran and Ventura Francesc (2011). Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment. *Water research* 45: 1432-1442.
- Huntsman B.E., Staples C.A., Naylor C.G. and Williams J.-B. (2006). Treatability of nonylphenol ethoxylate surfactants in on-site wastewater disposal systems. *Water Sci. Technol.* 78: 2397–2404.
- Ifelebuegu A.O., Lester J.N., Churchley J. and Cartmell E. (2006). Removal of an endocrine disrupting chemical (17-alphaethinyloestradiol) from wastewater effluent by activated carbon adsorption: Effects of activated carbon type and competitive adsorption. *Environ. Technol.* 27: 1343-1349.
- Irmak S., Erbaturo O. and Akgerman A. (2005). Degradation of 17 beta-estradiol and bisphenol A in aqueous medium by using ozone and ozone/UV techniques. *J. Hazard. Mater.* 126: 54-62.
- Isidori Marina, Bellotta Maria, Cangiano Margherita and Parrella Alfredo (2009). Estrogenic activity of pharmaceuticals in the aquatic environment. *Environment International* 35: 826–829.
- Itoh S., Yoshimura Y., Okada T. and Tsujimura Y. (2004). Detection of estrogenic effect formation potential in chlorinated drinking water. In: 2nd IWA Leading Edge Conference on Water and Wastewater Treatment Technologies. IWA. Prague. Czech Republic.: 60-62.
- Ivashechkin P., Corvini P.F.X. and Dohmann M. (2004). Behaviour of endocrine disrupting chemicals during the treatment of municipal sewage sludge. *Water Sci. Technol.* 50 (5): 133-140.

- Jasim S.Y., Irabelli A., Yang P., Ahmed S. and Schweitzer L. (2006). Presence of pharmaceuticals and pesticides in Detroit river water and the effect of ozone on removal. *Ozone: Sci. Eng.* 28: 415-423.
- Jelic A., Gros M., Ginebrenda A., Cespedes-Sánchez R., Ventura F., Petrovic M., et al. (2011). Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment. *Water Res* 45: 1165–76.
- Jia A., Wan Y., Xiao Y. and Hu J. (2012). Occurrence and fate of quinolone and fluoroquinolone antibiotics in a municipal sewage treatment plant. *Water Res* 46: 387–94.
- Jiang J.Q., Yin Q., Zhou J.L. and Pearce P. (2005). Occurrence and treatment trials of endocrine disrupting chemicals (EDCs) in wastewaters. *Chemosphere*, 61: 544-550.
- Jjemba Patrick K. (2006). Excretion and ecotoxicity of pharmaceutical and personal care products in the environment. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 63: 113–130.
- Johnson A.C. and Sumpter J.P. (2001). Removal of endocrine-disrupting chemicals in activated sludge treatment works. *Environ. Sci. Technol.* 35: 4697-4703.
- Johnson A.C., Aerni H.-R., Gerritsen A., Gibert M., Giger W., Hylland K., Jurgens M., Nakari T., Pickering A. and Suter M.J.-F. (2005). Comparing steroid estrogen and nonylphenol content across a range of European sewage plants with different treatment and management practices. *Water Res.* 39: 47-58.
- Jones O.A.H., Voulvoulis N. and Lester J.N. (2001). Human pharmaceuticals in the aquatic environment a review. *Environmental Technology* 22: 1383-1394.
- Jones O.A.H., Voulvoulis N. and Lester J.N. (2002). Aquatic environmental assessment of the top 25 English prescription pharmaceuticals. *Water Res* 36: 5013–22.
- Jones O.A.H., Lester J.N. and Voulvoulis N. (2005). Pharmaceuticals: a threat to drinking water? *Trends Biotechnol.* 23(4): 163-167.
- Jones O.A.H., Voulvoulis N. and Lester J.N. (2005b). Human pharmaceuticals in wastewater treatment processes. *Crit Rev Env Sci Tec* 35: 401–27.
- Jones O.A.H., Voulvoulis N. and Lester J.N. (2007). The occurrence and removal of selected pharmaceutical compounds in a sewage treatment works utilizing activated sludge treatment. *Environ Pollut* 145: 738–44.
- Joss A., Andersen H., Ternes T., Richle P.R. and Siegrist H. (2004). Removal of estrogens in municipal wastewater treatment under aerobic and anaerobic conditions: Consequences for plant optimization. *Environ. Sci. Technol.* 38: 3047-3055.

- Joss A., Keller E., Alder A., Göbel A., Mcardell C., Ternes T., et al. (2005). Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment. *Water Res* 39: 3139–52.
- Joss A., Zabczynski S., Göbel A., Hoffmann B., Löffler D., McArdell C.S., Ternes T.A., Thomsen A. and Siegrist H. (2006). Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: Proposing a classification scheme, *Water Res.* 40: 1686–1696.
- Kagle Jeanne, Abigail W. Porter, Murdoch W. Robert, Giomar Rivera-Cancel and Hay G. Anthony (2009). Biodegradation of Pharmaceutical and Personal Care Products. *Advances in Applied Microbiology*. Volume 67. Elsevier Inc.
- Kanda R. and Churchley J. (2008). Removal of endocrine disrupting compounds during conventional wastewater treatment. *Environmental Technology* 29: 315-323. Taylor & Francis.
- Karthikeyan K.G. and Meyer M.T. (2005). *Sci. Total Environ.* 39: 2660
- Kasprzyk-Hordern B., Dinsdale R.M. and Guwy A.J. (2008). The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK. *Water Research* 42: 3498 – 3518.
- Kasprzyk-Hordern B., Dinsdale R.M. and Guwy A.J. (2009). The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. *Water Research* 43: 363-380.
- Kawahara S. (December 1998). Chemotherapeutic agents under study. *Nippon Rinsho* 56 (12): 3096–9.
- Kenkyu Iyakuhin (1995). *Study of Medical Supplies*. Vol. 26: 740
- Khiari D. (2007). Endocrine disruptors, pharmaceuticals and personal care products in drinking water: an overview of AwwaRF research to date. Denver, CO, Awwa Research Foundation. *DrinkingWater Research*. [accessed 1600 hrs, 2008 30 January]; [http://www.cwwa.ca/pdf\\_files/AwwaRF\\_EDC%20article1.pdf](http://www.cwwa.ca/pdf_files/AwwaRF_EDC%20article1.pdf).
- Kim S.D., Cho J., Kim I.S., Vanderford B.J. and Snyder S.A. (2007). Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. *Water Res.* 41(5): 1013–1021.
- Kim Y., Choi K., Jung J., Park S., Kim P-G and Park J. (2007b). Aquatic toxicity of acetaminophen, carbamazepine, cimetidine, diltiazem and six major sulfonamides, and their potential ecological risks in Korea. *Environ Int* 33: 370–5.
- Kim I. and Tanaka H. (2009). Photodegradation characteristics of PPCPs in water with UV treatment, *Environ. Int.* 35: 793–802.



- Kimura K., Hara H. and Watanabe Y. (2005). Removal of pharmaceutical compounds by submerged membrane bioreactors (MBRs). *Desalination* 178: 135–140.
- Kimura K., Hara H. and Watanabe Y. (2007). Elimination of selected acidic pharmaceuticals from municipal wastewater by an activated sludge system and membrane bioreactors. *Environ Sci Technol* 41: 3708–14.
- Kimura A., Taguchi M., Ohtani Y., Shimada Y., Hiratsuka H. and Kojima T. (2007b). Treatment of wastewater having estrogen activity by ionizing radiation. *Radiat. Phys. Chem.* 76: 699-706.
- Kinney C.A., Furlong E.T., Werner S.L. and Cahill J.D. (2006). Presence and distribution of wastewater-derived pharmaceuticals in soil irrigated with reclaimed water. *Environmental Toxicology and Chemistry* 25 (2): 317–326.
- Kinney C.A., Furlong E.T., Zaugg S.D., Burkhardt M.R., Werner S.L., Cahill J.D. and Jorgensen G.R. (2006b). Survey of organic wastewater contaminants in biosolids destined for land application. *Environmental Science & Technology* 40 (23): 7207–7215.
- Kleywegt Sonya, Pileggi Vince, Yang Paul, Hao Chunyan, Zhao Xiaoming, Rocks Carline, Thach Serei, Cheung Patrick and Whitehead Brian (2011). Pharmaceuticals, hormones and bisphenol A in untreated source and finished drinking water in Ontario, Canada — Occurrence and treatment efficiency. *Science of the Total Environment* 409: 1481–1488.
- Koh Y.K.K., Chiu T.Y., Boobis A., Cartmell E., Scrimshaw M.D. and Lester J.N. (2008). Treatment and removal strategies for estrogens from wastewater. *Environmental Technology* 29: 245-267. Taylor & Francis.
- Kolok A.S., Snow D.D., Kohno S., Sellin M.K. and Guillette L.J. (2007). Occurrence and biological effect of exogenous steroids in the Elkhorn River, Nebraska, USA. *Sci Total Environ* 388: 104–15.
- Kolpin D.W., Furlong E.T., Meyer M.T., Thurman E.M., Zaugg S.D., Barber L.B. and Buxton H.T. (2002). Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams. 1999–2000: a national reconnaissance. *Environ Sci Technol* 36: 1202–1211.
- Kolpin D.W., Skopec M., Meyer M.T., Furlong E.T. and Zaugg S.D. (2004). Urban contribution of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants to streams during differing flow conditions. *Science of the Total Environment* 328 (1–3): 119–130.
- Komori K., Tanaka H., Okayasu Y., Yasojima M. and Sato C. (2004). Analysis and occurrence of estrogen in wastewater in Japan. *Water Sci. Technol.* 50 (5): 93-100.

- Korner W., Bolz U., Sußmuth W., Hiller G., Schuller W., Hanf V. and Hagenmaier H. (2000). Input/output balance of estrogenic active compounds in a major municipal sewage plant in Germany. *Chemosphere* 40: 1131–1142.
- Kosaka K., Yamada H., Matsui S. and Shishida K. (2000). The effects of the co-existing compounds on the decomposition of micropollutants using the ozone/hydrogen peroxide process. *Water Sci. Technol.* 42 (7/8): 353-361.
- Kosjek T., Heath E. and Krbavcic A. (2005). Determination of non-steroidal anti-inflammatory drug (NSAIDs) residues in water samples, *Environment International* 31 (5): 679–685.
- Kosma C., Lampropoulou D. and Albanis T. (2010). Occurrence and removal of PPCPs in municipal and hospital WWs in Greece. *Journal of Hazardous Materials* 179: 804-817.
- Kraigher Barbara, Kosjek Tina, Heath Ester, Kompare Boris and Mandic-Mulec Ines (2008). Influence of pharmaceutical residues on the structure of activated sludge bacterial communities in wastewater treatment bioreactors. *Water research* 42: 4578–4588.
- Kraigher Barbara and Mandic-Mulec Ines (2011). Nitrification activity and community structure of nitrite-oxidizing bacteria in the bioreactors operated with addition of pharmaceuticals. *Journal of Hazardous Materials* 188: 78–84.
- Kreuzinger N., Clara M., Strenn B. and Vogel B. (2004). Investigation on the behaviour of selected pharmaceuticals in the groundwater after infiltration of treated wastewater. *Water Science and Technology* 50 (2): 221–228.
- Kreuzinger N., Clara M., Strenn B. and Kroiss H. (2004b). Relevance of the sludge retention time (SRT) as design criteria for wastewater treatment plants for the removal of endocrine disruptors and pharmaceutical from wastewater. *Water Sci Technol* 50: 149–56.
- Kujawa-Roeleveld K. and Zeeman Ir. G. (2008). Fate of human pharmaceuticals in biological treatment systems treating concentrated wastewater under various environmental conditions. Sub-department of Environmental Technology. Wageningen University.
- Kumagai Takeshi, Inoue Tatsuaki, Mihara Yuichi, Ebina Keiichi and Yokota Katsushi (2006). Influences of Drugs on the Oxygen Uptake Rate and Biosorption of Activated Sludge. *Biol. Pharm. Bull.* 29 (1): 183—186.
- Kümmerer K. and Henninger A. (2003). Promoting resistance by the emission of antibiotics from hospitals and households into effluent. *Clin Microbiol Infect* 9: 1203–14.
- Kümmerer K., Steger-Hartmann T. and Meyer M. (1997). Biodegradability of the anti-tumour agent ifosfamide and its occurrence in hospital effluents and communal sewage. *Water Res* 31: 2705–10.

- Kümmerer K. (2009a). Antibiotics in the aquatic environment—a review—part I. *Chemosphere* 75: 417–34.
- Kümmerer K. (2009b). The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use— present knowledge and future challenges. *J Environ Manage* 90: 2354–66.
- Kuster Marina, Jose Maria Lopez de Alda, Dolores Maria Hernando, Petrovic Mira, Martín-Alonso Jordi and Barcelo Damia (2008). Analysis and occurrence of pharmaceuticals, estrogens, progestogens and polar pesticides in sewage treatment plant effluents, river water and drinking water in the Llobregat river basin (Barcelona, Spain). *Journal of Hydrology* 358: 112– 123.
- Lai H.T., Hou J.H., Su C.I. and Chen C.L. (2009). Effects of chloramphenicol, florfenicol, and thiamphenicol on growth of algae *Chlorella pyrenoidosa*, *Isochrysis galbana*, and *Tetraselmis chui*. *Ecotoxicol Environ Safe* 72: 329–34.
- Larsson D.G.J., Adolfsson-Erici M., Parkkonen J., Pettersson M., Berg A.H., Olsson P.-E., Forlin L. (1999). Ethinylloestradiol — an undesired fish contraceptive?. *Aquatic Toxicology* 45: 91–97.
- Laven Martin, Alsberg Tomas, Yu Yong, Adolfsson-Erici Margaretha and Sun Hongwen (2009). Serial mixed-mode cation- and anion- exchange solid-phase extraction for separation of basic, neutral and acidic pharmaceuticals in wastewater and analysis by high-performance liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1216: 49-62.
- Leal Lucia Hernandez, Vieno Niina, Temmink Hardy, Zeeman Grietje and Buisman Cees J. N. (2010). Occurrence of Xenobiotics in Gray Water and Removal in Three Biological Treatment Systems. *Environ. Sci. Technol.* 44: 6835–6842.
- Lee J., Park H. and Yoon J. (2003). Ozonation characteristics of bisphenol A in water. *Environ. Technol.* 24: 241-248.
- Lee W., Kang S. and Shin H. (2003b). Sludge characteristics and their contribution to microfiltration in submerged membrane bioreactors. *J Memb Sci* 216: 217–27.
- Lee H.B., Sarafin K. and Peart T.E. (2007). Determination of beta-blockers and beta2-agonists in sewage by solid-phase extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *J Chromatogr A.* 1148: 158–67.
- Lee Y.L., Lee S.E., Lee D.S. and Kim Y.H. (2008). Risk assessment of human antibiotics in Korean aquatic environment. *Environ Toxicol Phar* 26: 216–21.

- Lee Jiho, Lee Byoung C., Ra Jin S., Cho Jaeweon, Kim In S., Chang Nam I., Kim Hyun K. and Kim Sang D. (2008). Comparison of the removal efficiency of endocrine disrupting compounds in pilot scale sewage treatment processes. *Chemosphere* 71: 1582–1592.
- Leff Laura G., McArthur J. Vaun and Shimkets Lawrence J. (1993). Spatial and temporal variability of antibiotic resistance in freshwater bacterial assemblages. *Microbiology Ecology* 13: 135-144.
- Leusch F.D.L., Chapman H.F., Korner W., Gooneratne S.R. and Tremblay L.A. (2005). Efficacy of an advanced sewage treatment plant in southeast Queensland, Australia, to remove estrogenic chemicals. *Environ. Sci. Technol.* 39: 5781-5786.
- Li Fusheng, Desmiarti Reni, Yuasa Akira and Horio Akihiro (2008). Behavior of natural estrogens in semicontinuous activated sludge biodegradation reactors. *Bioresource Technology* 99: 2964–2971.
- Li B and Zhang T (2011). Mass flows and removal of antibiotics in two municipal wastewater treatment plants. *Chemosphere* 83: 1284–9.
- Lin A.Y.C., Yu T.H. and Lin C.F. (2008). Pharmaceutical contamination in residential, industrial, and agricultural waste streams: risk to aqueous environments in Taiwan. *Chemosphere* 74: 131–41.
- Lin A.C., Yu T. and Lateef S. (2009). Removal of pharmaceuticals in secondary wastewater treatment processes in Taiwan. *Journal of Hazardous Materials* 167: 1163-1169.
- Lin Angela Yu-Chen and Tsai Yu-Ting (2009b). Occurrence of pharmaceuticals in Taiwan's surface waters: Impact of waste streams from hospitals and pharmaceutical production facilities. *Science of the Total Environment* 407: 3793–3802.
- Lindberg R., Wennberg P., Johansson M., Tysklind M. and Andersson B. (2005). Screening of human antibiotic substances and determination of weekly mass flows in five sewage treatment plants in Sweden. *Environ Sci Technol* 39: 3421–9.
- Lindberg R.H., Olofsson U., Rendahl P., Johansson M.I., Tysklind M. and Andersson B.A.V. (2006). Behavior of Fluoroquinolones and Trimethoprim during mechanical, chemical, and active sludge treatment of sewage water and digestion of sludge. *Environ Sci Technol* 40: 1042–8.
- Lindqvist N., Tuhkanen T. and Kronberg L. (2005). Occurrence of acidic pharmaceuticals in raw and treated sewage and in receiving waters. *Water Res.* 39: 2219–2228. (doi:10.1016/j.watres.2005.04.003)
- Lintelmann J., Katayama A., Kurihara N., Shore L. and Wenzel A. (2003). Endocrine disruptors in the environment. *Pure Appl Chem* 75: 631–681.

- Lishman L., Smyth S.A., Sarafin K., Kleywegt S., Toito J., Peart T., et al. (2006). Occurrence and reductions of pharmaceuticals and personal care products and estrogens by municipal wastewater treatment plants in Ontario, Canada. *Sci Total Environ* 367: 544–58.
- Lissemore L., Hao C.Y., Yang P., Sibley P.K., Mabury S. and Solomon K.R. (2006). An exposure assessment for selected pharmaceuticals within a watershed in southern Ontario. *Chemosphere* 64 (5): 717–729.
- Liu H. and Delgado M. (1994). Influence of sex, age, weight, and carbamazepine dose on serum concentrations, concentration ratios, and level/dose ratios of carbamazepine and its metabolites. *Ther. Drug Monit.* 16: 469–476.
- Liu B. and Liu X.L. (2004). Direct photolysis of estrogens in aqueous solutions. *Sci. Total Environ.* 320: 269-274.
- Liu Z., Kanjo Y. and Mizutani S. (2009). Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment – physical means, biodegradation and chemical advanced oxidation: a review. *Science of the total environment* 407 (2): 731-748.
- Lorraine G.A. and Pettigrove M.E. (2006). Seasonal variations in concentrations of pharmaceuticals and personal care products in drinking water and reclaimed wastewater in Southern California. *Environmental Science & Technology* 40 (3): 687–695.
- Lundstrom Elin, Adolfsson-Erici Margaretha, Alsberg Tomas, Bjorlenius Berndt, Eklund Britta, Laven Martin and Breitholtz Magnus (2010). *Ecotoxicology and Environmental Safety* 73: 1612–1619.
- Lyssimachou A. and Arukwe A. (2007). Alteration of brain and interrenal StAR protein, P450scc, and Cyp11b mRNA levels in Atlantic salmon after nominal waterborne exposure to the synthetic pharmaceutical estrogen ethynylestradiol. *J Toxicol Environ Health A* 70: 606–13.
- Ma M., Rao K. and Wang Z. (2007). Occurrence of estrogenic effects in sewage and industrial wastewater in Beijing, China. *Environ. Pollut.* 147: 331– 336.
- Macri A., Stab A. V. and G. Dojmi di Delupis (1988). Acute Toxicity of Furazolidone on *Artemia salina*, *Daphnia magna*, and *Culex pipiens molestus* Larvae. *Ecotoxicology and environmental safety* 16: 90-94.
- Martindale (1999). In: K. Parfitt (Ed.), 33rd edn. Martindale: The Complete Drug Reference. Pharmaceutical Press, London.
- Matamoros Victor, Arias Carlos, Brix Hans and Bayon Josep M. (2009). Preliminary screening of small-scale domestic wastewater treatment systems for removal of pharmaceutical and personal care products. *Water research* 43: 55–62.

- Matthews J.B., Twomey K. and Zacharewski T.R. (2001). In vitro and in vivo interactions of bisphenol A and its metabolite, bisphenol A glucuronide, with estrogen receptors and Chem. Res. Toxicol. 14: 149–157.
- Maurer M., Escher B.I., Richle P., Schaffner C. and Alder A.C. (2007). Elimination of  $\beta$ -blockers in sewage treatment plants. Water Res 41: 1614–22.
- McCann B. (2004). Disruptive influences. Water21, April, 20-22.
- Metcalf and Eddy (2003). Inc., Tchobanoglous, G., Burton, F.L. and Stensel, H.D., Wastewater Engineering : Treatment and Reuse. McGraw-Hill. Boston. London.
- Metcalf C.D., Koenig B.G., Bennie D.T., Servos M., Ternes T.A. and Hirsch R. (2003b). Occurrence of neutral and acidic drugs in the effluents of Canadian sewage treatment plants. Environ. Toxicol. Chem. 22 (12): 2872–2880.
- Metcalf C.D., Miao X.S., Koenig B.G. and Struger J. (2003c). Distribution of acidic and neutral drugs in surface waters near sewage treatment plants in the lower Great Lakes, Canada. Environ. Toxicol. Chem. 22 (12): 2881–2889.
- Metcalf C.D., Chu S., Judt C., Li H., Oakes K.D., Servos M.R., et al. (2010). Antidepressants and their metabolites in municipal wastewater and downstream exposure in an urban watershed. Environ Technol Chem 29: 79–89.
- Miao X.S., Bishay F., Chen M. and Metcalfe C.D. (2004). Occurrence of antimicrobials in the final effluents of wastewater treatment plants in Canada. Environ. Sci. Technol. 38: 3533–3541. (doi:10.1021/es030653q)
- Miao X.S., Yang J.J. and Metcalfe C.D. (2005). Carbamazepine and its metabolites in wastewater and in biosolids in a municipal wastewater treatment plant. Environmental Science & Technology 39 (19): 7469–7475.
- Migliore Luciana, Civitareale Cinzia, Brambilla Gianfranco and Dojmi di Delupis Gianluigi (1997). Toxicity of several important agricultural antibiotics to artemia. Wat. Res. 31 (7): 1801-1806.
- Le-Minh N., Khan S.J., Drewes J.E. and Stuetz R.M. (2010). Fate of antibiotics during municipal water recycling treatment processes. Water research 44: 4295-4323.
- Mizuguchi T., Shibayama Y., Mitamura K. and Shimada K. (2005). Contribution of glucuronic acid and sulfonic acid moieties during photocatalytic degradation of estrogen conjugates. J. Health Sci. 51: 447-452.
- Moharikar A., Purohit H.J. and Kumar R. (2005). Microbial population dynamics at effluent treatment plants. J. Environ. Monitor. 7: 552-558.
- Moldovan Z. (2006). Occurrences of pharmaceutical and personal care products as micropollutants in rivers from Romania. Chemosphere 64: 1808–1817.

- Mompelat S., Le Bot B. and Thomas O. (2009). Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. *Environment International* 35: 803–814.
- Moriyama K., Matsufuji H., Chino M. and Takeda M. (2004). Identification and behavior of reaction products formed by chlorination of ethynylestradiol. *Chemosphere* 55: 839-847.
- Muir N., Nichols J.D., Clifford J.M., Stillings M.R. and Hoare R. (1997). Comparative bioavailability of aspirin and paracetamol following single dose administration of soluble and plain tablets. *Curr. Med. Res. Opin.* 13: 491–500.
- Muller Mathieu, Combalbert Sarah, Delgenès Nadine, Bergheaud Valérie, Rocher Vincent, Benoît Pierre, Delgenès Jean-Philippe, Patureau Dominique and Hernandez-Raquet Guillermina (2010). Occurrence of estrogens in sewage sludge and their fate during plant-scale anaerobic digestion. *Chemosphere* 81: 65–71.
- Murk A.J., Legler J., van Lipzig M.M.H., Meerman J.H.N., Belfroid A.C., Spenkeliink A., van der Burg B., Rijs G.B.J. and Vethaak D. (2002). Detection of estrogenic potency in wastewater and surface water with three in vitro bioassays. *Environ. Toxicol. Chem.* 21: 16–23.
- Naddeo V., Meric S., Kassinos D., Belgiorno V. and Guida M. (2009). Fate of pharmaceuticals in contaminated urban wastewater effluent under ultrasonic irradiation. *Water research* 43: 4019–4027.
- Nakada N., Nyunoya H., Nakamura M., Hara A., Iguchi T. and Takada H. (2004). Identification of estrogenic compounds in wastewater effluent. *Environ. Toxicol. Chem.* 23: 2807–2815.
- Nakada N., Yasojima M., Okayasu Y., Komori K., Tanaka H. and Suzuki Y. (2006). Fate of oestrogenic compounds and identification of oestrogenicity in a wastewater treatment process. *Water Sci. Technol.* 53 (11): 51-63.
- Nakada Norihide, Tanishima Toshikatsu, Shinohara Hiroyuki, Kiri Kentaro and Takada Hideshige (2006b). Pharmaceutical chemicals and endocrine disrupters in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment. *Water research* 40: 3297–3303.
- Nakada Norihide, Shinohara Hiroyuki, Murata Ayako, Kiri Kentaro, Managaki Satoshi, Sato Nobuyuki and Takada Hideshige (2007). Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant. *Water Research* 41: 4373 – 4382.
- Nakagawa S., Kenmochi Y., Tutumi K., Tanaka T. and Hirasawa I. (2002). A study on the degradation of endocrine disruptors and dioxins by ozonation and Advanced Oxidation Processes. *J. Chem. Eng. Jpn.* 35: 840-847.

- Nelson J.M., Chiller T.M., Powers J.H. and Angulo F.J. (2007). Fluoroquinolone-resistant *Campylobacter* species and the withdrawal of fluoroquinolones from use in poultry: a public health success story. *Clin Infect Dis* 44 (7): 977–80.
- Newcombe G., Drikas M. and Hayes R. (1997). Influence of characterised natural organic material on activated carbon adsorption .2. Effect on pore volume distribution and adsorption of 2-methylisoborneol. *Water Res* 31: 1065–1073.
- Nie Yafeng, Qiang Zhimin, Zhang Heqing and Ben Weiwei (2011). Fate and seasonal variation of endocrine-disrupting chemicals in a sewage treatment plant with A/A/O process. *Separation and Purification Technology* xxx, xxx–xxx.
- Nikolaou A., Meric S. and Fatta D. (2007). Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments. *Anal Bioanal Chem* 387: 1225–34.
- Ohko Y., Iuchi K., Niwa C., Tatsuma T., Nakashima T., Iguchi T., Kubota Y. and Fujishima A. (2002). 17β-estradiol degradation by TiO<sub>2</sub> photocatalysis as a means of reducing estrogenic activity. *Environ Sci Technol* 36: 4175–4181.
- Pal Amrita, Gin Yew-Hoong Karina, Lin Yu-Chen Angela and Reinhard Martin (2010). Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects. *Science of the Total Environment* 408: 6062–6069.
- Pawlowski S., Ternes T.A., Bonerz M., Rastall A.C., Erdinger L. and Braunbeck T. (2004). Estrogenicity of solid phase-extracted water samples from two municipal sewage treatment plant effluents and river Rhine water using the yeast estrogen screen. *Toxicol. In Vitro* 18: 129–138.
- Pedrouzo Marta, Borrull Francesc, Marce Rosa Maria and Pocurull Eva (2011). Analytical methods for personal-care products in environmental waters. *Trends in Analytical Chemistry* 30 (5).
- Pelekani C. and Snoeyink V.L. (1999). Competitive adsorption in natural water: Role of activated carbon pore size. *Water Res.* 33: 1209–1219.
- Peng Xianzhi, Yu Yiyi, Tang Caiming, Tan Jianhua, Huang Qiuxin and Wang Zhendi (2008). Occurrence of steroid estrogens, endocrine-disrupting phenols, and acid pharmaceutical residues in urban riverine water of the Pearl River Delta, South China. *Science of the total environment* 397: 158–166.
- Pickering A.D. and Sumpter J.P. (2003). Comprehending endocrine disruptors in aquatic environments. *Environ. Sci. Technol.*, 37: 331A–336A.
- Pinkston K.E. and Sedlak D.L. (2004). Transformation of aromatic ether- and amine-containing pharmaceuticals during chlorine disinfection. *Environmental Science & Technology*, 38: 4019–4025.



- Pojana Giulio, Gomiero Alessio, Jonkers Niels and Marcomini Antonio (2007). Natural and synthetic endocrine disrupting compounds (EDCs) in water, sediment and biota of a coastal lagoon. *Environment International* 33: 929–936.
- Pomati F., Castiglioni S., Zuccato E., Fanelli R., Vigetti D. and Rossetti C. (2006). Effects of a complex mixture of therapeutic drugs at environmental levels on human embryonic cells. *Environ Sci Technol* 40: 2442–7.
- Pothitou Paraskevi and Voutsas Dimitra (2008). Endocrine disrupting compounds in municipal and industrial wastewater treatment plants in Northern Greece. *Chemosphere* 73: 1716–1723.
- Quintana J.B. and Reemtsma T. (2004). Sensitive determination of acidic drugs and triclosan in surface and wastewater by ion-pair reverse-phase liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 18 (7): 765–774.
- Quintana J.B., Weiss S. and Reemtsma T. (2005). Pathways and metabolites of microbial degradation of selected acidic pharmaceutical and their occurrence in municipal wastewater treated by membrane bioreactor. *Water Res.* 39: 2654–2664.
- Jose Benito Quintana, Rosario Rodil, Purificacion Lopez-Mahia, Soledad Muniategui-Lorenzo and Dario Prada-Rodriguez (2010). Investigating the chlorination of acidic pharmaceuticals and by-product formation aided by an experimental design methodology. *Water research* 44: 243–255.
- Radjenovic J., Petrovic M. and Barcelo D. (2007). Analysis of pharmaceuticals in wastewater and removal using a membrane bioreactor. *Anal Bioanal Chem* 387: 1365–77.
- Radjenovic J., Petrovic M., Ventura F. and Barcelo D. (2008). Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment. *Water research* 42: 3601–3610.
- Radjenovic J., Petrovic M. and Barceló D. (2009). Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor(MBR) treatment. *Water Res* 43: 831–41.
- Raftogianis R., Creveling C., Weinshilboum R. and Weisz J. (2000). Chapter 6: Estrogen metabolism by conjugation. *J Natl Cancer Inst Monographs* 27: 113–124.
- Rahman M.F., Yanful E.K. and Jasim S.Y. (2009). Occurrences of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals in the aquatic environment and their removal from drinking water: Challenges in the context of the developing world. *Desalination* 248: 578–585.

- Al-Rifai Jawad H., Khabbaz Hadi and Schäfer Andrea I. (2011). Removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in a water recycling process using reverse osmosis systems. *Separation and Purification Technology* 77: 60–67.
- Roberts P.H. and Thomas K.V. (2006). The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower Tyne catchment. *Sci Total Environ* 356: 143–53.
- Rodriguez-Mozaz S., de Alda M. J.L. and Barcelo D. (2004). Monitoring of estrogens, pesticides and bisphenol A in natural waters and drinking water treatment plants by solid-phase extraction-liquid chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1045 (1–2): 85–92.
- Rogers H.R. (1996). *Sci. Total Environ.* 185 (3).
- Rosal R., Rodriguez A., Perdigon-Melon J.A., Mezcuca M., Hernando M.D., Letona P., Garcia-Calvo E., Aguera A. and Fernandez-Alba A.R. (2008). Removal of pharmaceuticals and kinetics of mineralization by O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in a biotreated municipal wastewater. *Water research* 42: 3719–3728.
- Rosenfeldt EJ and Linden KG. (2004). Degradation of endocrine disrupting chemicals bisphenol A, ethinyl estradiol and estradiol during UV photolysis and advanced oxidation processes. *Environmental Science & Technology*, 38: 5476–5486.
- Rudder J.D., Wiele T.V.D., Dhooge W., Comhaire F. and Verstraete W. (2004). Advanced water treatment with manganese oxide for the removal of 17[alpha]-ethynylestradiol (EE2). *Water Res.* 38: 184-192.
- Rutishauser B.V., Pesonen M., Escher B.I., Ackermann G.E., Aerni H.-R., Suter M.J.-F. and Eggen R.I.L. (2004). Comparative analysis of estrogenic activity in sewage treatment plant effluents involving three in vitro assays and chemical analysis of steroids. *Environ. Toxicol. Chem.* 23: 857–864.
- Sacher F., Haist-Gulde B., Brauch H.-J., Zullei-Seibert N., Preuss G., Meisenheimer M., Welsch H. and Ternes T.A. (2000). Behavior of selected pharmaceuticals during drinking-water treatment. *Book of Abstracts. 219th ACS National Meeting. San Francisco. CA. March 26–30. ENVR-045.*
- Sacher F., Lange F.T., Brauch H.-J. and Blankenhorn I. (2001). Pharmaceuticals in groundwaters: analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Wurttemberg, Germany. *J. Chromatogr. A* 938 (1/2): 199–210.
- Säfström Caroline (2008). Reduction of active pharmaceutical ingredients and oestrogens in wastewater – using powdered activated carbon. *Water and Environmental Engineering, Department of Chemical Engineering, Lund University May 2008.*

- Sahar E., Ernst M., Godehardt M., Hein A., Herr J., Melin T., et al. (2011). Comparison of two treatments for the removal of selected organic micropollutants and bulk organic matter: conventional activated sludge followed by ultrafiltration versus membrane bioreactor. *Water Sci Technol* 63: 733–40.
- Saino H., Jamagata H., Nakajima H., Shigemura H. and Suzuki Y. (2004). Removal of endocrine disrupting chemicals in wastewater by SRT control. *J. Japan Soc. Water Environ.* 27: 61-68.
- Samuelsen Ole Bent, Torsvik Vigdis and Ervik Arne (1992). Long-range changes in oxytetracycline concentration and bacterial resistance towards oxytetracycline in a fish farm sediment after medication. *The Science of the Total Environment* 114: 25-36.
- Santos J.L., Aparicio I. and Alonso E. (2007). Occurrence and risk assessment of pharmaceutically active compounds in wastewater treatment plants. A case study: Seville city (Spain). *Environ Int* 33: 596–601.
- Santos J.L., Aparicio I., Callejon M. and Alonso E. (2009). Occurrence of pharmaceutically active compounds during 1-year period in wastewater from four wastewater treatment plants in Seville (Spain). *J Hazard Mater* 164: 1509–16.
- Scheytt T., Mersmann P., Leidig M., Pekdeger A. and Heberer T. (2004). Transport of pharmaceutically active compounds in saturated laboratory columns. *Ground Water* 42 (5): 767–773.
- Schröder H.Fr. (2002). Mass spectrometric monitoring of the degradation and elimination efficiency for hardly eliminable and hardly biodegradable polar compounds by membrane bioreactors. *Water Sci Technol* 46: 57–64.
- Sedlak D.L. and Pinkston K.E. (2001). Factors affecting the concentrations of pharmaceuticals released to the aquatic environment. *Water Res.:* 56–64.
- Seiler R.L., Zaugg S.D., Thomas J.M. and Howcroft D.L. (1999). Caffeine and pharmaceuticals as indicators of waste water contamination in wells. *Ground Water* 37 (3): 405–410.
- Servos M.R., Bennie D.T., Burnison B.K., Jurkovic A., McInnis R., Neheli T., Schnell A., Seto P., Smyth S.A. and Ternes T.A. (2005). Distribution of estrogens, 17-estradiol and estrone, in Canadian municipal wastewater treatment plants. *Sci. Total Environ.* 336: 155-170.
- Sharpless C.M. and Linden K.L. (2001). UV photolysis of nitrate: effects of natural organic matter and dissolved inorganic carbon and implications for UV water disinfection. *Environ. Sci. Technol.* 35: 2949–2955.

- Sheahan D.A., Brighty G.C., Daniel M., Jobling S., Harries J.E., Hurst M.R., Kennedy J., Kirby S.J., Morris S., Routledge E.J., Sumpter J.P. and Waldock M.J. (2002a). Reduction in the estrogenic activity of a treated sewage effluent discharge to an English river as a result of a decrease in the concentration of industrially derived surfactants. *Environ. Toxicol. Chem.* 21: 515–519.
- Sheahan D.A., Brighty G.C., Daniel M., Kirby S.J., Hurst M.R., Kennedy J., Morris S., Routledge E.J., Sumpter J.P. and Waldock M.J. (2002b). Estrogenic activity measured in a sewage treatment works treating industrial inputs containing high concentrations of alkylphenolic compounds—a case study. *Environ. Toxicol. Chem.* 21: 507–514.
- Singer A.C., Nunn M.A., Gould E.A. and Johnson A. C. (2007). Potential risks associated with the proposed widespread use of Tamiflu. *Environ. Health Perspect.* 115: 102–106.
- Singer A.C., et al. (2008). Meeting report: risk assessment of Tamiflu use under pandemic conditions. *Environ. Health Perspect.* 116: 1563–1567. (doi:10.1289/ehp.11310).
- Sipma J., Osuna B., Collado N., Monclus H., Ferrero G., Comas J., et al. (2010). Comparison of removal of pharmaceuticals in MBR and activated sludge systems. *Desalination* 250: 653–9.
- Sirbu D., Curseu D., Popa M., Achimas-Cadariu A. and Moldovan Z. (2006). Environmental risks of pharmaceuticals and personal care products in water, in: Tenth International Water Technology Conference, Alexandria, Egypt.
- Smith-Kielland A., Skuterud B., Olsen K.M. and Morland J. (2001). Urinary excretion of diazepam metabolites in healthy volunteers and drug users. *Scand. J. Clin. Lab. Invest.* 61: 237–246.
- Snyder S.A., Westerhoff P., Yoon Y. and Sedlak D.L. (2003). Pharmaceuticals, personal care products, and endocrine disruptors in water: implications for the water industry. *Environ. Eng. Sci.* 20(5): 449–469.
- Snyder S.A., et al. (2005). Occurrence of EDCs and pharmaceuticals in US drinking waters. Paper presented at the American Water Works Association Water Quality Technology Conference. Quebec City. November.
- Snyder S.A., et al. (2006). Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination*, 202: 156–181.
- Sorial G.A., Cerminara P., Papadimas S.P., Suidan M.T. and Speth T.F. (1994). Competitive adsorption of VOCs and BOM – the role of molecular oxygen. *J. Am. Water Works Assoc.* 86: 80-90.

- Stackelberg P.E., Furlong E.T., Meyer M.T., Zaugg S.D., Henderson A.K. and Reissman D.B. (2004). Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-watertreatment plant. *Science of the Total Environment* 329 (1-3): 99-113.
- Stackelberg Paul E., Gibs Jacob, Furlong Edward T., Meyer Michael T., Zaugg Steven D. and Lippincott R. Lee (2007). Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds. *Science of the Total Environment* 377: 255-272.
- Stalter Daniel, Magdeburg Axel, Wagner Martin and Oehlmann Jorg (2011). Ozonation and activated carbon treatment of sewage effluents: Removal of endocrine activity and cytotoxicity. *Water research* 45: 1015-1024.
- Stasinakis Athanasios S., Gatidou Georgia, Mamais Daniel, Thomaidis Nikolaos S. and Lekkas Themistokles D. (2008). Occurrence and fate of endocrine disrupters in Greek sewage treatment plants. *Water research* 42: 1796-1804.
- Stephenson Roger and Oppenheimer Joan (2007). Fate of pharmaceuticals and personal care products through municipal wastewater. *Water Environment Research Foundation. Collaboration, Innovation, Results. Final Report.*
- Strenn B., Clara M., Gans O. and Kreuzinger N. (2004). Carbamazepine, diclofenac, ibuprofen and bezafibrate—investigations on the behaviour of selected pharmaceuticals during wastewater treatment. *Water Sci Technol* 50: 269-76.
- Stumpf M., Ternes T.A., Wilken R.-D., Silvana Vianna and Rodrgues Baumann W. (1999). Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. *Sci. Total Environ.* 225 (1/2): 135-141.
- Suárez S., Ramil M., Omil F. and Lema J.M. (2005). Removal of pharmaceutically active compounds in nitrifying–denitrifying plants. *Water Sci Technol* 52: 9-14.
- Suárez S., Carballa M., Omil F. and Lema J. M. (2008). How are pharmaceutical and personal care products (PPCPs) removed from urban wastewaters? *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 7: 125-138. (doi:10.1007/S11157-008-9130-2).
- Suárez S., Lema J.M. and Omil F. (2010). Removal of Pharmaceutical and Personal Care products (PPCPs) under nitrifying and denitrifying conditions. *Water Res* 44: 3214-24.
- Sui Qian, Huang Jun, Deng Shubo, Yu Gang and Fan Qing (2010). Occurrence and removal of pharmaceuticals, caffeine and DEET in wastewater treatment plants of Beijing, China. *Water research* 44: 417-426.
- Sun Qingfeng, Deng Shubo, Huang Jun, Shen Gang and Yu Gang (2008). Contributors to estrogenic activity in wastewater from a large wastewater treatment plant in Beijing, China. *Environmental Toxicology and Pharmacology* 25: 20-26.

- Svenson A., Allard A.S. and Ek M. (2003). Removal of estrogenicity in Swedish municipal sewage treatment plants. *Water Res.* 37: 4433-4443.
- Tabak H.H., Bloomhuff R.N. and Bunch R.L. (1981). Steroid hormones as water pollutants. II. Studies on the persistence and stability of natural urinary and synthetic ovulation-inhibiting hormones in untreated and treated wastewaters. *Dev. Ind. Microbiol.* 22: 497-519.
- Tadkaew N., Sivakumar M., Khan S.J., McDonald J.A. and Nghiem L.D. (2010). Effect of mixed liquor pH on the removal of trace organic contaminants in a membrane bioreactor. *Bioresour. Technol.* 101: 1494-500.
- Tadkaew N., Hai F.I., McDonald J.A., Khan S.J. and Nghiem L.D. (2011). Removal of trace organics by MBR treatment: the role of molecular properties. *Water Res.* 45: 2439-51.
- Tanaka H., Yakou Y., Takahashi A., Higashitani T. and Komori K. (2001). Comparison between estrogenicities estimated from DNA recombinant assay and from chemical analyses of endocrine disruptors during sewage treatment. *Water Sci. Technol.* 43(2): 125-132.
- Tauxe-Wuersch A., De Alencastro L.F., Grandjean D. and Tarradellas J. (2005). Occurrence of several acidic drugs in sewage treatment plants in Switzerland and risk assessment. *Water Res.* 39: 1761-72.
- Ternes T.A. (1998). Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Res.* 32: 3245-3260.
- Ternes T.A., Stumpf M., Mueller J., Haberer K., Wilken R.D. and Servos M. (1999). Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants - I. Investigations in Germany, Canada and Brazil. *Sci. Total Environ.* 225: 81-90.
- Ternes T.A., Kreckel P. and Mueller J. (1999b). Behaviour and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants II: aerobic batch experiments with activated sludge. *Sci. Tot. Environ.* 225: 91-99.
- Ternes T.A., Meisenheimer M., McDowell D., Sacher F., Brauch H.-J., Preuss G., Wilme U. and Zulei-Seibert N. (2002). Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment, *Environ. Sci. Technol.* 36: 3855-3863.
- Ternes T.A., Stuber J., Herrmann N., McDowell D., Ried A., Kampmann M. and Teiser B. (2003). Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? *Water Research*, 37: 1976-1982.
- Ternes T.A., Herrmann N., Bonerz M., Knacker T., Siegrist H. and Joss A. (2004). A rapid method to measure the solid-water distribution coefficient (K<sub>d</sub>) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge. *Water Research* 38 (19): 4075-4084.

- Ternes Thomas A., Bonerz Matthias, Herrmann Nadine, Teiser Bernhard and Andersen Rasmus Henrik (2007). Irrigation of treated wastewater in Braunschweig, Germany: An option to remove pharmaceuticals and musk fragrances. *Chemosphere* 66: 894–904.
- Thaker (2005). Pharmaceutical data elude researchers. *Environ. Sci. Technol.* 139 (9): 193A–194A.
- Thomas P.M. and Foster G.D. (2004). Determination of nonsteroidal anti-inflammatory drugs, caffeine, and triclosan in wastewater by gas chromatography–mass spectrometry. *J. Environ. Sci. Health A* 39 (8): 1969–1978.
- Thomas P.M. and Foster G.D. (2005). Tracking acidic pharmaceuticals, caffeine, and triclosan through THE wastewater treatment process. *Environ. Toxicol. Chem.* 24: 25–30. (doi:10.1897/04-144R.1).
- Thomas K.V. and Hilton M.J. (2004). The occurrence of selected human pharmaceutical compounds in UK estuaries. *Mar. Pollut. Bull.* 49 (5/6): 436–444.
- Titz Alexandra and Doll Petra (2009). Actor modelling and its contribution to the development of integrative strategies for management of pharmaceuticals in drinking water. *Social Science & Medicine* 68: 672–681.
- Tran Ngoc Han, Urase Taro and Kusakabe Osamu (2009). The characteristics of enriched nitrifier culture in the degradation of selected pharmaceutically active compounds. *Journal of Hazardous Materials* 171: 1051–1057.
- Turan A. (1995). Excretion of natural and synthetic estrogens and their metabolites: Occurrence and behaviour in water. In: *Endocrinally Active Chemicals in the Environment*. German Federal Environment Agency. Berlin: 15-50.
- Urase T., Kagawa C. and Kikuta T. (2005). Factors affecting removal of pharmaceutical substances and estrogens in membrane separation bioreactors. *Desalination* 178: 107-113.
- U.S. Code of Federal Regulations. U.S. Office of the Federal Register. 2003-04-01. p. 462. Retrieved 2009-08-03.
- USEPA (2005). *Membrane Filtration Guidance Manual*. U.S. Environmental Protection Agency. Cincinnati. OH.
- Vader J.S., van Ginkel C.G., Sperling F.M.G.M., de Jong J., de Boer W., de Graaf J.S., van der Most M. and Stokman P.G.W. (2000). Degradation of ethinyl estradiol by nitrifying activated sludge. *Chemosphere* 41: 1239-1243.
- Valcárcel Y., Alonso González S., Rodríguez-Gil J.L., Maroto R. Romo, Gil A. and Catalá M. (2011). Analysis of the presence of cardiovascular and analgesic/anti-inflammatory/ antipyretic pharmaceuticals in river- and drinking-water of the Madrid Region in Spain. *Chemosphere* 82: 1062–1071.

- van der Ven, K., Van Dongen, W., Maes, B.U.W., Esmans, E.L., Blust, R. and De Coen, W.M. (2004). Determination of diazepam in aquatic samples by capillary liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry. *Chemosphere* 57 (8): 967–973.
- Verstraeten I.M., Fetterman G.S., Meyer M.T., Bullen T. and Sebree S.K. (2005). Use of tracers and isotopes to evaluate vulnerability of water in domestic wells to septic waste. *Ground Water Monitoring and Remediation* 25 (2): 107–117.
- Vieno N.M., Tuhkanen T. and Kronberg L. (2005). Seasonal variation in the occurrence of pharmaceuticals in effluents from a sewage treatment plant and in the recipient water. *Environmental Science & Technology* 39 (21): 8220–8226.
- Vieno N.M., Tuhkanen T. and Kronberg L. (2006). Analysis of neutral and basic pharmaceuticals in sewage treatment plants and in recipient rivers using solid phase extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry detection. *J Chromatogr A*. 1134: 101–11.
- Vieno N., Tuhkanen T. and Kronberg L. (2006b). Removal of pharmaceuticals in drinking water treatment: effect of chemical coagulation, *Environ. Technol.* 27 (2): 183–192.
- Vieno N. (2007). Occurrence of pharmaceuticals in Finnish sewage treatment plants, surface waters, and their elimination in drinking water treatment processes, PhD Thesis, Tampere University of Technology, Publication 666.
- Vieno N., Harkki H., Tuhkanen T. and Kronberg L. (2007b). Occurrence of pharmaceuticals in river water and their elimination in a pilot-scale drinking water treatment plant, *Environ. Sci. Technol.* 41: 5077–5084.
- Vieno N., Tuhkanen T. and Kronberg L. (2007c). Elimination of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Finland. *Water Res* 41: 1001–12.
- Wang J., Xie P., Xu Y., Kettrup A. and Schramm K.-W. (2004). Differing estrogen activities in the organic phase of air particulate matter collected during sunny and foggy weather in a Chinese city detected by a recombinant yeast bioassay. *Atmos. Environ.* 38: 6157–6166.
- Wang Chuan, Shi Honglan, Adams Craig D., Gamagedara Sanjeewa, Stayton Isaac, Timmons Terry and Ma Yinfa (2011). Investigation of pharmaceuticals in Missouri natural and drinking water using high performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Water research* 45: 1818–1828.
- Wang Shuyi and Gunsch Claudia K. (2011). Effects of selected pharmaceutically active compounds on treatment performance in sequencing batch reactors mimicking wastewater treatment plants operations. *Water research* 45: 3398–3406.



- Watkinson A.J., Murby E.J. and Costanzo S.D. (2007). Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: implications for environmental discharge and wastewater recycling. *Water Res.* 41: 4164–76.
- Watkinson A.J., Murby E.J., Kolpin D.W. and Costanzo S.D. (2009). The occurrence of antibiotics in an urban watershed: From wastewater to drinking water. *Science of the total environment* 407: 2711–2723.
- Weber S., Leuschner P., Kampfer P., Dott W. and Hollender J. (2005). Degradation of estradiol and ethinyl estradiol by activated sludge and by a defined mixed culture. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 67: 106-112.
- Weigel S., Berger U., Jensen E., Kallenborn R., Thoresen H. and Huhnerfuss H. (2004). Determination of selected pharmaceuticals and caffeine in sewage and seawater from Tromsø/Norway with emphasis on ibuprofen and its metabolites. *Chemosphere* 56 (6): 583–592.
- Weigel S., Kuhlmann J. and Huhnerfuss H. (2002). Drugs and personal care products as ubiquitous pollutants: occurrence and distribution of clofibric acid, caffeine and DEET in the North Sea. *Sci. Total Environ.* 295 (1–3): 131–141.
- Weltin Diethelm, Gehring Martin, Tennhardt Lars, Vogel Dirk and Bilitewski Bernd. Occurrence and Fate of Bisphenol A during Wastewater and Sewage Sludge Treatment in Selected German Wastewater Treatment Plants. Dresden University of Technology, Department of Waste Management, Pratzschwitzer Pirna, Germany.
- Whelehan Micheal, Urs von Stockar and Marison Ian W. (2010). Removal of pharmaceuticals from water: Using liquid-core microcapsules as a novel approach. *Water research* 44: 2314–2324.
- Wiegel, S., Aulinger, A., Brockmeyer, R., Harms, H., Löffler, J., Reincke, H., Schmidt, R., Stachel, B., Von Tumpling, W. and Wanke, A. (2004). Pharmaceuticals in the river Elbe and its tributaries. *Chemosphere* 57 (2): 107–126.
- Weiss S and Reemtsma T (2008). Membrane bioreactors for municipal wastewater treatment—a viable option to reduce the amount of polar pollutants discharged into surface waters? *Water Res* 42: 3837–47.
- Westerhoff P. (2003). Removal of endocrine disruptors, pharmaceuticals and personal care products during water treatment, *Southwest Hydrol.*, 2(6): 18-19.
- Westerhoff P., Yoon Y., Snyder S. and Wert E. (2005). Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes. *Environ. Sci. Technol.* 39 (17): 6649–6663.

- Wick A., Fink G., Siegriest H. and Ternes T.A. (2009). Fate of beta blockers and psycho-active drugs in conventional wastewater treatment. *Water Res* 43: 1060–74.
- Wintgens T., Gallenkemper M. and Melin T. (2004). Removal of endocrine disrupting compounds with membrane processes in wastewater treatment and reuse. *Water Sci. Technol.* 50 (5): 1-8.
- Xu W.H., Zhang G., Li X.D., Zou S.C., Li P., Hu Z.H., et al. (2007). Occurrence and elimination of antibiotics at four sewage treatment plants in the Pearl river delta (PRD), South China. *Water Res* 41: 4526–34.
- Yang S. and Carlson K.H. (2004). Solid-phase extraction-high-performance liquid chromatography-ion trap mass spectrometry for analysis of trace concentrations of macrolide antibiotics in natural and waste water matrices. *Journal of Chromatography A* 1038 (1–2): 141–155.
- Yasojima M., Nakada N., Komori K., Suzuki Y. and Tanaka H. (2006). Occurrence of levofloxacin, clarithromycin and azithromycin in wastewater treatment plant in Japan. *Water Sci Technol* 53: 227–33.
- Ying G.G. and Kookana R.S. (2002). Endocrine disruption: an Australian perspective. *AWA J Water* 29 (9): 53–7.
- Yoon Y., et al. (2003). HPLC-fluorescence detection and adsorption of bisphenol A, 17-estradiol, and 17-ethynyl estradiol on powdered activated carbon. *Water Research*, 37(14): 3530–3537.
- Yoon Y., et al. (2006). Nanofiltration and ultrafiltration of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products. *Journal of Membrane Science*, 270: 88–100.
- Yu J.T., Bouwer E.J. and Coelhan M. (2006). Occurrence and biodegradability studies of selected pharmaceuticals and personal care products in sewage effluent. *Agr Water Manage* 86: 72–80.
- Zirui Yu, Sigrid Peldszus and Peter M. Huck (2009). Adsorption of Selected Pharmaceuticals and an Endocrine Disrupting Compound by Granular Activated Carbon. 2. Model Prediction. *Environ. Sci. Technol.* 43: 1474–1479.
- Zhang Y., Geißen S.U. and Gal C. (2008). Carbamazepine and diclofenac: removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere* 73: 1151–61.
- Zhang Yanping and Zhou John L. (2008b). Occurrence and removal of endocrine disrupting chemicals in wastewater. *Chemosphere* 73: 848–853.
- Zhang Yongjun and Geißen Sven-Uwe (2010). Prediction of carbamazepine in sewage treatment plant effluents and its implications for control strategies of pharmaceutical aquatic contamination. *Chemosphere* 80: 1345–1352.

- Ziylan Asu and Ince Nilsun H. (2011). The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and fresh water: Treatability by conventional and non-conventional processes. *Journal of Hazardous Materials* 187: 24–36.
- Zorita S., Martensson L. and Mathiasson L. (2009). Occurrence and removal of pharmaceuticals in municipal sewage treatment system in the south of Sweden. *Sci Total Environ* 407: 2760–70.
- Zuccato E., Castiglioni S. and Fanelli R. (2005). Identification of the pharmaceuticals for human use contaminating the Italian aquatic environment, *Journal of Hazardous Materials* 122 (3): 205–209.
- Zuehlke S., Duennbier U., Heberer T. and Fritz B. (2004). Analysis of endocrine disrupting steroids: Investigation of their release into the environment and their behavior during bank filtration, *Ground Water Monitoring and Remediation* 24 (2): 78–85.
- Zwiener C. and Frimmel F.H. (2000). Oxidative treatment of pharmaceuticals in water. *Water Res.* 34: 1881–1885.
- Zwiener C. and Frimmel F.H. (2003). Short-term tests with a pilot sewage plant and biofilm reactors for the biological degradation of the pharmaceutical compounds clofibric acid, ibuprofen, and diclofenac. *The Science of the Total Environment* 309: 201–211.
- Zwiener C. and Frimmel F.H. (2004). LC–MS analysis in the aquatic environment and in water treatment—a critical review. Part II: Applications for emerging contaminants and related pollutants, microorganisms and humic acids, *Anal. Bioanal. Chem.* 378: 862–874.
- Πανεπιστήμιο Αθηνών (2011). Διερεύνηση της παρουσίας αναδυόμενων ρύπων προτεραιότητας στα υγρά απόβλητα του ΚΕΛ Ψυτάλλειας.



## 10. Παράρτημα Α - Κατηγορίες φαρμακευτικών ενώσεων - φάκελοι ουσιών

Στο κεφάλαιο αυτό παρατίθενται οι φάκελοι για κάθε φαρμακευτική ένωση που εξετάστηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, ως προς τη μεταβολική τύχη της εκάστοτε ένωσης από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων και εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού. Επισημαίνεται ότι, για το σύνολο των φαρμακευτικών ενώσεων, τα στοιχεία των φακέλων βασίζονται βάση των δημοσιευμένων μελετών/ ερευνών όπως έχουν ανακοινωθεί στη διεθνή βιβλιογραφία. Σε κάθε ένωση, επιπρόσθετα, γίνεται μία σύντομη περιγραφή των ιδιοτήτων της, των σκοπών χρήσεών της, της πιθανής κατανάλωσής της και την παρουσίας της στο υδατικό περιβάλλον.

Η βασική ιδέα παρουσίασης των στοιχείων της κάθε ένωσης είναι η μεταβολική τύχη αυτής ή με άλλα λόγια η μείωση της συγκέντρωσης (κατά μείζονα λόγο, πλην εξαιρέσεων) της φαρμακευτικής ένωσης κατά τα διάφορα στάδια επεξεργασίας των λυμάτων, όπως είναι τα έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας, τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας και τα έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων. Επιπρόσθετα, σε ορισμένες ενώσεις γίνεται αναφορά και για τη μεταβολική τύχη αυτών κατά τα έργα επεξεργασίας πόσιμου νερού και συγκεκριμένα κατά το συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού, καθώς και κατά τις προχωρημένες μεθόδους επεξεργασίας πόσιμου νερού.

## **10.1 Κατηγορία φαρμακευτικών ενώσεων: αναλγητικά/ αντιφλεγμονώδη (μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα, NSAIDs)**

### **10.1.1 Ουσία Acetaminophen ή Paracetamol**

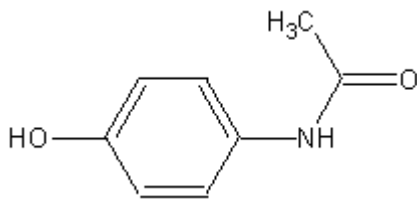
#### **Περιγραφή**

Η παρακεταμόλη (paracetamol) είναι ασθενής αναστολέας της βιοσύνθεσης των προσταγλανδινών στο Κεντρικό Νευρικό Σύστημα (ΚΝΣ). Αυτό εξηγεί τις αναλγητικές και αντιπυρετικές της ιδιότητες (παρόμοιες με αυτές του ακετυλοσαλικυλικού οξέος).

Πιο αναλυτικά, η ουσία acetaminophen είναι ένα παυσίπονο, αντιπυρετικό και χρησιμοποιείται για τη θεραπεία πολλών παθήσεων, όπως πονοκεφάλου, μυϊκών πόνων, οσφυαλγίας, πονόδοντου, κρυολογήματος και πυρετού (<http://www.drugs.com/acetaminophen.html>). Το πλεονέκτημά της έγκειται στο ότι δεν προκαλεί τα ίδια συμπτώματα του στομάχου όπως η ασπιρίνη και ως εκ τούτου είναι το προτιμώμενο αναλγητικό για άτομα που πάσχουν από γαστρεντερικά προβλήματα.

Από την άλλη μεριά ωστόσο, δεν έχει τις ίδιες αντιφλεγμονώδεις ιδιότητες, όπως η ασπιρίνη ή η ιβουπροφαίνη και αντενδείκνυται σε φλεγμονώδεις καταστάσεις πόνου, όπως η αρθρίτιδα. Επιπλέον, είναι κάπως πιο τοξικό από άλλα αναλγητικά, κυρίως στο ήπαρ. Ως εκ τούτου, δεν συνιστάται για καθημερινή χρήση. Επίσης, δεν συνιστάται για βαριά χρήση, ιδίως όταν ένας ασθενής καταναλώνει αλκοολούχα ποτά καθώς αυτό αυξάνει τον κίνδυνο ηπατικής βλάβης (<http://house.wikia.com/wiki/Acetaminophen>). Αν και η ακεταμινοφαίνη χρησιμοποιείται για τη θεραπεία φλεγμονωδών καταστάσεων, δεν ταξινομείται γενικά ως ένα (Μη Στεροειδή Αντιφλεγμονώδες φάρμακο, ΜΣΑΦ- NSAIDs), επειδή δεν παρουσιάζει ισχυρή αντι-φλεγμονώδη δραστηριότητα.

Η ουσία paracetamol έχει χημικό τύπο  $C_8H_9NO_2$ , μοριακό βάρος 151,2g/mol και η χημική δομή της ουσίας δίνεται στην εικόνα 1.



**Εικόνα 1.** Χημική δομή της ουσίας acetaminophen

Πηγή: <http://en.wikipedia.org/wiki/File:Acetaminophen.png>

### Προέλευση - πηγές

Η ουσία acetaminophen είναι μία συνθετική ένωση που προέρχεται από την p-aminophenol (<http://www.rxlist.com/tylenol-drug.htm>).

### Ιδιότητες της ουσίας

Ως προς τα φαρμακοκινητικά δεδομένα της ουσίας είναι γνωστό ότι το ποσοστό βιοδιαθεσιμότητας στον ανθρώπινο οργανισμό είναι περίπου στο 100% (στο 58-68% προσδιορίζουν οι Muir et al. (1997)), μεταβολίζεται κατά 90-95% στο ήπαρ και ο χρόνος ημιζωής μετά την είσοδο στο ανθρώπινο σώμα κυμαίνεται από 1 έως 4 ώρες (<http://en.wikipedia.org/wiki/Paracetamol>). Το ποσοστό το οποίο απεκκρίνεται από το σώμα προσδιορίζεται σε μικρότερο από 5% (Martindale, 1999).

Στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων η ουσία αυτή έχει μικρό ρυθμό αποδόμησης κατά την έκθεσή της στον ήλιο, ενώ ο χρόνος υποδιπλασιασμού της κυμαίνεται στις 35-56 ώρες (A. Pal et al., 2010).

Το μέγεθος  $K_{ow}$  της ουσίας είναι 0,89 (Jjemba, 2006), το  $pK_a$  είναι στο 9,4 και η διαλυτότητα της στο νερό προσδιορίζεται χαμηλή, στο 0,1 mg/ml (P.K. Jjemba, 2006).

### Χρήσεις

Η ουσία acetaminophen χρησιμοποιείται κυρίως σε αρθραλγίες, μυαλγίες, νευραλγίες, κεφαλαλγίες, οδονταλγίες, δυσμηνόρροια και εμπύρετες

καταστάσεις. Προτιμάται σε άτομα που παρουσιάζουν δυσανεξία στο ακετυλοσαλικυλικό οξύ ή με διαταραχές πήκτικότητας του αίματος, ιστορικό πεπτικού έλκους ή/και ουρική αρθρίτιδα (<http://eof1.eof.gr/Syntagologio/Chapter10.htm#102>).

### **Μεταβολική τύχη στο υδάτινο περιβάλλον**

Η συγκεκριμένη ουσία έχει ανιχνευτεί σε επιφανειακά νερά σε τιμές συγκεντρώσεων που κυμαίνονται από τα 110 ng/l (Kolpin et al., 2002), 160 ng/l (Schwab et al., 2005), 298 ng/l (Kleywegt et al., 2011), 777 ng/l (A. Pal et al., 2010), 2.382 ng/l (B. Kasprzyk-Hordern et al., 2008), 2.813 ng/l (Y. Valcárcel et al., 2011), 3.600 ng/l (Brun et al., 2006), έως και τα 10.000 ng/l (Metcalf et al., 2003).

Σύμφωνα με την έρευνα των Kleywegt et al. (2011), η ανίχνευση της ουσίας acetaminophen στο 95% του συνόλου των ανιχνεύσιμων περιπτώσεων βρέθηκαν σε συγκεντρώσεις 95 ng/l. Παρόλα αυτά η μέση τιμή της συγκέντρωσης είναι μόλις στα 0,10 ng/l.

Επίσης, η συγκεκριμένη ουσία έχει ανιχνευτεί σε υπόγεια νερά σε τιμές συγκεντρώσεων που κυμαίνονται έως στα 0,015 µg/l (Verstraeten et al., 2005), ενώ η έρευνα των M.S. Fram and K. Belitz (2011) προσδιόρισε την ουσία σε μέση συγκέντρωση στα 0,18 µg/l και σε μέγιστη στα 1,89 µg/l.

Επιπρόσθετα, σύμφωνα με την έρευνα των O.A. H. Jones et al. (2001) η ουσία ανιχνεύτηκε στις εξόδους των ΕΕΛ σε τιμές συγκεντρώσεων της τάξης των 6,0 µg/l.

Τέλος, η ουσία acetaminophen έχει ανιχνευτεί σε πόσιμο νερό σε τιμές συγκεντρώσεων που κυμαίνονται έως στα 0,065 µg/l (Kinney et al., 2006), ενώ από την έρευνα των Kleywegt et al. (2011), σε επεξεργασμένο πόσιμο νερό, η συγκεκριμένη ουσία βρέθηκε σε συγκέντρωση μόλις στα 17 ng/l.



## Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων

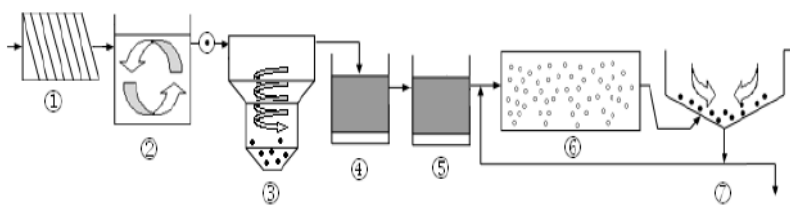
### Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας

Τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων προσδίδουν έναν ικανοποιητικό βαθμό απομάκρυνσης για τη συγκεκριμένη ουσία, ενώ ο χρόνος υποδιπλασιασμού κατά την βιοαποδόμηση της ουσίας κυμαίνεται στις 50-1.400 ώρες (A. Pal et al., 2010).

Πιο συγκεκριμένα, σύμφωνα με την έρευνα των Radjenovic et al. (2009) ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας είναι στο 99,9%, αποτέλεσμα στο οποίο συμφωνεί και οι έρευνες των J.T. Yu et al. (2006) και των J. Sipma et al. (2010).

Συνεχίζοντας, η έρευνα των B. Kasprzyk-Hordern et al. (2009) αποδίδει έναν βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας από ένα δευτεροβάθμιο σύστημα ενεργού ιλύος στο 100%, ενώ από ένα δευτεροβάθμιο σύστημα προσκολλημένης βιομάζας (βιολογικά φίλτρα) στο 97%. Αρκετά ικανοποιητικό βαθμό απομάκρυνσης, στο 98%, προκύπτει και από την έρευνα των Lundstrom et al. (2010) και Laven et al. (2009), ενώ στο 92% προσδιορίζει η έρευνα των Jones et al. (2007).

Από εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων που λειτουργεί στο Αγρίνιο, το ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας βρίσκεται κατά μέσο όρο στο 76%, κατά το στάδιο της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων (εικόνα 2- σημείο 7) (Stamatis et al., 2011).



**Εικόνα 2.** Διάγραμμα ροής της μονάδας επεξεργασίας λυμάτων της πόλης του Αγρινίου: 1. Σχάρες, 2. Δεξαμενή εξισορρόπησης ροής, 3. Δεξαμενή απομάκρυνσης αιωρούμενων στερεών, 4. Προανοξική δεξαμενή, 5. Δεξαμενή

απομάκρυνσης φωσφόρου, 6. Δεξαμενή δευτεροβάθμιας επεξεργασίας, 7. Δευτεροβάθμια καθίζηση.®Σημεία δειγματοληψίας.

#### Βιομεμβράνες – MBR

Τα συστήματα βιομεμβρανών που λειτουργούν σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων προσφέρουν έναν πολύ σημαντικό βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας acetaminophen. Πιο συγκεκριμένα, σύμφωνα με τις έρευνες των S. D. Kim et al. (2007), των J. Sipma et al. (2010) και των Radjenovic et al. (2009), ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας από το σύστημα MBR βρίσκεται σε ποσοστό μεγαλύτερο του 99%, δεδομένου ότι η συγκέντρωση στην έξοδο προσδιορίστηκε κάτω του ορίου ανίχνευσης των μεθόδων.

Επιπρόσθετα, ο βαθμός απομάκρυνσης, όπως προσδιορίζεται από τους A. Ziyilan and N.H. Ince (2011) είναι στο 99%, ενώ αρκετά ικανοποιητικά προσδιορίζεται και από την έρευνα των Lundstrom et al. (2010) και Laven et al. (2009) κατά τους οποίους αναφέρεται ότι το σύστημα MBR προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης μεγαλύτερο από 98%.

#### Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας

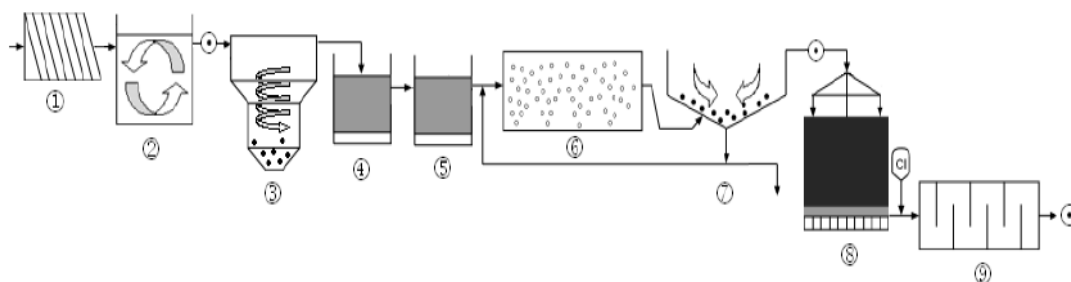
Από τις διάφορες τεχνικές εφαρμογής κατά την τριτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης για την ουσία κυμαίνεται από 5,5-99,9%. Πιο συγκεκριμένα, ο μικρότερος βαθμός απομάκρυνσης επιτυγχάνεται κατά την εφαρμογή της μεθόδου της υπερδιήθησης σε λύματα εξόδου από δευτεροβάθμια επεξεργασία, κατά την οποία, δεν προσφέρονται ικανοποιητικά αποτελέσματα ως προς τη μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας, εφόσον το ποσοστό απομάκρυνσης είναι μόλις στο 5,5% (S.A. Snyder et al., 2007).

Η εφαρμογή της υπεριώδους ακτινοβολίας επιφέρει έναν βαθμό απομάκρυνσης που κυμαίνεται μεταξύ 30-70%, σε δόση UV 40 mJ/cm<sup>2</sup> (A. Pal et al., 2010), ενώ κατά την επεξεργασία των λυμάτων, που προέρχονται μετά την δευτεροβάθμια επεξεργασία, ταυτόχρονα με όζον και χλώριο, σε δόση όζοντος 2,5 mg/l και σε δόση ελεύθερου χλωρίου 3,5 mg/l, ο βαθμός απομάκρυνσης είναι μεγαλύτερος από 70% (A. Pal et al., 2010).

Κατά την αμμοδιήθηση, ο βαθμός απομάκρυνσης είναι ίδιος σε σύγκριση με το απλό δευτεροβάθμιο σύστημα επεξεργασίας (98%), ενώ η αμμοδιήθηση σε συνδυασμό με σύστημα MBBR προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης 99%. Εναλλακτικά, η επεξεργασία των λυμάτων που εξέρχονται από την δευτεροβάθμια επεξεργασία με αμμοδιήθηση σε συνδυασμό και με οζόνωση ή/και σε συνδυασμό με σύστημα MBBR προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης μεγαλύτερο από 99% (Lundstrom et al., 2010, Laven et al., 2009).

Επιπρόσθετα, σύμφωνα με την έρευνα των S. D. Kim et al. (2007) ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας από την διεργασία της αντίστροφης ώσμωσης βρίσκεται σε ποσοστό μεγαλύτερο του 99,9%, εφόσον η συγκέντρωση στην έξοδο προσδιορίστηκε κάτω του ορίου ανίχνευσης. Επομένως, η περαιτέρω προσθήκη της υπεριώδους ακτινοβολίας, στην διεργασία της αντίστροφης ώσμωσης, δεν μπορεί να αποδείξει την επίδρασή του UV, εφόσον η ουσία ήδη ανιχνεύεται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Ακόμα, σύμφωνα με την ίδια έρευνα (S. D. Kim et al., 2007) ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας από την διεργασία της νανοδιύλισης βρίσκεται σε ποσοστό μεγαλύτερο του 99,9%, εφόσον η συγκέντρωση στην έξοδο προσδιορίστηκε κάτω του ορίου ανίχνευσης. Επομένως, η περαιτέρω προσθήκη της υπεριώδους ακτινοβολίας, στην διεργασία της νανοδιύλισης, δεν μπορεί να αποδείξει την επίδρασή του UV, εφόσον η ουσία ήδη ανιχνεύεται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις.

Από εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων που λειτουργεί στο Αγρίνιο, το συνολικό ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας βρίσκεται κατά μέσο όρο στο 88%, από ένα σύστημα τριτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων (εικόνα 3-σημείο 9) που περιλαμβάνει αμμόφιλτρα και μονάδα χλωρίωσης (Stamatis et al., 2011).



**Εικόνα 3.** Διάγραμμα ροής της μονάδας επεξεργασίας λυμάτων της πόλης του Αγρινίου: 1. Σχάρες, 2. Δεξαμενή εξισορρόπησης ροής, 3. Δεξαμενή απομάκρυνσης αιωρούμενων στερεών, 4. Προανοξική δεξαμενή, 5. Δεξαμενή απομάκρυνσης φωσφόρου, 6. Δεξαμενή δευτεροβάθμιας επεξεργασίας, 7. Δευτεροβάθμια καθίζηση, 8. Αμμόφιλτρα, 9. Μονάδα χλωρίωσης.®Σημεία δειγματοληψίας. Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις ΕΕΛ δίνονται στους πίνακες που ακολουθούν.

**Πίνακας 1α.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
100 (97% βιολογικά φίλτρα)	B. Kasprzyk-Hordern et al. (2009)
99,9	Radjenovic et al. (2009) J.T. Yu et al. (2006) J. Sipma et al. (2010)
98	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)
97	Jones et al. (2007)
76	Stamatis et al. (2011)

**Πίνακας 1β.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
> 99	S. D. Kim et al. (2007) J. Sipma et al. (2010) Radjenovic et al. (2009)
99	A. Ziyilan and N.H. Ince (2011)
98	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)

**Πίνακας 1γ.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
5,5 (υπερδιήθηση)	S.A. Snyder et al. (2007)
30-70 (υπεριώδη ακτινοβολία)	A. Pal et al. (2010)
> 70 (οζόνωση και χλωρίωση)	A. Pal et al. (2010)
88 (αμμόφιλτρα και χλωρίωση)	Stamatis et al. (2011)
98 (αμμοδιύλιση)	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)
99 (αμμοδιύλιση και MBBR)	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)
> 99 (αμμοδιύλιση και οζόνωση)	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)
> 99,9 (αντίστροφη ώσμωση)	S. D. Kim et al. (2007)

Βαθμός απομάκρυνσης (%)	Αναφορά
> 99,9 (αντίστροφη ώσμωση και UV)	S. D. Kim et al. (2007)
> 99,9 (νανοδιύλιση)	S. D. Kim et al. (2007)
> 99,9 (νανοδιύλιση και UV)	S. D. Kim et al. (2007)

## Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού

### Συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού

Σύμφωνα με την έρευνα των P.E. Stackelberg et al. (2007), η ουσία απομακρύνεται από το συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού σε ποσοστό 98%.

### Προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού

Η εφαρμογή της νανοδιύλισης προσέδωσε έναν βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας σε ποσοστό 45%, ενώ η διεργασία της αντίστροφης ώσμωσης προσέδωσε έναν βαθμό απομάκρυνσης που κυμαίνεται μεταξύ 60-85% (Radjenovic et al., 2008).

Ο ενεργός άνθρακας που χρησιμοποιείται σε μία EEN προσφέρει έναν βαθμό απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας κατά 72-93% (N. Vieno et al., 2007b, P. Westerhoff et al., 2005).

Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις EEN δίνονται στους πίνακες που ακολουθούν.

**Πίνακας 2α.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού. Συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού.

Συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού	
Βαθμός απομάκρυνσης (%)	Αναφορά
98	P.E. Stackelberg et al. (2007)

**Πίνακας 2β.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού. Προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού.

<b>Προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
45 (νανοδιύλιση)	Radjenovic et al. (2008)
60-85 (αντίστροφη ώσμωση)	Radjenovic et al. (2008)
72-93 (ενεργός άνθρακας)	N. Vieno et al. (2007b) P. Westerhoff et al. (2005)

### **Συμπέρασμα**

Κατά τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας κυμαίνεται σε ικανοποιητικά ποσοστά, από 97-100%, στην πλειονότητα των ερευνητών, ενώ υφίσταται και ένας μικρότερος βαθμός, στο 76% από μία μεμονωμένη έρευνα.

Κατά τα έργα επεξεργασίας λυμάτων με σύστημα βιομεμβρανών (MBR), ο βαθμός απομάκρυνσης είναι μεγαλύτερος από 98% σε όλες τις έρευνες που εξετάστηκαν.

Κατά τα έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία εξαρτάται από την εκάστοτε χρησιμοποιούμενη μέθοδο επεξεργασίας αυτών. Πιο συγκεκριμένα, η υπερδιήθηση προσφέρει το μικρότερο βαθμό απομάκρυνσης (5,5%), η υπεριώδη ακτινοβολία έναν μέσο βαθμό απομάκρυνσης (30-70%), ενώ οι υπόλοιπες μέθοδοι τριτοβάθμιας επεξεργασίας (αμμοδιύλιση, νανοδιύλιση, αντίστροφη ώσμωση), καθώς και ο συνδυασμός αυτών (αμμοδιύλιση και οζόνωση, αμμοδιύλιση και χλωρίωση, αντίστροφη ώσμωση και UV, νανοδιύλιση και UV) προσφέρουν βαθμό απομάκρυνσης πάνω από 88%.

Σύμφωνα με την έρευνα των J.H. Al-Rifai et al. (2011), η ουσία απομακρύνεται σε ποσοστό πάνω από 85% από ένα συμβατικό σύστημα επεξεργασίας λυμάτων,

ενώ σε ποσοστό έως 15% απομακρύνεται μέσω των μεθόδων της τριτοβάθμιας επεξεργασίας όπως είναι η μικροδιύλιση και η αντίστροφη ώσμωση.

Επιπρόσθετα, η παρακεταμόλη δείχνει μία μεγάλη ικανότητα απομάκρυνσης λόγω της βιοδιάσπασης που λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας των λυμάτων. Έχει αποδειχτεί από τον Boyd et al. (2003) ότι η παρακεταμόλη αντιδρά με το ελεύθερο χλώριο κατά την τριτοβάθμια επεξεργασία. Η αντίδραση αυτή οδηγεί στη δραματική μείωση της συγκέντρωσής της στα επεξεργασμένα λύματα στην έξοδο της μονάδας του βιολογικού καθαρισμού. Στην Ελλάδα έχουν υπολογιστεί παρόμοιες τιμές απομάκρυνσης για την παρακεταμόλη (C. Kosma et al., 2010), ενώ στην Ουαλία (B. Kasprzyk-Hordern et al., 2009) και στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής (Fent K. et al., 2006) οι αντίστοιχες τιμές που μετρήθηκαν ήταν υψηλότερες.



### 10.1.2 Ουσία Acetylsalicylic acid (Aspirin)

#### Περιγραφή

Η ουσία acetylsalicylic acid είναι ένα μη στεροειδές φάρμακο που χρησιμοποιείται ως αντιφλεγμονώδες, αντιπυρετικό και παυσίπονο (αναλγητικό) αλλά είναι και φάρμακο με αντιπηκτικές ιδιότητες. Κύρια παρενέργεια θεωρείται το στομαχικό έλκος από τη χρόνια χρήση του και η γαστρορραγία (<http://biolexikon.blogspot.com/2010/08/aspirin-acetylsalicylic-acid.html>). Το ακετυλοσαλικυλικό οξύ (acetylsalicylic acid) συνδυάζει σημαντικά πλεονεκτήματα, όπως είναι η ισχυρή αντιπυρετική, αναλγητική και αντιφλεγμονώδης δράση του, ώστε να αποτελεί το μέτρο σύγκρισης με όλα τα νεώτερα μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα (<http://www.galinos.gr/web/drugs/main/atccodes/N02BA01#content>).

#### Προέλευση - πηγές

Η ασπιρίνη αρχικά προήλθε από βρασμό του φλοιού του δέντρου της λευκής ιτιάς (<http://chemistry.about.com/od/demonstrationsexperiments/ss/aspirin.htm>). Στις μέρες μας παρασκευάζεται τεχνικά από το σαλικυλικό οξύ (salicylic acid,  $C_7H_6O_3$ ) μαζί με άνυδρο οξικό (acetic anhydride,  $C_4H_6O_3$ ) (<http://chemistry.about.com/od/demonstrationsexperiments/ss/aspirin.htm>).

#### Ιδιότητες

Πρόκειται για μία άοσμη, άχρωμη και λευκή κρυσταλλική σκόνη (<http://chemicalland21.com/lifescience/phar/acetylsalicylic%20acid.htm>). Ως προς τη βιοδιαθεσιμότητα στον ανθρώπινο οργανισμό έχει αποδεικτεί ότι παρουσιάζει μία ταχέως και πλήρης απορρόφηση, ενώ ο μεταβολισμός της γίνεται στο ήπαρ. Ο χρόνος ημιζωής στο ανθρώπινο σώμα κυμαίνεται στις 3,1 – 3,2 ώρες. Η πυκνότητα της ουσίας είναι  $1,40 \text{ g/cm}^3$  και η διαλυτότητα στο νερό είναι  $3 \text{ mg/ml}$  στους  $20^\circ\text{C}$  (<http://en.wikipedia.org/wiki/Aspirin>).

## **Χρήσεις**

Οι κυριότερες χρήσεις της ουσίας είναι σε πόνους μικρής ή μέτριας έντασης μη σπλαχνικής προέλευσης, όπως για παράδειγμα οι κεφαλαλγίες, οι νευραλγίες, οι μυαλγίες, οι οδονταλγίες και οι εμπύρετες καταστάσεις. Επίσης μπορεί να είναι αποτελεσματική σε μετεγχειρητικούς ή μετατραυματικούς πόνους ή και σε καρκίνο, πριν καταφύγει κανείς σε ναρκωτικά αναλγητικά. Ακόμα χρησιμοποιείται σε διάφορα φλεγμονώδη νοσήματα, κυρίως ρευματικός πυρετός και ρευματοειδής αρθρίτιδα νέων και ενηλίκων, καθώς και για τη μείωση των κινδύνων από θρομβωτικά επεισόδια (τέτοια επίδραση δεν έχει αποδειχθεί στις γυναίκες) (<http://eof1.eof.gr/Syntagologio/Chapter10.htm#102>).

Συμπερασματικά, η ασπιρίνη χρησιμοποιείται για τη θεραπεία μιας σειράς παθήσεων όπως πυρετός, πόνος, ρευματικός πυρετός, φλεγμονώδεις παθήσεις όπως η ρευματοειδής αρθρίτιδα, περικαρδίτιδα, και η νόσος Kawasaki. Επίσης χρησιμοποιείται για την πρόληψη παροδικών ισχαιμικών επεισοδίων, εγκεφαλικών επεισοδίων και καρδιακών παθήσεων ([http://en.wikipedia.org/wiki/Aspirin#Medical\\_uses](http://en.wikipedia.org/wiki/Aspirin#Medical_uses)).

## **Μεταβολική τύχη στο υδάτινο περιβάλλον**

Η συγκεκριμένη ουσία δεν έχει ανιχνευτεί σε επιφανειακά νερά (M. Kuster et al., 2008) και στην έξοδο των εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων βρίσκεται σε συγκεντρώσεις της τάξης των 30-50 ng/l την περίοδο του Απριλίου, ενώ δεν ανιχνεύτηκε καθόλου την περίοδο του Οκτωβρίου (M. Kuster et al., 2008).

## **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων**

### Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας

Ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας από ένα δευτεροβάθμιο συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος ανέρχεται σε ποσοστό 100%, ενώ από ένα σύστημα προσκολλημένης βιομάζας (βιολογικά φίλτρα) ο βαθμός απομάκρυνσης βρίσκεται στο 98% (B. Kasprzyk-Hordern et al., 2009). Επιπρόσθετα, η έρευνα των N. Nakada et al. (2006) αναφέρει ότι το ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας

από ένα σύστημα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων κυμαίνεται πάνω από 90%.

#### Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας

Το ποσοστό απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας, μέσω της τριτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων με οζόνωση, κυμαίνεται στο εύρος 85-95% (A. Ziyilan and N.H. Ince, 2011). Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις ΕΕΛ δίνονται στους πίνακες που ακολουθούν.

**Πίνακας 1α.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
100	B. Kasprzyk-Hordern et al. (2009)
98 (βιολογικά φίλτρα)	B. Kasprzyk-Hordern et al. (2009)
90	N. Nakada et al. (2006)

**Πίνακας 1β.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
85-95 (οζόνωση)	A. Ziyilan and N.H. Ince (2011)



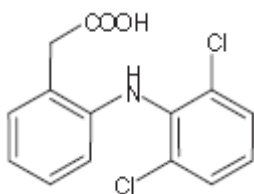
### 10.1.3 Ουσία Diclofenac

#### Περιγραφή

Η ουσία diclofenac είναι ένα αναλγητικό, αντιαρθρικό, αντιρρευματικό φάρμακο που ανήκει στην κατηγορία των μη στεροειδών αντιφλεγμονώδων φαρμάκων. Η ουσία αυτή έχει χημικό τύπο  $C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$  και μοριακό βάρος 296,2g/mol.

#### Ιδιότητες

Το μέγεθος  $K_{ow}$  της ουσίας είναι 0,7 (Jjemba, 2006), 4,5 (M. Petrovic and D. Barcelo, 2007) και το  $pK_a$  είναι 4,2. Το ποσοστό το οποίο απεκκρίνεται προσδιορίζεται στο 15% (Ternes et al., 1999b), ενώ ο χρόνος ημιζωής της κυμαίνεται στις 1,2-2 ώρες (<http://en.wikipedia.org/wiki/Diclofenac>). Πρόκειται για αρκετά κινητή ουσία στο έδαφος (Ternes et al., 2002), ενώ απομακρύνεται εύκολα σε χαμηλές δόσεις οζόνωσης ή σε διεργασία απομάκρυνσης μέσω ενεργού άνθρακα, ενώ επιπρόσθετα, είναι αναποτελεσματική η απομάκρυνσή της με διεργασίες κροκίδωσης (Ternes et al., 2002). Η χημική δομή της ουσίας φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί.



**Εικόνα 1.** Χημική δομή της ουσίας diclofenac

#### Ιδιότητες

Είναι εύκολα μεταβολίσιμο μετά από στοματική λήψη αλλά αφομοιώνεται λιγότερο μετά από επιφανειακή χρήση (Morant et al., 1994).

## **Χρήσεις**

Οι κυριότερες χρήσεις της ουσίας είναι στις φλεγμονώδεις και εκφυλιστικές παθήσεις των αρθρώσεων, καθώς και σε επώδυνα μυοσκελετικά σύνδρομα, όπως και στην πρωτοπαθής δυσμηνόρροια. Η ενέσιμη μορφή ενδείκνυται και στον κολικό των ουρητήρων (<http://eof1.eof.gr/Syntagologio/Chapter10.htm#102>). Στην αγορά βρίσκεται σε μορφή δισκίου, υπόθετου, ενδοφλέβιου διαλύματος και αλοιφής για επιδερμική χρήση.

Στην περίπτωση της Φινλανδίας, η κατανάλωση του Diclofenac το 1999 ήταν 153,8 mg/κάτοικο και αποτελεί την χαμηλότερη κατανάλωση από τις χώρες που εξετάζονται στη συνέχεια. Κατά αυξανόμενη σειρά βρίσκεται η Αυστραλία το 1998, στα 222,8 mg/κάτοικο. Στη συνέχεια έρχεται η Γαλλία το 1998 (254,7 mg/κάτοικο) και η Σουηδία το 2005 (375,9 mg/κάτοικο). Αρκετά υψηλότερα βρίσκεται η Ελβετία το 2000 (532,5 mg/κάτοικο), η Πολωνία το 2000 (540,9 mg/κάτοικο) και η Γερμανία το 2001 (594,7 mg/κάτοικο). Ακόμα υψηλότερα βρίσκεται η Ισπανία το 2003 (747,7 mg/κάτοικο) και η Αυστρία το 1997 (767,9 mg/κάτοικο) (M. Carballa et al., 2008).

## **Μεταβολική τύχη στο υδάτινο περιβάλλον**

Η συγκεκριμένη ουσία έχει ανιχνευτεί σε μέσες τιμές συγκεντρώσεων που κυμαίνονται στα 0,27 µg/l (J.B. Quintana and T. Reemtsma, 2004), η έρευνα των (D. Ashton et al., 2004) έχει προσδιορίσει τη συγκέντρωση της ουσίας στο διπλάσιο έως στα 0,56 µg/l, ενώ η έρευνα των Y. Valcárcel et al. (2011) αναφέρει ότι η συγκέντρωση της ουσίας κυμαίνεται μεταξύ 313-3.363 ng/l. Σε πολύ χαμηλά επίπεδα βρίσκεται η έρευνα των A. Pal et al. (2010), κατά την οποία η συγκέντρωση της ουσίας είναι έως τα 82 ng/l.

Η παρουσία της diclofenac στις μονάδες βιολογικής επεξεργασίας αστικών λυμάτων και σε επιφανειακά νερά έχει αποδειχθεί σε διάφορες χώρες (Ελβετία, Βραζιλία, Ελλάδα, Ισπανία, Γαλλία και Ιταλία) (Buser et al., 1998, Stumpf et al., 1999, Farre et al., 2001, Andreozzi et al., 2003). Ο Ternes (1998) αναφέρει μέση συγκέντρωση της ουσίας περίπου 0,81 µg/l σε απορροές και 0,15 µg/l σε ποτάμια της Γερμανίας. Μετά από μακροχρόνια έρευνα σε δείγματα αστικών λυμάτων και επιφανειακών νερών στο Βερολίνο, η ουσία diclofenac

αναγνωρίστηκε ως ένα από τα πιο σημαντικά υπάρχοντα φάρμακα στο κύκλο του νερού (Heberer et al., 2003) ενώ μετρήθηκε μέση συγκέντρωση 3 µg/l και 2,5 µg/l στην είσοδο και την έξοδο των βιολογικών καθαρισμών αντίστοιχα. Η ουσία σποραδικά έχει ανιχνευθεί ακόμα και σε πόσιμο νερό σε συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων (Braunch et al., 2000). Τέλος αξίζει να αναφερθεί ότι παρουσιάζονται εποχιακές μεταβολές στην μετρούμενη συγκέντρωση του φαρμάκου λόγω της αύξησης της κατανάλωσης του κατά την περίοδο του χειμώνα επειδή το κρύο και η υγρασία αυξάνουν τις ρευματικές παθήσεις, άρα και την κατανάλωση της συγκεκριμένης ουσίας.

Επιπλέον, η συγκέντρωση της συγκεκριμένης ουσίας την περίοδο της Άνοιξης, σε εξόδους ΕΕΛ έχει προσδιοριστεί σε τιμές που κυμαίνονται μεταξύ 140 ng/l έως 240 ng/l, ενώ την περίοδο του Φθινοπώρου έχει προσδιοριστεί σε τιμές γύρω στα 1.200 ng/l (M. Kuster et al., 2008).

Επιπρόσθετα, η συγκεκριμένη ουσία έχει ανιχνευτεί σε επιφανειακά νερά σε συγκεντρώσεις της τάξης των 60 ng/l (M. Gros et al., 2010), ενώ αντίστοιχα η μέγιστη συγκέντρωση έχει καταγραφεί στα 85 ng/l (B. Kasprzyk-Hordern et al., 2008). Στην Ελβετία έχει βρεθεί σε συγκέντρωση έως 370 ng/l (R. Buser et al., 1999), στη Γερμανία φτάνει στα 1.030 ng/l (T. Heberer, 2002), ενώ στην Αυστρία φτάνει μόλις στα 20 ng/l (D. Sirbu et al., 2006).

Σε υπόγεια νερά, η συγκεκριμένη ουσία έχει ανιχνευτεί σε τιμές συγκεντρώσεων που κυμαίνονται έως στα 0,05 µg/l (Scheytt T. et al., 2004), ενώ στο πόσιμο νερό, η συγκεκριμένη ουσία έχει βρεθεί σε μέγιστες συγκεντρώσεις βρύσης στην τάξη των 6 ng/l στη Γερμανία (Jones et al., 2005) και 2,5 ng/l στη Γαλλία (S. Mompelat et al., 2009). Ακόμα, έχει προσδιοριστεί από τις έρευνες των Ternes et al. (2002), Ferrari et al. (2003) σε τάξεις συγκεντρώσεων γύρω στο 0,47 µg/l.

Τέλος, η συγκεκριμένη ουσία έχει ανιχνευτεί στην ιλύ σε τιμές συγκεντρώσεων που κυμαίνονται από 0,31 mg/kg έως στα 7,02 mg/kg (T.A. Ternes et al., 2004).

### Τοξικότητα

Η ουσία diclofenac παρουσιάζει τοξικές δράσεις στο οικοσύστημα. Μελέτες έδειξαν τοξική δράση της ουσίας σε ψάρια, οστρακόδερμα και φύκια (Triebkorn et al., 2002, Laville et al., 2004). Επίσης, η συνδυασμένη δράση με άλλες φαρμακευτικές ουσίες αυξάνει το βαθμό επικινδυνότητας των ουσιών (Cleuvers, 2003).

Με τη μέθοδο του βιοφωτισμού εξετάστηκε η τοξικότητα της συγκεκριμένης ουσίας και διαπιστώθηκαν τα ακόλουθα. Ο μικροοργανισμός που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο *V. fisheri* και ως κριτήριο για τη μέτρηση της οξείας τοξικότητας θεωρήθηκε η τιμή του μεγέθους EC<sub>50</sub>, της συγκέντρωσης δηλαδή, όπου παρατηρήθηκε επίπτωση κατά 50%. Η συγκέντρωση αυτή προσδιορίστηκε στα 11.454 µg/l σε διάρκεια μισής ώρας (Ferrari et al., 2003).

Στη συνέχεια εξετάστηκε η τοξικότητα της συγκεκριμένης ουσίας με τη μέθοδο της αναστολής της κινητικότητας και διαπιστώθηκαν τα ακόλουθα. Ο μικροοργανισμός που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο *C. dubia* και ως κριτήριο για τη μέτρηση της οξείας τοξικότητας θεωρήθηκε η τιμή του μεγέθους EC<sub>50</sub>, η οποία προσδιορίστηκε στα 22,704 µg/l σε διάρκεια 48 ωρών (Ferrari et al., 2003). Επίσης, πραγματοποιήθηκε μέτρηση της χρόνιας τοξικότητας με κριτήριο τον προσδιορισμό της τιμής του μεγέθους LOEC (συγκέντρωση ελάχιστης παρατήρησης επίπτωσης) και NOEC (συγκέντρωση μη παρατήρησης επίπτωσης). Οι τιμές των δύο παραπάνω μεγεθών ήταν 2.000 µg/l και 1.000 µg/l αντίστοιχα σε διάρκεια 7 ημερών (Ferrari et al., 2003). Το ενδεχόμενο τοξικότητας προσδιορίστηκε στο EP = 0,78 (EP = 365days/C<sub>περιβάλλον</sub> X (NOEC)).

Τέλος εξετάστηκε η τοξικότητα της συγκεκριμένης ουσίας με τη μέθοδο της επώασης και θνησιμότητας των προνυμφών και διαπιστώθηκαν τα ακόλουθα. Ο μικροοργανισμός που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο *D. rerio* και ως κριτήριο για τη μέτρηση της χρόνιας τοξικότητας θεωρήθηκε η τιμή των μεγεθών LOEC και NOEC, οι οποίες προσδιορίστηκαν στα 8.000 µg/l και 4.000 µg/l αντίστοιχα, σε διάρκεια 10 ημερών (Ferrari et al., 2003). Το ενδεχόμενο τοξικότητας προσδιορίστηκε στο EP = 0,19.

Η συγκέντρωση στην οποία παρατηρήθηκε επίπτωση στους ιστούς, στα βράγχια και στα νεφρά των ψαριών του γλυκού νερού και συγκεκριμένα της



πέστροφα (*Salmo trutta f. fario*), γεγονός που υποδηλώνει πιθανό κίνδυνο για τους πληθυσμούς των ψαριών, είναι 0,5-50 µg/l (Hoeger et al., 2005), ενώ κίνδυνος για το υδάτινο περιβάλλον με χρόνια τοξική επίδραση (όπως αναστολή της αναγέννησης της πολύποδας και μειωμένη αναπαραγωγή) συμβαίνει σε συγκεντρώσεις στα 0,01 µg/l (Carlsson et al., 2006).

### **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων**

#### Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας

Ο βαθμός απομάκρυνσης κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία για την συγκεκριμένη ουσία είναι στο 56% (S. Zorita et al., 2009). Σε αρκετά μικρότερο βαθμό προσδιορίζεται από την έρευνα των Q. Sui et al. (2010), στο 12%.

Η συσσωμάτωση/ κροκιδωση κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων επιφέρει ένα βαθμό απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας από την υδατική φάση. Η προσθήκη του κροκιδωτικού  $\text{FeCl}_3$  προσφέρει έναν βαθμό απομάκρυνσης κατά 70%, ενώ η προσθήκη του κροκιδωτικού  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  προσφέρει έναν βαθμό απομάκρυνσης κατά 68%. Εναλλακτικά, η προσθήκη του κροκιδωτικού PAX προσφέρει έναν βαθμό απομάκρυνσης κατά 48% (M. Carballa et al., 2005).

Κατά την καθίζηση των στερεών στην πρωτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων, με μικρό περιεχόμενο σε λίπη (60 mg/l), ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας είναι στο 21% το χειμώνα (12°C) και στο 39% το καλοκαίρι (25°C). Στην περίπτωση του υψηλού περιεχομένου σε λίπη (150 mg/l), ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας ανέρχεται στο 20% το χειμώνα και στο 44% το καλοκαίρι (M. Carballa et al., 2005).

#### Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας

Κατά τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας, ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας βρίσκεται σε όλο το δυνατό εύρος, από αρνητικά ποσοστά έως και πλήρη απομάκρυνση αυτής.

Στην αερόβια δεξαμενή η μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας επιτυγχάνεται σε ποσοστό 28% (Sonia Suarez et al., 2010), ενώ στον ανοξικό αντιδραστήρα η

μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας επιτυγχάνεται σε ποσοστό 2% (Sonia Suarez et al., 2010). Επιπρόσθετα, η προσθήκη ενεργού άνθρακα σε σκόνη, κατά την βιολογική επεξεργασία των λυμάτων, συμβάλλει στην περαιτέρω απομάκρυνση της ουσίας, δίνοντας ένα συνολικό βαθμό απομάκρυνσης στο 83% με δόση του ενεργού άνθρακα 0,01-0,05 g/l, σε σύγκριση με τον βαθμό απομάκρυνσης χωρίς την προσθήκη ενεργού άνθρακα που είναι 21% (Caroline Säfström, 2008).

Η διεργασία της νιτροποίησης συμβάλλει στην απομάκρυνση της ουσίας με ανάλογο τρόπο. Για παράδειγμα σε αρχική συγκέντρωση αμμωνίας 20 mg/l, το ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας βρίσκεται στο 37%. Καθώς αυξάνεται συγκέντρωση της αμμωνίας στα 100 mg/l, το ποσοστό απομάκρυνσης αυξάνεται στο 77%. Η επιβεβαίωση της δράσης των νιτροποιητών στην απομάκρυνση της ουσίας επέρχεται με την προσθήκη αναστολέων των αυτοτροφικών βακτηρίων, κατά την οποία εξάγεται το αποτέλεσμα ότι η προσθήκη της allylthiourea (ATU) μειώνει το ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας στο 25%, σε σύγκριση με το ποσοστό που επιτυγχάνεται χωρίς την προσθήκη που είναι στο 77%, ενώ με την προσθήκη του αναστολέα  $\text{NaN}_3$ , το ποσοστό απομάκρυνσης μειώνεται στο 5%. Επιπρόσθετα, πειράματα που έγιναν σε συμβατικά συστήματα ενεργού ιλύος και σε συστήματα επεξεργασίας λυμάτων με ενισχυμένη τη διεργασία της νιτροποίησης (30mg  $\text{NH}_4\text{-N/gMLVSS/h}$ ), έδειξαν ότι στο τελευταίο σύστημα το ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας είναι στο 77%, σε σύγκριση με το αντίστοιχο ποσοστό απομάκρυνσης που επιτυγχάνεται από το συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος που είναι στο 38% (N.H. Tran et al., 2009).

Σε παρόμοιο αποτέλεσμα προκύπτει και η προσθήκη οργανικού υποστρώματος στον βιολογικό αντιδραστήρα μίας ΕΕΛ. Όπως αναφέρεται χωρίς την επιπλέον προσθήκη οξικού υποστρώματος, ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας βρίσκεται στο 6,5%. Με την περαιτέρω προσθήκη οξικού σε συγκέντρωση 50 mg/l, το ποσοστό απομάκρυνσης αυξάνεται στο 40% (N.H. Tran et al., 2009).

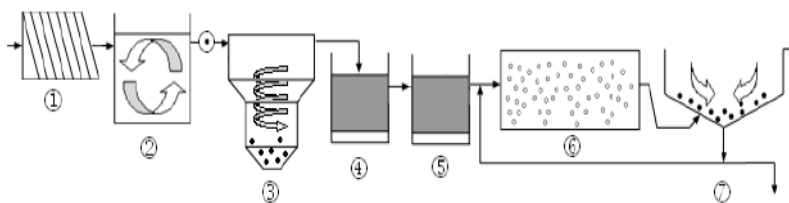
Σύμφωνα με την έρευνα των Jelic et al. (2011), η απομάκρυνση του diclofenac από την δευτεροβάθμια επεξεργασία ΕΕΛ μπορεί να ποικίλλει από 24% έως 60%, ανάλογα τις συνθήκες λειτουργίας της εγκατάστασης και τα φορτία

εισόδου σε αυτήν. Επίσης, άλλοι ερευνητές που έχουν δώσει χαμηλούς βαθμούς απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας είναι οι Cirja et al. (2008), Kimura et al. (2007), Quintana et al (2005) και οι J. Sirmma et al. (2010) με τους τελευταίους να δίνουν στο 21%. Σε ποσοστό 21,8% προσδιορίζει η έρευνα των Radjenovic et al. (2009), στο 18% η έρευνα των J.T. Yu et al. (2006), ενώ η έρευνα των T.A. Ternes et al. (2007) σε ποσοστό 33%. Ο λόγος που αναφέρουν ότι εμφανίζεται αυτή η ιδιαίτερη αντίσταση στην απομάκρυνση του diclofenac είναι η ύπαρξη της ομάδας του χλωρίου στο μόριο της. Επίσης, ομάδες ερευνητών έχουν αποδείξει ότι η απομάκρυνση του diclofenac δεν επηρεάζεται από το χρόνο παραμονής των στερεών (Θς) που λειτουργεί η εγκατάσταση (Clara et al., 2005, Kreuzinger et al., 2004, Lishman et al., 2006).

Περίπου στο ίδιο εύρος, αλλά με λίγο μεγαλύτερα όρια, έρχεται η έρευνα των Lishman et al. (2006) να δώσει με ποσοστά να κυμαίνονται από 22-77% και μέση τιμή στο 44%, ή σε ποσοστά μεταξύ 7-62% σύμφωνα με την έρευνα των M. Clara et al. (2005), ή στο εύρος 0-75% κατά τους Whelehan et al. (2010), ή σε ποσοστό 50,1% κατά τους V. Kostakopoulou et al. (2011) ή και στο 27% σύμφωνα με τους Besse and Garric (2007) και τους W. Gebhardt and H. Fr. Schroder (2007), ενώ υπήρξαν εγκαταστάσεις όπου στην έξοδο αυτών η ουσία ανιχνεύτηκε σε μεγαλύτερη συγκέντρωση ή μόνο στην έξοδο αυτών. Στο τελευταίο συμπέρασμα, όπου άλλα λόγια ο βαθμός απομάκρυνσης κατά την δευτεροβάθμια επεξεργασία για την συγκεκριμένη ουσία είναι αρνητικός, δεδομένου ότι η συγκέντρωση στην έξοδο της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας είναι μεγαλύτερη από την συγκέντρωση στην είσοδο της ΕΕΛ κατά 110% προκύπτει και η έρευνα των S. Zorita et al. (2009) ή όπως υποστηρίζουν και οι B. Kasprzyk-Hordern et al. (2009), το ίδιο ισχύει και από ένα δευτεροβάθμιο σύστημα trickling filters beds.

Σε χαμηλό βαθμό απομάκρυνσης κατά την δευτεροβάθμια επεξεργασία για τη συγκεκριμένη ουσία στο 31% προσδιορίζουν οι Q. Sui et al. (2010), ενώ σύμφωνα με την έρευνα των V. Matamoros et al. (2009) σε 16 μικρής κλίμακας οικιακές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας είναι πλήρης.

Από εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων που λειτουργεί στο Αγρίνιο, το ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας βρίσκεται κατά μέσο όρο στο 54%, από ένα σύστημα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων (εικόνα 2- σημείο 7) (Stamatis et al., 2011).



**Εικόνα 2.** Διάγραμμα ροής της μονάδας επεξεργασίας λυμάτων της πόλης του Αγρινίου: 1. Σχάρες, 2. Δεξαμενή εξισορρόπησης ροής, 3. Δεξαμενή απομάκρυνσης αιωρούμενων στερεών, 4. Προανοξική δεξαμενή, 5. Δεξαμενή απομάκρυνσης φωσφόρου, 6. Δεξαμενή δευτεροβάθμιας επεξεργασίας, 7. Δευτεροβάθμια καθίζηση.®Σημεία δειγματοληψίας.

### MBR

Σε σύστημα βιομεμβρανών, ο βαθμός απομάκρυνσης είναι καλύτερος, σε σύγκριση με το συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος, όπως άλλωστε επιβεβαιώνουν και οι ερευνητές J. Sirma et al. (2010), δίνοντας ένα βαθμό απομάκρυνσης στο 34% κατά μέσο όρο, ο οποίος είναι μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο βαθμό του ενεργού ιλύος κατά 13%. Για το συγκεκριμένο σύστημα επεξεργασίας των λυμάτων ο βαθμός απομάκρυνσης θεωρείται ότι ποικίλλει μεταξύ 23-87% (T. Ternes, 1998, M. Carballa et al., 2004b και A. Joss et al., 2006), η έρευνα των Radjenovic et al. (2009) προσδιορίζει μεταξύ του 62,6-65,8%, οι S.A. Snyder et al. (2007) προσδιορίζουν σε ποσοστό μεγαλύτερο του 38%, ενώ οι J.B. Quintana et al. (2005) προσδιορίζουν στο 23% με τυπική απόκλιση 30%.

Σύμφωνα με την έρευνα των M. Clara et al. (2005), ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία από ένα σύστημα MBR κυμαίνεται μεταξύ 33-50%, ενώ υπήρχε και περίπτωση κατά την οποία, στην έξοδο της ΕΕΛ που λειτουργούσε με σύστημα MBR η συγκέντρωση να έχει μεγαλύτερη τιμή σε σχέση με την

συγκέντρωση εισόδου στην εγκατάσταση κατά 6,5% ή και κατά 150% σύμφωνα με τους Kim et al. (2007). Εν γένει στις εξεταζόμενες εγκαταστάσεις ο βαθμός απομάκρυνσης δεν είχε καλύτερα αποτελέσματα σε σύγκριση με την δευτεροβάθμια επεξεργασία ενός συμβατικού συστήματος ΕΕΛ, γεγονός το οποίο επιβεβαιώνει και η έρευνα των W. Gebhardt and H. Fr. Schroder (2007).

#### Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας

Η διαδικασία της υπερδιήθησης σε λύματα εξόδου από δευτεροβάθμια επεξεργασία δεν προσφέρει ικανοποιητικά αποτελέσματα στην μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας, εφόσον το ποσοστό απομάκρυνσης είναι στο 2,6% (S.A. Snyder et al., 2007).

Η επεξεργασία της εξόδου των ΕΕΛ, μετά από δευτεροβάθμια επεξεργασία, με κοκκώδη ενεργό άνθρακα (GAC), έδωσε την περαιτέρω μείωση στη συγκέντρωση του diclofenac πάνω από 98%, φθάνοντας σε μη ανιχνεύσιμες συγκεντρώσεις από την χρησιμοποιηθείσα μέθοδο (D.P. Grover et al., 2011).

Η διεργασία της οζόνωσης, ως τριτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων προσφέρει έναν συνολικό βαθμό απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας μεγαλύτερο από 90% (Q. Sui et al., 2010). Στο 96% έχει προσδιοριστεί από τους N. Nakada et al. (2007), T.A. Ternes et al. (2003) και C. Gagnon et al. (2008), ενώ σε πλήρη απομάκρυνση αποφαίνεται η έρευνα των W. Gebhardt and H. Fr. Schroder (2007).

Κατά την οζόνωση σε δόση όζοντος 0,2-0,4 mg O<sub>3</sub>/mg TOC η συγκέντρωση της ουσίας μειώνεται κάτω από το όριο ανίχνευσης της μεθόδου. Επιπρόσθετα, σε δόση όζοντος 2,5 mg/l και δόση ελεύθερου χλωρίου στα 3,5 mg/l, επιτυγχάνεται βαθμός απομάκρυνσης μεγαλύτερος από 70% (A. Pal et al., 2010).

Σύμφωνα με την έρευνα των Rosal et al. (2008), η επεξεργασία με οζόνωση και υπεροξείδιο του υδρογόνου (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), προσέφερε έναν βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας σε ποσοστό 99% και σε διάρκεια μόλις 5 λεπτών. Επιπρόσθετα, η επεξεργασία με αλκαλική οζόνωση είχε την ίδια απόδοση και στον ίδιο χρόνο.

Επιπρόσθετα, ο συνδυασμός των αμμόφιλτρων με μονάδα χλωρίωσης, μετά τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας, προσφέρει έναν συνολικό βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας γύρω στο 57,9% (V. Kostakoroulou et al., 2011).

Η εφαρμογή της UV ακτινοβολίας, σε πιλοτικής κλίμακας ΕΕΛ και σε ένταση 250 kJ/cm<sup>2</sup> προσφέρει απομάκρυνση της συγκεκριμένης ουσίας κατά 29% (C. Gagnon et al., 2008).

Σύμφωνα με την έρευνα των W. Gebhardt and H. Fr. Schroder (2007), ο συνδυασμός της οζόνωσης και της υπεριώδης ακτινοβολίας επιφέρει πλήρη απομάκρυνση της συγκέντρωσης της συγκεκριμένης ουσίας, όπως και ο συνδυασμός του υπεροξειδίου του υδρογόνου και της υπεριώδης ακτινοβολίας επιφέρει πλήρη απομάκρυνση της συγκέντρωσης της συγκεκριμένης ουσίας.

Ακόμα, ο βαθμός απομάκρυνσης μετά την δευτεροβάθμια επεξεργασία και μετά τις διεργασίες κροκίδωσης και καθίζησης, για την συγκεκριμένη ουσία είναι αρνητικός, δεδομένου ότι η συγκέντρωση στην έξοδο των παραπάνω διεργασιών είναι μεγαλύτερη από την συγκέντρωση στην είσοδο της ΕΕΛ κατά 104% (S. Zorita et al., 2009). Επιπρόσθετα, ο βαθμός απομάκρυνσης μετά την δευτεροβάθμια επεξεργασία και μετά τις διεργασίες κροκίδωσης/καθίζησης και αμμοδιύλισης, για την συγκεκριμένη ουσία είναι αρνητικός, δεδομένου ότι η συγκέντρωση στην έξοδο των παραπάνω διεργασιών είναι μεγαλύτερη από την συγκέντρωση στην είσοδο της ΕΕΛ κατά 113% (S. Zorita et al., 2009).

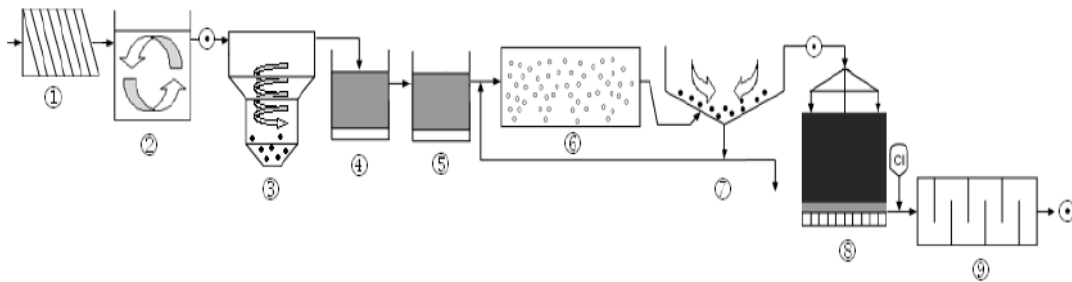
Σύμφωνα με την έρευνα των S. D. Kim et al. (2007) ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας από την διεργασία της αντίστροφης ώσμωσης βρίσκεται σε ποσοστό μεγαλύτερο του 90%, εφόσον η συγκέντρωση στην έξοδο προσδιορίστηκε κάτω του ορίου ανίχνευσης. Η περαιτέρω προσθήκη της διεργασίας της υπεριώδους ακτινοβολίας, στην διεργασία της αντίστροφης ώσμωσης, δεν συνεισφέρει περισσότερο στην απομάκρυνση της ουσίας, εφόσον ήδη έχει επιτευχθεί πλήρη απομάκρυνση συτής.

Σύμφωνα με την έρευνα των S. D. Kim et al. (2007) ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας από την διεργασία της νανοδιύλισης βρίσκεται σε ποσοστό μεγαλύτερο του 90%, εφόσον η συγκέντρωση στην έξοδο προσδιορίστηκε κάτω του ορίου ανίχνευσης. Η περαιτέρω προσθήκη της διεργασίας της υπεριώδους ακτινοβολίας, στην διεργασία της νανοδιύλισης,

δεν συνεισφέρει περισσότερο στην απομάκρυνση της ουσίας, εφόσον ήδη έχει επιτευχθεί πλήρη απομάκρυνση συτής.

Επιπλέον, σύμφωνα με την έρευνα των W. Gebhardt and H. Fr. Schroder (2007), ο συνδυασμός του συστήματος MBR με την οζόνωση επιφέρει πλήρη απομάκρυνση της συγκέντρωσης της συγκεκριμένης ουσίας. Η περαιτέρω προσθήκη της διεργασίας της υπεριώδους ακτινοβολίας, στο παραπάνω σύστημα (MBR και οζόνωση) δεν συνεισφέρει περισσότερο στην απομάκρυνση της ουσίας, εφόσον ήδη έχει επιτευχθεί πλήρη απομάκρυνση συτής. Επιπρόσθετα, σύμφωνα με την έρευνα των W. Gebhardt and H. Fr. Schroder (2007), ο συνδυασμός του συστήματος MBR με το υπεροξείδιο του υδρογόνου ( $H_2O_2$ ) και την υπεριώδη ακτινοβολία επιφέρει πλήρη απομάκρυνση της συγκέντρωσης της συγκεκριμένης ουσίας.

Τέλος, από εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων που λειτουργεί στο Αγρίνιο, το συνολικό ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας βρίσκεται κατά μέσο όρο στο 66%, από ένα σύστημα τριτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων (εικόνα 3-σημείο 9) που περιλαμβάνει αμμόφιλτρα και μονάδα χλωρίωσης (Stamatis et al., 2011).



**Εικόνα 3.** Διάγραμμα ροής της μονάδας επεξεργασίας λυμάτων της πόλης του Αγρινίου: 1. Σχάρες, 2. Δεξαμενή εξισορρόπησης ροής, 3. Δεξαμενή απομάκρυνσης αιωρούμενων στερεών, 4. Προανοξική δεξαμενή, 5. Δεξαμενή απομάκρυνσης φωσφόρου, 6. Δεξαμενή δευτεροβάθμιας επεξεργασίας, 7. Δευτεροβάθμια καθίζηση, 8. Αμμόφιλτρα, 9. Μονάδα χλωρίωσης.®Σημεία δειγματοληψίας.

Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις ΕΕΛ δίνονται στους πίνακες που ακολουθούν.

**Πίνακας 1α.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
12	Q. Sui et al. (2010)
56	S. Zorita et al. (2009)
48 (προσθήκη κροκιδωτικού PAX)	M. Carballa et al. (2005)
68 (προσθήκη κροκιδωτικού Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> )	M. Carballa et al. (2005)
70 (προσθήκη κροκιδωτικού FeCl <sub>3</sub> )	M. Carballa et al. (2005)
21 (χαμηλό περιεχόμενο σε λίπη, χειμώνας)	M. Carballa et al. (2005)
39 (χαμηλό περιεχόμενο σε λίπη, καλοκαίρι)	M. Carballa et al. (2005)
20 (υψηλό περιεχόμενο σε λίπη, χειμώνας)	M. Carballa et al. (2005)
44 (υψηλό περιεχόμενο σε λίπη, καλοκαίρι)	M. Carballa et al. (2005)

**Πίνακας 1β.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
-110	S. Zorita et al. (2009)
Αρνητικός	B. Kasprzyk-Hordern et al. (2009)
28 (αερόβια δεξαμενή)	Sonia Suarez et al., 2010)



2 (ανοξικός αντιδραστήρας)	Sonia Suarez et al., 2010)
37 (20 mg/l αμμωνία)	N.H. Tran et al. (2009)
77 (100 mg/l αμμωνία)	N.H. Tran et al. (2009)
25 (προσθήκη allylthiourea)	N.H. Tran et al. (2009)
5 (προσθήκη NaN <sub>3</sub> )	N.H. Tran et al. (2009)
77 (30mg NH <sub>4</sub> -N/gMLVSS/h)	N.H. Tran et al. (2009)
38 (τυπική δόση NH <sub>4</sub> -N/gMLVSS/h)	N.H. Tran et al. (2009)
6,5 (χωρίς προσθήκη οργανικού υποστρώματος)	N.H. Tran et al. (2009)
40 (προσθήκη 50 mg/l οργανικό υπόστρωμα)	N.H. Tran et al. (2009)
Πλήρης (οικιακές εγκαταστάσεις)	V. Matamoros et al. (2009)
22-77	Lishman et al. (2006)
0-75	Whelehan et al. (2010)
7-62	M. Clara et al. (2005)
24-60	Jelic et al. (2011)
54	Stamatis et al. (2011)
50,1	V. Kostakopoulou et al. (2011)
33	T.A. Ternes et al. (2007)
31	Q. Sui et al. (2010)
27	Besse and Garric (2007) W. Gebhardt and H. Fr. Schroder (2007)
21,8	Radjenovic et al. (2009)
21	J. Sipma et al. (2010)
18	J.T. Yu et al. (2006)
< 20	Cirja et al. (2008), Kimura et al. (2007), Quintana et al (2005)

**Πίνακας 1γ.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
-150	Kim et al. (2007)
23	J.B. Quintana et al. (2005)
34	J. Sipma et al. (2010)
38	S.A. Snyder et al. (2007)
33-50	M. Clara et al. (2005)
23-87	T. Ternes (1998), M. Carballa et al. (2004), A. Joss et al. (2006)
62,6-65,8	Radjenovic et al. (2009)

**Πίνακας 1δ.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
-104 (κροκίδωση και καθίζηση)	S. Zorita et al. (2009)
-113 (κροκίδωση/καθίζηση και αμμοδιύλιση)	S. Zorita et al. (2009)
2,6 (υπερδιήθηση)	S.A. Snyder et al. (2007)
57,9 (αμμόφιλτρα και χλωρίωση)	V. Kostakopoulou et al. (2011)
66 (αμμόφιλτρα και χλωρίωση)	Stamatis et al. (2011)
> 90 (οζόνωση)	Q. Sui et al. (2010)
100 (οζόνωση)	W. Gebhardt and H. Fr. Schroder (2007), A. Pal et al. (2010)

> 70 (οζόνωση και χλωρίωση)	A. Pal et al. (2010)
83 (προσθήκη ενεργού άνθρακα)	Caroline Säfström (2008)
21 (χωρίς προσθήκη ενεργού άνθρακα)	Caroline Säfström (2008)
> 98 (κοκκώδης ενεργός άνθρακας)	D.P. Grover et al. (2011)
99 (οζόνωση και υπεροξείδιο του υδρογόνου)	Rosal et al. (2008)
99 (αλκαλική οζόνωση)	Rosal et al. (2008)
29 (πilotική εφαρμογή UV)	C. Gagnon et al. (2008)
100 (οζόνωση και υπεριώδη ακτινοβολία)	W. Gebhardt and H. Fr. Schroder (2007)
100 (υπεροξείδιο του υδρογόνου και UV)	W. Gebhardt and H. Fr. Schroder (2007)
> 90 (αντίστροφη ώσμωση)	S. D. Kim et al. (2007)
> 90 (αντίστροφη ώσμωση και UV)	S. D. Kim et al. (2007)
> 90 (νανοδιύλιση)	S. D. Kim et al. (2007)
> 90 (νανοδιύλιση και UV)	S. D. Kim et al. (2007)
100 (MBR και οζόνωση)	W. Gebhardt and H. Fr. Schroder (2007)
100 (MBR, οζόνωση και UV)	W. Gebhardt and H. Fr. Schroder (2007)
100 (MBR, υπεροξείδιο του υδρογόνου και UV)	W. Gebhardt and H. Fr. Schroder (2007)

#### Έργα επεξεργασίας της ιλύος

Σύμφωνα με την έρευνα των Carballa et al. (2007), η ουσία Diclofenac εισέρχεται σε συγκέντρωση κάτω του ορίου ανίχνευσης και ύστερα από μεσοφιλική αναερόβια χώνευση σε εργαστηριακή κλίμακα η συγκέντρωση στην έξοδο του χωνευτή ήταν στα 3,0 μg/l, ενώ η προσρόφηση στην βιομάζα ήταν στα 0,2 μg/l. Αντίστοιχα, σε θερμοφιλικό αναερόβιο χωνευτή η συγκέντρωση στην υδατική

φάση και στη βιομάζα ήταν 2,1 µg/l και 0,2 µg/l, αντίστοιχα. Ο συνολικός βαθμός απομάκρυνσης για τη συγκεκριμένη ουσία προσδιορίστηκε στο 69%.

Κατά την προ-οζονισμένη μεσοφιλική χώνευση της ιλύος, ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας ήταν μικρότερος από τον αντίστοιχο βαθμό απομάκρυνσης κατά την συμβατική χώνευση της ιλύος κατά 2%, φθάνοντας στο ποσοστό των 67%. Επιπρόσθετα, κατά την θερμοφιλική χώνευση της ιλύος, ο βαθμός απομάκρυνσης ήταν μικρότερος από τον αντίστοιχο βαθμό απομάκρυνσης κατά την συμβατική χώνευση της ιλύος κατά 6%, φθάνοντας στο ποσοστό των 66% (M. Carballa et al., 2007). Η δόση του όζοντος ήταν 20 mg O<sub>3</sub>/g TSS.

### **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού**

#### Συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού

Η κροκίδωση επιτυγχάνει έναν βαθμό απομάκρυνσης για την ουσία μικρότερο από 10% (Y. Zhang and S.-U. Geiben, 2010), ενώ σύμφωνα με την έρευνα των N. Vieno et al. (2006b), η κροκίδωση που πραγματοποιείται με τη προσθήκη του κροκιδωτικού Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ή Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> προσφέρει έναν βαθμό απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας κατά 66%.

Επιπρόσθετα, η διεργασία της αμμοδιύλισης που πραγματοποιείται σε μία EEN προσφέρει έναν βαθμό απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας κατά 10% (N. Vieno et al., 2007), ενώ η χλωρίωση που επιτυγχάνεται σε μία EEN με δόσεις χλωρίου 3-3,8 mg/l, προσφέρει έναν βαθμό απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας κατά 80-95% (M. Benotti et al., 2009).

#### Προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού

Η συγκεκριμένη ουσία στο νερό πριν την εγκατάσταση επεξεργασίας νερού βρίσκεται σε συγκέντρωση που κυμαίνεται μεταξύ 175-292 ng/l, όπου μετά από την επεξεργασία με προχλωρίωση, κροκίδωση/συσσωμάτωση/καθίζηση, αμμοδιύλιση, οζόνωση, ενεργός άνθρακας και διύλιση επιτυγχάνεται ένας βαθμός απομάκρυνσης γύρω στο 99% (Boleda et al., 2011). Επιπρόσθετα, η

συνέχεια της παραπάνω επεξεργασίας σε διεργασίες που περιλαμβάνουν υπερδιήθηση, αντίστροφη ώσμωση και επαναμετάλλωση επιτυγχάνεται ένας συνολικός βαθμός απομάκρυνσης μεγαλύτερος από 99% (Boleda et al., 2011).

Η εφαρμογή της νανοδιύλισης προσέδωσε έναν βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας σε ποσοστό 100%, όπως επίσης και η διεργασία της αντίστροφης ώσμωσης προσέδωσε έναν πλήρη βαθμό απομάκρυνσης (Radjenovic et al., 2008).

Ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας κατά την διεργασία της οζόνωσης, σε σύγκριση με τη συγκέντρωση εισόδου στην εγκατάσταση επεξεργασίας νερού είναι σε ποσοστό μεγαλύτερο του 90% (Y. Zhang and S.-U. Geiben, 2010). Σε καλύτερο ποσοστό αποφαίνεται η έρευνα των N. Vieno et al. (2007), T. Ternes et al. (2002), κατά τους οποίους η οζόνωση που επιτυγχάνεται σε μία EEN με δόσεις όζοντος 1,2-1,5 mg/l, προσφέρει έναν βαθμό απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας μεγαλύτερο από 99%.

Επίσης, η επεξεργασία με ενεργό άνθρακα μειώνει τη συγκέντρωση της ουσίας σε ποσοστό μεγαλύτερο του 90% (Y. Zhang and S.-U. Geiben, 2010). Σε αντίθεση όμως έρχεται η έρευνα των N. Vieno et al. (2007b), P. Westerhoff et al. (2005) κατά τους οποίους ο ενεργός άνθρακας που χρησιμοποιείται σε μία EEN προσφέρει έναν βαθμό απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας μόλις κατά 39% .

Η φωτόλυση που πραγματοποιείται σε επιφανειακά νερά σε μήκος κύματος 254 nm (0,4 kJ/m<sup>2</sup>) προσδίδει έναν βαθμό απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας κατά 97-100% (I. Kim and H. Tanaka, 2009, S. Canonica et al., 2008).

Ο χρόνος ημι-ζωής κατά την φωτοδιάσπαση (photodegradation) για την συγκεκριμένη ουσία φτάνει τις 5 ημέρες σε χειμερινή περίοδο και σε γεωγραφικό πλάτος 50°B. Η παρουσία νιτρικών σε συγκέντρωση 5-15 mg/l έχει ως αποτέλεσμα την περαιτέρω μείωση του χρόνου ημιζωής. Επιπρόσθετα, η παρουσία χουμικών οξέων σε συγκέντρωση 5 mg/l ενεργούν ως εσωτερικά φίλτρα κατά τη διάρκεια της φωτοδιάσπασης της ουσίας (R. Andreozzi et al., 2003).

Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις EEN δίνονται στους πίνακες που ακολουθούν.

**Πίνακας 2α.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού. Συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού.

<b>Συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
< 10 (κροκίδωση)	Y. Zhang and S.-U. Geiben (2010)
66 (κροκίδωση με $Fe_2(SO_4)_3$ ή $Al_2(SO_4)_3$ )	N. Vieno et al. (2006)
10 (αμμοδιύλιση)	N. Vieno et al. (2006)
80-95 (χλωρίωση)	M. Benotti et al. (2009)

**Πίνακας 2β.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού. Προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού.

<b>Προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
39 (ενεργός άνθρακας)	N. Vieno et al. (2007b) P. Westerhoff et al. (2005)
> 90 (ενεργός άνθρακας)	Y. Zhang and S.-U. Geiben (2010)
> 90 (οζόνωση)	Y. Zhang and S.-U. Geiben (2010)
> 99 (οζόνωση)	N. Vieno et al. (2007) T. Ternes et al. (2002)
99 (οζόνωση, ενεργός άνθρακας και διύλιση)	Boleda et al. (2011)
> 99 (οζόνωση, ενεργός άνθρακας, διύλιση υπερδιήθηση, αντίστροφη ώσμωση και επαναμετάλλωση)	Boleda et al. (2011)

<b>Προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
97-100 (φωτόλυση σε $\lambda=254$ nm)	I. Kim and H. Tanaka (2009), S. Anonica et al. (2008)
100 (νανοδιύλιση)	Radjenovic et al. (2008)
100 (αντίστροφη ώσμωση)	Radjenovic et al. (2008)

### **Συμπέρασμα**

Ένα ποσοστό της diclofenac αποδομείται από τις μονάδες επεξεργασίας αστικών λυμάτων και το οποίο κυμαίνεται από 17% (Buser et al., 1998) έως 69% (Ternes, 1998). Επίσης σε επιφανειακά νερά φωτοδιασπάται σε μεγάλο ποσοστό δίνοντας πολλά μεταβολικά προϊόντα (Andreozzi et al., 2003, Buser et al., 1998) ενώ μπορεί να απομακρυνθεί από επιφανειακά νερά ή απορροές με οζονισμό (Zwiener and Frimmel, 2000) και με χρήση μεμβρανών (Sedlak and Pinkston, 2001).

Η απομείωση της συγκέντρωσης της συγκεκριμένης ουσίας σε μία ΕΕΛ εξασφαλίζεται από την τριτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων κατά τα 2/3 της συνολικής απομάκρυνσης, ενώ δίνει το υπόλοιπο βάρος (1/3) κατά την δευτεροβάθμια επεξεργασία (Sui et al., 2010).

Σύμφωνα με την έρευνα των J.H. Al-Rifai et al. (2011), η ουσία απομακρύνεται σε ποσοστό 100% από ένα συμβατικό σύστημα επεξεργασίας λυμάτων, ενώ υπήρξε περίπτωση κατά την οποία η απομάκρυνση της ουσίας επιτεύχθει σε ποσοστό έως 60% από το συμβατικό σύστημα επεξεργασίας λυμάτων και σε ποσοστό 40% απομακρύνεται μέσω των προχωρημένων μεθόδων επεξεργασίας όπως είναι η μικροδιύλιση και η αντίστροφη ώσμωση.

Η έρευνα των Sonia Suarez et al. (2010) αναφέρει ότι κατά την αερόβια επεξεργασία, ο βιολογικός μετασχηματισμός συμβάλλει στην διάσπαση της ουσίας σε ποσοστό έως 30%, ενώ κατά την ανοξική ζώνη το ποσοστό συμβολής είναι μόλις στο 5%.

Η ουσία έχει πολύ γρήγορη αποδόμηση από την έκθεση στον ήλιο (A. Pal et al., 2010). Επιπρόσθετα, σύμφωνα με την έρευνα των Longli Bo et al. (2009), η απομάκρυνση της συγκέντρωσης της ουσίας πραγματοποιείται σε πολύ μεγάλο ποσοστό από την προσρόφηση στην ιλύ, δεδομένου ότι ενώ η συγκέντρωση της ουσίας στην υγρή φάση προσδιορίστηκε στα 80.056  $\mu\text{g/l}$ , η συγκέντρωσή της στην ιλύ από ένα σύστημα MBR προσδιορίστηκε στα 85.779  $\mu\text{g/g MLSS}$ .

Κατά τα έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας, έχει παρατηρηθεί, κατά την βιβλιογραφική ανασκόπηση, ότι η συγκέντρωση της συγκεκριμένης ουσίας μειώνεται σε σχετικά ικανοποιητικό ποσοστό (12-70%), ενώ η απομάκρυνση εξαρτάται από το περιεχόμενο των λυμάτων σε λίπη, την προσθήκη κροκιδωτικού, καθώς και από τις επικρατούσες περιβαλλοντικές συνθήκες. Πιο συγκεκριμένα, σε υψηλό περιεχόμενο σε λίπη, η απομάκρυνση της ουσίας προσδιορίζεται σε ποσοστό 20% το χειμώνα και 44% το καλοκαίρι, ενώ σε χαμηλό περιεχόμενο σε λίπη, η απομάκρυνση της ουσίας, κατά τα έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας βρίσκεται σε ποσοστό 21-39%, με την υψηλότερη τιμή του εύρους να συναντάται το καλοκαίρι. Η προσθήκη κροκιδωτικού ενισχύει την απομάκρυνση της ουσίας σε ποσοστό που κυμαίνεται 48-70%, ανάλογα με το είδος του κροκιδωτικού που προστίθεται. Για παράδειγμα, η καλύτερη απομάκρυνση (68-70%) πραγματοποιείται κατά την προσθήκη είτε του  $\text{FeCl}_3$  είτε του  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , ενώ κατά την προσθήκη του PAX το ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας μειώνεται στο 48%.

Κατά τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας κυμαίνεται από αρνητικά ποσοστά έως 77%, με το μέσο όρο των βαθμών απομάκρυνσης να βρίσκεται πάνω από 35%. Επισημαίνεται ότι η απόδοση στην απομάκρυνση της ουσίας αυξάνεται με τη ενίσχυση της δράσης των αυτοτροφικών βακτηρίων, προσθέτοντας αμμωνία, ενώ αντίστοιχα ο βαθμός απομάκρυνσης μειώνεται προσθέτοντας διάφορους αναστολείς της δράσης των αυτοτροφικών βακτηρίων (allylthiourea,  $\text{NaN}_3$ ). Επιπρόσθετα, η προσθήκη οργανικού υποστρώματος αυξάνει την απόδοση στην απομάκρυνση της ουσίας, αλλά σε μικρότερο βαθμό σε σύγκριση με την προσθήκη αμμωνίας.



Κατά τα έργα επεξεργασίας λυμάτων με σύστημα βιομεμβρανών (MBR), ο βαθμός απομάκρυνσης κυμαίνεται στο διάστημα από αρνητικές τιμές έως 87%, με το μέσο όρο των βαθμών απομάκρυνσης να βρίσκεται πάνω από 40%.

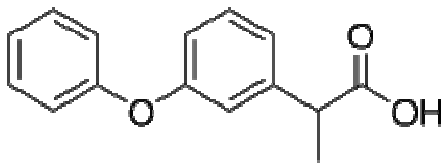
Κατά τα έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία εξαρτάται από την εκάστοτε χρησιμοποιούμενη μέθοδο επεξεργασίας αυτών. Πιο συγκεκριμένα, η επεξεργασία με προσθήκη κροκιδωτικού, καθίζηση και αμμοδιύλιση προσφέρει αρνητικό βαθμό απομάκρυνσης, ή εναλλακτικά η υπερδιήθηση προσφέρει ένα ποσοστό 2,6%, ενώ όλες οι υπόλοιπες διεργασίες δίνουν πολύ ικανοποιητικά ποσοστά απομάκρυνσης (>60% έως πλήρη απομάκρυνση), διεργασίες όπως είναι ο ενεργός άνθρακας, η οζόνωση στο 59-100%, η αλκαλική οζόνωση στο 98%, η αντίστροφη ώσμωση, η νανοδιύλιση, ενώ ο συνδυασμός αυτών (οζόνωση και υπεροξείδιο του υδρογόνου ή εναλλακτικά οζόνωση και υπεριώδη ακτινοβολία ή εναλλακτικά MBR και οζόνωση ή εναλλακτικά αμμοδιύλιση και χλωρίωση ή εναλλακτικά αντίστροφη ώσμωση και UV) προσφέρουν βαθμό απομάκρυνσης πάνω από 90%.



### 10.1.4 Ουσία Fenoprofen

#### Περιγραφή

Η ουσία fenoprofen είναι ένα μη στεροειδές αντιφλεγμονώδες φάρμακο. Το παράγωγο του ασβεστίου (fenoprofen calcium) χρησιμοποιείται για τη συμπτωματική ανακούφιση από τη ρευματοειδή αρθρίτιδα, την οστεοαρθρίτιδα, σε ήπιο έως μέτριο πόνο. Σημαντικοί μεταβολίτες κατά την ούρηση είναι τα fenoprofen glucuronide and 4'-hydroxyfenoprofen glucuronide. Η ουσία fenoprofen διατίθεται στο εμπόριο στις ΗΠΑ ως Nalfon. Ο χημικός τύπος της ουσίας είναι  $C_{15}H_{14}O_3$  και το μοριακό βάρος στα 242,27 g/mol (<http://en.wikipedia.org/wiki/Fenoprofen>). Όπως όλα τα μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα, έτσι και το fenoprofen δρα μειώνοντας τα επίπεδα των προσταγλανδινών, χημικές ουσίες που είναι υπεύθυνες για τον πόνο, τον πυρετό, και την επέκταση της φλεγμονής. Το fenoprofen μπλοκάρει τα ένζυμα που κάνουν τις προσταγλανδίνες (cyclooxygenases), με αποτέλεσμα τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις των προσταγλανδινών και κατά συνέπεια η φλεγμονή, το οίδημα, ο πόνος και ο πυρετός έχουν μειωμένη έκταση (<http://www.medicinenet.com/fenoprofen/article.htm>).



**Εικόνα 1.** Χημική δομή της ουσίας fenoprofen

#### Ιδιότητες

Ο χρόνος ημιζωής της ουσίας είναι στις 3 ώρες και εξέρχεται από τα νεφρά (<http://en.wikipedia.org/wiki/Fenoprofen>).

## **Χρήσεις**

Η χρήση του fenoprofen ενδείκνυται για φλεγμονώδεις και εκφυλιστικές παθήσεις των αρθρώσεων, επώδυνα εξωαρθρικά μυοσκελετικά σύνδρομα (<http://eof1.eof.gr/Syntagologio/Chapter10.htm#102>), για τη θεραπεία του πυρετού, του πόνου και του οιδήματος που προκαλείται από φλεγμονή (<http://www.medicinenet.com/fenoprofen/article.htm>).

## **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων**

### Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Η διεργασία της νιτροποίησης συμβάλλει στην απομάκρυνση της ουσίας με ανάλογο τρόπο. Για παράδειγμα σε αρχική συγκέντρωση αμμωνίας 20 mg/l, το ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας βρίσκεται στο 63%. Καθώς αυξάνεται συγκέντρωση της αμμωνίας στα 100 mg/l, το ποσοστό απομάκρυνσης αυξάνεται στο 90%. Η επιβεβαίωση της δράσης των νιτροποιητών στην απομάκρυνση της ουσίας επέρχεται με την προσθήκη αναστολέων των αυτοτροφικών βακτηρίων, κατά την οποία εξάγεται το αποτέλεσμα ότι η προσθήκη της allylthiourea (ATU) μειώνει το ποσοστό απομάκρυνσης στο 33%, σε σύγκριση με το ποσοστό που επιτυγχάνεται χωρίς την προσθήκη που είναι 90%, ενώ με την προσθήκη του αναστολέα  $\text{NaN}_3$ , το ποσοστό απομάκρυνσης μειώνεται στο 8,5%, σε σύγκριση με το αρχικό ποσοστό που είναι 90%. Επιπρόσθετα, πειράματα που έγιναν σε συμβατικά συστήματα ενεργού ιλύος και σε συστήματα επεξεργασίας λυμάτων με ενισχυμένη τη διεργασία της νιτροποίησης (30mg  $\text{NH}_4\text{-N/gMLVSS/h}$ ), έδειξαν ότι στο τελευταίο σύστημα το ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας είναι στο 90%, σε σύγκριση με το αντίστοιχο ποσοστό απομάκρυνσης που επιτυγχάνεται από το συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος που είναι 62% (N.H. Tran et al., 2009).

Σε παρόμοιο αποτέλεσμα προκύπτει και η προσθήκη οργανικού υποστρώματος στον βιολογικό αντιδραστήρα μίας ΕΕΛ. Όπως αναφέρεται χωρίς την επιπλέον προσθήκη οξικού υποστρώματος, ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας βρίσκεται στο 62%. Με την περαιτέρω προσθήκη οξικού σε συγκέντρωση 50-100 mg/l, το ποσοστό απομάκρυνσης αυξάνεται στο 72% (N.H. Tran et al., 2009).

Επιπρόσθετα, η έρευνα των N. Nakada et al. (2006) αναφέρει ότι το ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας από ένα σύστημα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων κυμαίνεται πάνω από 65%.

Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις ΕΕΛ δίνονται στον πίνακα που ακολουθεί.

**Πίνακας 1.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

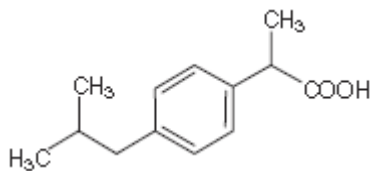
<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
63 (20 mg/l αμμωνία)	N.H. Tran et al. (2009)
90 (100 mg/l αμμωνία)	N.H. Tran et al. (2009)
33 (προσθήκη allylthiourea)	N.H. Tran et al. (2009)
8,5 (προσθήκη NaN <sub>3</sub> )	N.H. Tran et al. (2009)
90 (30mg NH <sub>4</sub> -N/gMLVSS/h)	N.H. Tran et al. (2009)
62 (τυπική τιμή NH <sub>4</sub> -N/gMLVSS/h)	N.H. Tran et al. (2009)
62 (χωρίς προσθήκη οργανικού υποστρώματος)	N.H. Tran et al. (2009)
72 (50-100 mg/l οργανικό υπόστρωμα)	N.H. Tran et al. (2009)
> 65	N. Nakada et al. (2006)



### 10.1.5 Ουσία Ibuprofen

#### Περιγραφή

Η ουσία ibuprofen είναι ένα μη στεροειδές αντιφλεγμονώδες φάρμακο (ΜΣΑΦ) που ανήκει στην θεραπευτική κατηγορία των αντιπυρετικών, αναλγητικών και αντιφλεγμονωδών. Ο χημικός τύπος της είναι  $C_{13}H_{18}O_2$  και το μοριακό βάρος είναι στα 206,28 g/mol. Η χημική δομή της ουσίας φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί. Οι μεταβολίτες της ουσίας είναι Hydroxy-Ibuprofen (δύο ισομερή) με μοριακό βάρος 221 g/mol (J.B. Quintana et al., 2005).



**Εικόνα 1.** Χημική δομή της ουσίας ibuprofen

Πηγή: M. Petrovic and D. Barcelo (2007)

#### Ιδιότητες

Το ποσοστό βιοδιαθεσιμότητας της ουσίας στον ανθρώπινο οργανισμό κυμαίνεται στο 49-73%, μεταβολίζεται στο ήπαρ και ο χρόνος ημιζωής είναι στις 1,8-2 ώρες (<http://en.wikipedia.org/wiki/Ibuprofen>). Η έρευνα του Davies (1998) δείχνει ότι το ποσοστό βιοδιαθεσιμότητας στον ανθρώπινο οργανισμό κατά τη διάρκεια θεραπευτικής χρήσης είναι στο 85-100%, ενώ το ποσοστό το οποίο απεκκρίνεται από τους ανθρώπους προσδιορίζεται στο 1-8% (Ternes, 1998).

Η τιμή του μεγέθους  $pK_a$  είναι 4,91 (M. Petrovic and D. Barcelo, 2007) ή 5,2 (κατά τους Ternes, 1998) και του μεγέθους  $\log K_{ow}$  είναι 3,97 (M. Petrovic and D. Barcelo, 2007) ή 3,14 κατά τον Jjemba (2006). Η διαλυτότητα της συγκεκριμένης ουσίας στο νερό προσδιορίζεται χαμηλή, στο 0,01 mg/ml (P.K. Jjemba, 2006).

Όσον αφορά στην μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας στις ΕΕΛ, η έρευνα των A. Pal et al. (2010) αναφέρει ότι έχει μικρή αποδόμηση κατά την έκθεση στον ήλιο με χρόνο υποδιπλασιασμού στις 600-9.900 ώρες, ενώ κατά την διάρκεια της βιολογικής επεξεργασίας, ο χρόνος υποδιπλασιασμού μειώνεται στις 450-480 ώρες.

Σε πείραμα που διεξήχθει, η προσθήκη της ουσίας σε δοχείο με τελική συγκέντρωση 2 mg/l, προκάλεσε την αναχαίτιση/ αναστολή του ρυθμού αποξυγόνωσης (OUR) σε ποσοστό 66%. Επισημαίνεται ότι η συγκέντρωση των MLSS ήταν 2.200 mg/l (T. Kumagai et al., 2006).

### **Χρήσεις**

Η ουσία ibuprofen χρησιμοποιείται για την ανακούφιση των συμπτωμάτων της αρθρίτιδας, του πυρετού, της δυσμηνόρροιας (πρωτοπαθής δυσμηνόρροια) και ως αναλγητικό (παυσίπονο) ιδίως εκεί όπου υπάρχει φλεγμονώδη συνιστώσα. (<http://eof1.eof.gr/Syntagologio/Chapter10.htm#102>).

Η ετήσια κατανάλωση της συγκεκριμένης ουσίας στην Ισπανία το 2003, η οποία απαριθμεί 43,2 εκατομμύρια κατοίκους, είναι 276,1 τόνους (M. Carballa et al., 2008). Στην περίπτωση της Αυστραλίας, η κατανάλωση του Ibuprofen το 1998 ήταν 720,6 mg/κάτοικο και αποτελεί την χαμηλότερη κατανάλωση από τις χώρες που εξετάζονται στη συνέχεια. Κατά αυξανόμενη σειρά βρίσκεται η Αυστρία το 1997, στα 837,0 mg/κάτοικο. Στη συνέχεια έρχεται η Πολωνία το 2000 (1.517,5 mg/κάτοικο), η Γερμανία το 2001 (1.553,4 mg/κάτοικο ή 180 tn/y κατά τους Ternes (2001)), η Ελβετία το 2000 (2.152,6 mg/κάτοικο), η Γαλλία το 1998 (2.841,0 mg/κάτοικο), ενώ αρκετά υψηλότερα βρίσκεται η Ισπανία το 2003 (6.391,2 mg/κάτοικο), η Σουηδία (7.864,3 mg/κάτοικο) και η Φινλανδία να έχει την πρώτη θέση, στα 11.610,0 mg/κάτοικο (M. Carballa et al., 2008).

### **Μεταβολική τύχη στο υδάτινο περιβάλλον**

Η συγκεκριμένη ουσία έχει προσδιοριστεί σε εξόδους ΕΕΛ σε τιμές συγκεντρώσεων που κυμαίνονται μεταξύ 55 ng/l έως 140 ng/l (M. Kuster et al.,



2008). Επισημαίνεται ότι η συγκέντρωσή της έχει ανιχνευτεί την περίοδο της Άνοιξης, ενώ δεν ανιχνεύτηκε καθόλου την περίοδο του Φθινοπώρου.

Επιπρόσθετα, η συγκεκριμένη ουσία έχει ανιχνευτεί σε υπόγεια νερά σε τιμές συγκεντρώσεων που κυμαίνονται έως στα 0,129 µg/l (Verstraeten I.M. et al., 2005). Στην ίδια περίπτωση συγκέντρωση έχει προσδιοριστεί και από την έρευνα των Heberer (2002), κατά την οποία αναφέρεται σε τιμή συγκέντρωσης γύρω στο 0,1 µg/l.

Σε επιφανειακά νερά, η συγκεκριμένη ουσία έχει ανιχνευτεί σε συγκεντρώσεις της τάξης των 95 ng/l (M. Gros et al., 2010), ενώ η μέγιστη συγκέντρωση έχει καταγραφεί στα 100 ng/l (B. Kasprzyk-Hordern et al., 2008). Επιπρόσθετα, από την έρευνα των Kolpin et al. (2002) έχει προσδιοριστεί σε τάξεις συγκεντρώσεων γύρω στο 0,2 µg/l, από τους A. Pal et al. (2010) έως τα 360 ng/l, ενώ η έρευνα των Y. Valcárcel et al. (2011) αναφέρει ότι η συγκέντρωση της ουσίας κυμαίνεται μεταξύ 2.234-16.886 ng/l. Στην ίδια τάξη μεγέθους συγκέντρωση έχει προσδιοριστεί και άλλους ερευνητές, κατά τους οποίους η συγκέντρωσή της έχει προσδιοριστεί σε τιμές που κυμαίνονται μεταξύ 15 ng/l έως 130 ng/l (M. Kuster et al., 2008). Επιπλέον, επισημαίνεται ότι η συγκέντρωσή της έχει ανιχνευτεί την περίοδο της Άνοιξης, ενώ δεν ανιχνεύτηκε καθόλου την περίοδο του Φθινοπώρου.

Σύμφωνα με την έρευνα των Kleywegt et al. (2011), η ουσία ibuprofen εμφανίστηκε σε επιφανειακά νερά σε μέγιστη συγκέντρωση στα 70 ng/l. Επίσης το 95% του συνόλου των ανιχνεύσιμων περιπτώσεων για την ουσία αυτή βρέθηκε στα 24 ng/l. Παρόλα αυτά η μέση τιμή της συγκέντρωσης είναι στα 0,98 ng/l. Τέσσερις φορές μεγαλύτερη μέγιστη συγκέντρωση (στα 270 ng/l) προσδιορίζεται από τους Schwab et al. (2005). Άλλοι ερευνητές έχουν προσδιορίσει μία και δύο τάξεις μεγαλύτερη τη μέγιστη συγκέντρωση της Ibuprofen (στα 790 ng/l από τους Richardson and Ternes (2005) και στα 2.700 ng/l από τους Loraine and Pettigrove (2006)), ενώ οι ερευνητές Ashton D. et al. (2004) έχουν προσδιορίσει τη συγκέντρωση της ουσίας στα 5,04 µg/l.

Η έρευνα των Peng et al. (2008) ξεχωρίζει τα επιφανειακά νερά στις διάφορες ηπείρους και δημιουργεί έτσι μία κατάταξη σεομάδες χωρών. Πιο συγκεκριμένα στην Κίνα η ουσία ανιχνεύεται σε συγκεντρώσεις έως τα 1.417 ng/l, στη βόρειο

Αμερική σε συγκεντρώσεις έως 6.400 ng/l και στην Ευρώπη σε συγκεντρώσεις έως 5.044 ng/l.

Η συγκεκριμένη ουσία έχει βρεθεί σε μέγιστες συγκεντρώσεις στο πόσιμο νερό βρύσης στην τάξη των 1.350 ng/l στην Αμερική (Loraine and Pettigrove, 2006).

Ακόμα, σύμφωνα με την έρευνα των Kleywegt et al. (2011), η ουσία ibuprofen εμφανίστηκε σε επεξεργασμένο πόσιμο νερό σε μέγιστη συγκέντρωση στα 25 ng/l. Επίσης το 95% του συνόλου των ανιχνεύσιμων περιπτώσεων για την ουσία αυτή βρέθηκε στα 12 ng/l. Παρόλα αυτά η μέση τιμή της συγκέντρωσης είναι στα 0,33 ng/l. Πάνω από τέσσερις φορές μεγαλύτερη μέγιστη συγκέντρωση (στα 112 ng/l) προσδιορίζεται από τον Ternes (1998a), ενώ άλλοι ερευνητές έχουν προσδιορίσει μία τάξη μεγαλύτερη τη μέγιστη συγκέντρωση της Ibuprofen (στα 930 ng/l από τον Tauber (2003) και στα 2.700 ng/l από τους Loraine and Pettigrove (2006)).

Οι ερευνητές Vieno N.M. et al. (2005) έχουν προσδιορίσει την μικρότερη συγκέντρωση σε πόσιμο νερό σε τιμές κυμαίνονται έως στα 0,009 μg/l, ενώ η έρευνα των Jones et al. (2005) την ανίχνευσε στα 3 ng/l.

Τέλος, η συγκεκριμένη ουσία έχει ανιχνευτεί στην ιλύ σε τιμές συγκεντρώσεων που κυμαίνονται στα 0,12 mg/kg (Ternes T.A. et al., 2004).

### **Τοξικότητα**

Με τη μέθοδο της θνησιμότητας εξετάστηκε η τοξικότητα της συγκεκριμένης ουσίας και διαπιστώθηκαν τα ακόλουθα. Ο μικροοργανισμός που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο *D. magna* και ως κριτήριο για τη μέτρηση της οξείας τοξικότητας θεωρήθηκε η τιμή του μεγέθους EC<sub>50</sub>, της συγκέντρωσης δηλαδή, όπου παρατηρήθηκε επίπτωση κατά 50%. Η συγκέντρωση αυτή προσδιορίστηκε στα 9.060 μg/l σε διάστημα 48 ωρών (Halling-Sorensen et al., 1998). Επίσης, πραγματοποιήθηκε μέτρηση της χρόνιας τοξικότητας με κριτήριο τον προσδιορισμό της τιμής του μεγέθους NOEC (συγκέντρωση μη παρατήρησης επίπτωσης), η τιμή του οποίου ήταν 3.000 μg/l σε διάστημα 48 ωρών (Halling-Sorensen et al, 1998). Το ενδεχόμενο τοξικότητας προσδιορίστηκε στο EP = 1,2 (EP = 365days/C<sub>περιβάλλον</sub> x (NOEC)).

Κίνδυνος για το υδάτινο περιβάλλον με χρόνια τοξική επίδραση (όπως αναστολή της αναγέννησης της πολύποδας και μειωμένη αναπαραγωγή) συμβαίνει σε συγκεντρώσεις στα 0,01 µg/l (Carlsson et al., 2006).

#### Δείκτης επικινδυνότητας

Ο δείκτης επικινδυνότητας ορίζεται ως το λόγο των μετρήσιμων τιμών των συγκεντρώσεων της ουσίας που εξετάζεται προς την εκτιμώμενη τιμή συγκέντρωσης της ουσίας που δεν προκαλεί κάποια επίπτωση. Η εκτιμώμενη τιμή προκύπτει από βιβλιογραφικά δεοδμένα κυρίως δεδομένα για την επίδραση της ουσίας σε μικροοργανισμούς. Η μετρήσιμη τιμή της συγκέντρωσης για λόγους ασφαλείας μπορεί να ληφθεί η μέγιστη τιμή της συγκέντρωσης που προσδιορίζεται. Εναλλακτικά, ως μετρούμενη τιμή συγκέντρωσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί και η εκτιμώμενη τιμή της συγκέντρωσης στον συγκεκριμένο αποδέκτη (M. Gros et al, 2010). Για τιμές του λόγου μικρότερες της μονάδας δε προκύπτει σοβαρός λόγος για την τοξικότητα της ουσίας που εξετάζεται. Σε τιμές του λόγου μεγαλύτερες της μονάδας, τότε είναι πιθανό να προκληθούν οικολογικές ή/ και τοξικές επιδράσεις στον συγκεκριμένο αποδέκτη (M. Gros et al., 2010).

Για την ουσία Ibuprofen έχει προσδιοριστεί η τιμή του δείκτη επικινδυνότητας ίση με 0,05, για την έξοδο ΕΕΛ, ενώ σε επιφανειακά νερά η τιμή μειώνεται κάτω από 0,01 (M. Gros et al., 2010).

### **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων**

#### Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Ο βαθμός απομάκρυνσης κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία για την συγκεκριμένη ουσία είναι στο 17% (S. Zorita et al., 2009). Στην ίδια τάξη, αλλά με πολύ μεγαλύτερο το πάνω όριο προσδιορίζουν και οι A. Ziyhan and N.H. Ince (2011), οι οποίοι αναφέρουν βαθμό απομάκρυνσης μεταξύ 12-45%.

Σε διαμετρικά αντίθετη άποψη βρίσκεται η έρευνα των M. Carballa et al. (2004), κατά την οποία, ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία είναι αρνητικός, δεδομένου ότι η συγκέντρωση στην

έξοδο της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη συγκέντρωση της ουσίας στην είσοδο της εγκατάστασης κατά 5%.

Κατά την καθίζηση των στερεών στην πρωτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων, με μικρό περιεχόμενο σε λίπη (60 mg/l), ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας είναι στο 16% το χειμώνα (12°C) και στο 24% το καλοκαίρι (25°C). Στην περίπτωση του υψηλού περιεχομένου σε λίπη (150 mg/l), ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας ανέρχεται στο 10% το χειμώνα και στο 21% το καλοκαίρι (M. Carballa et al., 2005).

#### Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας κατά τον βιολογικό αντιδραστήρα είναι στο 70% (M. Carballa et al., 2004). Επιπρόσθετα, σύμφωνα με την έρευνα των Sonia Suarez et al. (2010), στην αερόβια δεξαμενή η μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας επιτυγχάνεται σε ποσοστό 95% (Sonia Suarez et al., 2010), ενώ στον ανοξικό αντιδραστήρα η μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας επιτυγχάνεται σε ποσοστό 37%.

Η διεργασία της νιτροποίησης συμβάλλει στην απομάκρυνση της ουσίας με ανάλογο τρόπο. Για παράδειγμα σε αρχική συγκέντρωση αμμωνίας 20 mg/l, το ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας βρίσκεται στο 75%. Καθώς αυξάνεται συγκέντρωσης της αμμωνίας στα 100 mg/l, το ποσοστό απομάκρυνσης αυξάνεται στο 100%. Η επιβεβαίωση της δράσης των νιτροποιητών στην απομάκρυνση της ουσίας επέρχεται με την προσθήκη αναστολέων των αυτοτροφικών βακτηρίων, κατά την οποία εξάγεται το αποτέλεσμα ότι η προσθήκη της allylthiourea (ATU) μειώνει το ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας στα 2/3 (75%) του ποσοστού που επιτυγχάνεται χωρίς την προσθήκη (100%), ενώ με την προσθήκη του αναστολέα NaN<sub>3</sub>, το ποσοστό απομάκρυνσης μειώνεται στο 6,5% από το 100% που είχε χωρίς την προσθήκη αναστολέα. Επιπρόσθετα, πειράματα που έγιναν σε συμβατικά συστήματα ενεργού ιλύος και σε συστήματα επεξεργασίας λυμάτων με ενισχυμένη τη διεργασία της νιτροποίησης (30mg NH<sub>4</sub>-N/gMLVSS/h), έδειξαν ότι στο τελευταίο σύστημα το ποσοστό απομάκρυνσης είναι στο 100% σε σύγκριση με το αντίστοιχο ποσοστό

απομάκρυνσης που επιτυγχάνεται από το συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος που είναι στο 95% (N.H. Tran et al., 2009).

Σε παρόμοιο αποτέλεσμα προκύπτει και η προσθήκη οργανικού υποστρώματος στον βιολογικό αντιδραστήρα μίας ΕΕΛ. Όπως αναφέρεται χωρίς την επιπλέον προσθήκη οξικού υποστρώματος, ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας βρίσκεται στο 50%. Με την περαιτέρω προσθήκη οξικού σε συγκέντρωση 50-100 mg/l, το ποσοστό απομάκρυνσης αυξάνεται στο 75% (N.H. Tran et al., 2009).

Σε συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας κυμαίνεται από 91-98% με μέσο όρο το 95% (Lishman et al., 2006). Περίπου στο ίδιο ποσοστό, στο 96% αποφαίνεται οι έρευνες των Besse and Garric (2007) και των T.A. Ternes et al. (2007), στο 93,5% αναφέρει η έρευνα των J. Sirma et al. (2010), στο 99,1% η έρευνα των Radjenovic et al. (2009), σε ποσοστό πάνω από 90% αναφέρει και η έρευνα των N. Nakada et al. (2006), στο 86% προσδιορίζει η έρευνα των Jones et al. (2007), ενώ σε ποσοστό 87% αναφέρει η έρευνα των J.T. Yu et al. (2006).

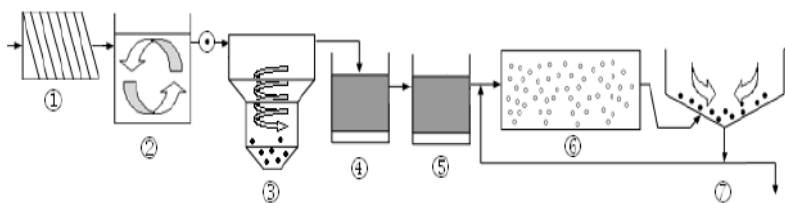
Σε ποσοστό βαθμού απομάκρυνσης στο 94% βρίσκεται η έρευνα των Lundstrom et al. (2010) και Laven et al. (2009), ενώ έχει προσδιοριστεί και ακόμα μεγαλύτερος, στο 98% (N. Nakada et al., 2007 και S. Zorita et al., 2009).

Σύμφωνα επίσης με την έρευνα των B. Kasprzyk-Hordern et al. (2009), ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας από ένα δευτεροβάθμιο σύστημα ενεργού ιλύος είναι στο 90%, ενώ από ένα δευτεροβάθμιο σύστημα προσκολλημένης βιομάζας (βιολογικά φίλτρα) είναι στο 83%, ή σύμφωνα με την έρευνα των A.Y.-Chen Lin et al. (2009), η συγκεκριμένη ουσία παρουσιάζει ποσοστό απομάκρυνσης που κυμαίνεται μεταξύ 84-99,7%.

Αρκετά χαμηλός βαθμός απομάκρυνσης για τη συγκεκριμένη ουσία προσδιορίζεται από την έρευνα των M. Carballa et al. (2004), κατά την οποία είναι συνολικά στο 65%, ενώ ακόμα και πλήρη απομάκρυνση της συγκεκριμένης ουσίας αποφαίνεται η έρευνα των M. Clara et al. (2005).

Σύμφωνα με την έρευνα των V. Matamoros et al. (2009) σε 16 μικρής κλίμακας οικιακές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας βρίσκεται σε ποσοστό 98%.

Τέλος, από εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων που λειτουργεί στο Αγρίνιο, το ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας βρίσκεται κατά μέσο όρο στο 90%, από ένα σύστημα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων (εικόνα 2- σημείο 7) (Stamatis et al., 2011).



**Εικόνα 2.** Διάγραμμα ροής της μονάδας επεξεργασίας λυμάτων της πόλης του Αγρινίου: 1. Σχάρες, 2. Δεξαμενή εξισορρόπησης ροής, 3. Δεξαμενή απομάκρυνσης αιωρούμενων στερεών, 4. Προανοξική δεξαμενή, 5. Δεξαμενή απομάκρυνσης φωσφόρου, 6. Δεξαμενή δευτεροβάθμιας επεξεργασίας, 7. Δευτεροβάθμια καθίζηση.®Σημεία δειγματοληψίας.

### MBR

Σε σύστημα βιομεμβρανών, ο βαθμός απομάκρυνσης είναι καλύτερος, σε σύγκριση με το συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος, όπως άλλωστε επιβεβαιώνουν και οι ερευνητές J. Sirma et al. (2010), δίνοντας ένα βαθμό απομάκρυνσης στο 97,3% κατά μέσο όρο, ο οποίος είναι μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο βαθμό του ενεργού ιλύος κατά 3,8%. Και άλλοι ερευνητές δίνουν ένα βαθμό απομάκρυνσης, μεγαλύτερο από 90% (A. Ziyhan and N.H. Ince, 2011). Ακόμα καλύτερα αποτελέσματα ως προς τον βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας δίνονται από τις έρευνες των Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009), Radjenovic et al. (2009) και Kim et al. (2007) κατά τους οποίους το σύστημα MBR προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης μεγαλύτερο από 99%, ενώ οι J.B. Quintana et al. (2005) προσδιορίζουν στο 97%.

Σύμφωνα με την έρευνα των M. Clara et al. (2005), ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία από ένα σύστημα MBR κυμαίνεται μεταξύ 97-99%. Εν γένει όμως στις εξεταζόμενες εγκαταστάσεις ο βαθμός απομάκρυνσης δεν είχε

καλύτερα αποτελέσματα σε σύγκριση με την δευτεροβάθμια επεξεργασία ενός συμβατικού συστήματος ΕΕΛ κατά το οποίο έφτασε και σε πλήρη απομάκρυνση της συγκεκριμένης ουσίας.

#### Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Η εφαρμογή της υπεριώδης ακτινοβολίας σε δόση 40 mJ/cm<sup>2</sup> επιφέρει βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας μικρότερο από 30% (A. Pal et al., 2010).

Η διεργασία της αμμοδιήθησης, μετά τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, προσφέρει έναν βαθμό απομάκρυνσης, ο οποίος είναι μικρότερος σε σύγκριση με το απλό δευτεροβάθμιο σύστημα επεξεργασίας, στο 93% (Lundstrom et al., 2010, Laven et al., 2009). Ακόμα μεγαλύτερο ποσοστό όμως έχει προσδιοριστεί, στο 99%, από άλλους ερευνητές (N. Nakada et al., 2007).

Η διεργασία της αμμοδιήθησης σε συνέχεια με σύστημα MBBR προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης 99% (Lundstrom et al., 2010, Laven et al., 2009), ενώ η αμμοδιήθηση σε συνέχεια με την οζόνωση προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης μεγαλύτερο από 99% (Lundstrom et al., 2010, Laven et al., 2009). Επιπρόσθετα, η αμμοδιήθηση σε συνέχεια με οζόνωση και σύστημα MBBR προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης μεγαλύτερο από 99% (Lundstrom et al., 2010, Laven et al., 2009).

Εναλλακτικά, ο βαθμός απομάκρυνσης μετά την δευτεροβάθμια επεξεργασία και μετά τις διεργασίες κροκίδωσης και καθίζησης, για την συγκεκριμένη ουσία είναι στο 99% (S. Zorita et al., 2009), όπως και ο βαθμός απομάκρυνσης μετά την δευτεροβάθμια επεξεργασία και μετά τις διεργασίες κροκίδωσης/καθίζησης και αμμοδιύλισης, για την συγκεκριμένη ουσία βρίσκεται πάλι στο 99% (S. Zorita et al., 2009).

Η διεργασία της οζόνωσης, ως τριτοβάθμια επεργασία των λυμάτων προσφέρει έναν συνολικό βαθμό απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας στο 99,9% (N. Nakada et al., 2007). Σε δόση όζοντος 2,5 mg/l προκύπτει ένας βαθμός απομάκρυνσης μεγαλύτερος από 70%, ενώ σε δόση ελεύθερου χλωρίου 3,5 mg/l ο βαθμός απομάκρυνσης κυμαίνεται μεταξύ 30-70% (A. Pal et al., 2010).

Σύμφωνα με την έρευνα των S. D. Kim et al. (2007) ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας από την διεργασία της αντίστροφης ώσμωσης βρίσκεται

σε ποσοστό μεγαλύτερο του 99%, εφόσον η συγκέντρωση στην έξοδο προσδιορίστηκε κάτω του ορίου ανίχνευσης, ενώ η έρευνα των S.A. Snyder et al. (2007) αναφέρουν ότι η επεξεργασία των λυμάτων με μεμβράνες αντίστροφης ώσμωσης προσφέρει ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας μεγαλύτερο του 90%. Η περαιτέρω εφαρμογή της υπεριώδους ακτινοβολίας στο σύστημα της αντίστροφης ώσμωσης, δεν προσφέρει μεγαλύτερο βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας.

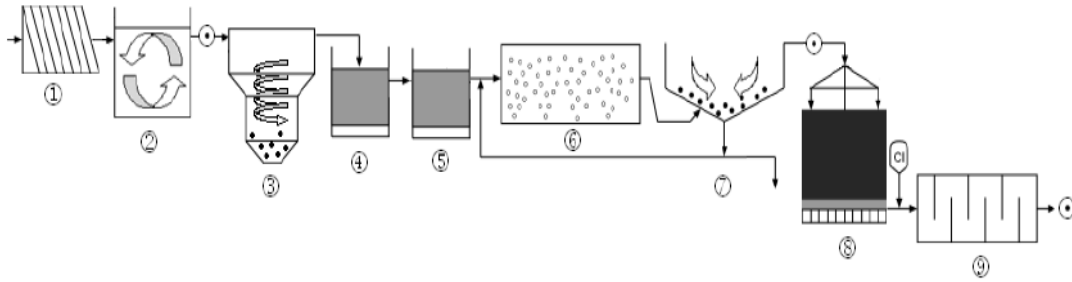
Σύμφωνα με την έρευνα των S. D. Kim et al. (2007) ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας από την διεργασία της νανοδιύλισης βρίσκεται σε ποσοστό μεγαλύτερο του 99%, εφόσον η συγκέντρωση στην έξοδο προσδιορίστηκε κάτω του ορίου ανίχνευσης. Επίσης, η περαιτέρω εφαρμογή της υπεριώδους ακτινοβολίας στο σύστημα της νανοδιύλισης, δεν προσφέρει μεγαλύτερο βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας.

Η διαδικασία της υπερδιήθησης σε λύματα εξόδου από δευτεροβάθμια επεξεργασία δεν προσφέρει ικανοποιητικά αποτελέσματα στην μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας, εφόσον το ποσοστό απομάκρυνσης είναι στο 7,6% (S.A. Snyder et al., 2007).

Η προσθήκη ενεργού άνθρακα σε σκόνη κατά την βιολογική επεξεργασία των λυμάτων συμβάλλει στην περαιτέρω απομάκρυνση της ουσίας, δίνοντας ένα συνολικό βαθμό απομάκρυνσης στο 100%, ανεξαρτήτως της χρησιμοποιούμενης δόσης του ενεργού άνθρακα (Caroline Säfström, 2008).

Τέλος, από εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων που λειτουργεί στο Αγρίνιο, το συνολικό ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας βρίσκεται κατά μέσο όρο στο 98%, από ένα σύστημα τριτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων (εικόνα 3-σημείο 9) που περιλαμβάνει αμμόφιλτρα και μονάδα χλωρίωσης (Stamatis et al., 2011).





**Εικόνα 3.** Διάγραμμα ροής της μονάδας επεξεργασίας λυμάτων της πόλης του Αγρινίου: 1. Σχάρες, 2. Δεξαμενή εξισορρόπησης ροής, 3. Δεξαμενή απομάκρυνσης αιωρούμενων στερεών, 4. Προανοξική δεξαμενή, 5. Δεξαμενή απομάκρυνσης φωσφόρου, 6. Δεξαμενή δευτεροβάθμιας επεξεργασίας, 7. Δευτεροβάθμια καθίζηση, 8. Αμμόφιльтра, 9. Μονάδα χλωρίωσης.®Σημεία δειγματοληψίας. Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις ΕΕΛ δίνονται στους πίνακες που ακολουθούν.

**Πίνακας 1α.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων	
Βαθμός απομάκρυνσης (%)	Αναφορά
-5	M. Carballa et al. (2004)
17	S. Zorita et al. (2009)
12-45	A. Ziyilan and N.H. Ince (2011)
16 (καθίζηση με χαμηλό περιεχόμενο σε λίπη, χειμώνας)	M. Carballa et al. (2005)
24 (καθίζηση με χαμηλό περιεχόμενο σε λίπη, καλοκαίρι)	M. Carballa et al. (2005)
10 (καθίζηση με υψηλό περιεχόμενο σε λίπη, χειμώνας)	M. Carballa et al. (2005)
21 (καθίζηση με υψηλό περιεχόμενο σε λίπη, καλοκαίρι)	M. Carballa et al. (2005)

**Πίνακας 1β.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
70 (βιολογικός αντιδραστήρας)	M. Carballa et al. (2004)
95 (αερόβια δεξαμενή)	Sonia Suarez et al. (2010)
37 (ανοξικός αντιδραστήρας)	Sonia Suarez et al. (2010)
75 (20 mg/l αμμωνία)	N.H. Tran et al. (2009)
100 (100 mg/l αμμωνία)	N.H. Tran et al. (2009)
75 (προσθήκη allylthiourea)	N.H. Tran et al. (2009)
6,5 (προσθήκη NaN <sub>3</sub> )	N.H. Tran et al. (2009)
100 (30mg NH <sub>4</sub> -N/gMLVSS/h)	N.H. Tran et al. (2009)
95 (τυπική τιμή NH <sub>4</sub> -N/gMLVSS/h)	N.H. Tran et al. (2009)
50 (χωρίς προσθήκη οργανικού υποστρώματος)	N.H. Tran et al. (2009)
75 (προσθήκη 50-100mg/l οργανικό υπόστρωμα)	N.H. Tran et al. (2009)
100	M. Clara et al. (2005)
91-98 (μέση τιμή 95)	Lishman et al. (2006)
96	Besse and Garric (2007)
96	T.A. Ternes et al. (2007)
93,5	J. Sipma et al. (2010)
99,1	Radjenovic et al. (2009)
> 90	N. Nakada et al. (2006)
86	Jones et al. (2007)
87	J.T. Yu et al. (2006)

94	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)
98	N. Nakada et al. (2007) S. Zorita et al., 2009)
90	B. Kasprzyk-Hordern et al. (2009)
83 (βιολογικά φίλτρα)	B. Kasprzyk-Hordern et al. (2009)
84-99,7	A.Y.-Chen Lin et al. (2009)
98	V. Matamoros et al. (2009)
90	Stamatis et al. (2011)
65	M. Carballa et al. (2004)

**Πίνακας 1γ.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
> 99	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009) Radjenovic et al. (2009) Kim et al. (2007)
97-99	M. Clara et al. (2005)
97,3	J. Sipma et al. (2010)
> 90	A. Ziyilan and N.H. Ince (2011)

**Πίνακας 18.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
7,6 (υπερδιήθηση)	S.A. Snyder et al. (2007)
< 30 (υπεριώδη ακτινοβολία)	A. Pal et al. (2010)
30-70 (χλωρίωση)	A. Pal et al. (2010)
93 (αμμοδιήθηση)	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)
99 (αμμοδιήθηση)	N. Nakada et al. (2007)
99 (αμμοδιήθηση και MBBR)	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)
> 99 (αμμοδιήθηση και οζόνωση)	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)
> 99 (αμμοδιήθηση, οζόνωση και MBBR)	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)
99 (κροκίδωση και καθίζηση)	S. Zorita et al. (2009)
99 (κροκίδωση/καθίζηση και αμμοδιύλιση)	S. Zorita et al. (2009)
99,9 (οζόνωση)	N. Nakada et al. (2007)
> 90 (αντίστροφη ώσμωση)	S. D. Kim et al. (2007)
> 90 (αντίστροφη ώσμωση και UV)	S. D. Kim et al. (2007)
> 99 (νανοδιύλιση)	S. D. Kim et al. (2007)
> 99 (νανοδιύλιση και UV)	S. D. Kim et al. (2007)
98 (αμμόφιλτρα και χλωρίωση)	Stamatis et al. (2011)
100 (ενεργός άνθρακας)	Caroline Säfström (2008)

Έργα επεξεργασίας της ιλύος

Σύμφωνα με την έρευνα των Carballa et al. (2007), η ουσία ibuprofen εισέρχεται σε συγκέντρωση στα 12 µg/l και ύστερα από μεσοφιλική αναερόβια χώνευση σε εργαστηριακή κλίμακα η συγκέντρωση στην έξοδο του χωνευτή ήταν στα 6,4 µg/l, ενώ η προσρόφηση στην βιομάζα ήταν στα 0,2 µg/l. Αντίστοιχα, σε θερμοφιλικό αναερόβιο χωνευτή η συγκέντρωση στην υδατική φάση και στη βιομάζα ήταν 6,8 µg/l και 0,2 µg/l, αντίστοιχα. Ο συνολικός βαθμός απομάκρυνσης για τη συγκεκριμένη ουσία προσδιορίστηκε στο 41%.

Κατά την προ-οζονισμένη μεσοφιλική χώνευση της ιλύος, ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας ήταν μικρότερος από τον αντίστοιχο βαθμό απομάκρυνσης κατά την συμβατική χώνευση της ιλύος κατά 20%, φθάνοντας στο ποσοστό των 21%. Επιπρόσθετα, κατά την θερμοφιλική χώνευση της ιλύος, ο βαθμός απομάκρυνσης ήταν μικρότερος από τον αντίστοιχο βαθμό απομάκρυνσης κατά την συμβατική χώνευση της ιλύος κατά 18%, φθάνοντας στο ποσοστό των 30% (M. Carballa et al., 2007). Η δόση του όζοντος ήταν 20 mg O<sub>3</sub>/g TSS.

**Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού**Συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού

Η κροκίδωση που πραγματοποιείται με τη προσθήκη του κροκιδωτικού Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ή Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> προσφέρει έναν βαθμό απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας μικρότερο από 20% (N. Vieno et al., 2006b).

Η διεργασία της αμμοδιύλισης που πραγματοποιείται σε μία EEN προσφέρει έναν βαθμό απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας κατά 10% (N. Vieno et al., 2007).

Η χλωρίωση που επιτυγχάνεται σε μία EEN με δόσεις χλωρίου 3-3,8 mg/l, δεν προσφέρει ικανοποιητικό βαθμό απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας (M. Benotti et al., 2009).

Προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού

Η συγκεκριμένη ουσία στο νερό πριν την εγκατάσταση επεξεργασίας νερού βρίσκεται σε συγκέντρωση που κυμαίνεται μεταξύ 81,4-230 ng/l, όπου μετά από την επεξεργασία με προχλωρίωση, κροκίδωση/συσσωμάτωση/καθίζηση, αμμοδιύλιση, οζόνωση, ενεργός άνθρακας και διύλιση επιτυγχάνεται ένας βαθμός απομάκρυνσης γύρω στο 98% (Boleda et al., 2011). Η περαιτέρω επεξεργασία με τεχνικές όπως η υπερδιήθηση, η αντίστροφη ώσμωση και η επαναμετάλλωση οδηγούν στο να επιτευχθεί ένας συνολικός βαθμός απομάκρυνσης μεγαλύτερος από 99% (Boleda et al., 2011).

Ο ενεργός άνθρακας που χρησιμοποιείται σε μία EEN προσφέρει έναν βαθμό απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας κατά 16% (N. Vieno et al., 2007b, P. Westerhoff et al., 2005).

Η οζόνωση που επιτυγχάνεται σε μία EEN με δόσεις όζοντος 1,2-1,5 mg/l, προσφέρει έναν βαθμό απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας κατά 92% (N. Vieno et al., 2007, T. Ternes et al., 2002).

Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις EEN δίνονται στους πίνακες που ακολουθούν.

**Πίνακας 2α.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού. Συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού.

<b>Συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
< 20 (προσθήκη κροκιδωτικού Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ή Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> )	N. Vieno et al. (2006)
10 (αμμοδιύλιση)	N. Vieno et al. (2006)
Αμετάβλητος (χλωρίωση)	M. Benotti et al. (2009)

**Πίνακας 2β.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού. Προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού.

<b>Προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
16 (ενεργός άνθρακας)	N. Vieno et al. (2007b) P. Westerhoff et al. (2005)
92 (οζόνωση)	N. Vieno et al. (2007) T. Ternes et al. (2002)
98 (οζόνωση, ενεργός άνθρακας και δύλιση)	Boleda et al. (2011)
> 99 (οζόνωση, ενεργός άνθρακας, δύλιση, υπερδιήθηση, αντίστροφη ώσμωση και επαναμετάλλωση)	Boleda et al. (2011)

### **Συμπέρασμα**

Η απομείωση της συγκέντρωσης της συγκεκριμένης ουσίας σε μία ΕΕΛ εξασφαλίζεται από την πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια επεξεργασία των λυμάτων (N. Nakada et al., 2007). Το ποσοστό προσρόφησης στην ιλύ είναι πολύ μικρό έως μηδενικό (M. Clara et al., 2005).

Σύμφωνα με την έρευνα των J.H. Al-Rifai et al. (2011), η ουσία απομακρύνεται σε ποσοστό πάνω από 85% από ένα συμβατικό σύστημα επεξεργασίας λυμάτων, ενώ σε ποσοστό έως 15% απομακρύνεται μέσω των προχωρημένων μεθόδων επεξεργασίας όπως είναι η μικροδύλιση και η αντίστροφη ώσμωση.

Η έρευνα των Sonia Suarez et al. (2010) αναφέρει ότι κατά την αερόβια επεξεργασία, ο βιολογικός μετασχηματισμός συμβάλλει στην διάσπαση της ουσίας σε ποσοστό έως 95%, ενώ κατά την ανοξική ζώνη το ποσοστό συμβολής είναι έως 40%.

Κατά τα έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας, έχει παρατηρηθεί, κατά την βιβλιογραφική ανασκόπηση, ότι η συγκέντρωση της συγκεκριμένης ουσίας μειώνεται από μηδενικά ποσοστά έως 45%, ενώ επιπρόσθετα η απομάκρυνση εξαρτάται από το περιεχόμενο των λυμάτων σε λίπη, καθώς και από τις επικρατούσες περιβαλλοντικές συνθήκες. Πιο συγκεκριμένα, σε υψηλό περιεχόμενο σε λίπη, η απομάκρυνση της ουσίας προσδιορίζεται σε ποσοστό 10% το χειμώνα και 21% το καλοκαίρι, ενώ σε χαμηλό περιεχόμενο σε λίπη, η απομάκρυνση της ουσίας, κατά τα έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας βρίσκεται σε ποσοστό 16-24%, με την υψηλότερη τιμή του εύρους να συναντάται το καλοκαίρι.

Κατά τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας κυμαίνεται από 65 έως 100%, με το μέσο όρο των βαθμών απομάκρυνσης να βρίσκεται πάνω από 90%. Επισημαίνεται ότι η απόδοση στην απομάκρυνση της ουσίας αυξάνεται με τη ενίσχυση της δράσης των αυτοτροφικών βακτηρίων, προσθέτοντας αμμωνία, ενώ αντίστοιχα ο βαθμός απομάκρυνσης μειώνεται προσθέτοντας τον αναστολέα της δράσης των αυτοτροφικών βακτηρίων  $\text{NaN}_3$ . Επιπρόσθετα, η προσθήκη οργανικού υποστρώματος αυξάνει την απόδοση στην απομάκρυνση της ουσίας, αλλά σε μικρότερο βαθμό σε σύγκριση με την προσθήκη αμμωνίας. Η επίδραση του βιολογικού αντιδραστήρα στη μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας βρίσκεται σε ποσοστά 70 έως 95%, ενώ η δράση του ανοξικού αντιδραστήρα βρίσκεται σε ποσοστό 37%.

Κατά τα έργα επεξεργασίας λυμάτων με σύστημα βιομεμβρανών (MBR), ο βαθμός απομάκρυνσης κυμαίνεται στο διάστημα σε ποσοστά από 90 έως 99%, με το μέσο όρο των βαθμών απομάκρυνσης να βρίσκεται πάνω από 96%.

Κατά τα έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία εξαρτάται από την εκάστοτε χρησιμοποιούμενη μέθοδο επεξεργασίας αυτών. Πιο συγκεκριμένα, η επεξεργασία με υπερδιήθηση και υπεριώδη ακτινοβολία προσφέρουν το μικρότερο βαθμό απομάκρυνσης (7,6% και < 30% αντίστοιχα), ενώ η διεργασία της χλωρίωσης βρίσκεται στο διάστημα 30-70%, η αμμοδιύλιση στο 93-99%, η οζόνωση στο 99,9%, η αντίστροφη ώσμωση ή η νανοδιύλιση στο 90%, ενώ ο



συνδυασμός αυτών (αμμοδιήθηση και οζόνωση ή εναλλακτικά αμμοδιήθηση και MBBR ή εναλλακτικά κροκίδωση και καθίζηση ή εναλλακτικά αμμοδιύλιση και χλωρίωση ή εναλλακτικά νανοδιύλιση και UV) προσφέρουν βαθμό απομάκρυνσης πάνω από 99%.

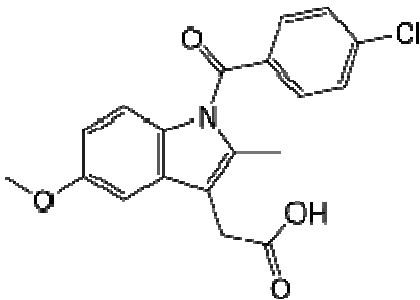
Κατά τα έργα επεξεργασίας στις εγκαταστάσεις του νερού, ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία εξαρτάται από την εκάστοτε χρησιμοποιούμενη μέθοδο επεξεργασίας αυτών. Πιο συγκεκριμένα, η επεξεργασία με το συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού και συγκεκριμένα κατά την κροκίδωση με τη προσθήκη του κροκιδωτικού  $Fe_2(SO_4)_3$  ή  $Al_2(SO_4)_3$  επιτυγχάνεται βαθμός απομάκρυνσης μικρότερος από 20% της αρχικής συγκέντρωσης. Επιπρόσθετα, η διεργασία της αμμοδιύλισης που πραγματοποιείται σε μία EEN προσφέρει έναν βαθμό απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας κατά 10%, ενώ η χλωρίωση που επιτυγχάνεται σε μία EEN με δόσεις χλωρίου 3-3,8 mg/l, δεν προσφέρει ικανοποιητικό βαθμό απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας. Άλλες προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού δίνουν καλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης, όπως για παράδειγμα ο ενεργός άνθρακας που χρησιμοποιείται σε μία EEN προσφέρει έναν βαθμό απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας κατά 16%, η οζόνωση που επιτυγχάνεται σε μία EEN με δόσεις όζοντος 1,2-1,5 mg/l, προσφέρει έναν βαθμό απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας κατά 92%, ενώ μετά από την επεξεργασία με προχλωρίωση, κροκίδωση/συσσωμάτωση/καθίζηση, αμμοδιύλιση, οζόνωση, ενεργός άνθρακας και διύλιση επιτυγχάνεται ένας βαθμός απομάκρυνσης γύρω στο 98%, όπου η περαιτέρω επεξεργασία με τεχνικές όπως η υπερδιήθηση, η αντίστροφη ώσμωση και η επαναμετάλλωση οδηγούν στο να επιτευχθεί ένας συνολικός βαθμός απομάκρυνσης μεγαλύτερος από 99%.



### 10.1.6 Ουσία Indomethacine

#### Περιγραφή

Η ουσία indomethacine είναι ένα μη στεροειδές αντιφλεγμονώδες φάρμακο, το οποίο χρησιμοποιείται συνήθως για να μειώσει τον πυρετό, τον πόνο, τη δυσκαμψία και το πρήξιμο. Δρα αναστέλλοντας την παραγωγή των προσταγλανδινών, τα οποία είναι γνωστό ότι προκαλούν αυτά τα συμπτώματα. Διατίθενται στο εμπόριο υπό πολλές εμπορικές ονομασίες, συμπεριλαμβανομένων των Indocin, Indocid, Indochron ER, και Indocin-SR (<http://en.wikipedia.org/wiki/Indometacin>). Ο χημικός τύπος της είναι  $C_{19}H_{16}ClNO_4$  και το μοριακό βάρος είναι στα 357,78 g/mol. Η χημική δομή της ουσίας φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί.



**Εικόνα 1.** Χημική δομή της ουσίας indomethacine

#### Ιδιότητες

Το ποσοστό βιοδιαθεσιμότητας της ουσίας στον ανθρώπινο οργανισμό κυμαίνεται στο 80-90% κατά τη χορήγηση από το ορθό, ενώ βρίσκεται κοντά στο 100% κατά την χορήγηση από το στόμα. Η ουσία μεταβολίζεται στο ήπαρ και ο χρόνος ημιζωής είναι στις 4,5 ώρες (<http://en.wikipedia.org/wiki/Indometacin>).

### **Χρήσεις**

Η ουσία indomethacine χρησιμοποιείται για τη θεραπεία των ακόλουθων παθήσεων: φλεγμονώδεις αρθρίτιδες, οροαρνητικές σπονδυλαρθροπάθειες, οξεία ουρική και ψευδοουρική αρθρίτιδα, εκφυλιστικές αρθροπάθειες, επώδυνα μυοσκελετικά σύνδρομα (<http://eof1.eof.gr/Syntagologio/Chapter10.htm#102>).

### **Τοξικότητα**

Η ουσία indomethacine έχει υψηλή οξεία τοξικότητα τόσο για τα ζώα (12 mg / kg σε αρουραίους και 50 mg / kg στα ποντίκια) όσο και για τους ανθρώπους. Ακριβή δεδομένα για τον άνθρωπο δεν υπάρχουν, αλλά έχουν συμβεί κάποια θανατηφόρα ανθρώπινα κρούσματα, ιδίως σε παιδιά και εφήβους (<http://en.wikipedia.org/wiki/Indometacin>).

### **Μεταβολική τύχη στο υδάτινο περιβάλλον**

Η συγκεκριμένη ουσία έχει ανιχνευτεί σε επιφανειακά νερά σε τιμές συγκεντρώσεων που κυμαίνονται έως στα 0,15 µg/l (Brun G.L. et al., 2006), ενώ η έρευνα των Y. Valcárcel et al. (2011) αναφέρει ότι η συγκέντρωση της ουσίας κυμαίνεται μεταξύ 66-267 ng/l.

Σύμφωνα με την έρευνα των O.A. H. Jones et al. (2001) η ουσία ανιχνεύτηκε στις εξόδους των ΕΕΛ σε τιμές συγκεντρώσεων στην τάξη των 1.000 ng/l.

### **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων**

#### Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία είναι σε ποσοστό μόλις 15% (Q. Sui et al., 2010).

Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Η έρευνα των Jelic et al. (2011), αναφέρει ότι ο βαθμός απομάκρυνσης του indomethacine acid δεν είναι σταθερός και μεταβάλλεται, ανάλογα την εγκατάσταση και τις συνθήκες λειτουργίας της.

Σε συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας κυμαίνεται κατά μέσο όρο στο 23%, ενώ υπήρξαν εγκαταστάσεις όπου στην έξοδο αυτών η ουσία ανιχνεύτηκε σε μεγαλύτερη συγκέντρωση, όπως αναφέρουν οι Lishman et al. (2006) και Radjenovic et al. (2009). Η έρευνα των Q. Sui et al. (2010) προσδιορίζει έναν βαθμό απομάκρυνσης από ένα δευτεροβάθμιο σύστημα επεξεργασίας σε ποσοστό 23%, ενώ η έρευνα των J. Sirma et al. (2010) αναφέρει σε μέσο ποσοστό 15%.

MBR

Σύμφωνα με την έρευνα των Radjenovic et al. (2009), ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας από ένα σύστημα MBR κυμαίνεται μεταξύ 39,7-41,4%, ενώ η έρευνα των J. Sirma et al. (2010) προσδιορίζει σε μέσο ποσοστό 43%.

Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Η επεξεργασία της εξόδου των ΕΕΛ, μετά από δευτεροβάθμια επεξεργασία, με κοκκώδη ενεργό άνθρακα (GAC), έδωσε την περαιτέρω μείωση στη συγκέντρωση της ουσίας indomethacine πάνω από 98%, φθάνοντας σε μη ανιχνεύσιμες συγκεντρώσεις από την χρησιμοποιηθείσα μέθοδο (D.P. Grover et al., 2011).

Η διεργασία της οζόνωσης, ως τριτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων προσφέρει έναν συνολικό βαθμό απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας σε ποσοστό μεγαλύτερο από 90% σύμφωνα με την έρευνα των Q. Sui et al. (2010).

Σύμφωνα με την έρευνα των Rosal et al. (2008), η επεξεργασία με οζόνωση και υπεροξείδιο του υδρογόνου (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), προσέφερε έναν βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας σε ποσοστό 91% και σε διάρκεια μόλις 5 λεπτών. Επιπρόσθετα, η επεξεργασία με αλκαλική οζόνωση είχε απόδοση 90% στον ίδιο χρόνο.

Επιπλέον, η διαδικασία της υπερδιήθησης προσφέρει έναν βαθμό απομάκρυνσης για τη συγκεκριμένη ουσία σε ποσοστό 0-50% (Q. Sui et al., 2010), ενώ η διαδικασία της αμμοδιύλισης δεν προσφέρει κάποιο βαθμό απομάκρυνσης για τη συγκεκριμένη ουσία (Q. Sui et al., 2010). Τέλος, η διαδικασία της μικροδιήθησης/ αντίστροφης ώσμωσης προσφέρει έναν βαθμό απομάκρυνσης για τη συγκεκριμένη ουσία σε ποσοστό μεγαλύτερο από 90% (Q. Sui et al., 2010).

Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις ΕΕΛ δίνονται στους πίνακες που ακολουθούν.

**Πίνακας 1α.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
15	Q. Sui et al. (2010)

**Πίνακας 1β.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
Μεταβαλλόμενος	Jelic et al. (2011)
15 (μέση τιμή)	J. Sipma et al. (2010)
23 (μέση τιμή)	Lishman et al. (2006) Radjenovic et al. (2009)
23	Q. Sui et al. (2010)

**Πίνακας 1γ.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
39,7-41,4	Radjenovic et al. (2009)
43	J. Sipma et al. (2010)

**Πίνακας 1δ.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
> 98 (κοκκώδης ενεργός άνθρακας)	D.P. Grover et al. (2011)
> 90 (οζόνωση)	Q. Sui et al. (2010)
91 (οζόνωση και υπεροξείδιο του υδρογόνου)	Rosal et al. (2008)
90 (αλκαλική οζόνωση)	Rosal et al. (2008)
> 90 (μικροδιήθηση/ αντίστροφη ώσμωση)	Q. Sui et al. (2010)
0-50 (υπερδιήθηση)	Q. Sui et al. (2010)
Αμελητέος (αμμοδιύλιση)	Q. Sui et al. (2010)

## Συμπέρασμα

Η συμβολή της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας στην συνολική απομάκρυνση της ουσίας από τις ΕΕΛ δεν προσφέρει ικανοποιητικά αποτελέσματα, εφόσον προκύπτει αρνητικός βαθμός απομάκρυνσης κατά 10%. Αντίθετα, η συμβολή της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας στην συνολική απομάκρυνση της ουσίας από τις ΕΕΛ ανέρχεται στο ποσοστό 10% και η συμβολή της τριτοβάθμιας επεξεργασίας καλύπτει το υπόλοιπο 90% (Q. Sui et al., 2010).

Κατά τα έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας, έχει παρατηρηθεί, κατά την βιβλιογραφική ανασκόπηση, ότι η συγκέντρωση της συγκεκριμένης ουσίας μειώνεται σε ποσοστό 15%.

Κατά τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας κατά μέσο όρο των βαθμών απομάκρυνσης βρίσκεται στο 20%.

Κατά τα έργα επεξεργασίας λυμάτων με σύστημα βιομεμβρανών (MBR), ο βαθμός απομάκρυνσης βρίσκεται σε ποσοστό 41%.

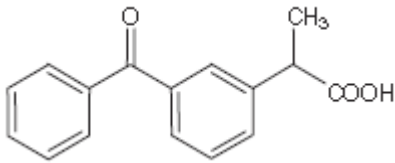
Κατά τα έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία εξαρτάται από την εκάστοτε χρησιμοποιούμενη μέθοδο επεξεργασίας αυτών. Πιο συγκεκριμένα, η επεξεργασία με αμμοδιύλιση δεν προσφέρει κάποιο βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας, ενώ η διεργασία της υπερδιήθησης προσφέρει έναν βαθμό απομάκρυνσης που κυμαίνεται σε 0-50%. Ο ενεργός άνθρακας προσφέρει έναν βαθμό απομάκρυνσης που βρίσκεται στο 98%, η οζόνωση ή η αλκαλική οζόνωση ή η μικροδιήθηση/ αντίστροφη ώσμωση στο 90%, ενώ ο συνδυασμός διεργασιών (οζόνωση και υπεροξείδιο του υδρογόνου) προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης στο 91%.



### 10.1.7 Ουσία Ketoprofen

#### Περιγραφή

Η ουσία ketoprofen είναι ένα μη στεροειδές αντιφλεγμονώδες φάρμακο (ΜΣΑΦ) με αναλγητική και αντιπυρετική δράση, το οποίο δρα αναστέλλοντας την παραγωγή του σώματος των προσταγλανδινών. Ο χημικός τύπος της είναι  $C_{16}H_{14}O_3$  και το μοριακό βάρος είναι στα 254,28 g/mol. Η χημική δομή της ουσίας φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί.



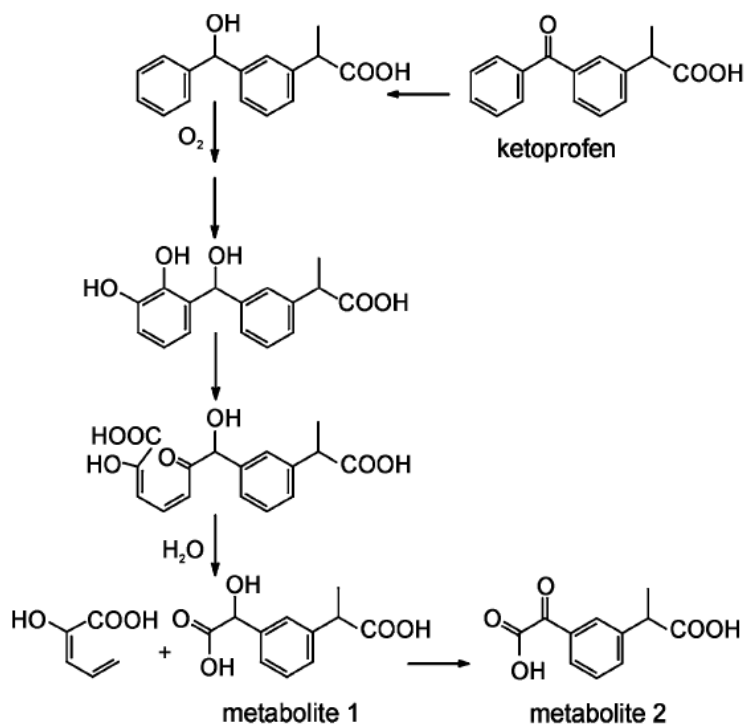
**Εικόνα 1.** Χημική δομή της ουσίας Ketoprofen

Πηγή: M. Petrovic and D. Barcelo (2007)

#### Ιδιότητες

Η τιμή του μεγέθους  $pK_a$  είναι 4,45 και του μεγέθους  $\log K_{ow}$  είναι 3,12 (M. Petrovic and D. Barcelo, 2007). Ο χρόνος ημιζωής της ουσίας στον ανθρώπινο οργανισμό κυμαίνεται στις 2-2,5 ώρες (<http://en.wikipedia.org/wiki/Ketoprofen>).

Οι μεταβολίτες της ουσίας είναι 3-(Hydroxy-carboxymethyl)hydratopic acid με μοριακό βάρος 223 g/mol και η 3-(Keto-carboxymethyl)hydratopic acid με μοριακό βάρος 221 g/mol (J.B. Quintana et al., 2005). Το μεταβολικό μονοπάτι αποδόμησης της ουσίας ketoprofen στους δύο μεταβολίτες της φαίνεται στην εικόνα 2.



**Εικόνα 2.** Μονοπάτι αποδόμησης της ουσίας ketoprofen

Πηγή: J.B. Quintana et al. (2005)

### Χρήσεις

Η ουσία ketoprofen ανήκει στην θεραπευτική κατηγορία των αναλγητικών, αντιφλεγμονωδών και προβλέπεται για την αρθρίτιδα που σχετίζεται με φλεγμονώδεις πόνους ή σοβαρούς πονόδοντους που έχουν ως αποτέλεσμα τη φλεγμονή των ούλων. Η κετοπροφαίνη μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για τη θεραπεία της ισχιαλγίας και της μεθερπητικής νευραλγίας (<http://en.wikipedia.org/wiki/Ketoprofen>).

### Τοξικότητα

Ο δείκτης επικινδυνότητας ορίζεται ως το λόγο των μετρήσιμων τιμών των συγκεντρώσεων της ουσίας που εξετάζεται προς την εκτιμώμενη τιμή συγκέντρωσης της ουσίας που δεν προκαλεί κάποια επίπτωση. Η εκτιμώμενη τιμή προκύπτει από βιβλιογραφικά δεοδμένα κυρίως δεδομένα για την επίδραση της ουσίας σε μικροοργανισμούς. Η μετρήσιμη τιμή της συγκέντρωσης για λόγους ασφαλείας μπορεί να ληφθεί η μέγιστη τιμή της συγκέντρωσης που

προσδιορίζεται. Εναλλακτικά, ως μετρούμενη τιμή συγκέντρωσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί και η εκτιμώμενη τιμή της συγκέντρωσης στον συγκεκριμένο αποδέκτη (M. Gros et al., 2010). Για τιμές του λόγου μικρότερες της μονάδας δε προκύπτει σοβαρός λόγος για την τοξικότητα της ουσίας που εξετάζεται. Σε τιμές του λόγου μεγαλύτερες της μονάδας, τότε είναι πιθανό να προκληθούν οικολογικές ή/ και τοξικές επιδράσεις στον συγκεκριμένο αποδέκτη (M. Gros et al., 2010).

Για την ουσία ketoprofen έχει προσδιοριστεί η τιμή του δείκτη επικινδυνότητας ίση με 0,015, για την έξοδο ΕΕΛ, ενώ σε επιφανειακά νερά η τιμή μειώνεται κάτω από 0,01 (M. Gros et al., 2010).

### **Μεταβολική τύχη στο υδάτινο περιβάλλον**

Η μέγιστη συγκέντρωση έχει καταγραφεί σε επιφανειακά νερά στα 14 ng/l, ενώ η μέση τιμή της συγκέντρωσης κυμαίνεται μεταξύ των 2-3 ng/l (B. Kasprzyk-Hordern et al., 2008). Σε πολύ μεγαλύτερη συγκέντρωση έχει προσδιοριστεί από την έρευνα των Quintana J.B. and Reemtsma T. (2004), οι οποίοι αναφέρουν ότι η συγκεκριμένη ουσία έχει ανιχνευτεί σε μέσες τιμές συγκεντρώσεων που κυμαίνονται στα 0,32 µg/l, από τους A. Pal et al. (2010) έως τα 79,6 ng/l, ενώ η έρευνα των Y. Valcárcel et al. (2011) αναφέρει ότι η συγκέντρωση της ουσίας κυμαίνεται μεταξύ 43-1.567 ng/l.

Η συγκεκριμένη ουσία έχει ανιχνευτεί επίσης σε πόσιμο νερό σε τιμές συγκεντρώσεων που κυμαίνονται έως στα 0,008 µg/l (Vieno N.M. et al., 2005).

### **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων**

#### Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία, ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας κυμαίνεται μεταξύ 3-12% (A. Ziyilan and N.H. Ince, 2011).

Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Η διεργασία της νιτροποίησης συμβάλλει στην απομάκρυνση της ουσίας με ανάλογο τρόπο. Για παράδειγμα σε αρχική συγκέντρωση αμμωνίας 20 mg/l, το ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας βρίσκεται στο 40%. Καθώς αυξάνεται συγκέντρωσης της αμμωνίας στα 200 mg/l, το ποσοστό απομάκρυνσης αυξάνεται στο 90%. Η επιβεβαίωση της δράσης των νιτροποιητών στην απομάκρυνση της ουσίας επέρχεται με την προσθήκη αναστολέων των αυτοτροφικών βακτηρίων, κατά την οποία εξάγεται το αποτέλεσμα ότι η προσθήκη της allylthiourea (ATU) μειώνει το ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας στο 37%, σε σύγκριση με το ποσοστό που επιτυγχάνεται χωρίς την προσθήκη που είναι στο 88%, ενώ με την προσθήκη του αναστολέα  $\text{NaN}_3$ , το ποσοστό απομάκρυνσης μειώνεται στο 8%. Επιπρόσθετα, πειράματα που έγιναν σε συμβατικά συστήματα ενεργού ιλύος και σε συστήματα επεξεργασίας λυμάτων με ενισχυμένη τη διεργασία της νιτροποίησης (30mg  $\text{NH}_4\text{-N/gMLVSS/h}$ ), έδειξαν ότι στο τελευταίο σύστημα το ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας είναι στο 88%, σε σύγκριση με το αντίστοιχο ποσοστό απομάκρυνσης που επιτυγχάνεται από το συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος που είναι στο 75% (N.H. Tran et al., 2009).

Σύμφωνα με την έρευνα των Jelic et al. (2011), η ουσία ketoprofen απομακρύνθηκε από την ΕΕΛ σε ποσοστό πάνω από 80%, χωρίς να συσσωρευτεί κάποιο ποσοστό στην λάσπη. Στο ίδιο συμπέρασμα προβαίνουν και οι έρευνες των Lishman et al., 2006, Sim et al., 2010, Zorita et al., 2009), ενώ σε ποσοστό πάνω από 90% προσδιορίζεται από τους Lundstrom et al. (2010) και Laven et al. (2009). Σε αρκετά χαμηλότερο ποσοστό αναφέρουν οι ερευνητές J. Sipma et al. (2010), κατά τους οποίους σε συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας προσδιορίστηκε στο 44-47%, ενώ έχει προσδιοριστεί και μεγαλύτερο εύρος 31-77% (N. Nakada et al., 2007), όπως και το γεγονός ότι υπήρξαν εγκαταστάσεις όπου στην έξοδο αυτών η ουσία ανιχνεύτηκε σε μεγαλύτερη συγκέντρωση. Επιπρόσθετα, η έρευνα των Radjenovic et al. (2009) προσδιορίζει στο 54,6%, ενώ η έρευνα των J.T. Yu et al. (2006) στο 77%.

Επιπρόσθετα, σύμφωνα με την έρευνα των B. Kasprzyk-Hordern et al. (2009) ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας από ένα δευτεροβάθμιο σύστημα ενεργού ιλύος είναι στο 75%, ενώ από ένα δευτεροβάθμιο σύστημα προσκολλημένης βιομάζας (βιολογικά φίλτρα) είναι στο 58%.

Τέλος, σύμφωνα με την έρευνα των V. Matamoros et al. (2009) σε 16 μικρής κλίμακας οικιακές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας είναι πλήρης.

### MBR

Σε σύστημα βιομεμβρανών, ο βαθμός απομάκρυνσης είναι καλύτερος, σε σύγκριση με το συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος, όπως άλλωστε επιβεβαιώνουν και οι ερευνητές J. Sipma et al. (2010), δίνοντας ένα βαθμό απομάκρυνσης στο 72% κατά μέσο όρο, ο οποίος είναι μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο βαθμό του ενεργού ιλύος κατά 25%. Με ευρύτερα όρια προσδιορίζουν το βαθμό απομάκρυνσης οι A. Ziyhan and N.H. Ince (2011), οι οποίοι αναφέρουν 50-99%, οι ερευνητές J.B. Quintana et al. (2005) προσδιορίζουν στο 62%, ενώ η έρευνα των Radjenovic et al. (2009) προσδιορίζει μικρότερο βαθμό απομάκρυνσης σε σχέση με το συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος κατά 10,6%, στο 44%.

Επιπρόσθετα, η έρευνα των Lundstrom et al. (2010) και Laven et al. (2009) αναφέρει ότι το σύστημα MBR προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης μεγαλύτερο από 98%.

### SBR

Η απομάκρυνση της ουσίας σε ένα σύστημα SBR (sequencing batch reactors) εξαρτάται από τη αρχική συγκέντρωση της ουσίας που υπάρχει μέσα στη δεξαμενή. Για παράδειγμα, με προσθήκη 0,1  $\mu\text{M}$  της ουσίας επιτυγχάνεται απομάκρυνση σε ποσοστό 21,9%, με προσθήκη 1  $\mu\text{M}$  της ουσίας επιτυγχάνεται απομάκρυνση 47% και με προσθήκη 10  $\mu\text{M}$  της ουσίας επιτυγχάνεται απομάκρυνση 48,6% (S. Wang and C.K. Gunsch, 2011).

Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Σε συνδυασμό με την αμμοδιήθηση, ο βαθμός απομάκρυνσης είναι μικρότερος σε σύγκριση με το απλό δευτεροβάθμιο σύστημα επεξεργασίας, στο 83% (Lundstrom et al., 2010, Laven et al., 2009). Στο ίδιο συμπέρασμα προκύπτει και η έρευνα των N. Nakada et al. (2007) με όρια βαθμού απομάκρυνσης 23-36%, τα οποία είναι πολύ μικρότερα από τα αντίστοιχα κατά το συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος.

Η διεργασία της αμμοδιήθησης σε συνέχεια με σύστημα MBBR προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης 93% (Lundstrom et al., 2010, Laven et al., 2009), ενώ η αμμοδιήθηση σε συνέχεια με οζόνωση προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης μεγαλύτερο από 98% (Lundstrom et al., 2010, Laven et al., 2009). Επίσης, η αμμοδιήθηση σε συνέχεια με οζόνωση και σύστημα MBBR προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης μεγαλύτερο από 99% (Lundstrom et al., 2010, Laven et al., 2009).

Η διεργασία της οζόνωσης, ως τριτοβάθμια επεργασία των λυμάτων προσφέρει έναν συνολικό βαθμό απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας που κυμαίνεται μεταξύ 69-94% (N. Nakada et al., 2007). Στην ίδια τάξη περίπου, αλλά με ευρύτερα όρια προσδιορίζουν και οι A. Ziyilan and N.H. Ince (2011), οι οποίοι δίνουν βαθμό απομάκρυνσης 52-93%. Επιπρόσθετα, σύμφωνα με την έρευνα των Rosal et al. (2008), η επεξεργασία με οζόνωση και υπεροξείδιο του υδρογόνου (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), προσέφερε έναν βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας σε ποσοστό 69% και σε διάρκεια μόλις 5 λεπτών. Επιπρόσθετα, η επεξεργασία με αλκαλική οζόνωση είχε απόδοση 68% στον ίδιο χρόνο.

Τέλος, η προσθήκη ενεργού άνθρακα σε σκόνη, κατά την βιολογική επεξεργασία των λυμάτων, συμβάλλει στην περαιτέρω απομάκρυνση της ουσίας, δίνοντας ένα συνολικό βαθμό απομάκρυνσης στο 85% με δόση του ενεργού άνθρακα 0,01-0,05 g/l, σε σύγκριση με τον βαθμό απομάκρυνσης χωρίς την προσθήκη ενεργού άνθρακα που είναι 51% (Caroline Säfström, 2008).

Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις ΕΕΑ δίνονται στους πίνακες που ακολουθούν.

**Πίνακας 1α.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
3-12	A. Ziyilan and N.H. Ince (2011)

**Πίνακας 1β.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
40 (20 mg/l αμμωνία)	N.H. Tran et al. (2009)
90 (200 mg/l αμμωνία)	N.H. Tran et al. (2009)
37 (προσθήκη allylthiourea)	N.H. Tran et al. (2009)
8 (προσθήκη NaN <sub>3</sub> )	N.H. Tran et al. (2009)
88 (30mg NH <sub>4</sub> -N/gMLVSS/h)	N.H. Tran et al. (2009)
75 (τυπική τιμή NH <sub>4</sub> -N/gMLVSS/h)	N.H. Tran et al. (2009)
44-47	J. Sipma et al. (2010)
31-77	N. Nakada et al. (2007)
54,6	Radjenovic et al. (2009)
58 (βιολογικά φίλτρα)	B. Kasprzyk-Hordern et al. (2009)
75	B. Kasprzyk-Hordern et al. (2009)
77	J.T. Yu et al. (2006)
> 80	Jelic et al. (2011) Lishman et al. (2006) Sim et al. (2010) Zorita et al. (2009)

<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
> 90	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)
100 (οικιακές ΕΕΛ)	V. Matamoros et al. (2009)

**Πίνακας 1γ.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
98	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)
72	J. Sipma et al. (2010)
50-99	A. Ziyilan and N.H. Ince (2011)
62	J.B. Quintana et al. (2005)
44	Radjenovic et al. (2009)

**Πίνακας 1δ.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - SBR.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - SBR</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
21,9 (προσθήκη αρχικής συγκέντρωσης 0,1 μM)	S. Wang and C.K. Gunsch (2011)
47 (προσθήκη αρχικής συγκέντρωσης 1 μM)	S. Wang and C.K. Gunsch (2011)
48,6 (προσθήκη αρχικής συγκέντρωσης 10 μM)	S. Wang and C.K. Gunsch (2011)



**Πίνακας 1ε.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
23-36 (αμμοδιύλιση)	N. Nakada et al. (2007)
83 (αμμοδιύλιση)	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)
93 (αμμοδιύλιση και MBBR)	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)
> 98 (αμμοδιύλιση και οζόνωση)	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)
> 99 (αμμοδιύλιση, οζόνωση και MBBR)	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)
69-94 (οζόνωση)	N. Nakada et al. (2007)
52-93 (οζόνωση)	A. Ziyilan and N.H. Ince (2011)
69 (οζόνωση και υπεροξείδιο του υδρογόνου)	Rosal et al. (2008)
68 (αλκαλική οζόνωση)	Rosal et al. (2008)
85 (ενεργός άνθρακας σε σκόνη)	Caroline Säfström (2008)
51	Caroline Säfström (2008)

### **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού**

#### Προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού

Η εφαρμογή της νανοδιύλισης προσέδωσε έναν βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας σε ποσοστό 95%, ενώ η διεργασία της αντίστροφης ώσμωσης προσέδωσε έναν βαθμό απομάκρυνσης που κυμαίνεται μεταξύ 85-95% (Radjenovic et al., 2008).

## Συμπέρασμα

Ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας Ketoprofen εξαρτάται από το pH του διαλύματος και συγκεκριμένα αυξανόμενου του pH από το 5 στο 9, παρατηρείται μείωση της απομάκρυνσης της όξινης φαρμακευτικής ουσίας σταδιακά από το 99% στο 84% (J.R. Dominguez et al., 2011).

Η απομείωση της συγκέντρωσης της συγκεκριμένης ουσίας σε μία ΕΕΛ εξασφαλίζεται από την πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια επεξεργασία των λυμάτων κατά το 1/3 και στη συνέχεια τα υπόλοιπα 2/3 της συγκέντρωσης απομακρύνεται μέσω της οζόνωσης (N. Nakada et al., 2007).

Σύμφωνα με την έρευνα των J.H. Al-Rifai et al. (2011), η ουσία απομακρύνεται σε ποσοστό πάνω από 85% από ένα συμβατικό σύστημα επεξεργασίας λυμάτων, ενώ σε ποσοστό έως 15% απομακρύνεται μέσω των προχωρημένων μεθόδων επεξεργασίας όπως είναι η μικροδιύλιση και η αντίστροφη ώσμωση.

Κατά την κατάστροψη ενός ισοζυγίου μάζας σε μία ΕΕΛ, σύμφωνα με την έρευνα των S. Wang and C.K. Gunsch (2011), οι οποίοι αναφέρουν ότι από την συνολική συγκέντρωση της ουσίας, σε ένα σύστημα SBR αρχικής συγκέντρωσης 10  $\mu\text{M}$ , σε ποσοστό 40% παραμένει στην υδατική φάση, ένα ποσοστό 55% βιοαποδομείται από τους μικροοργανισμούς, ενώ το υπόλοιπο 5% της συγκέντρωσης της ουσίας προσροφείται στην ιλύ. Επιπρόσθετα, σε batch πειράματα έχει αποδειχτεί ότι η συγκέντρωση της ουσίας που παραμένει στην υδατική φάση αυξάνεται στο ποσοστό 82%, ενώ η βιοαποδόμηση και η προσρόφηση στην ιλύ βρίσκεται σε ποσοστό 9% αντιστοίχως.

Κατά τα έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας, έχει παρατηρηθεί, κατά την βιβλιογραφική ανασκόπηση, ότι η συγκέντρωση της συγκεκριμένης ουσίας μειώνεται σε ποσοστό 3-12%.

Κατά τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας κυμαίνεται από 31 έως 100%, με το μέσο όρο των βαθμών απομάκρυνσης να βρίσκεται πάνω από 67%. Επισημαίνεται ότι η απόδοση στην απομάκρυνση της ουσίας αυξάνεται με τη ενίσχυση της δράσης των αυτοτροφικών βακτηρίων, προσθέτοντας αμμωνία, ενώ αντίστοιχα ο βαθμός απομάκρυνσης μειώνεται προσθέτοντας διάφορους αναστολείς της δράσης των αυτοτροφικών βακτηρίων (allylthiourea,  $\text{NaN}_3$ ).

Κατά τα έργα επεξεργασίας λυμάτων με σύστημα βιομεμβρανών (MBR), ο βαθμός απομάκρυνσης βρίσκεται κατά μέσο όρο στο 70% με τη μικρότερη τιμή να έχει προσδιοριστεί στο 44%.

Κατά τα έργα επεξεργασίας λυμάτων με τεχνική SBR, ο βαθμός απομάκρυνσης κυμαίνεται από 21,9 έως 48,6%, καθώς αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση από 0,1μM στο 10μM.

Κατά τα έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία εξαρτάται από την εκάστοτε χρησιμοποιούμενη μέθοδο επεξεργασίας αυτών. Πιο συγκεκριμένα, η επεξεργασία κατά την αμμοδιύλιση προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης από 23 έως 83%. Άλλες διεργασίες όπως είναι η οζόνωση, η αλκαλική οζόνωση και ο ενεργός άνθρακας προσφέρουν βαθμό απομάκρυνσης στο 77%, 68% και 85%, ενώ ο συνδυασμός διεργασιών (οζόνωση και υπεροξείδιο του υδρογόνου ή εναλλακτικά αμμοδιύλιση και MBBR ή εναλλακτικά αμμοδιύλιση και οζόνωση), προσφέρουν βαθμό απομάκρυνσης από 69% έως 99%.

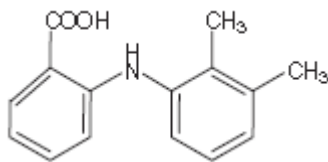
Κατά τα έργα επεξεργασίας στις εγκαταστάσεις του νερού, ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία εξαρτάται από την εκάστοτε χρησιμοποιούμενη μέθοδο επεξεργασίας αυτών. Πιο συγκεκριμένα, προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού δίνουν ικανοποιητικά ποσοστά απομάκρυνσης (85-95%), με διεργασίες όπως είναι η νανοδιύλιση και η αντίστροφη ώσμωση.



### 10.1.8 Ουσία Mefenamic acid

#### Περιγραφή

Η ουσία mefenamic acid είναι ένα μη στεροειδές αντιφλεγμονώδες φάρμακο και ανήκει στην θεραπευτική κατηγορία των αναλγητικών, αντιφλεγμονωδών. Συνήθως προδιαγράφεται για χορήγηση από το στόμα. Το mefenamic acid διατίθεται στο εμπόριο στις ΗΠΑ ως Ponstel ([http://en.wikipedia.org/wiki/Mefenamic\\_acid](http://en.wikipedia.org/wiki/Mefenamic_acid)). Ο χημικός τύπος του είναι  $C_{15}H_{15}NO_2$  και το μοριακό βάρος στα 241,28 g/mol. Η χημική δομή της ουσίας φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί.



**Εικόνα 1.** Χημική δομή της ουσίας mefenamic acid

Πηγή: M. Petrovic and D. Barcelo (2007)

#### Ιδιότητες

Το ποσοστό βιοδιαθεσιμότητας της ουσίας στον ανθρώπινο οργανισμό βρίσκεται στο 90%, μεταβολίζεται στο ήπαρ και ο χρόνος ημιζωής είναι στις 2 ώρες ([http://en.wikipedia.org/wiki/Mefenamic\\_acid](http://en.wikipedia.org/wiki/Mefenamic_acid)).

Η αποδόμηση της ουσίας κατά την απευθείας έκθεσή της στον ήλιο είναι μικρή, ενώ ο χρόνος υποδιπλασιασμού στο ανθρώπινο σώμα είναι στις 78-97 ώρες (A. Pal et al., 2010), ενώ ο χρόνος υποδιπλασιασμού της ουσίας κατά την βιοαποδόμηση στις ΕΕΑ είναι στις 300-2.500 ώρες (A. Pal et al., 2010). Η τιμή του μεγέθους  $pK_a$  είναι 4,2 και του μεγέθους  $\log K_{ow}$  είναι 5,12 (M. Petrovic and D. Barcelo, 2007).

## **Χρήσεις**

Η ουσία mefenamic acid χρησιμοποιείται για τη θεραπεία του άλγους σε χρόνιες φλεγμονώδεις και εκφυλιστικές αρθροπάθειες, συμπεριλαμβανομένου του πόνου της περιόδου, μειώνοντας τη φλεγμονή (πρήξιμο) και τις συστολές της μήτρας. Ωστόσο, η ουσία αυτή πιστεύεται ότι σχετίζεται με την αναστολή της σύνθεσης των προσταγλανδινών. Υπάρχουν επίσης στοιχεία που υποστηρίζουν τη χρήση του mefenamic acid για πρόληψη της ημικρανίας. Επίσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για τη θεραπεία της πρωτοπαθής δυσμηνόρροιας (<http://eof1.eof.gr/Syntagologio/Chapter10.htm#102>).

Δεδομένου ότι ο ηπατικός μεταβολισμός παίζει σημαντικό ρόλο στην αποβολή mefenamic acid, σε ασθενείς με γνωστή ανεπάρκεια του ήπατος μπορεί να συνταγογραφηθεί σε χαμηλότερες δόσεις. Η νεφρική ανεπάρκεια μπορεί επίσης να προκαλέσει συσσώρευση του φαρμάκου και των μεταβολιτών του στο σύστημα απέκκρισης. Ως εκ τούτου σε ασθενείς που πάσχουν από νεφρική ανεπάρκεια δεν πρέπει να συνταγογραφείται το mefenamic acid ([http://en.wikipedia.org/wiki/Mefenamic\\_acid](http://en.wikipedia.org/wiki/Mefenamic_acid)).

## **Μεταβολική τύχη στο υδάτινο περιβάλλον**

Η μέγιστη συγκέντρωση έχει καταγραφεί σε επιφανειακά νερά στα 169 ng/l, ενώ η μέση τιμή της συγκέντρωσης κυμαίνεται στα 1-20 ng/l (B. Kasprzyk-Hordern et al., 2008). Σε μεγαλύτερη συγκέντρωση έχει προσδιοριστεί από την έρευνα των A. Pal et al. (2010) έως τα 169 ng/l, ενώ από τους Ashton D. et al. (2004), αναφέρεται ότι η συγκεκριμένη ουσία έχει ανιχνευτεί σε τιμές συγκεντρώσεων που κυμαίνονται έως στα 0,36 µg/l. Επιπρόσθετα, η έρευνα των Y. Valcárcel et al. (2011) αναφέρει ότι η συγκέντρωση της ουσίας κυμαίνεται μεταξύ 26-104 ng/l.

## **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων**

### Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία, ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας κυμαίνεται μεταξύ 4-16% (A. Ziyhan and N.H. Ince, 2011).

### Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Η έρευνα των Jelic et al. (2011), αναφέρει ότι ο βαθμός απομάκρυνσης του mefenamic acid δεν είναι σταθερός και μεταβάλλεται, ανάλογα την εγκατάσταση και τις συνθήκες λειτουργίας της.

Επιπρόσθετα, η έρευνα των N. Nakada et al. (2007), αναφέρει ότι η συγκέντρωση της συγκεκριμένης ουσίας στην έξοδο της ΕΕΛ μετά από τα στάδια επεξεργασίας λυμάτων σε συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη συγκέντρωσή της στην είσοδο της εγκατάστασης. Στο ίδιο συμπέρασμα προκύπτει και η έρευνα των Radjenovic et al. (2009) και B. Kasprzyk-Hordern et al. (2009), ενώ κατά τους τελευταίους ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας από ένα δευτεροβάθμιο σύστημα ενεργού ιλύος είναι αρνητικός, όπως και από ένα δευτεροβάθμιο σύστημα προσκολλημένης βιομάζας (βιολογικά φίλτρα).

Σε αντίθεση με τους παραπάνω ερευνητές η έρευνα των J. Sirma et al. (2010), προσδιόρισε έναν βαθμό απομάκρυνσης κατά μέσο όρο της συγκεκριμένης ουσίας από ένα συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος στο 27%, ενώ στο 92% προσδιορίζει η έρευνα των Jones et al. (2007).

### MBR

Σε σύστημα βιομεμβρανών, ο βαθμός απομάκρυνσης είναι καλύτερος, σε σύγκριση με το συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος, όπως επιβεβαιώνουν και οι ερευνητές J. Sirma et al. (2010), οι οποίοι δίνουν ένα βαθμό απομάκρυνσης στο 63% κατά μέσο όρο, ο οποίος είναι μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο βαθμό του ενεργού ιλύος κατά 36%. Λίγο μεγαλύτερο βαθμό απομάκρυνσης, στο 75% προσδιορίζεται από τους A. Ziyhan and N.H. Ince (2011), ενώ η έρευνα των

Radjenovic et al. (2009) προσδιορίζει αρκετά μικρότερο ποσοστό, μεταξύ 35,5-40,5%.

Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Η έρευνα των N. Nakada et al. (2007), αναφέρει ότι η συγκέντρωση της συγκεκριμένης ουσίας στην έξοδο της ΕΕΛ μετά από στάδια επεξεργασίας λυμάτων σε συμβατικό σύστημα, στα οποία προστίθεται επιπλέον και η διεργασία της αμμοδιύλισης ή/και η διεργασία της οζόνωσης ιλύος, είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη συγκέντρωσή της στην είσοδο της εγκατάστασης.

Αντίθετα, σύμφωνα με την έρευνα των Q. Sui et al. (2010) η διεργασία της οζόνωσης, ως τριτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων προσφέρει έναν συνολικό βαθμό απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας 80-90%. Στην ίδια τάξη περίπου, αλλά με αρκετά ευρύ το κάτω όριο προσδιορίζουν και οι A. Ziyilan and N.H. Ince (2011), οι οποίοι δίνουν βαθμό απομάκρυνσης 54-99%.

Επιπρόσθετα, σύμφωνα με την έρευνα των Rosal et al. (2008), η επεξεργασία με οζόνωση και υπεροξείδιο του υδρογόνου ( $H_2O_2$ ), προσέφερε έναν βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας σε ποσοστό 96% και σε διάρκεια μόλις 5 λεπτών, ενώ η επεξεργασία με αλκαλική οζόνωση είχε απόδοση 95% στον ίδιο χρόνο.

Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις ΕΕΛ δίνονται στους πίνακες που ακολουθούν.

**Πίνακας 1α.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
4-16	A. Ziyilan and N.H. Ince (2011)



**Πίνακας 1β.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
Μεταβαλλόμενος	Jelic et al. (2011)
Αρνητικός	N. Nakada et al. (2007) Radjenovic et al. (2009) B. Kasprzyk-Hordern et al. (2009)
27	J. Sipma et al. (2010)
92	Jones et al. (2007)

**Πίνακας 1γ.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
35,5-40,5	Radjenovic et al. (2009)
63	J. Sipma et al. (2010)
75	A. Ziyilan and N.H. Ince (2011)

**Πίνακας 18.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
Αρνητικός (αμμοδιύλιση ή/και οζόνωση)	N. Nakada et al. (2007)
54-99 (οζόνωση)	A. Ziyhan and N.H. Ince (2011)
80-90 (οζόνωση)	Q. Sui et al. (2010)
96 (οζόνωση και υπεροξείδιο του υδρογόνου)	Rosal et al. (2008)
95 (αλκαλική οζόνωση)	Rosal et al. (2008)

### **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού**

#### Προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού

Η εφαρμογή της νανοδιύλισης προσέδωσε έναν βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας σε ποσοστό 30%, ενώ η διεργασία της αντίστροφης ώσμωσης προσέδωσε έναν βαθμό απομάκρυνσης που κυμαίνεται μεταξύ 45-70% (Radjenovic et al., 2008).

### **Συμπεράσματα**

Κατά τα έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας, έχει παρατηρηθεί, κατά την βιβλιογραφική ανασκόπηση, ότι η συγκέντρωση της συγκεκριμένης ουσίας μειώνεται σε ποσοστό 4-16%.

Κατά τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας κυμαίνεται από αρνητικά ποσοστά έως 92%.

Κατά τα έργα επεξεργασίας λυμάτων με σύστημα βιομεμβρανών (MBR), ο βαθμός απομάκρυνσης βρίσκεται στο 53%.

Κατά τα έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία εξαρτάται από την εκάστοτε χρησιμοποιούμενη μέθοδο επεξεργασίας αυτών. Πιο συγκεκριμένα, η επεξεργασία με αμμοδιύλιση ή/και οζόνωση προσφέρει αρνητικό βαθμό απομάκρυνσης, ενώ οι διεργασίες της οζόνωσης και της αλκαλικής οζόνωσης προσφέρουν βαθμό απομάκρυνσης στο 80% και 95% αντίστοιχα. Επιπρόσθετα, ο συνδυασμός διεργασιών (οζόνωση και υπεροξείδιο του υδρογόνου), προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης στο 96%.

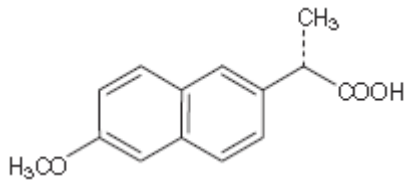
Κατά τα έργα επεξεργασίας στις εγκαταστάσεις του νερού, ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία εξαρτάται από την εκάστοτε χρησιμοποιούμενη μέθοδο επεξεργασίας αυτών. Πιο συγκεκριμένα, προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού δίνουν ποσοστά απομάκρυνσης στο 30% κατά την τεχνική της νανοδιύλισης, ενώ η διεργασία της αντίστροφης ώσμωσης προσέδωσε έναν βαθμό απομάκρυνσης που κυμαίνεται μεταξύ 45-70%.



### 10.1.9 Ουσία Naproxen

#### Περιγραφή

Η ουσία naproxen είναι ένα μη στεροειδές αντιφλεγμονώδες φάρμακο (ΜΣΑΦ) και ανήκει στην θεραπευτική κατηγορία των αναλγητικών, αντιπυρετικών, αντιφλεγμονωδών φαρμάκων (<http://en.wikipedia.org/wiki/Naproxen>). Ο χημικός τύπος της ουσίας είναι  $C_{14}H_{14}O_3$  και το μοριακό βάρος είναι στα 230,26 g/mol. Η χημική δομή της ουσίας φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί. Οι μεταβολίτες της ουσίας είναι O-Desmethyl-naproxen με μοριακό βάρος 215 g/mol (J.B. Quintana et al., 2005).



**Εικόνα 1.** Χημική δομή της ουσίας naproxen

Πηγή: M. Petrovic and D. Barcelo (2007)

#### Ιδιότητες

Η ουσία naproxen παρουσιάζει ποσοστό βιοδιαθεσιμότητας στον ανθρώπινο οργανισμό, κατά τη διάρκεια θεραπευτικής χρήσης, κατά 95% (χορήγηση από το στόμα). Κατά την είσοδο της στον ανθρώπινο οργανισμό μεταβολίζεται στο ήπαρ, ενώ ο χρόνος ημιζωής της κυμαίνεται μεταξύ 12-24 ώρες (<http://en.wikipedia.org/wiki/Naproxen>).

Ο χρόνος υποδιπλασιασμού της ουσίας είναι στα 42 λεπτά, κατά τη διάρκεια της απευθείας έκθεσης στον ήλιο και σε παρουσία μεταλλικού νερού (A. Pal et al., 2010). Η τιμή του μεγέθους  $pK_a$  είναι 4,15 και του μεγέθους  $\log K_{ow}$  είναι 3,18 (M. Petrovic and D. Barcelo, 2007).

### **Χρήσεις**

Η ουσία naproxen χρησιμοποιείται για τη θεραπεία της πρωτοπαθούς δυσμηνόρροιας, όπως και για τη μείωση του πόνου, του πυρετού, της φλεγμονής και της ακαμψίας που προκαλούνται από συνθήκες, όπως οστεοαρθρίτιδα, πέτρες στα νεφρά, ρευματοειδή αρθρίτιδα, ψωριασική αρθρίτιδα, αρθρίτιδα, αγκυλοποιητική σπονδυλίτιδα, εμμηνόρροιας κράμπες, τενοντίτιδα, θυλακίτιδα ([http:// en.wikipedia.org/wiki/Naproxen](http://en.wikipedia.org/wiki/Naproxen)). Η κύρια δράση της ουσίας επέρχεται λόγω της μείωσης των ορμονών που προκαλούν φλεγμονή και πόνο στο σώμα ([http:// www.drugs.com/naproxen.html](http://www.drugs.com/naproxen.html)).

Στην περίπτωση της Αυστραλίας, η κατανάλωση του naproxen το 1998 ήταν 1.159,9 mg/κάτοικο, ενώ στην Ισπανία το 2003 ήταν στα 986,1 mg/κάτοικο. Αρκετά χαμηλότερα βρίσκεται η Γαλλία, στα 646,2 mg/κάτοικο (M. Carballa et al., 2008).

### **Τοξικότητα**

Ο δείκτης επικινδυνότητας ορίζεται ως το λόγο των μετρήσιμων τιμών των συγκεντρώσεων της ουσίας που εξετάζεται προς την εκτιμούμενη τιμή συγκέντρωσης της ουσίας που δεν προκαλεί κάποια επίπτωση. Η εκτιμούμενη τιμή προκύπτει από βιβλιογραφικά δεοδμένα κυρίως δεδομένα για την επίδραση της ουσίας σε μικροοργανισμούς. Η μετρήσιμη τιμή της συγκέντρωσης για λόγους ασφαλείας μπορεί να ληφθεί η μέγιστη τιμή της συγκέντρωσης που προσδιορίζεται. Εναλλακτικά, ως μετρούμενη τιμή συγκέντρωσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί και η εκτιμούμενη τιμή της συγκέντρωσης στον συγκεκριμένο αποδέκτη (M. Gros et al., 2010). Για τιμές του λόγου μικρότερες της μονάδας δε προκύπτει σοβαρός λόγος για την τοξικότητα της ουσίας που εξετάζεται. Σε τιμές του λόγου μεγαλύτερες της μονάδας, τότε είναι πιθανό να προκληθούν οικολογικές ή/ και τοξικές επιδράσεις στον συγκεκριμένο αποδέκτη (M. Gros et al., 2010).

Για την ουσία Naproxen έχει προσδιοριστεί η τιμή του δείκτη επικινδυνότητας ίση με 0,01, για την έξοδο ΕΕΑ, ενώ σε επιφανειακά νερά η τιμή μειώνεται κάτω από 0,005 (M. Gros et al., 2010).

### **Μεταβολική τύχη στο υδάτινο περιβάλλον**

Η συγκεκριμένη ουσία έχει ανιχνευτεί σε επιφανειακά νερά σε συγκεντρώσεις της τάξης των 110 ng/l (M. Gros et al, 2010), ενώ η μέγιστη συγκέντρωση έχει καταγραφεί στα 146 ng/l από τους B. Kasprzyk-Hordern et al. (2008) ή στα 181 ng/l από τους A. Pal et al. (2010). Σε αρκετά μεγαλύτερη συγκέντρωση έχει προσδιοριστεί από την έρευνα των Kosjek T. (2005), κατά την οποία, η συγκεκριμένη ουσία έχει ανιχνευτεί σε τιμές συγκεντρώσεων που κυμαίνονται έως στα 0,31 μg/l, ενώ η έρευνα των Y. Valcárcel et al. (2011) αναφέρει ότι η συγκέντρωση της ουσίας κυμαίνεται μεταξύ 387-3.140 ng/l.

Η έρευνα των Peng et al. (2008) ξεχωρίζει τα επιφανειακά νερά στις διάφορες ηπείρους και δημιουργεί έτσι μία κατάταξη σε ομάδες χωρών. Πιο συγκεκριμένα στην Κίνα η ουσία ανιχνεύεται σε συγκεντρώσεις έως τα 328 ng/l, στη βόρειο Αμερική σε συγκεντρώσεις έως 4.500 ng/l και στην Ευρώπη σε συγκεντρώσεις έως 380 ng/l.

### **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων**

#### Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Ο βαθμός απομάκρυνσης κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία για την συγκεκριμένη ουσία είναι στο 22% (S. Zorita et al., 2009), ενώ πολύ χαμηλότερα στο 2% προσδιορίζεται από την έρευνα των M. Carballa et al. (2004).

Η συσσωμάτωση/ κροκίδωση κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων επιφέρει ένα βαθμό απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας από την υδατική φάση. Η προσθήκη του κροκιδωτικού  $\text{FeCl}_3$  προσφέρει έναν βαθμό απομάκρυνσης κατά 20%, ενώ η προσθήκη του κροκιδωτικού  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  προσφέρει έναν βαθμό απομάκρυνσης μόλις κατά 4%. Εναλλακτικά, η προσθήκη του κροκιδωτικού PAX προσφέρει έναν βαθμό απομάκρυνσης κατά 3% (M. Carballa et al., 2005).

Κατά την καθίζηση των στερεών στην πρωτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων, με μικρό περιεχόμενο σε λίπη (60 mg/l), ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας είναι στο 15% το χειμώνα (12°C) και στο 30% το καλοκαίρι (25°C). Στην περίπτωση του υψηλού περιεχομένου σε λίπη (150

mg/l), ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας ανέρχεται στο 12% το χειμώνα και στο 29% το καλοκαίρι (M. Carballa et al., 2005).

#### Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας κατά τον βιολογικό αντιδραστήρα είναι στο 45% (M. Carballa et al., 2004). Επιπρόσθετα, σύμφωνα με την έρευνα των Sonia Suarez et al. (2010) αναφέρεται ότι στην αερόβια δεξαμενή η μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας επιτυγχάνεται σε ποσοστό 86%, ενώ στον ανοξικό αντιδραστήρα η μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας επιτυγχάνεται σε ποσοστό 9% (Sonia Suarez et al., 2010).

Η διεργασία της νιτροποίησης συμβάλλει στην απομάκρυνση της ουσίας με ανάλογο τρόπο. Για παράδειγμα σε αρχική συγκέντρωση αμμωνίας 20 mg/l, το ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας βρίσκεται στο 31%. Καθώς αυξάνεται συγκέντρωσης της αμμωνίας στα 100 mg/l, το ποσοστό απομάκρυνσης αυξάνεται στο 75%. Η επιβεβαίωση της δράσης των νιτροποιητών στην απομάκρυνση της ουσίας επέρχεται με την προσθήκη αναστολέων των αυτοτροφικών βακτηρίων, κατά την οποία εξάγεται το αποτέλεσμα ότι η προσθήκη της allylthiourea (ATU) μειώνει το ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας στο 33%, σε σύγκριση με το ποσοστό που επιτυγχάνεται χωρίς την προσθήκη που είναι στο 73%, ενώ με την προσθήκη του αναστολέα  $\text{NaN}_3$ , το ποσοστό απομάκρυνσης μειώνεται στο 5%. Επιπρόσθετα, πειράματα που έγιναν σε συμβατικά συστήματα ενεργού ιλύος και σε συστήματα επεξεργασίας λυμάτων με ενισχυμένη τη διεργασία της νιτροποίησης (30mg  $\text{NH}_4\text{-N/gMLVSS/h}$ ), έδειξαν ότι στο τελευταίο σύστημα το ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας είναι στο 75%, σε σύγκριση με το αντίστοιχο ποσοστό απομάκρυνσης που επιτυγχάνεται από το συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος που είναι στο 55% (N.H. Tran et al., 2009).

Σύμφωνα με την έρευνα των Jelic et al. (2011), η ουσία naproxen απομακρύνθηκε από την ΕΕΛ σε ποσοστό πάνω από 80%, χωρίς να συσσωρευτεί κάποιο ποσοστό στην λάσπη. Στο ίδιο συμπέρασμα προβαίνουν και οι έρευνες των Lishman et al. (2006), Sim et al. (2010) και Zorita et al. (2009). Σε ακόμα καλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης αποφαίνεται η έρευνα των

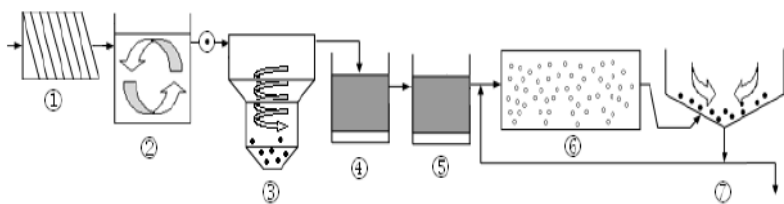


Lishman et al. (2006), όπως και των Lundstrom et al. (2010) και Laven et al. (2009) κατά τους οποίους ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας κυμαίνεται από 79-98% με μέσο όρο το 93%. Η έρευνα των Radjenovic et al. (2009) δίνει στο 71,8%, ενώ κατά τους J.T. Yu et al. (2006) προσδιορίζεται στο 88%.

Με χαμηλότερα όρια εύρους βρίσκεται η έρευνα των N. Nakada et al. (2007), οι οποίοι υπολογίζουν στο 58-89%. Σε ποσοστό 78% προσδιορίζει η έρευνα των B. Kasprzyk-Hordern et al. (2009), ενώ σε ακόμα χαμηλότερο ποσοστό αναφέρουν στην έρευνά τους οι J. Sirma et al. (2010), στο 66% κατά μέσο όρο, αναφέροντας παράλληλα ότι έφτασε σε ορισμένες περιπτώσεις και το 98%. Ακόμα μικρότερο ποσοστό για τη συγκεκριμένη ουσία προκύπτει από την έρευνα των M. Carballa et al. (2004) κατά την οποία βρίσκεται στο 48%, ενώ η έρευνα των V. Kostakoroulou et al. (2011) προσδιορίζει σε ποσοστό 31,6%.

Επιπλέον, ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας από ένα δευτεροβάθμιο σύστημα προσκολλημένης βιομάζας (βιολογικά φίλτρα) είναι στο 59% (B. Kasprzyk-Hordern et al., 2009), ενώ σύμφωνα με την έρευνα των V. Matamoros et al. (2009) σε 16 μικρής κλίμακας οικιακές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας είναι πλήρης.

Τέλος, από εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων που λειτουργεί στο Αγρίνιο, το ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας βρίσκεται κατά μέσο όρο στο 82%, από ένα σύστημα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων (εικόνα 2- σημείο 7) (Stamatis et al., 2011).



**Εικόνα 2.** Διάγραμμα ροής της μονάδας επεξεργασίας λυμάτων της πόλης του Αγρινίου: 1. Σχάρες, 2. Δεξαμενή εξισορρόπησης ροής, 3. Δεξαμενή απομάκρυνσης αιωρούμενων στερεών, 4. Προανοξική δεξαμενή, 5. Δεξαμενή απομάκρυνσης φωσφόρου, 6. Δεξαμενή δευτεροβάθμιας επεξεργασίας, 7. Δευτεροβάθμια καθίζηση.®Σημεία δειγματοληψίας.

### MBR

Σε σύστημα βιομεμβρανών, ο βαθμός απομάκρυνσης είναι καλύτερος, σε σύγκριση με το συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος, όπως άλλωστε επιβεβαιώνουν και οι ερευνητές J. Sipma et al. (2010), δίνοντας ένα βαθμό απομάκρυνσης στο 85% κατά μέσο όρο, ο οποίος είναι μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο βαθμό του ενεργού ιλύος κατά 19%. Σε ποσοστό πάνω από 90% προσδιορίζει η έρευνα των Radjenovic et al. (2009), ενώ με ευρύτερα όρια προσδιορίζουν το βαθμό απομάκρυνσης οι A. Ziyhan and N.H. Ince (2011), οι οποίοι αναφέρουν 36-99%, όπως επίσης και η έρευνα των Lundstrom et al. (2010) και Laven et al. (2009), κατά τους οποίους το σύστημα MBR προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης μεγαλύτερο από 99%. Επιπρόσθετα, οι S.A. Snyder et al. (2007) προσδιορίζουν σε ποσοστό μεγαλύτερο του 85%, οι J.B. Quintana et al. (2005) σε ποσοστό 71%, ενώ η έρευνα των Kim et al. (2007) προσδιορίζει αρκετά χαμηλότερα, στο 41%.

### SBR

Η απομάκρυνση της ουσίας σε ένα σύστημα SBR (sequencing batch reactors) εξαρτάται από τη αρχική συγκέντρωση της ουσίας που υπάρχει μέσα στη δεξαμενή. Για παράδειγμα, με προσθήκη 0,1  $\mu\text{M}$  της ουσίας επιτυγχάνεται απομάκρυνση σε ποσοστό 23,3%, με προσθήκη 1  $\mu\text{M}$  της ουσίας επιτυγχάνεται απομάκρυνση 36,4% και με προσθήκη 10  $\mu\text{M}$  της ουσίας επιτυγχάνεται απομάκρυνση 91,3% (S. Wang and C.K. Gunsch, 2011).

### Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Σε συνδυασμό με την αμμοδιήθηση, ο βαθμός απομάκρυνσης είναι ο ίδιος σε σύγκριση με το συμβατικό δευτεροβάθμιο σύστημα επεξεργασίας, στο 96% (Lundstrom et al., 2010, Laven et al., 2009). Αρκετά μικρότερη απομάκρυνση σε σύγκριση με το συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος προσδιορίζει και η έρευνα των N. Nakada et al. (2007) στο 52%, ενώ σε άλλη δειγματοληψία και ανάλυση προσδιορίστηκε από τους ίδιους στο 90%. Η διεργασία της αμμοδιήθησης σε συνέχεια με σύστημα MBBR προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης 98% (Lundstrom et al., 2010, Laven et al., 2009). Εναλλακτικά, η αμμοδιήθηση σε συνέχεια με

οζόνωση προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης μεγαλύτερο από 99% (Lundstrom et al., 2010, Laven et al., 2009), ενώ η αμμοδιήθηση σε συνέχεια με οζόνωση και σύστημα MBBR προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης μεγαλύτερο από 99% (Lundstrom et al., 2010, Laven et al., 2009).

Επιπρόσθετα, ο συνδυασμός των αμμόφιλτρων με μονάδα χλωρίωσης, μετά τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας, προσφέρει πλήρη συνολικό βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας (V. Kostakoroulou et al., 2011).

Ο βαθμός απομάκρυνσης μετά την δευτεροβάθμια επεξεργασία και μετά τις διεργασίες κροκίδωσης και καθίζησης, για την συγκεκριμένη ουσία είναι στο 93%, όπου αποδεικνύει ότι δεν προσφέρει περισσότερο από το συμβατικό δευτεροβάθμιο σύστημα επεξεργασίας λυμάτων (S. Zorita et al., 2009). Επιπρόσθετα, ο βαθμός απομάκρυνσης μετά την δευτεροβάθμια επεξεργασία και μετά τις διεργασίες κροκίδωσης/καθίζησης και αμμοδιύλισης, για την συγκεκριμένη ουσία είναι στο 94% (S. Zorita et al., 2009).

Η διεργασία της οζόνωσης, ως τριτοβάθμια επεργασία των λυμάτων προσφέρει έναν συνολικό βαθμό απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας κατά 99,9% (N. Nakada et al., 2007). Στην ίδια τάξη, αλλά με ευρύτερα όρια προσδιορίζουν και οι A. Ziyilan and N.H. Ince (2011), οι οποίοι δίνουν βαθμό απομάκρυνσης 68-99%. Σε πλήρη βαθμό απομάκρυνσης προκύπτει με την εφαρμογή 0,4 mg O<sub>3</sub>/mg TOC, ενώ ο βαθμός απομάκρυνσης μειώνεται στο 70% με δόση όζοντος 2,5 mg/l και ελεύθερο χλώριο 3,5 mg/l (A. Pal et al., 2010).

Επιπλέον, σύμφωνα με την έρευνα των Rosal et al. (2008), η επεξεργασία με οζόνωση και υπεροξείδιο του υδρογόνου (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), προσέφερε έναν βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας σε ποσοστό 93% και σε διάρκεια μόλις 5 λεπτών, όπως και η επεξεργασία με αλκαλική οζόνωση, η οποία είχε την ίδια απόδοση και στον ίδιο χρόνο.

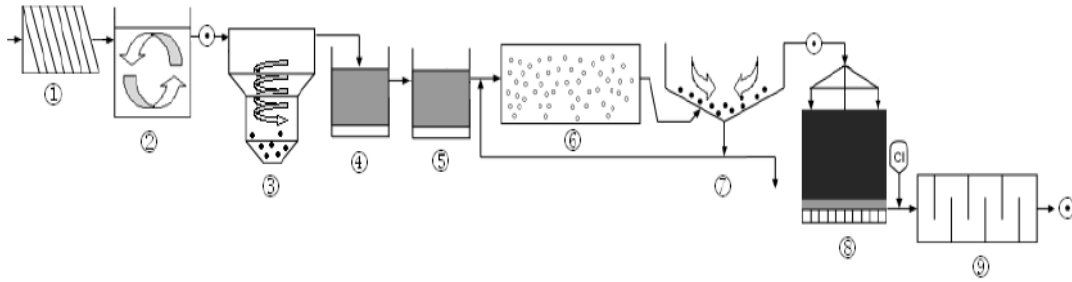
Ακόμα, σύμφωνα με την έρευνα των S. D. Kim et al. (2007) ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας από την διεργασία της αντίστροφης ώσμωσης βρίσκεται σε ποσοστό μεγαλύτερο του 99%, εφόσον η συγκέντρωση στην έξοδο προσδιορίστηκε κάτω του ορίου ανίχνευσης, ενώ η έρευνα των S.A. Snyder et al. (2007) αναφέρουν ότι η επεξεργασία των λυμάτων με μεμβράνες αντίστροφης ώσμωσης προσφέρει ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας

μεγαλύτερο του 79%. Η περαιτέρω προσθήκη της υπεριώδους ακτινοβολίας, στην διεργασία της αντίστροφης ώσμωσης, δεν μπορεί να αποδείξει την επίδρασή του UV, εφόσον η ουσία ήδη ανιχνεύεται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Επιπρόσθετα, σύμφωνα με την έρευνα των S. D. Kim et al. (2007) ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας από την διεργασία της νανοδιύλισης βρίσκεται σε ποσοστό μεγαλύτερο του 99%, εφόσον η συγκέντρωση στην έξοδο προσδιορίστηκε κάτω του ορίου ανίχνευσης. Επιπρόσθετα, η περαιτέρω προσθήκη της υπεριώδους ακτινοβολίας, στην διεργασία της νανοδιύλισης, δεν μπορεί να αποδείξει την επίδρασή του UV, εφόσον η ουσία ήδη ανιχνεύεται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις.

Η διαδικασία της υπερδιήθησης σε λύματα εξόδου από δευτεροβάθμια επεξεργασία δεν προσφέρει ικανοποιητικά αποτελέσματα στην μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας, εφόσον το ποσοστό απομάκρυνσης είναι στο 12,5% (S.A. Snyder et al., 2007).

Για την απομάκρυνση της ουσίας σε ποσοστό 90% η δόση του ενεργού άνθρακα σε σκόνη που χρησιμοποιήθηκε ήταν 16 mg/l, ενώ η δόση του κοκκώδη ενεργού άνθρακα ήταν 23 mg/l, όπου η αρχική συγκέντρωση της ουσίας ήταν στα 500 ng/l (Z. Yu et al., 2009). Επιπρόσθετα, κατά την έρευνα των Caroline Säfström (2008), η προσθήκη ενεργού άνθρακα σε σκόνη, κατά την βιολογική επεξεργασία των λυμάτων, συμβάλλει στην περαιτέρω απομάκρυνση της ουσίας, δίνοντας ένα συνολικό βαθμό απομάκρυνσης στο 92% με δόση του ενεργού άνθρακα 0,01-0,05 g/l, σε σύγκριση με τον βαθμό απομάκρυνσης χωρίς την προσθήκη ενεργού άνθρακα που είναι 65%.

Τέλος, από εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων που λειτουργεί στο Αγρίνιο, το συνολικό ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας βρίσκεται κατά μέσο όρο στο 92%, από ένα σύστημα τριτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων (εικόνα 3-σημείο 9) που περιλαμβάνει αμμόφιλτρα και μονάδα χλωρίωσης (Stamatis et al., 2011).



**Εικόνα 2.** Διάγραμμα ροής της μονάδας επεξεργασίας λυμάτων της πόλης του Αγρινίου: 1. Σχάρες, 2. Δεξαμενή εξισορρόπησης ροής, 3. Δεξαμενή απομάκρυνσης αιωρούμενων στερεών, 4. Προανοξική δεξαμενή, 5. Δεξαμενή απομάκρυνσης φωσφόρου, 6. Δεξαμενή δευτεροβάθμιας επεξεργασίας, 7. Δευτεροβάθμια καθίζηση, 8. Αμμόφιλτρα, 9. Μονάδα χλωρίωσης.®Σημεία δειγματοληψίας.

Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις ΕΕΛ δίνονται στους πίνακες που ακολουθούν.

**Πίνακας 1α.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων	
Βαθμός απομάκρυνσης (%)	Αναφορά
22	S. Zorita et al. (2009)
2	M. Carballa et al. (2004)
20 (κροκίδωση με το $\text{FeCl}_3$ )	M. Carballa et al. (2005)
4 (κροκίδωση με το $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ )	M. Carballa et al. (2005)
3 (κροκίδωση με το PAX)	M. Carballa et al. (2005)
15 (καθίζηση με χαμηλό περιεχόμενο σε λίπη, χειμώνας)	M. Carballa et al. (2005)
30 (καθίζηση με χαμηλό περιεχόμενο σε λίπη, καλοκαίρι)	M. Carballa et al. (2005)

<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
12 (καθίζηση με υψηλό περιεχόμενο σε λίπη, χειμώνας)	M. Carballa et al. (2005)
29 (καθίζηση με υψηλό περιεχόμενο σε λίπη, καλοκαίρι)	M. Carballa et al. (2005)

**Πίνακας 1β.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
45 (βιολογικός αντιδραστήρας)	M. Carballa et al. (2004)
86 (αερόβια δεξαμενή)	Sonia Suarez et al. (2010)
9 (ανοξικός αντιδραστήρας)	Sonia Suarez et al. (2010)
31 (20 mg/l αμμωνία)	N.H. Tran et al. (2009)
75 (100 mg/l αμμωνία)	N.H. Tran et al. (2009)
33 (προσθήκη allylthiourea)	N.H. Tran et al. (2009)
5 (προσθήκη NaN <sub>3</sub> )	N.H. Tran et al. (2009)
75 (30mg NH <sub>4</sub> -N/gMLVSS/h)	N.H. Tran et al. (2009)
55 (τυπική τιμή NH <sub>4</sub> -N/gMLVSS/h)	N.H. Tran et al. (2009)
31,6	V. Kostakopoulou et al. (2011)
48	M. Carballa et al. (2004)
59 (βιολογικά φίλτρα)	B. Kasprzyk-Hordern et al. (2009)
65	Caroline Säfström (2008)
66 (μέγιστη τιμή 98)	J. Sipma et al. (2010)
58-89	N. Nakada et al. (2007)

<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
71,8	Radjenovic et al. (2009)
78	B. Kasprzyk-Hordern et al. (2009)
> 80	Jelic et al. (2011) Lishman et al. (2006) Sim et al. (2010) Zorita et al. (2009)
82	Stamatis et al. (2011)
88	J.T. Yu et al. (2006)
79-98 (μέση τιμή 93)	Lishman et al. (2006) Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)
100 (οικιακές ΕΕΛ)	V. Matamoros et al. (2009)

**Πίνακας 1γ.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
41	Kim et al. (2007)
71	J.B. Quintana et al. (2005)
85	J. Sipma et al. (2010)
90	Radjenovic et al. (2009)
36-99	A. Ziyilan and N.H. Ince (2011)
> 85	S.A. Snyder et al. (2007)
> 99	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)

**Πίνακας 1δ.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - SBR.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - SBR</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
23,3 (αρχική συγκέντρωση 0,1 μM)	S. Wang and C.K. Gunsch (2011)
36,4 (αρχική συγκέντρωση 1 μM)	S. Wang and C.K. Gunsch (2011)
91,3 (αρχική συγκέντρωση 10 μM)	S. Wang and C.K. Gunsch (2011)

**Πίνακας 1ε.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
12,5 (υπερδιήθηση)	S.A. Snyder et al. (2007)
96 (αμμοδιύλιση)	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)
52-90 (αμμοδιύλιση)	N. Nakada et al. (2007)
98 (αμμοδιύλιση και MBBR)	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)
99 (αμμοδιύλιση και οζόνωση)	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)
> 99 (αμμοδιύλιση, οζόνωση και MBBR)	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)
100 (αμμόφιльтра και χλωρίωση)	V. Kostakopoulou et al. (2011)
92 (αμμόφιльтра και χλωρίωση)	Stamatis et al. (2011)
93 (κροκίδωση και καθίζηση)	S. Zorita et al. (2009)



<b>Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
94 (κροκίδωση/καθίζηση και αμμοδιύλιση)	S. Zorita et al. (2009)
99,9 (οζόνωση)	N. Nakada et al. (2007)
68-99 (οζόνωση)	A. Ziyilan and N.H. Ince (2011)
100 (δόση όζοντος 0,4 mg O <sub>3</sub> /mg TOC)	A. Pal et al. (2010)
70 (οζόνωση 2,5 mg/l και χλωρίωση 3,5 mg/l)	A. Pal et al. (2010)
93 (οζόνωση και υπεροξείδιο του υδρογόνου)	Rosal et al. (2008)
93 (αλκαλική οζόνωση)	Rosal et al. (2008)
> 99 (αντίστροφη ώσμωση)	S. D. Kim et al. (2007)
> 79 (αντίστροφη ώσμωση)	S.A. Snyder et al. (2007)
> 99 (αντίστροφη ώσμωση και UV)	S. D. Kim et al. (2007)
> 99 (νανοδιύλιση)	S. D. Kim et al. (2007)
> 99 (νανοδιύλιση και UV)	S. D. Kim et al. (2007)
90 (ενεργός άνθρακας σε σκόνη στα 16 mg/l ή κοκκώδης στα 23 mg/l)	Z. Yu et al. (2009)
92 (ενεργός άνθρακας σε σκόνη στα 0,01-0,05 g/l)	Caroline Säfström (2008)

#### Έργα επεξεργασίας της ιλύος

Σύμφωνα με την έρευνα των Carballa et al. (2007), η ουσία Naproxen εισέρχεται σε συγκέντρωση στα 11 µg/l και ύστερα από μεσοφιλική αναερόβια χώνευση σε εργαστηριακή κλίμακα η συγκέντρωση στην έξοδο του χωνευτή ήταν στα 2,0 µg/l, ενώ η προσρόφηση στην βιομάζα ήταν κάτω του ορίου ανίχνευσης (0,1 µg/l). Αντίστοιχα, σε θερμοφιλικό αναερόβιο χωνευτή η συγκέντρωση στην

υδατική φάση ήταν 1,1 µg/l. Ο συνολικός βαθμός απομάκρυνσης για τη συγκεκριμένη ουσία προσδιορίστηκε στο 88%.

### **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού**

#### Συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού

Η διεργασία της αμμοδιύλισης που πραγματοποιείται σε μία EEN προσφέρει έναν βαθμό απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας κατά 10% (N. Vieno et al., 2007).

Σύμφωνα με την έρευνα των M.M. Huber et al. (2005), η οξείδωση των υδάτων με ClO<sub>2</sub> επηρεάζει τη συγκέντρωση των αντιβιοτικών και των οιστρογόνων και ο βαθμός απομάκρυνσης των ουσιών αυτών εξαρτάται από το χρόνο επαφής σε σταθερές λειτουργικές συνθήκες pH και θερμοκρασίας. Πιο συγκεκριμένα, σε χρόνο επαφής 30 λεπτών, με δόση ClO<sub>2</sub>=0,95 mg/l, pH=7,4 και T=20° C η συγκέντρωση της ουσίας μειώθηκε στο 53% της αρχικής συγκέντρωσης.

Επιπρόσθετα, η χλωρίωση που επιτυγχάνεται σε μία EEN με δόσεις χλωρίου 3-3,8 mg/l, προσφέρει έναν βαθμό απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας κατά 80-95% (M. Benotti et al., 2009).

#### Προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού

Η συγκεκριμένη ουσία στο νερό πριν την εγκατάσταση επεξεργασίας νερού βρίσκεται σε συγκέντρωση που κυμαίνεται μεταξύ 99,0-152 ng/l, όπου μετά από την επεξεργασία με προχλωρίωση, κροκίδωση/συσσωμάτωση/καθίζηση, αμμοδιύλιση, οζόνωση, ενεργός άνθρακας και διύλιση επιτυγχάνεται ένας βαθμός απομάκρυνσης γύρω στο 99% (Boleda et al., 2011). Η περαιτέρω επεξεργασία με τις διεργασίες της υπερδιήθησης, της αντίστροφης ώσμωσης και της επαναμετάλλωσης επιτυγχάνεται ένας συνολικός βαθμός απομάκρυνσης μεγαλύτερος από 99% (Boleda et al., 2011).

Ο ενεργός άνθρακας που χρησιμοποιείται σε μία EEN προσφέρει έναν βαθμό απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας κατά 52% (N. Vieno et al., 2007b, P. Westerhoff et al., 2005), ενώ η οζόνωση που επιτυγχάνεται σε μία EEN με δόσεις

όζοντος 1,2-1,5 mg/l, προσφέρει έναν βαθμό απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας κατά 75% (N. Vieno et al., 2007, T. Ternes et al., 2002).

Τέλος, η φωτόλυση που πραγματοποιείται σε επιφανειακά νερά σε μήκος κύματος 254 nm (0,4 kJ/m<sup>2</sup>) προσδίδει έναν βαθμό απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας κατά 29% (I. Kim and H. Tanaka, 2009, S. Anonica et al., 2008).

Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις ΕΕΝ δίνονται στους πίνακες που ακολουθούν.

**Πίνακας 2α.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού. Συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού.

<b>Συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
10 (αμμοδιύλιση)	N. Vieno et al. (2007)
53 (χλωρίωση με δόση ClO <sub>2</sub> =0,95 mg/l)	M.M. Huber et al. (2005)
80-95 (χλωρίωση με δόσεις χλωρίου 3-3,8 mg/l)	M. Benotti et al. (2009)

**Πίνακας 2β.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού. Προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού.

<b>Προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
99 (οζόνωση, ενεργός άνθρακας και διύλιση)	Boleda et al. (2011)
> 99 (οζόνωση, ενεργός άνθρακας, διύλιση, υπερδιήθηση, αντίστροφη ώσμωση και επαναμετάλλωση)	Boleda et al. (2011)
29 (φωτόλυση σε $\lambda=254$ nm)	I. Kim and H. Tanaka (2009) S. Anonica et al. (2008)
52 (ενεργός άνθρακας)	N. Vieno et al. (2007b) P. Westerhoff et al. (2005)
75 (οζόνωση με δόσεις όζοντος 1,2-1,5 mg/l)	N. Vieno et al. (2007) T. Ternes et al. (2002)

### **Συμπεράσματα**

Ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας Naproxen εξαρτάται από το pH του διαλύματος και συγκεκριμένα αυξανόμενου του pH από το 5 στο 9, παρατηρείται μείωση της απομάκρυνσης της όξινης φαρμακευτικής ουσίας σταδιακά από το 99% στο 84% (J.R. Dominguez et al., 2011).

Η απομείωση της συγκέντρωσης της συγκεκριμένης ουσίας σε μία ΕΕΛ εξασφαλίζεται από την πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια επεξεργασία των λυμάτων κατά το 1/2 και στη συνέχεια το υπόλοιπο 1/2 της συγκέντρωσης απομακρύνεται μέσω της οζόνωσης (N. Nakada et al., 2007).

Σύμφωνα με την έρευνα των J.H. Al-Rifai et al. (2011), η ουσία απομακρύνεται σε ποσοστό πάνω από 85% από ένα συμβατικό σύστημα επεξεργασίας λυμάτων,

ενώ σε ποσοστό έως 15% απομακρύνεται μέσω των προχωρημένων μεθόδων επεξεργασίας όπως είναι η μικροδιύλιση και η αντίστροφη ώσμωση.

Η έρευνα των Sonia Suarez et al. (2010) αναφέρει ότι κατά την αερόβια επεξεργασία, ο βιολογικός μετασχηματισμός συμβάλλει στην διάσπαση της ουσίας σε ποσοστό 85-90%, ενώ κατά την ανοξική ζώνη το ποσοστό συμβολής είναι έως 10%.

Κατά την κατάστροψη ενός ισοζυγίου μάζας, ώστε να δοθεί μία ολιστική άποψη της μεταβολικής τύχης της naproxen έχουν αναφερθεί τα παρακάτω.

Από την συνολική συγκέντρωση της ουσίας, σε ένα σύστημα SBR αρχικής συγκέντρωσης 10  $\mu\text{M}$ , σε ποσοστό 8% παραμένει στην υδατική φάση, ένα ποσοστό 90% βιοαποδομείται από τους μικροοργανισμούς, ενώ το υπόλοιπο 2% της συγκέντρωσης της ουσίας προσροφείται στην ιλύ. Επιπρόσθετα, σε batch πειράματα έχει αποδειχτεί ότι η συγκέντρωση της ουσίας που παραμένει στην υδατική φάση αυξάνεται στο ποσοστό 41%, ενώ η βιοαποδόμηση μειώνεται στο ποσοστό 41% και η προσρόφηση στην ιλύ βρίσκεται στο ποσοστό 18% (S. Wang and C.K. Gunsch, 2011).

Κατά τα έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας, έχει παρατηρηθεί, κατά την βιβλιογραφική ανασκόπηση, ότι η συγκέντρωση της συγκεκριμένης ουσίας μειώνεται σε μικρό ποσοστό (12%), ενώ η απομάκρυνση εξαρτάται από το περιεχόμενο των λυμάτων σε λίπη, από την προσθήκη κροκιδωτικού, καθώς και από τις επικρατούσες περιβαλλοντικές συνθήκες. Πιο συγκεκριμένα, σε υψηλό περιεχόμενο σε λίπη, η απομάκρυνση της ουσίας προσδιορίζεται σε ποσοστό 12%, το χειμώνα και 29% το καλοκαίρι, ενώ σε χαμηλό περιεχόμενο σε λίπη, η απομάκρυνση της ουσίας, κατά τα έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας βρίσκεται σε ποσοστό 15-30%, με την υψηλότερη τιμή του εύρους να συναντάται το καλοκαίρι. Επίσης, κατά την προσθήκη του κροκιδωτικού  $\text{FeCl}_3$  το ποσοστό απομάκρυνσης βρίσκεται στο 20%, ενώ με την προσθήκη του  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  ή του PAX το ποσοστό μειώνεται πολύ χαμηλά, στο 3-4%.

Κατά τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας κυμαίνεται από 32 έως 100%, με το μέσο όρο των βαθμών απομάκρυνσης να βρίσκεται πάνω από 73%. Επισημαίνεται ότι η απόδοση στην απομάκρυνση της ουσίας αυξάνεται με τη ενίσχυση της δράσης

των αυτοτροφικών βακτηρίων, προσθέτοντας αμμωνία, ενώ αντίστοιχα ο βαθμός απομάκρυνσης μειώνεται προσθέτοντας διάφορους αναστολείς της δράσης των αυτοτροφικών βακτηρίων (allylthiourea,  $\text{NaN}_3$ ). Η επίδραση του βιολογικού αντιδραστήρα στη μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας βρίσκεται σε ποσοστά από 45% έως 86%, ενώ η δράση του ανοξικού αντιδραστήρα βρίσκεται σε ποσοστό 9%.

Κατά τα έργα επεξεργασίας λυμάτων με σύστημα βιομεμβρανών (MBR), ο βαθμός απομάκρυνσης κυμαίνεται στο διάστημα από 41% έως 99%, με το μέσο όρο των βαθμών απομάκρυνσης να βρίσκεται πάνω από 75%.

Κατά τα έργα επεξεργασίας λυμάτων με σύστημα SBR, ο βαθμός απομάκρυνσης κυμαίνεται στο διάστημα από 23,3% έως 91,3%, καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση από 0,1μM στα 10μM.

Κατά τα έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία εξαρτάται από την εκάστοτε χρησιμοποιούμενη μέθοδο επεξεργασίας αυτών. Πιο συγκεκριμένα, η επεξεργασία με υπερδιήθηση προσφέρει το μικρότερο βαθμό απομάκρυνσης (12,5%), η αμμοδιύλιση βρίσκεται στο διάστημα 52-96%, ο ενεργός άνθρακας στο 90-92, η οζόνωση στο 68-99,9%, η αλκαλική οζόνωση στο 93%, ενώ ο συνδυασμός διεργασιών (οζόνωση και υπεροξείδιο του υδρογόνου ή εναλλακτικά αμμοδιύλιση και οζόνωση ή εναλλακτικά αντίστροφη ώσμωση και UV ή εναλλακτικά αμμοδιύλιση και χλωρίωση) προσφέρουν βαθμό απομάκρυνσης πάνω από 93%.

Κατά τα έργα επεξεργασίας στις εγκαταστάσεις του νερού, ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία εξαρτάται από την εκάστοτε χρησιμοποιούμενη μέθοδο επεξεργασίας αυτών. Πιο συγκεκριμένα, η επεξεργασία με το συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού και συγκεκριμένα κατά την αμμοδιύλιση προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης στο 10% της αρχικής συγκέντρωσης, ενώ κατά την χλωρίωση επιτυγχάνεται καλύτερο ποσοστό στο 53% με μικρή συγκέντρωση χλωρίου (0,95 mg/l) και στο 95% με υψηλότερη συγκέντρωση χλωρίου (3-3,8 mg/l). Άλλες προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού δίνουν λίγο καλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης με διεργασίες όπως είναι ο ενεργός άνθρακας (52%), οζόνωση με δόσεις όζοντος 1,2-1,5 mg/l (75%),

συνδυασμός της οζόνωσης με ενεργό άνθρακα και διύλιση (99%), συνδυασμός της οζόνωσης με ενεργό άνθρακα, διύλιση, υπερδιήθηση, αντίστροφη ώσμωση και επαναμετάλλωση (>99%), ενώ η διεργασία της φωτόλυσης ( $\lambda=254$  nm) προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης μόνο σε ποσοστό 29%.

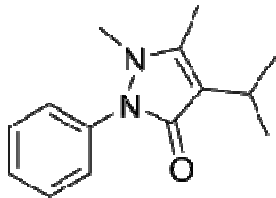




### 10.1.10 Ουσία Propyphenazone

#### Περιγραφή

Η ουσία propyphenazone ανήκει στην κατηγορία των μη στεροειδών αντιφλεγμονώδη φαρμάκων (ΜΣΑΦ) και προσφέρει δράση ως αναλγητικό, αντιπυρετικό και αντιφλεγμονώδες (<http://www.drugs.com/international/propyphenazone.html>). Η ονομοσία κατά IUAPC είναι 1,5-dimethyl- 2-phenyl- 4-propyl- 2-ylpyrazol-3-one. Ο χημικός τύπος της ουσίας είναι C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O και το μοριακό βάρος είναι στα 230,31 g/mol. Η χημική δομή της ουσίας φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί (<http://en.wikipedia.org/wiki/Propyphenazone>).



**Εικόνα 1.** Χημική δομή της ουσίας propyphenazone

#### Μεταβολική τύχη στο υδάτινο περιβάλλον

Η έρευνα των Jones et al. (2005) προσδιόρισε τη συγκεκριμένη ουσία στο πόσιμο νερό στα 80 ng/l στην Γερμανία.

Επιπρόσθετα, σύμφωνα με την έρευνα των Y. Valcárcel et al. (2011) η συγκέντρωση της ουσίας στα επιφανειακά νερά κυμαίνεται μεταξύ 2-56 ng/l, ενώ στα 1.465 ng/l ανιχνεύτηκε από τους O.A. H. Jones et al. (2001).

#### Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων

##### Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Η διεργασία της νιτροποίησης συμβάλλει στην απομάκρυνση της ουσίας με ανάλογο τρόπο. Για παράδειγμα σε αρχική συγκέντρωση αμμωνίας 20 mg/l, το ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας βρίσκεται στο 17%. Καθώς αυξάνεται συγκέντρωσης της αμμωνίας στα 100 mg/l, το ποσοστό απομάκρυνσης

αυξάνεται στο 40%. Η επιβεβαίωση της δράσης των νιτροποιητών στην απομάκρυνση της ουσίας επέρχεται με την προσθήκη αναστολέων των αυτοτροφικών βακτηρίων, κατά την οποία εξάγεται το αποτέλεσμα ότι η προσθήκη της allylthiourea (ATU) μειώνει το ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας στο 6,5%, σε σύγκριση με το ποσοστό που επιτυγχάνεται χωρίς την προσθήκη που είναι στο 38%, ενώ με την προσθήκη του αναστολέα  $\text{NaN}_3$ , το ποσοστό απομάκρυνσης μειώνεται στο 3%. Επιπρόσθετα, πειράματα που έγιναν σε συμβατικά συστήματα ενεργού ιλύος και σε συστήματα επεξεργασίας λυμάτων με ενισχυμένη τη διεργασία της νιτροποίησης ( $30\text{mg NH}_4\text{-N/gMLVSS/h}$ ), έδειξαν ότι στο τελευταίο σύστημα το ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας είναι στο 38%, σε σύγκριση με το αντίστοιχο ποσοστό απομάκρυνσης που επιτυγχάνεται από το συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος που είναι στο 6% (N.H. Tran et al., 2009).

Σε παρόμοιο αποτέλεσμα προκύπτει και η προσθήκη οργανικού υποστρώματος στον βιολογικό αντιδραστήρα μίας ΕΕΛ. Όπως αναφέρεται χωρίς την επιπλέον προσθήκη οξικού υποστρώματος, ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας βρίσκεται στο 5%. Με την περαιτέρω προσθήκη οξικού σε συγκέντρωση  $50\text{ mg/l}$ , το ποσοστό απομάκρυνσης αυξάνεται στο 25% (N.H. Tran et al., 2009).

Επιπρόσθετα, σύμφωνα με την έρευνα των Radjenovic et al. (2009) ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας από ένα συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος είναι στο 37,6%, ενώ σε αντίθετη άποψη βρίσκεται η έρευνα των J. Sipma et al. (2010) κατά την οποία η απομάκρυνση της ουσίας δεν επιτυγχάνεται μέσα από ένα συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος, εφόσον στην έξοδό του ανιχνεύεται μεγαλύτερη συγκέντρωση σε σύγκριση με την συγκέντρωση της ουσίας στην είσοδο της εγκατάστασης.

Τέλος, η έρευνα των N. Nakada et al. (2006) αναφέρει ότι το ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας από ένα σύστημα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων κυμαίνεται σε όλο το εύρος των ποσοστών 0-87%.

MBR

Σύμφωνα με την έρευνα των Radjenovic et al. (2009) ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας από ένα σύστημα MBR είναι μεταξύ 60,7-64,5%, ενώ η έρευνα των J. Sipma et al. (2010) προσδιορίζει σε ποσοστό 63%.

Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις ΕΕΛ δίνονται στους πίνακες που ακολουθούν.

**Πίνακας 1α.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
17 (20 mg/l αμμωνία)	N.H. Tran et al. (2009)
40 (100 mg/l αμμωνία)	N.H. Tran et al. (2009)
6,5 (προσθήκη allylthiourea)	N.H. Tran et al. (2009)
3 (προσθήκη NaN <sub>3</sub> )	N.H. Tran et al. (2009)
38 (30mg NH <sub>4</sub> -N/gMLVSS/h)	N.H. Tran et al. (2009)
6 (τυπική τιμή NH <sub>4</sub> -N/gMLVSS/h)	N.H. Tran et al. (2009)
5 (χωρίς προσθήκη οργανικού υποστρώματος)	N.H. Tran et al. (2009)
25 (προσθήκη 50mg/l οργανικό υπόστρωμα)	N.H. Tran et al. (2009)
37,6	Radjenovic et al. (2009)
0-87	N. Nakada et al. (2006)
Αρνητικός	J. Sipma et al. (2010)

**Πίνακας 1β.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
63	J. Sipma et al. (2010)
60,7-64,5	Radjenovic et al. (2009)

### **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού**

#### Συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού

Σύμφωνα με την έρευνα των M.M. Huber et al. (2005), η οξείδωση των υδάτων με ClO<sub>2</sub> επηρεάζει τη συγκέντρωση των αντιβιοτικών και των οιστρογόνων και ο βαθμός απομάκρυνσης των ουσιών αυτών εξαρτάται από το χρόνο επαφής σε σταθερές λειτουργικές συνθήκες pH και θερμοκρασίας. Πιο συγκεκριμένα, σε χρόνο επαφής 30 λεπτών, με δόση ClO<sub>2</sub>=0,95 mg/l, pH=7,4 και T=20° C η συγκέντρωση της ουσίας μειώθηκε κάτω από το όριο ανίχνευσης.

#### Προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού

Η εφαρμογή της νανοδιύλισης προσέδωσε έναν βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας σε ποσοστό μεγαλύτερο του 97%, ενώ η διεργασία της αντίστροφης ώσμωσης προσέδωσε έναν βαθμό απομάκρυνσης σε ποσοστό μεγαλύτερο του 95% (Radjenovic et al., 2008).

Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις EEN δίνονται στους πίνακες που ακολουθούν.

**Πίνακας 2α.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού. Συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού.

<b>Συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
Πλήρης (χλωρίωση με δόση $\text{ClO}_2=0,95$ mg/l)	M.M. Huber et al. (2005)

**Πίνακας 2β.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού. Προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού.

<b>Προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
> 97 (νανοδιύλιση)	Radjenovic et al. (2009)
> 95 (αντίστροφη ώσμωση)	Radjenovic et al. (2009)

### **Συμπεράσματα**

Κατά τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας κυμαίνεται από 0% έως 87%, με το μέσο όρο των βαθμών απομάκρυνσης να βρίσκεται πάνω από 41%. Επισημαίνεται ότι η απόδοση στην απομάκρυνση της ουσίας αυξάνεται με τη ενίσχυση της δράσης των αυτοτροφικών βακτηρίων, προσθέτοντας αμμωνία, ενώ αντίστοιχα ο βαθμός απομάκρυνσης μειώνεται προσθέτοντας διάφορους αναστολείς της δράσης των αυτοτροφικών βακτηρίων (allylthiourea,  $\text{NaN}_3$ ). Επιπρόσθετα, η προσθήκη οργανικού υποστρώματος αυξάνει την απόδοση στην απομάκρυνση της ουσίας, αλλά σε μικρότερο βαθμό σε σύγκριση με την προσθήκη αμμωνίας.

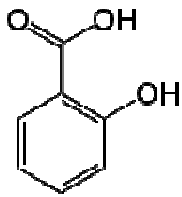
Κατά τα έργα επεξεργασίας λυμάτων με σύστημα βιομεμβρανών (MBR), ο βαθμός απομάκρυνσης κυμαίνεται στο διάστημα από 60,7 έως 64,5%, με το μέσο όρο των βαθμών απομάκρυνσης να βρίσκεται πάνω από 62%.

Κατά τα έργα επεξεργασίας στις εγκαταστάσεις του νερού, ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία εξαρτάται από την εκάστοτε χρησιμοποιούμενη μέθοδο επεξεργασίας αυτών. Πιο συγκεκριμένα, η επεξεργασία με το συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού και συγκεκριμένα κατά την χλωρίωση με δόση  $\text{ClO}_2=0,95 \text{ mg/l}$  προσφέρεται πλήρης βαθμός απομάκρυνσης της αρχικής συγκέντρωσης. Άλλες προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού δίνουν επίσης καλά ποσοστά απομάκρυνσης (>95%), με διεργασίες όπως είναι η νανοδιύλιση και η αντίστροφη ώσμωση.

### 10.1.11 Ουσία Salicylic acid

#### Περιγραφή

Η ουσία salicylic acid (μτφ. σαλικυλικό οξύ, από τη λατινική λέξη salix, που σημαίνει ιτιά, από το φλοιό των οποίων προέρχεται η ουσία αυτή) είναι ένα μονοϋδροξυβενζοϊκό οξύ (monohydroxybenzoic acid), το οποίο προέρχεται από ένα μόριο φαινολικού οξέος και ένα μόριο βήτα υδροξύ οξέος. Πρόκειται για μια ουσία που είναι χημικά παρόμοια, με το ενεργό συστατικό της ασπιρίνης (ακετυλοσαλικυλικό οξύ), αλλά δεν ταυτίζεται με αυτήν. Τα άλατα και οι εστέρες του σαλικυλικού οξέος είναι γνωστά ως σαλικυλικά. Ο χημικός τύπος της ουσίας είναι  $C_7H_6O_3$  και το μοριακό της βάρος είναι στα 138,12 g/mol. Η χημική δομή της ουσίας φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί ([http://en.wikipedia.org/wiki/Salicylic\\_acid](http://en.wikipedia.org/wiki/Salicylic_acid)).

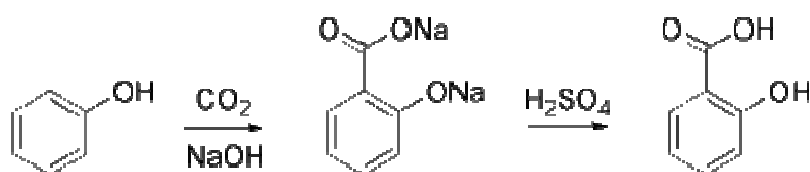


**Εικόνα 1.** Χημική δομή της ουσίας salicylic acid

#### Προέλευση

Το σαλικυλικό οξύ είναι βιοσυντίθεται από το αμινοξύ φαινυλαλανίνη. Στον μικροοργανισμό *Arabidopsis thaliana* μπορεί επίσης να συντεθεί μέσω της φαινυλαλανίνης από ανεξάρτητο μεταβολικό μονοπάτι.

Το σαλικυλικό νάτριο παρασκευάζεται εμπορικά με την επεξεργασία των φαινολών νατρίου (άλας νατρίου από φαινόλη) με διοξείδιο του άνθρακα σε υψηλή πίεση (100 atm) και υψηλή θερμοκρασία (390K), μια μέθοδο γνωστή ως αντίδραση Kolbe-Schmitt. Η αύξηση της οξύτητας του προϊόντος με θειικό οξύ δίνει σαλικυλικό οξύ, όπως φαίνεται σχηματικά και παρακάτω.



**Σχήμα 1.** Παρασκευή του σαλικυλικού οξέος σύμφωνα με τη μέθοδο της αντίδρασης Kolbe-Schmitt.

Επιπρόσθετα, το σαλικυλικό οξύ μπορεί επίσης να παρασκευασθεί με την υδρόλυση της ασπιρίνης (ακετυλοσαλικυλικό οξύ) ή του σαλικυλικού μεθυλίου (λάδι του Wintergreen) με ισχυρό οξύ ή βάση ([http://en.wikipedia.org/wiki/Salicylic\\_acid](http://en.wikipedia.org/wiki/Salicylic_acid)).

### Χρήσεις

Η ουσία salicylic acid είναι περισσότερο γνωστή για τη χρήση της σε αντι-ακμής θεραπείες ([http://en.wikipedia.org/wiki/Salicylic\\_acid](http://en.wikipedia.org/wiki/Salicylic_acid)).

### Μεταβολική τύχη στο υδάτινο περιβάλλον

Σύμφωνα με την έρευνα των Y. Valcárcel et al. (2011) η συγκέντρωση της ουσίας στα επιφανειακά νερά κυμαίνεται μεταξύ 27-83 ng/l, ενώ η έρευνα των A. Pal et al. (2010) προσδιορίζει έως τα 302 ng/l.

Επιπρόσθετα, η έρευνα των Peng et al. (2008) ξεχωρίζει τα επιφανειακά νερά στις διάφορες ηπείρους και δημιουργεί έτσι μία κατάταξη σε ομάδες χωρών. Πιο συγκεκριμένα στην Κίνα η ουσία ανιχνεύεται σε συγκεντρώσεις έως τα 2.098 ng/l, ενώ στη βόρειο Αμερική ανιχνεύεται σε συγκεντρώσεις έως 17.000 ng/l.

Τα υποπροϊόντα του σαλικυλικού οξέος από την αλογενοποίηση (επεξεργασία με χλώριο και βρώμιο) έχουν ανιχνευθεί σε όλες τις αναλύσεις λυμάτων και χλωριωμένων δειγμάτων πόσιμου νερού, αλλά όχι στα δείγματα από επιφανειακά νερά, επιβεβαιώνοντας έτσι ότι τα υποπροϊόντα αυτά έχουν παραχθεί μόνο κατά τη διάρκεια της χλωρίωσης του νερού (J.B. Quintana et al., 2010).



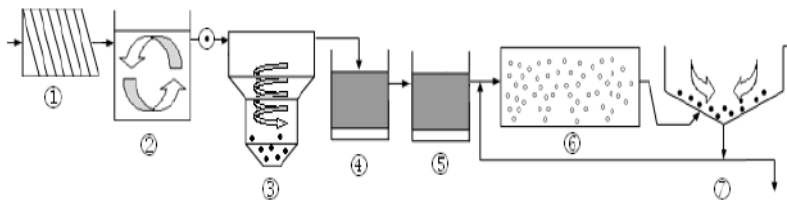
## Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων

### Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Το χαμηλότερο ποσοστό απομάκρυνσης προσδιορίζεται από την έρευνα των V. Kostakoroulou et al. (2011) κατά την οποία μετά από δευτεροβάθμια επεξεργασία των λυμάτων η συγκέντρωση της ουσίας μειώνεται κατά 48,4%. Επιπρόσθετα, σύμφωνα με την έρευνα των V. Matamoros et al. (2009) σε 16 μικρής κλίμακας οικιακές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας βρίσκεται σε ποσοστό 95%.

Ακόμα, ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας από ένα δευτεροβάθμιο συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος ανέρχεται σε ποσοστό 100%, ενώ από ένα σύστημα προσκολλημένης βιομάζας (βιολογικά φίλτρα) ο βαθμός απομάκρυνσης βρίσκεται στο 99% (B. Kasprzyk-Hordern et al., 2009).

Τέλος, από εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων που λειτουργεί στο Αγρίνιο, το ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας βρίσκεται κατά μέσο όρο στο 85%, από ένα σύστημα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων (εικόνα 2- σημείο 7) (Stamatis et al., 2011).



**Εικόνα 2.** Διάγραμμα ροής της μονάδας επεξεργασίας λυμάτων της πόλης του Αγρινίου: 1. Σχάρες, 2. Δεξαμενή εξισορρόπησης ροής, 3. Δεξαμενή απομάκρυνσης αιωρούμενων στερεών, 4. Προανοξική δεξαμενή, 5. Δεξαμενή απομάκρυνσης φωσφόρου, 6. Δεξαμενή δευτεροβάθμιας επεξεργασίας, 7. Δευτεροβάθμια καθίζηση.®Σημεία δειγματοληψίας.

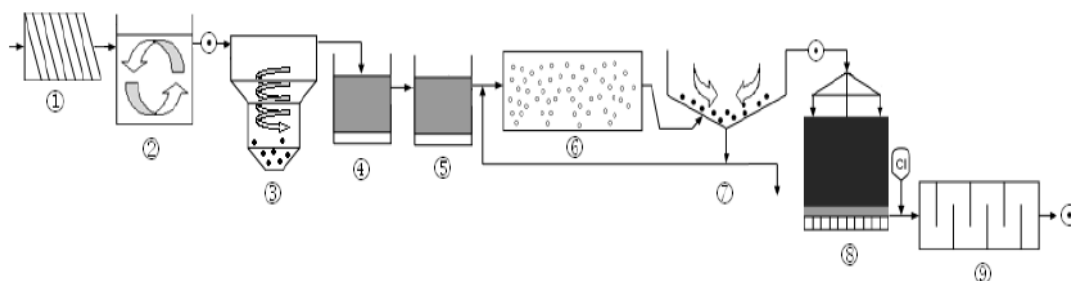
MBR

Σύμφωνα με την έρευνα των V. Matamoros et al. (2009) το σύστημα MBR προσφέρει έναν βαθμό απομάκρυνση της συγκεκριμένης ουσίας σε ποσοστό 95%.

Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Από εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων που λειτουργεί στο Αγρίνιο, το συνολικό ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας βρίσκεται κατά μέσο όρο στο 89%, από ένα σύστημα τριτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων (εικόνα 3-σημείο 9) που περιλαμβάνει αμμόφιλτρα και μονάδα χλωρίωσης (Stamatis et al., 2011).

Επιπρόσθετα, σύμφωνα με την έρευνα των V. Kostakopoulou et al. (2011) ο συνδυασμός των αμμόφιλτρων με μονάδα χλωρίωσης, μετά τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας, προσφέρει έναν συνολικό βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας γύρω στο 93,9%.



**Εικόνα 3.** Διάγραμμα ροής της μονάδας επεξεργασίας λυμάτων της πόλης του Αγρινίου: 1. Σχάρες, 2. Δεξαμενή εξισορρόπησης ροής, 3. Δεξαμενή απομάκρυνσης αιωρούμενων στερεών, 4. Προανοξική δεξαμενή, 5. Δεξαμενή απομάκρυνσης φωσφόρου, 6. Δεξαμενή δευτεροβάθμιας επεξεργασίας, 7. Δευτεροβάθμια καθίζηση, 8. Αμμόφιλτρα, 9. Μονάδα χλωρίωσης.®Σημεία δειγματοληψίας.

Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις ΕΕΛ δίνονται στους πίνακες που ακολουθούν.

**Πίνακας 1α.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
48,4	V. Kostakopoulou et al. (2011)
85	Stamatis et al. (2011)
95 (οικιακές ΕΕΛ)	V. Matamoros et al. (2009)
100	B. Kasprzyk-Hordern et al. (2009)
99 (βιολογικά φίλτρα)	B. Kasprzyk-Hordern et al. (2009)

**Πίνακας 1β.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
95	V. Matamoros et al. (2009)

**Πίνακας 1γ.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
89 (μέση τιμή, αμμόφιλτρα και χλωρίωση)	Stamatis et al. (2011)
93,9 (αμμόφιλτρα και χλωρίωση)	V. Kostakopoulou et al. (2011)

### **Συμπέρασμα**

Σύμφωνα με την έρευνα των J.H. Al-Rifai et al. (2011), η ουσία απομακρύνεται σε ποσοστό πάνω από 95% από ένα συμβατικό σύστημα επεξεργασίας λυμάτων, ενώ σε ποσοστό έως 5% απομακρύνεται μέσω των προχωρημένων μεθόδων επεξεργασίας όπως είναι η μικροδιύλιση και η αντίστροφη ώσμωση.

Κατά τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας κυμαίνεται από 48,4 έως 100%, με το μέσο όρο των βαθμών απομάκρυνσης να βρίσκεται πάνω από 82%.

Κατά τα έργα επεξεργασίας λυμάτων με σύστημα βιομεμβρανών (MBR), ο βαθμός απομάκρυνσης βρίσκεται στο 95%.

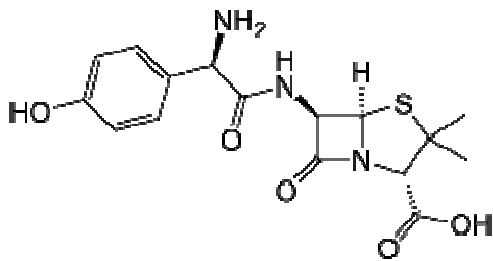
Κατά τα έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία εξαρτάται από την εκάστοτε χρησιμοποιούμενη μέθοδο επεξεργασίας αυτών. Πιο συγκεκριμένα, η επεξεργασία με αμμόφιλτρα και χλωρίωση προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας κατά 91,5%.

## 10.2 κατηγορία φαρμακευτικών ενώσεων: αντιβιοτικά

### 10.2.1 Ουσία Amoxicillin

#### Περιγραφή

Η ουσία amoxicillin είναι αντιβιοτικό που χρησιμοποιείται για τη θεραπεία βακτηριακών λοιμώξεων που προκαλούνται από μικροοργανισμούς. Η ουσία αυτή απορροφάται καλύτερα, μετά από του στόματος χορήγηση, σε σχέση με άλλα αντιβιοτικά β-λακτάμης. Αποτελεί επίσης ένα από τα πιο κοινά αντιβιοτικά που προβλέπεται για τη χορήγηση σε παιδιά (<http://en.wikipedia.org/wiki/Amoxicillin>). Ο χημικός μοριακός τύπος της ουσίας είναι  $C_{16}H_{19}N_3O_5S$ , το μοριακό βάρος της ουσίας είναι 365,4 g/mol και η χημική δομή της φαίνεται στην εικόνα 1. Όπως και άλλα αντιβιοτικά που ανήκουν στην κατηγορία της πενικιλίνης, η amoxicillin δεν σκοτώνει τα βακτήρια, αλλά αποτρέπει τα βακτηρίδια από τη διαμόρφωση τους τοίχους που τα περιβάλλει, το οποίο είναι αναγκαίο για αυτά να πολλαπλασιαστούν και να επιβιώσουν (<http://www.medicalnewstoday.com/articles/158481.php>).



**Εικόνα 1.** Χημική δομή της ουσίας amoxicillin

#### Ιδιότητες

Η ουσία amoxicillin έχει 95% βιοδιαθεσιμότητα στον ανθρώπινο οργανισμό, ενώ σε ποσοστό μικρότερο από 30% μεταβολίζεται στο ήπαρ. Ο χρόνος ημιζωής της ουσίας στο ανθρώπινο σώμα είναι στα 61,3 λεπτά (<http://en.wikipedia.org/wiki/Amoxicillin>).

## **Χρήσεις**

Η amoxicillin χρησιμοποιείται για τη θεραπεία ενός αριθμού των λοιμώξεων μεταξύ των οποίων είναι η οξεία μέση ωτίτιδα, η στρεπτοκοκκική φαρυγγίτιδα, η πνευμονία, οι λοιμώξεις του δέρματος, οι λοιμώξεις του ουροποιητικού συστήματος, η σαλμονέλα, η νόσος του Lyme και τα χλαμύδια. Επίσης χρησιμοποιείται για την πρόληψη της βακτηριακής ενδοκαρδίτιδα σε ανθρώπους υψηλού κινδύνου που έχουν υποστεί οδοντιατρικές πράξεις, όπως επίσης και για την πρόληψη λοιμώξεων strep pneumococcus σε όσους δεν έχουν σπλήνα, ακόμα και για την πρόληψη και τη θεραπεία του άνθρακα. Τέλος αποτελεί μια θεραπεία για την κυστική ακμή. Στο Ηνωμένο Βασίλειο, ωστόσο δεν συνιστούν τη χρήση της για πρόληψη της λοιμώδους ενδοκαρδίτιδας και οι συστάσεις αυτές δεν φαίνεται να έχουν αλλάξει τα ποσοστά της μόλυνσης (<http://en.wikipedia.org/wiki/Amoxicillin>).

## **Μεταβολική τύχη στο υδάτινο περιβάλλον**

Στο υδάτινο περιβάλλον η ουσία amoxicillin έχει ανιχνευτεί σε εύρος συγκεντρώσεων που κυμαίνεται μεταξύ 0,2 – 0,9 μg/l. πιο συγκεκριμένα, σύμφωνα με την έρευνα των Watkinson et al. (2009) η ουσία έχει ανιχνευτεί σε νοσοκομειακά απόβλητα σε συγκεντρώσεις στην τάξη των 0,9 μg/l, ενώ σύμφωνα με την έρευνα των Watkinson et al. (2009) η ουσία έχει ανιχνευτεί σε επιφανειακά νερά σε συγκεντρώσεις στην τάξη των 0,20 μg/l. Επιπρόσθετα, σύμφωνα με την έρευνα των Watkinson et al. (2009) η ουσία δεν έχει ανιχνευτεί σε πόσιμο νερό.

## **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων**

### *Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας*

Στα έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας η συγκεκριμένη ουσία δεν απομακρύνεται, αλλά αντίθετα στην έξοδο των έργων αυτών προσδιορίζεται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση. Πιο συγκεκριμένα, σύμφωνα με την έρευνα των Watkinson et al. (2007), η ουσία μετά την πρωτοβάθμια επεξεργασία δεν επέστει μείωση στην συγκέντρωσή της, σε σχέση με τη συγκέντρωση εισόδου στην εγκατάσταση, εφόσον στην έξοδο της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας προσδιορίστηκε σε μεγαλύτερη συγκέντρωση κατά 21%.

*Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας*

Στην έξοδο του βιολογικού αντιδραστήρα, η συγκέντρωση της ουσίας έχει πλήρως απομακρυνθεί (Watkinson et al., 2007), όπως επίσης, όπως αναμένεται, και στην έξοδο της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας, η συγκέντρωση της ουσίας δεν ανιχνεύεται (Watkinson et al., 2007 και Watkinson et al., 2009).

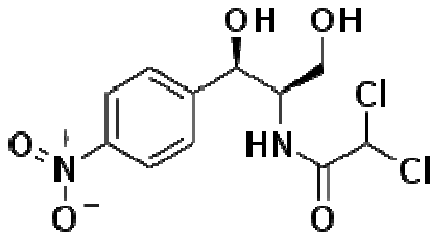




### 10.2.2 Ουσία Chloremphenicol

#### Περιγραφή

Η ουσία chloremphenicol είναι ένα αντιμικροβιακό βακτηριοστατικό. Θεωρείται αντιβιοτικό ευρέως φάσματος, παράλληλα με τις τετρακυκλίνες. Η ουσία αυτή είναι αποτελεσματική ενάντια σε μια ευρεία ποικιλία των Gram-θετικών και Gram-αρνητικών βακτηρίων, συμπεριλαμβανομένων των περισσότερων αναερόβιων οργανισμών, ενώ μερικές φορές χρησιμοποιείται τοπικά για τις μολύνσεις των ματιών (<http://en.wikipedia.org/wiki/Chloramphenicol>). Σε χώρες με χαμηλό εισόδημα, η chloremphenicol εξακολουθεί να χρησιμοποιείται ευρέως, επειδή είναι φθηνή και άμεσα διαθέσιμη. Ο χημικός τύπος της ουσίας είναι  $C_{11}H_{12}Cl_2N_2O_5$  και το μοριακό βάρος είναι στα 323,13 g/mol. Η χημική δομή της φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί.



Η ονομασία κατά IUPAC είναι 2,2-dichloro-N-[1,3-dihydroxy-1-(4-nitrophenyl)propan-2-yl]acetamide

**Εικόνα 1.** Χημική δομή της ουσίας chloremphenicol

#### Ιδιότητες

Το ποσοστό βιοδιαθεσιμότητας στον ανθρώπινο οργανισμό κατά τη διάρκεια θεραπευτικής χρήσης της ουσίας είναι στο 75-90%. Η ουσία αυτή μεταβολίζεται στο ήπαρ και ο χρόνος ημιζωής στο ανθρώπινο σώμα κυμαίνεται στις 1,5-4,0 ώρες (<http://en.wikipedia.org/wiki/Chloramphenicol>).

### **Τοξικότητα**

Η ουσία chloremphenicol σε συγκεντρώσεις 1,3-158 mg/l προκαλεί αναστολή της ανάπτυξης των *Chlorella pyrenoidosa* (γλυκού νερού), *Isochrysis galbana* και *Tetraselmis Chui* (θαλασσινού νερού) (Lai et al., 2009).

Η πιο σοβαρή ανεπιθύμητη ενέργεια που σχετίζεται από τη θεραπεία με chloremphenicol είναι η τοξικότητα του μυελού των οστών, η οποία μπορεί να συμβεί σε δύο διαφορετικές μορφές: καταστολή του μυελού των οστών, η οποία είναι άμεση τοξική επίδραση του φαρμάκου και συνήθως είναι αναστρέψιμη, η αλλιώς σε απλαστική αναιμία, η οποία είναι ιδιοσυγκρασιακή (σπάνια, απρόβλεπτη, και δεν έχουν σχέση με τη δόση) και σε γενικές γραμμές μπορεί να αποβεί μοιραία.

### **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων**

#### Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας

Ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας από ένα δευτεροβάθμιο συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος ανέρχεται σε ποσοστό 90%, ενώ από ένα σύστημα προσκολλημένης βιομάζας (βιολογικά φίλτρα) ο βαθμός απομάκρυνσης είναι πλήρης (B. Kasprzyk-Hordern et al., 2009).

### **Συμπέρασμα**

Σύμφωνα με την έρευνα των Q. Sui et al. (2010) και σε αντίθεση με τους παραπάνω ερευνητές (B. Kasprzyk-Hordern et al., 2009), η συμβολή της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων στην συνολική απομάκρυνση της ουσίας από τις ΕΕΛ ανέρχεται στο ποσοστό 30%, ενώ η συμβολή της τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων καλύπτει το υπόλοιπο 70%.

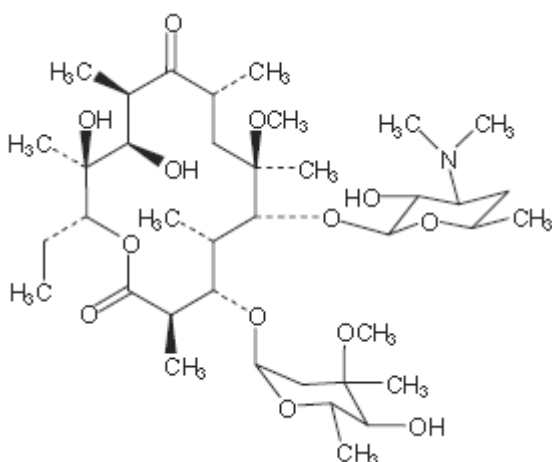
### 10.2.3 Ουσία Clarithromycin

#### Περιγραφή

Η ουσία Clarithromycin είναι ένα μακρολιδικό αντιβιοτικό που χρησιμοποιείται για τη θεραπεία της φαρυγγίτιδας, της αμυγδαλίτιδας, της οξείας ιγμορίτιδας άνω γνάθου, της οξεία βακτηριακής χρόνιας βρογχίτιδας, της πνευμονίας, του δέρματος και των λοιμώξεων της δομής του δέρματος. Επιπλέον, μερικές φορές χρησιμοποιείται για τη θεραπεία της νόσου των λεγεωναρίων, της *Helicobacter pylori* και της νόσου Lyme (<http://en.wikipedia.org/wiki/Clarithromycin>).

#### Χημικές ιδιότητες

Η ουσία clarithromycin έχει ποσοστό βιοδιαθεσιμότητας στον ανθρώπινο οργανισμό κατά 50%, μεταβολίζεται στο ήπαρ και ο χρόνος ημιζωής της κυμαίνεται στις 3-4 ώρες. Ο χημικός τύπος της είναι  $C_{38}H_{69}NO_{13}$  και το μοριακό βάρος είναι στα 747,95 g/mol. Η τιμή του μεγέθους  $pK_a$  είναι 8,99 και του μεγέθους  $\log K_{ow}$  είναι 3,16 (M. Petrovic and D. Barcelo, 2007). Η χημική δομή της ουσίας φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί (<http://en.wikipedia.org/wiki/Clarithromycin>).



**Εικόνα 1.** Χημική δομή της ουσίας Clarithromycin

### **Μεταβολική τύχη στο υδάτινο περιβάλλον**

Η συγκεκριμένη ουσία έχει ανιχνευτεί σε επιφανειακά νερά σε συγκεντρώσεις της τάξης των 57 ng/l (M. Gros et al., 2010). Σε μικρότερη συγκέντρωση προσδιορίζεται από την έρευνα των Castiglioni S. et al. (2004), σε τιμές που κυμαίνονται έως στα 0,02 μg/l. Επίσης, η συγκεκριμένη ουσία έχει ανιχνευτεί στην ιλύ σε τιμές συγκεντρώσεων που κυμαίνονται από 0,027 mg/kg (Gobel et al., 2005b) έως στα 67 mg/kg (Gobel et al., 2005).

### **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων**

#### Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας

Η συγκεκριμένη ουσία προσδιορίστηκε σε μεγαλύτερη συγκέντρωση κατά την έξοδο της ΕΕΛ, παρά στην είσοδο αυτής (Jelic et al., 2011). Σε αντίθεση με τους προηγούμενους ερευνητές, η έρευνα των N. Nakada et al. (2007), προσδιορίζει έναν βαθμό απομάκρυνσης από το συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος σε ποσοστό 40%, ενώ σύμφωνα με την έρευνα των A.Y.-Chen Lin et al. (2009), η συγκεκριμένη ουσία παρουσιάζει ποσοστό απομάκρυνσης που βρίσκεται στο 44,5%. Σε ποσοστό 54% προσδιορίζει και η έρευνα των T.A. Ternes et al. (2007). Επιπλέον, ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας σε διάφορες χώρες ποικίλλει από 0% έως 99%. Για παράδειγμα στην Ελβετία κυμαίνεται στο 21%, στην Ιαπωνία στο 43% και στο Ταϊβάν στο 0-99% (Minh et al., 2010).

#### Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας

Η διεργασία της αμμοδιύλισης ως τριτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων, προσφέρει έναν συνολικό βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας, στο 40%, ο οποίος είναι ίδιος με τον αντίστοιχο βαθμό απομάκρυνσης που ισχύει στην περίπτωση του συμβατικού συστήματος ενεργού ιλύος (N. Nakada et al., 2007).

Επιπλέον, η διεργασία της οζόνωσης, ως τριτοβάθμια επεργασία των λυμάτων προσφέρει έναν συνολικό βαθμό απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας στο 90% (N. Nakada et al., 2007).

Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις ΕΕΛ δίνονται στους πίνακες που ακολουθούν.

**Πίνακας 1α.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
Αρνητικός	Jelic et al. (2011)
40	N. Nakada et al. (2007)
44,5	A.Y.-Chen Lin et al. (2009)
54	T.A. Ternes et al. (2007)
0-99	Minh et al. (2010)

**Πίνακας 1β.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
40 (αμμοδιύλιση)	N. Nakada et al. (2007)
90 (οζόνωση)	N. Nakada et al. (2007)

### **Συμπέρασμα**

Η απομείωση της συγκέντρωσης της συγκεκριμένης ουσίας σε μία ΕΕΛ εξασφαλίζεται από την πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια επεξεργασία των λυμάτων κατά το 1/2 και στη συνέχεια το υπόλοιπο 1/2 της συγκέντρωσης απομακρύνεται μέσω της οζόνωσης, κατά τα έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων (N. Nakada et al., 2007).

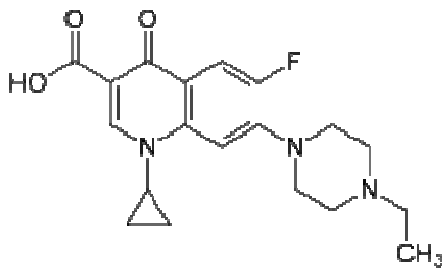
Κατά τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας κυμαίνεται από αρνητικά ποσοστά έως 99%, με το μέσο όρο των βαθμών απομάκρυνσης να βρίσκεται πάνω από 45%.

Κατά τα έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία εξαρτάται από την εκάστοτε χρησιμοποιούμενη μέθοδο επεξεργασίας αυτών. Πιο συγκεκριμένα, η επεξεργασία με αμμοδιύλιση προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης στο 40%, ενώ η οζόνωση στο 90%.

### 10.2.4 Ουσία Enrofloxacin

#### Περιγραφή

Η ενροφλοξασίνη είναι ένα φθοριοκινολόνες αντιβιοτικό. Η ενροφλοξασίνη έχει εγκριθεί για τη θεραπεία ασθενειών στα κατοικίδια ζώα στις Ηνωμένες Πολιτείες. Η βακτηριοκτόνος δράση της ενροφλοξασίνης εξαρτάται από τη συγκέντρωση, με το θάνατο των κυττάρων των βακτηρίων να συμβαίνει μέσα σε 20-30 λεπτά από την έκθεση. Η ενροφλοξασίνη έχει επιδείξει μια σημαντική μετα-αντιβιοτική δράση και για τα Gram-αρνητικά και για τα Gram-θετικά βακτήρια και στοχεύει στις φάσεις ανάπτυξης της βακτηριακής αναπαραγωγής. Ο χημικός τύπος της ουσίας είναι  $C_{19}H_{22}FN_3O_3$  και το μοριακό της βάρος στα 359,4 g/mol. Η χημική δομή της ουσίας φαίνεται στην εικόνα 1.



**Εικόνα 1.** Χημική δομή της ουσίας enrofloxacin

#### Ιδιότητες

Το ποσοστό βιοδιαθεσιμότητας είναι στο 80% στους σκύλους και στο 65-75% στα πρόβατα. Η ουσία αυτή μεταβολίζεται κυρίως στα νεφρά και ο χρόνος ημιζωής κυμαίνεται στις 4-5 ώρες στους σκύλους, στις 6 ώρες στις γάτες και στις 1,5-4,5 ώρες στα πρόβατα (<http://en.wikipedia.org/wiki/Enrofloxacin>).

#### Χρήσεις

Η ενροφλοξασίνη είναι ένα συνθετικό χημειοθεραπευτικού παράγοντα αντιβιοτικό από την τάξη των φθοριοκινολονών, ως παράγωγα του καρβοξυλικού οξέος. Έχει αντιβακτηριδιακή δράση κατά ένα ευρύ φάσμα των

Gram-αρνητικά και Gram-θετικά βακτήρια. Ο μηχανισμός δράσης της δεν είναι πλήρως κατανοητή, αλλά πιστεύεται ότι δρα αναστέλλοντας την DNA της βακτηριακής γυράσης (τύπου II τοποϊσομεράση), εμποδίζοντας έτσι και τη σύνθεση του DNA. Είναι αποτελεσματικό κατά των *Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella*, *Escherichia coli*, *Enterobacter*, *Campylobacter*, *Shigella*, *Salmonella*, *Aeromonas*, *Haemophilus*, *Proteus*, *Yersinia Serratia*, *Vibrio*, *Brucella*, *Chlamydia trachomatis*, *Staphylococcus*, *Mycoplasma*, *Mycobacterium*, ενώ έχει μεταβλητή δράση ενάντια στον *Streptococcus* και είναι εντελώς αναποτελεσματική ενάντια σε αναερόβια βακτήρια (<http://en.wikipedia.org/wiki/Enrofloxacin>).

### **Μεταβολική τύχη στο υδάτινο περιβάλλον**

Η συγκεκριμένη ουσία έχει ανιχνευτεί στα επιφανειακά νερά σε μέγιστες τιμές συγκεντρώσεων που κυμαίνονται έως στα 0,01 µg/l (Kolpin D.W. et al., 2004), ενώ σύμφωνα με την έρευνα των Watkinson et al. (2009) η ουσία έχει ανιχνευτεί στα 0,03 µg/l. Ακόμα, σύμφωνα με την έρευνα των Klewegt et al. (2011), η ουσία enrofloxacin εμφανίστηκε σε επιφανειακά νερά σε μέγιστη συγκέντρωση στα 13 ng/l. Από την ίδια έρευνα, σε επεξεργασμένο πόσιμο νερό, η συγκεκριμένη ουσία βρέθηκε σε συγκέντρωση στα 13 ng/l, με 95% ποσοστό ανίχνευσης στα 3 ng/l και μέση συγκέντρωση στα 0,30 ng/l.

Επιπρόσθετα, σύμφωνα με την έρευνα των Watkinson et al. (2009) η ουσία έχει ανιχνευτεί σε νοσοκομειακά απόβλητα σε συγκεντρώσεις στην τάξη των 0,06 µg/l, ενώ σύμφωνα με την ίδια έρευνα, η ουσία δεν έχει ανιχνευτεί σε πόσιμο νερό.

### **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων**

#### Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Σύμφωνα με την έρευνα των Watkinson et al. (2007), η ουσία μετά την πρωτοβάθμια επεξεργασία δεν επέστει μείωση στην συγκέντρωσή της, σε σχέση με τη συγκέντρωση εισόδου στην εγκατάσταση.



Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Στην έξοδο του βιολογικού αντιδραστήρα, η συγκέντρωση της ουσίας μειώθηκε κατά 50%, σε σχέση με την συγκέντρωση εισόδου στην εγκατάσταση (Watkinson et al., 2007).

Στην έξοδο της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας, η συγκέντρωση της ουσίας δεν μειώθηκε καθόλου, σε σχέση με την συγκέντρωση εισόδου στην εγκατάσταση, αλλά αντίθετα, η συγκέντρωση στην έξοδο είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη συγκέντρωση που είχε επιτευχθεί μετά τον βιολογικό αντιδραστήρα κατά 100% (Watkinson et al., 2007).

Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Η περαιτέρω επεξεργασία με μικροδιύλιση διάρκειας 2 λεπτών επιφέρει έναν βαθμό απομάκρυνσης στο 38%, ενώ η διεργασία της αντίστροφης ώσμωσης μειώνει τη συγκέντρωση της ουσίας κατά 75% (Watkinson et al., 2007).

Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις ΕΕΛ δίνονται στους πίνακες που ακολουθούν.

**Πίνακας 1α.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
Αμετάβλητος	Watkinson et al. (2007)

**Πίνακας 1β.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
50 (βιολογικός αντιδραστήρας)	Watkinson et al. (2007)
Αμετάβλητος	Watkinson et al. (2007)

**Πίνακας 1γ.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
38 (μικροδιύλιση)	Watkinson et al. (2007)
75 (αντίστροφη ώσμωση)	Watkinson et al. (2007)

### **Συμπέρασμα**

Κατά τα έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας, έχει παρατηρηθεί, κατά την βιβλιογραφική ανασκόπηση, ότι η συγκέντρωση της συγκεκριμένης ουσίας παραμένει αμετάβλητη.

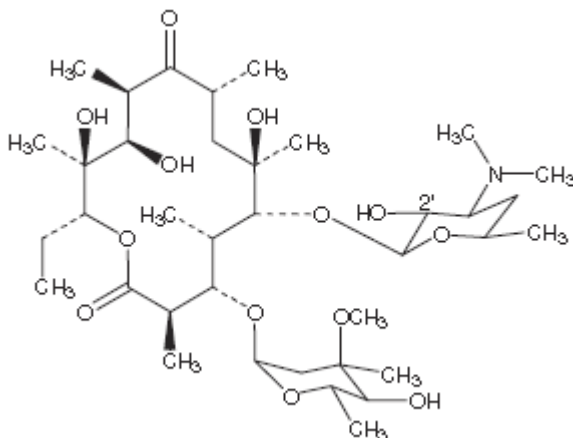
Κατά τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, η συγκέντρωση της συγκεκριμένης ουσίας παραμένει επίσης αμετάβλητη, ενώ η επίδραση του βιολογικού αντιδραστήρα στη μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας βρίσκεται στο 50%.

Κατά τα έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία εξαρτάται από την εκάστοτε χρησιμοποιούμενη μέθοδο επεξεργασίας αυτών. Πιο συγκεκριμένα, η επεξεργασία με μικροδιύλιση προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης στο 38%, ενώ η επεξεργασία με αντίστροφη ώσμωση προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης στο 75%.

### 10.2.5 Ουσία Erythromycin

#### Περιγραφή

Η ερυθρομυκίνη είναι ένα μακρολιδικό αντιβιοτικό που έχει αντιμικροβιακή δράση παρόμοια ή ελαφρώς ισχυρότερη από αυτή της πενικιλίνης, ενώ χρησιμοποιείται συχνά σε ανθρώπους που έχουν αλλεργία σε πενικιλίνες. Για λοιμώξεις του αναπνευστικού συστήματος, έχει την καλύτερη κάλυψη των άτυπων οργανισμών, συμπεριλαμβανομένων και του μυκοπλάσματος της νόσου των λεγεωναρίων. Ο χημικός τύπος της ουσίας erythromycin είναι  $C_{37}H_{67}NO_{13}$  και το μοριακό βάρος είναι στα 733,92 g/mol. Η χημική δομή της ουσίας φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί.



**Εικόνα 1.** Χημική δομή της ουσίας erythromycin

#### Προέλευση

Η ερυθρομυκίνη παράγεται από το στέλεχος του ακτινομύκητα *Saccharopolyspora erythraea*. Η δομή της περιέχει έναν μακροκυκλικές 14-μελή δακτύλιο λακτόνης με δέκα ασύμμετρα κέντρα και δύο σάκχαρα (L-cladinose και D-desosamine), καθιστώντας την έτσι ένα συστατικό που είναι πολύ δύσκολο να παραχθεί με συνθετικές μεθόδους (<http://en.wikipedia.org/wiki/Erythromycin>).

### **Ιδιότητες**

Το ποσοστό βιοαδιαθεσιμότητας στον ανθρώπινο οργανισμό εξαρτάται από τον τύπο του εστέρα και κυμαίνεται μεταξύ των 30-65%. Η ουσία erythromycin μεταβολίζεται στο ήπαρ, ενώ σε ποσοστό έως 5% εξέρχεται από το σώμα χωρίς καμμία αλλαγή. Ο χρόνος ημιζωής της είναι στην 1,5 ώρα (<http://en.wikipedia.org/wiki/Erythromycin>).

Η τιμή του μεγέθους  $pK_a$  είναι 8,8 και του μεγέθους  $\log K_{ow}$  είναι 3,06 (M. Petrovic and D. Barcelo, 2007).

### **Χρήσεις**

Η ερυθρομυκίνη είναι ένα αντιβιοτικό που χρησιμοποιείται για τη θεραπεία ορισμένων λοιμώξεων που προκαλούνται από βακτήρια, όπως η βρογχίτιδα, η διφθερίτιδα, η νόσο των λεγεωναρίων, ο κοκκύτης, η πνευμονία, ο ρευματικός πυρετός, σε αφροδίσια νοσήματα, καθώς και σε λοιμώξεις του αυτιού, του εντέρου, του πνεύμονα, του ουροποιητικού συστήματος και του δέρματος. Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί πριν από κάποια χειρουργική επέμβαση ή οδοντιατρικές εργασίες για την πρόληψη της λοίμωξης (<http://www.nlm.nih.gov/medlineplus/druginfo/meds/a682381.html>).

Στην περίπτωση της Αυστραλίας, η κατανάλωση της Erythromycin το 1998 ήταν 556,9 mg/κάτοικο, ενώ στην Ισπανία το 2003 ήταν στα 187,5 mg/κάτοικο (M. Carballa et al, 2008).

### **Μεταβολική τύχη στο υδάτινο περιβάλλον**

Η συγκεκριμένη ουσία έχει ανιχνευτεί σε τιμές συγκεντρώσεων που κυμαίνονται έως στα 1,02  $\mu\text{g/l}$  (Ashton D. et al., 2004), ενώ σύμφωνα με την έρευνα των O.A. H. Jones et al. (2001) η ουσία ανιχνεύτηκε στις εξόδους των ΕΕΑ σε τιμές συγκεντρώσεων στην τάξη των 6.000  $\text{ng/l}$ .

Σε επιφανειακά νερά, η συγκεκριμένη ουσία έχει ανιχνευτεί σε συγκεντρώσεις της τάξης των 20  $\text{ng/l}$  (M. Gros et al., 2010). Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις έχει προσδιοριστεί από άλλους ερευνητές με μέση τιμή συγκέντρωσης στα 91  $\text{ng/l}$ , ενώ η μέγιστη συγκέντρωση έχει καταγραφεί στα 351  $\text{ng/l}$  (B. Kasprzyk-

Hordern et al., 2008). Επιπρόσθετα, σύμφωνα με την έρευνα των Kleywegt et al. (2011), η ουσία erythromycin εμφανίστηκε σε επιφανειακά νερά σε μέγιστη συγκέντρωση στα 145 ng/l. Επίσης το 95% του συνόλου των ανιχνεύσιμων περιπτώσεων για την ουσία αυτή βρέθηκε στα 19 ng/l. Παρόλα αυτά η μέση τιμή της συγκέντρωσης είναι στα 0,40 ng/l. Αρκετά μικρότερη συγκέντρωση έχει προσδιοριστεί από τους MOE (2010), στα 6,9 ng/l.

Σε επεξεργασμένο πόσιμο νερό, από την έρευνα των Kleywegt et al. (2011), η συγκεκριμένη ουσία βρέθηκε σε συγκέντρωση στα 155 ng/l, με 95% ποσοστό ανίχνευσης στα 12 ng/l και μέση συγκέντρωση στα 0,03 ng/l. Σε αρκετά μεγαλύτερη συγκέντρωση έχει προσδιοριστεί από την έρευνα των Kinney C.A. et al. (2006), οι οποίοι προσδιόρισαν συγκέντρωση στα 0,611 μg/l.

### **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων**

#### Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας

Στην αερόβια δεξαμενή η μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας επιτυγχάνεται σε ποσοστό 89% (Sonia Suarez et al., 2010), ενώ στον ανοξικό αντιδραστήρα η μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας επιτυγχάνεται σε ποσοστό 20% (Sonia Suarez et al., 2010).

Η έρευνα των N. Nakada et al. (2007), προσδιορίζει έναν βαθμό απομάκρυνσης από το συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος σε ποσοστό 39%, ενώ στο 35,4% προσδιορίζουν οι Radjenovic et al. (2009) και στο 25% οι T.A. Ternes et al. (2007). Σε μεγαλύτερο βαθμό απομάκρυνσης αναφέρεται μέσω της έρευνας των B. Kasprzyk-Hordern et al. (2009), οι οποίοι αναφέρουν ότι ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας από ένα δευτεροβάθμιο σύστημα ενεργού ιλύος είναι στο 52%, ενώ από ένα δευτεροβάθμιο σύστημα προσκολλημένης βιομάζας (βιολογικά φίλτρα) είναι αρνητικός.

Το μικρότερο βαθμό απομάκρυνσης προσδιόρισε η έρευνα των J. Sirma et al. (2010), κατά την οποία αναφέρεται ότι, ο κατά μέσος όρος, βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας από ένα συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος είναι μόλις στο 2%. Η μέγιστη τιμή βαθμού απομάκρυνσης όμως

προσδιορίστηκε στο 35,4%. Σύμφωνα με την έρευνα των A.Y.-Chen Lin et al. (2009), η συγκεκριμένη ουσία παρουσιάζει ποσοστό απομάκρυνσης που κυμαίνεται μεταξύ 44-100%.

Ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας σε διάφορες χώρες ποικίλλει από 12% έως 100%. Για παράδειγμα στην Αμερική κυμαίνεται στο 44-100%, στην Αγγλία στο 79%, στο Ταϊβάν στο 56% και στην Κίνα στο 12-45% (Minh et al., 2010).

### MBR

Σε σύστημα βιομεμβρανών για την επεξεργασία των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης είναι καλύτερος, σε σύγκριση με το συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος, όπως άλλωστε επιβεβαιώνουν και οι ερευνητές J. Sipma et al. (2010), δίνοντας ένα βαθμό απομάκρυνσης στο 45% κατά μέσο όρο, ο οποίος είναι μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο βαθμό του ενεργού ιλύος κατά 43%. Σύμφωνα με την έρευνα των Radjenovic et al. (2009), ο βαθμός απομάκρυνσης από ένα σύστημα MBR κυμαίνεται μεταξύ 25,2-43%.

Επιπρόσθετα και σε αντίθετη πορεία, σύμφωνα με την έρευνα των S. D. Kim et al. (2007) ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας από το σύστημα MBR βρίσκεται σε ποσοστό μόλις 9%.

### Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Κατά τα έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας είναι αρκετά ικανοποιητικός κατά τις διεργασίες της αντίστροφης ώσμωσης και της νανοδιύλισης. Κατά την οζόνωση, οι απόψεις των ερευνητών δεν συμφωνούν μεταξύ τους και υπάρχει ένα χάσμα κατά 70%, ενώ η αμμοδιύλιση δεν προσφέρει σημαντικά υψηλό ποσοστό απομάκρυνσης.

Πιο συγκεκριμένα, η διεργασία της αμμοδιύλισης ως τριτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων, προσφέρει έναν συνολικό βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας, στο 31%, ο οποίος είναι μικρότερος από τον αντίστοιχο βαθμό απομάκρυνσης που ισχύει στην περίπτωση του συμβατικού συστήματος ενεργού ιλύος (N. Nakada et al., 2007).

Η διεργασία της οζόνωσης, ως τριτοβάθμια επεργασία των λυμάτων προσφέρει έναν συνολικό βαθμό απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας στο 92% (N. Nakada et al., 2007). Επιπρόσθετα και σύμφωνα με την έρευνα των Rosal et al. (2008), η επεξεργασία με οζόνωση και υπεροξείδιο του υδρογόνου ( $H_2O_2$ ), προσέφερε έναν βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας σε ποσοστό 21% και σε διάρκεια 5 λεπτών, ενώ η επεξεργασία με αλκαλική οζόνωση είχε απόδοση 17,5% στον ίδιο χρόνο.

Ακόμα, σύμφωνα με την έρευνα των S. D. Kim et al. (2007) ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας από την διεργασία της αντίστροφης ώσμωσης βρίσκεται σε ποσοστό μεγαλύτερο του 97%, εφόσον η συγκέντρωση στην έξοδο προσδιορίστηκε κάτω του ορίου ανίχνευσης. Η περαιτέρω εφαρμογή της υπεριώδους ακτινοβολίας στο σύστημα της αντίστροφης ώσμωσης, δεν προσφέρει μεγαλύτερο βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας.

Σύμφωνα με την έρευνα των S. D. Kim et al. (2007) ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας από την διεργασία της νανοδιύλισης βρίσκεται σε ποσοστό μεγαλύτερο του 97%, εφόσον η συγκέντρωση στην έξοδο προσδιορίστηκε κάτω του ορίου ανίχνευσης. Επίσης, η περαιτέρω εφαρμογή της υπεριώδους ακτινοβολίας στο σύστημα της νανοδιύλισης, δεν προσφέρει μεγαλύτερο βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας.

Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις ΕΕΛ δίνονται στους πίνακες που ακολουθούν.

**Πίνακας 1α.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
Αρνητικός (βιολογικά φίλτρα)	B. Kasprzyk-Hordern et al. (2009)
2	J. Sipma et al. (2010)
25	T.A. Ternes et al. (2007)

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
39	N. Nakada et al. (2007)
35,4	Radjenovic et al. (2009)
52	B. Kasprzyk-Hordern et al. (2009)
44-100	A.Y.-Chen Lin et al. (2009)
89 (αερόβια δεξαμενή)	Sonia Suarez et al. (2010)

**Πίνακας 1β.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
9	S. D. Kim et al. (2007)
25,2-43	Radjenovic et al. (2009)
45	J. Sipma et al. (2010)

**Πίνακας 1γ.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
31 (αμμοδιύλιση)	N. Nakada et al. (2007)
92 (οζόνωση)	N. Nakada et al. (2007)
21 (οζόνωση και υπεροξείδιο του υδρογόνου)	Rosal et al. (2008)
17,5 (αλκαλική οζόνωση)	Rosal et al. (2008)
> 97 (αντίστροφη ώσμωση)	S. D. Kim et al. (2007)



<b>Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
> 97 (αντίστροφη ώσμωση και UV)	S. D. Kim et al. (2007)
> 97 (νανοδιύλιση)	S. D. Kim et al. (2007)
> 97 (νανοδιύλιση και UV)	S. D. Kim et al. (2007)

### **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού**

#### Συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού

Σύμφωνα με την έρευνα των P.E. Stackelberg et al. (2007), η ουσία απομακρύνεται πλήρως από το συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού.

#### Προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού

Η συγκεκριμένη ουσία στο νερό πριν την εγκατάσταση επεξεργασίας νερού βρίσκεται σε συγκέντρωση κυμαίνεται μεταξύ 21,4-33,0 ng/l, όπου μετά από την επεξεργασία με προχλωρίωση, κροκίδωση/συσσωμάτωση/καθίζηση, αμμοδιύλιση, οζόνωση, ενεργός άνθρακας και διύλιση επιτυγχάνεται ένας βαθμός απομάκρυνσης γύρω στο 95% (Boleda et al., 2011). Η περαιτέρω προσθήκη στο παραπάνω σύστημα επεξεργασίας νερού των διεργασιών της υπερδιήθησης, της αντίστροφης ώσμωσης και της επαναμετάλλωση οδηγεί στην επίτευξη ενός συνολικού βαθμού απομάκρυνσης στο 99% (Boleda et al., 2011).

### **Συμπέρασμα**

Η απομείωση της συγκέντρωσης της συγκεκριμένης ουσίας σε μία ΕΕΛ εξασφαλίζεται από την πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια επεξεργασία των λυμάτων κατά το 1/3 και στη συνέχεια τα υπόλοιπα 2/3 της συγκέντρωσης απομακρύνονται μέσω της οζόνωσης (N. Nakada et al., 2007).

Η έρευνα των Sonia Suarez et al. (2010) αναφέρει ότι κατά την αερόβια επεξεργασία, ο βιολογικός μετασχηματισμός συμβάλλει στην διάσπαση της

ουσίας σε ποσοστό 90%, ενώ κατά την ανοξική ζώνη το ποσοστό συμβολής είναι στο 20%.

Κατά τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας κυμαίνεται από αρνητικά ποσοστά έως 100%, με το μέσο όρο των βαθμών απομάκρυνσης να βρίσκεται πάνω από 40%. Η επίδραση του βιολογικού αντιδραστήρα στη μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας βρίσκεται σε ποσοστό 89%.

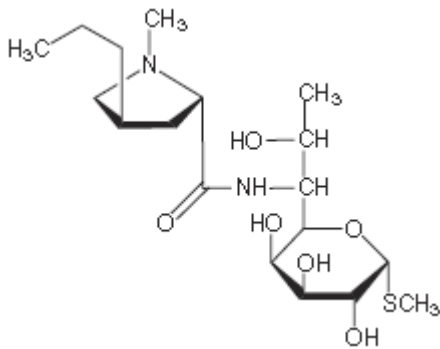
Κατά τα έργα επεξεργασίας λυμάτων με σύστημα βιομεμβρανών (MBR), ο βαθμός απομάκρυνσης κυμαίνεται στο διάστημα από 9% έως 45%, ποσοστά που είναι μικρότερα από τα αντίστοιχα ποσοστά απομάκρυνσης που προσδιορίζονται κατά τα συμβατικά συστήματα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

Κατά τα έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία εξαρτάται από την εκάστοτε χρησιμοποιούμενη μέθοδο επεξεργασίας αυτών. Πιο συγκεκριμένα, η επεξεργασία με αμμοδιύλιση, αλκαλική οζόνωση και ο συνδυασμός της οζόνωση και υπεροξείδιο του υδρογόνου προσφέρουν το μικρότερο βαθμό απομάκρυνσης (17,5-31%), ενώ οι διεργασίες όπως η οζόνωση, η αντίστροφη ώσμωση, η νανοδιύλιση και ο συνδυασμός αυτών (αντίστροφη ώσμωση και UV, νανοδιύλιση και UV) προσφέρουν βαθμό απομάκρυνσης πάνω από 92%.

### 10.2.6 Ουσία *Lincomycin*

#### Περιγραφή

Η ουσία *lincomycin* ανήκει στην θεραπευτική κατηγορία των αντιβακτηριακών και ο χημικός τύπος της είναι  $C_{18}H_{34}N_2O_6S$  και το μοριακό βάρος είναι στα 406,54 g/mol. Η χημική δομή της ουσίας φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί.



**Εικόνα 1.** Χημική δομή της ουσίας *Lincomycin*

Πηγή: M. Petrovic and D. Barcelo (2007)

#### Ιδιότητες

Το ποσοστό βιοδιαθεσιμότητας της ουσίας στον ανθρώπινο οργανισμό βρίσκεται στο 100% και ο χρόνος ημιζωής είναι στις  $5,4 \pm 1$  ώρες ([http://en.wikipedia.org/wiki/ Lincomycin](http://en.wikipedia.org/wiki/Lincomycin)). Η τιμή του μεγέθους  $\log K_{ow}$  είναι 0,56 (M. Petrovic and D. Barcelo, 2007).

#### Προέλευση

Η λινκομυκίνη είναι ένα lincosamide αντιβιοτικό που προέρχεται από το *lincolnensis* ακτινομύκητες *Streptomyces*. Έχει δομικά τροποποιηθεί από χλωριούχο θειονύλιο και είναι ευρύτερα γνωστό 7-χλωρο-7-δεοξυ παράγωγο της κλινδαμυκίνη.

### **Μεταβολική τύχη στο υδάτινο περιβάλλον**

Η συγκεκριμένη ουσία έχει ανιχνευτεί σε επιφανειακά νερά σε τιμές συγκεντρώσεων που κυμαίνονται έως στα 0,35 µg/l (Lissemore L. et al., 2006), ενώ σύμφωνα με την έρευνα των Watkinson et al. (2009) η ουσία έχει ανιχνευτεί σε επιφανειακά νερά σε μέγιστη συγκέντρωση στην τάξη των 0,05 µg/l. Επιπρόσθετα, σύμφωνα με την έρευνα των Kleywegt et al. (2011), η ουσία lincomycin εμφανίστηκε σε επιφανειακά νερά σε μέγιστη συγκέντρωση στα 143 ng/l. Επίσης το 95% του συνόλου των ανιχνεύσιμων περιπτώσεων για την ουσία αυτή βρέθηκε στα 15 ng/l. Παρόλα αυτά η μέση τιμή της συγκέντρωσης είναι στα 0,12 ng/l. Πάνω από δύο φορές μεγαλύτερη μέγιστη συγκέντρωση (στα 355 ng/l) προσδιορίζεται από τους MOE (2010). Άλλοι ερευνητές έχουν προσδιορίσει ακόμα μεγαλύτερη τη μέγιστη συγκέντρωση της lincomycin, στα 730 ng/l (Metcalf et al., 2003).

Επίσης, σύμφωνα με την έρευνα των Watkinson et al. (2009) η ουσία έχει ανιχνευτεί σε νοσοκομειακά απόβλητα σε συγκεντρώσεις στην τάξη των 0,006 µg/l, ενώ δεν έχει ανιχνευτεί στο πόσιμο νερό. Από την έρευνα όμως των Kleywegt et al. (2011), σε επεξεργασμένο πόσιμο νερό, η συγκεκριμένη ουσία βρέθηκε σε συγκέντρωση στα 1.413 ng/l.

### **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων**

#### *Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων*

Σύμφωνα με την έρευνα των Watkinson et al. (2007), η ουσία μετά την πρωτοβάθμια επεξεργασία επέστει μείωση στην συγκέντρωσή της, σε σχέση με τη συγκέντρωση εισόδου στην εγκατάσταση, κατά 8%.

#### *Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων*

Στην έξοδο του βιολογικού αντιδραστήρα, η συγκέντρωση της ουσίας μειώθηκε κατά 33%, σε σχέση με την συγκέντρωση εισόδου στην εγκατάσταση, ενώ η μειωμένη αυτή συγκέντρωση είναι μικρότερη από την αντίστοιχη συγκέντρωση

που είχε μετά την πρωτοβάθμια επεξεργασία κατά 27% (Watkinson et al., 2007).

Στην έξοδο της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας, η συγκέντρωση της ουσίας μειώθηκε κατά 16%, σε σχέση με την συγκέντρωση εισόδου στην εγκατάσταση, αλλά η μειωμένη αυτή συγκέντρωση είναι μικρότερη από την αντίστοιχη συγκέντρωση που είχε μετά την πρωτοβάθμια επεξεργασία κατά 9% και μεγαλύτερη από την αντίστοιχη συγκέντρωση μετά τον βιολογικό αντιδραστήρα κατά 25% (Watkinson et al., 2007). Συνολικά, στην έξοδο της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας, η συγκέντρωση της ουσίας έχει απομακρυνθεί σε ποσοστό 85%.

#### Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Η περαιτέρω επεξεργασία με μικροδιύλιση διάρκειας 2 λεπτών επιφέρει έναν βαθμό απομάκρυνσης στο 50%, ενώ η διεργασία της αντίστροφης ώσμωσης μειώνει τη συγκέντρωση της ουσίας κατά 90% (Watkinson et al., 2007).

Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις ΕΕΛ δίνονται στους πίνακες που ακολουθούν.

**Πίνακας 1α.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
8	Watkinson et al. (2007)

**Πίνακας 1β.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
33 (βιολογικός αντιδραστήρας)	Watkinson et al. (2007)
85	Watkinson et al. (2007)

**Πίνακας 1γ.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
50 (μικροδιύλιση)	Watkinson et al. (2007)
90 (αντίστροφη ώσμωση)	Watkinson et al. (2007)

### **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού**

#### Προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού

Η συγκεκριμένη ουσία στο νερό πριν την εγκατάσταση επεξεργασίας νερού βρίσκεται σε συγκέντρωση που κυμαίνεται μεταξύ 13,4-17,9 ng/l, όπου μετά από την επεξεργασία με προχλωρίωση, κροκίδωση/συσσωμάτωση/καθίζηση, αμμοδιύλιση, οζόνωση, ενεργός άνθρακας και διύλιση επιτυγχάνεται ένας βαθμός απομάκρυνσης γύρω στο 99% (Boleda et al., 2011). Η περαιτέρω επεξεργασία με τεχνικές όπως η υπερδιήθηση, η αντίστροφη ώσμωση και η επαναμετάλλωση, οδηγεί στην επίτευξη ενός συνολικού βαθμού απομάκρυνσης μεγαλύτερος από 99% (Boleda et al., 2011).

Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις EEN δίνονται στον πίνακα που ακολουθεί.

**Πίνακας 2.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού. Προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού.

<b>Προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
99 (οζόνωση, ενεργός άνθρακας και δύλιση)	Boleda et al. (2011)
> 99 (οζόνωση, ενεργός άνθρακας, δύλιση, υπερδιήθηση, αντίστροφη ώσμωση και επαναμετάλλωση)	Boleda et al. (2011)

### **Συμπεράσματα**

Κατά τα έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας, έχει παρατηρηθεί, κατά την βιβλιογραφική ανασκόπηση, ότι η συγκέντρωση της συγκεκριμένης ουσίας μειώνεται σε ποσοστό 8%.

Κατά τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας βρίσκεται σε ποσοστό 85%, ενώ η επίδραση του βιολογικού αντιδραστήρα στη μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας βρίσκεται στο 33%.

Κατά τα έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία εξαρτάται από την εκάστοτε χρησιμοποιούμενη μέθοδο επεξεργασίας αυτών. Πιο συγκεκριμένα, η επεξεργασία με μικροδύλιση προσφέρει σχετικά μικρό βαθμό απομάκρυνσης (50%), ενώ η αντίστροφη ώσμωση βρίσκεται στο ποσοστό 90%.

Κατά τα έργα επεξεργασίας στις εγκαταστάσεις του νερού, ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία εξαρτάται από την εκάστοτε

χρησιμοποιούμενη μέθοδο επεξεργασίας αυτών. Πιο συγκεκριμένα, οι προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού δίνουν ποσοστά απομάκρυνσης στο 99% με διεργασίες όπως είναι η προχλωρίωση, κροκίδωση/συσσωμάτωση/καθίζηση, αμμοδιύλιση, οζόνωση, ενεργός άνθρακας και διύλιση, καθώς και η περαιτέρω επεξεργασία με τεχνικές όπως η υπερδιήθηση, η αντίστροφη ώσμωση και η επαναμετάλλωση.



### 10.2.7 Ουσία *Macrolides*

#### Περιγραφή

Οι μακρολίδες είναι μια ομάδα αντιβιοτικών φαρμάκων των οποίων η δραστηριότητα πηγάζει από την παρουσία του ενός δακτυλίου της ομάδας των μακρολιδίων, ένα μεγάλο δακτύλιο της μακροκυκλικής λακτόνης όπου ένα ή περισσότερα δεοξυ σάκχαρα, συνήθως cladinose και desosamine, μπορούν να επισυναφθούν. Οι δακτύλιοι λακτόνης είναι συνήθως 14-, 15- ή 16-μελή (<http://en.wikipedia.org/wiki/Macrolide>). Η δράση τους είναι κατά κύριο λόγο βακτηριοστατικό, αλλά μπορεί να είναι βακτηριοκτόνος σε υψηλές συγκεντρώσεις, ή ανάλογα με το είδος του μικροοργανισμού. Οι μακρολίδες επηρεάζουν κυρίως gram-θετικών βακτήρια και παθογόνα ενδοκύτταρα όπως το μυκόπλασμα, τα χλαμύδια και η λεγιονέλλα (<http://www.drugs.com/drug-class/macrolides.html>).

Τα αντιβιοτικά που ανήκουν σε αυτήν την ομάδα των μακρολιδών είναι το Azithromycin, το Clarithromycin, το Dirithromycin, το Erythromycin, το Roxithromycin και το Telithromycin.

#### Προέλευση

Οι μακρολίδες είναι μια κατηγορία αντιβιοτικών που βρέθηκαν σε streptomycetes. Είναι φυσικοί λακτόνες με έναν μεγάλο δακτύλιο, που αποτελείται από 14 έως 20 άτομα (<http://www.drugs.com/drug-class/macrolides.html>).

#### Χρήσεις

Τα αντιβιοτικά μακρολίδες χρησιμοποιούνται για τη θεραπεία λοιμώξεων που προκαλούνται από Gram-θετικά βακτήρια, από *Streptococcus pneumoniae* και από *Haemophilus influenzae*. Το αντιμικροβιακό φάσμα των μακρολιδίων είναι ελαφρώς ευρύτερο από αυτό της πενικιλίνης, και, ως εκ τούτου, τα μακρολίδια είναι ένα κοινό υποκατάστατο για τους ασθενείς με αλλεργία στην πενικιλίνη. Σε αντίθεση με την πενικιλίνη, οι μακρολίδες έχουν αποδειχθεί ότι είναι

αποτελεσματικές κατά της *Legionella pneumophila*, μυκόπλασμα, μυκοβακτηρίδια, ρικετσία και τα χλαμύδια. Τα μακρολίδια δεν πρέπει να χρησιμοποιηθούν σε μη μηρυκαστικά φυτοφάγα ζώα, όπως τα άλογα και τα κουνέλια. Προκαλούν ταχεία αντίδραση προκαλώντας μοιραία διαταραχή του πεπτικού συστήματος. Μπορούν όμως να χρησιμοποιηθούν σε άλογα ηλικίας μικρότερης του ενός έτους, αλλά πρέπει να ληφθεί μέριμνα ώστε να μην επέλθει διαδικασία αναπαραγωγής (<http://en.wikipedia.org/wiki/Macrolide>).

### **Μεταβολική τύχη macrolides στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων**

#### Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Σύμφωνα με την έρευνα των Minh et al. (2010), ο βαθμός απομάκρυνσης κατά την αμμοδιύλιση κυμαίνεται μεταξύ 20-45%. Επιπρόσθετα, κατά την ίδια έρευνα, ο οζωνισμός σε δόση όζοντος 2,0-5,0 mg/l, προσφέρει έναν βαθμό απομάκρυνσης που είναι μεγαλύτερος του 95%. Ακόμα, η χλωρίωση σε δόση ελεύθερου χλωρίου 1,2 mg/l, προσφέρει έναν βαθμό απομάκρυνσης που είναι μικρότερος από 20%, ενώ σε δόση ελεύθερου χλωρίου 3,5-3,8 mg/l, ο βαθμός απομάκρυνσης είναι μεγαλύτερος από 95%.

Συνεχίζοντας, σύμφωνα με την έρευνα των Minh et al. (2010), η εφαρμογή της υπεριώδους ακτινοβολίας σε τυπική δόση υπεριώδους ακτινοβολίας, ο βαθμός απομάκρυνσης είναι μικρότερος του 20%, ενώ σε μεγαλύτερη δόση (20-100 φορές, στα 2.760 mL/cm<sup>2</sup>), ο βαθμός απομάκρυνσης κυμαίνεται μεταξύ του 20-45%. Επιπλέον, σύμφωνα με την ίδια έρευνα, η επεξεργασία με ενεργό άνθρακα (20 mg/l) προσδίδει έναν βαθμό απομάκρυνσης κυμαίνεται μεταξύ του 80-95%, ενώ η επεξεργασία με μεμβράνες αντίστροφης ώσμωσης/νανοδιύλισης προσδίδουν έναν βαθμό απομάκρυνσης μεγαλύτερο του 95%.

Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις ΕΕΛ δίνονται στον πίνακα που ακολουθεί.

**Πίνακας 1.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
20-45 (αμμοδιύλιση)	Minh et al. (2010)
> 95 (οζόνωση)	Minh et al. (2010)
< 20 (χλωρίωση, δόση ελ. χλωρίου 1,2 mg/l)	Minh et al. (2010)
> 95 (χλωρίωση, δόση ελ. χλωρίου 3,5-3,8 mg/l)	Minh et al. (2010)
< 20 (υπεριώδη ακτινοβολία σε τυπική δόση)	Minh et al. (2010)
20-45 (υπεριώδη ακτινοβολία σε δόση 20-100 της τυπικής)	Minh et al. (2010)
80-95 (ενεργός άνθρακας)	Minh et al. (2010)
> 95 (αντίστροφη ώσμωση/νανοδιύλιση)	Minh et al. (2010)

### **Μεταβολική τύχη fluoroquinolones στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων**

#### Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Σύμφωνα με την έρευνα των Minh et al. (2010), ο βαθμός απομάκρυνσης κατά την αμμοδιύλιση κυμαίνεται μεταξύ 20-45%. Επιπρόσθετα, κατά την οζόνωση σε δόση όζοντος 3,0 mg/l, προσφέρει έναν βαθμό απομάκρυνσης μεγαλύτερο του 95%. Η χλωρίωση σε δόση ελεύθερου χλωρίου 1,2 mg/l, προσφέρει έναν βαθμό απομάκρυνσης που κυμαίνεται μεταξύ 20-45%, ενώ η εφαρμογή της υπεριώδους ακτινοβολίας σε τυπική δόση υπεριώδους ακτινοβολίας, ο βαθμός απομάκρυνσης είναι μικρότερος του 20%, ενώ σε μεγαλύτερη δόση (20-100 φορές, στα 2.760 mL/cm<sup>2</sup>), ο βαθμός απομάκρυνσης είναι μεγαλύτερος του 80%.

Ακόμα, σύμφωνα με την ίδια έρευνα, η επεξεργασία με ενεργό άνθρακα (50 mg/l) προσδίδει έναν βαθμό απομάκρυνσης που κυμαίνεται μεταξύ 65-95%,

ενώ η επεξεργασία με μεμβράνες αντίστροφης ώσμωσης/νανοδιύλισης προσδίδουν έναν βαθμό απομάκρυνσης μεγαλύτερο του 95%.

Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις ΕΕΛ δίνονται στον πίνακα που ακολουθεί.

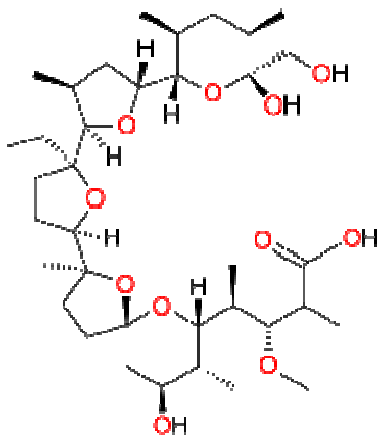
**Πίνακας 2.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
< 20 (υπεριώδη ακτινοβολία, τυπική δόση)	Minh et al. (2010)
> 80 (υπεριώδη ακτινοβολία, 20-100 μεγαλύτερη δόση της τυπικής)	Minh et al. (2010)
20-45 (αμμοδιύλιση)	Minh et al. (2010)
20-45 (χλωρίωση)	Minh et al. (2010)
80	Minh et al. (2010)
65-95 (ενεργό άνθρακα)	Minh et al. (2010)
> 95 (οζόνωση)	Minh et al. (2010)
> 95 (αντίστροφη ώσμωση/νανοδιύλιση)	Minh et al. (2010)

### 10.2.8 Ουσία *Monensin Na*

#### Περιγραφή

Η ουσία monensin είναι ένα αντιβιοτικό πολυαιθέρα χρησιμοποιείται ευρέως σε ζωοτροφές. Ο μοριακός τύπος της ουσίας είναι  $C_{36}H_{62}O_{11}$  και το μοριακό βάρος στα 670,87 g/mol (<http://en.wikipedia.org/wiki/Monensin>). Η χημική δομή της ουσίας φαίνεται στην εικόνα 1.



**Εικόνα 1.** Χημική δομή της ουσίας monensin

#### Προέλευση

Η ουσία έχει απομονωθεί από τον μικροοργανισμό *cinnamomensis Streptomyces* (<http://en.wikipedia.org/wiki/Monensin>).

#### Χρήσεις

Η ουσία monensin χρησιμοποιείται ευρέως στις βιομηχανίες βοείου κρέατος και των γαλακτοκομικών προϊόντων για την πρόληψη της κοκκιδίωσης για την αύξηση της παραγωγής του προπιονικού οξέος και την πρόληψη του οιδήματος. Επιπλέον η μονενσίνη, αλλά και τα παράγωγά της μονενσίνης (μεθυλεστέρες, και ιδίως δεκυλεστέρες) χρησιμοποιούνται ευρέως σε ηλεκτρόδια ιόντων (<http://en.wikipedia.org/wiki/Monensin>).

### **Μεταβολική τύχη στο υδατικό περιβάλλον**

Σύμφωνα με την έρευνα των Kleywegt et al. (2011), η ουσία Monensin εμφανίστηκε σε επιφανειακά νερά σε μέγιστη συγκέντρωση στα 810 ng/l. Επίσης το 95% του συνόλου των ανιχνεύσιμων περιπτώσεων για την ουσία αυτή βρέθηκε στα 67 ng/l. Παρόλα αυτά η μέση τιμή της συγκέντρωσης είναι στα 0,59 ng/l. Αρκετά μικρότερη μέγιστη συγκέντρωση (στα 220 ng/l) προσδιορίζεται από τους MOE (2010).

Σε επεξεργασμένο πόσιμο νερό, η συγκεκριμένη ουσία βρέθηκε σε συγκέντρωση στα 76 ng/l, με 95% ποσοστό ανίχνευσης στα 22 ng/l και μέση συγκέντρωση στα 0,84 ng/l (Kleywegt et al., 2011).

### **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων**

#### Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Σύμφωνα με την έρευνα των Watkinson et al. (2007), η ουσία μετά την πρωτοβάθμια επεξεργασία επέστει μείωση στην συγκέντρωσή της, σε σχέση με τη συγκέντρωση εισόδου στην εγκατάσταση, κατά 50%.

#### Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Στην έξοδο του βιολογικού αντιδραστήρα, η συγκέντρωση της ουσίας μειώθηκε κατά 90%, σε σχέση με την συγκέντρωση εισόδου στην εγκατάσταση (Watkinson et al., 2007), ενώ στην έξοδο της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας, η συγκέντρωση της ουσίας αυξήθηκε κατά 150%, σε σχέση με την συγκέντρωση εισόδου στην εγκατάσταση (Watkinson et al., 2007).

#### Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Η περαιτέρω επεξεργασία με μικροδιύλιση διάρκειας 2 λεπτών επιφέρει έναν βαθμό απομάκρυνσης στο 75%, ενώ η διεργασία της αντίστροφης ώσμωσης διάρκειας μισού λεπτού μειώνει τη συγκέντρωση της ουσίας σε ποσοστό 100% (Watkinson et al., 2007).

Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις ΕΕΛ δίνονται στους πίνακες που ακολουθούν.

**Πίνακας 1α.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
50	Watkinson et al. (2007)

**Πίνακας 1β.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
90 (βιολογικός αντιδραστήρας)	Watkinson et al. (2007)
-150	Watkinson et al. (2007)

**Πίνακας 1γ.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
75 (μικροδιύλιση)	Watkinson et al. (2007)
100 (αντίστροφη ώσμωση)	Watkinson et al. (2007)

### **Συμπεράσματα**

Κατά τα έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας, έχει παρατηρηθεί, κατά την βιβλιογραφική ανασκόπηση, ότι η συγκέντρωση της συγκεκριμένης ουσίας μειώνεται σε ποσοστό 50%.

Κατά τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας κυμαίνεται σε αρνητικά ποσοστά ενώ κατά τον βιολογικό αντιδραστήρα η μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας φτάνει στο 90%.

Κατά τα έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία εξαρτάται από την εκάστοτε χρησιμοποιούμενη μέθοδο επεξεργασίας αυτών. Πιο συγκεκριμένα, η επεξεργασία με μικροδιύλιση προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης στο 75%, ενώ η αντίστροφη ώσμωση προσφέρει πλήρη βαθμό απομάκρυνσης.

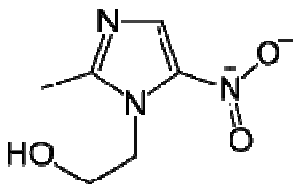


### 10.2.9 Ουσία Metronidazole

#### Περιγραφή

Η ουσία metronidazole είναι ένα νιτροϊδαζόλιου αντιβιοτικό φάρμακο που χρησιμοποιείται κυρίως ενάντια στα αναερόβια βακτήρια και στα πρωτόζωα (<http://www.drugs.com/metronidazole.html>). Βρίσκεται στο εμπόριο στις ΗΠΑ από την Pfizer υπό την εμπορική επωνυμία Flagyl, από την Sanofi-Aventis σε παγκόσμιο επίπεδο υπό την ίδια επωνυμία Flagyl, στο Πακιστάν και στο Μπαγκλαντές είναι επίσης διαθέσιμη με το εμπορικό σήμα του Nidagyl, όπου κατασκευάζεται και διατίθεται από την Star Laboratories. Στην Ταϊλάνδη βρίσκεται στην αγορά ως Meragyl από την Ταϊλάνδης Nakhorn Patana, όπως επίσης και στην αγορά του Ηνωμένου Βασιλείου από την Milpharm Limited και την Almus Φαρμακευτική (<http://en.wikipedia.org/wiki/Metronidazole>).

Ο χημικός τύπος της ουσίας είναι  $C_6H_9N_3O_3$  και το μοριακό βάρος είναι στα 171,15 g/mol. Η χημική δομή της ουσίας φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί.



**Εικόνα 1.** Χημική δομή της ουσίας metronidazole

#### Ιδιότητες

Η ουσία metronidazole παρουσιάζει ποσοστό βιοδιαθεσιμότητας στον ανθρώπινο οργανισμό, κατά τη διάρκεια θεραπευτικής χρήσης, κατά 100% (από του στόματος χρήση) ή 59-94% (χρήση από το ορθό). Κατά την είσοδο της στον ανθρώπινο οργανισμό μεταβολίζεται στο ήπαρ, ενώ ο χρόνος ημιζωής της κυμαίνεται μεταξύ 6-7 ώρες (<http://en.wikipedia.org/wiki/Metronidazole>).

## **Χρήσεις**

Η ουσία metronidazole χρησιμοποιείται για τη θεραπεία βακτηριακών λοιμώξεων του κόλπου, του στομάχου, του δέρματος, των αρθρώσεων και της αναπνευστικής οδού (<http://www.drugs.com/metronidazole.html>). Η ουσία αυτή αποτελεί επίσης το φάρμακο επιλογής για τα πρώτα επεισόδια της ήπιας έως μέτριας μόλυνσης από το *Clostridium difficile*. Η μετρονιδαζόλη χρησιμοποιείται επιπρόσθετα ως προετοιμασία τζελ για τη θεραπεία των δερματικών παθήσεων, όπως η ροδόχρους ακμή (Rozex και MetroGel από Galderma), αλλά και για τους fungating όγκους (Anabact, Cambridge Healthcare Supplies) (<http://en.wikipedia.org/wiki/Metronidazole>).

## **Μεταβολική τύχη στο υδάτινο περιβάλλον**

Η μέγιστη συγκέντρωση έχει καταγραφεί σε επιφανειακά νερά στα 14 ng/l, ενώ η μέση τιμή της συγκέντρωσης βρίσκεται μικρότερη από 5 ng/l (B. Kasprzyk-Hordern et al., 2008).

## **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων**

### Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας

Σύμφωνα με την έρευνα των Jelic et al. (2011), το αντιβιοτικό metronidazole, δεν είχε τόσο καλό βαθμό απομάκρυνσης, εφόσον έφτανε το 30%. Σύμφωνη είναι και η γνώμη των ερευνητών Bendz et al. (2005), Gobel et al. (2007) και Kasprzyk-Hordern et al. (2009).

Σε μικρότερο βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας από ένα δευτεροβάθμιο σύστημα ενεργού ιλύος προκύπτει από την έρευνα των B. Kasprzyk-Hordern et al. (2009) κατά τους οποίους βρίσκεται σε ποσοστό 23%, ενώ από ένα δευτεροβάθμιο σύστημα προσκολλημένης βιομάζας (βιολογικά φίλτρα) είναι στο 30%.

Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις ΕΕΛ δίνονται στον πίνακα που ακολουθεί.

**Πίνακας 1.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
23	B. Kasprzyk-Hordern et al. (2009)
30 (βιολογικά φίλτρα)	B. Kasprzyk-Hordern et al. (2009)
30	Jelic et al. (2011) Bendz et al. (2005) Gobel et al. (2007) Kasprzyk-Hordern et al. (2009)



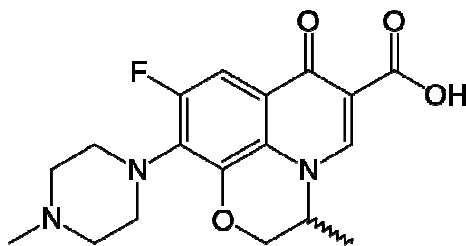
### 10.2.10 Ουσία Ofloxacin

#### Περιγραφή

Η ουσία ofloxacin είναι αντιβιοτικό που ανήκει στην κατηγορία των φθοροκινολονών. Είναι το δεύτερο σε σπουδαιότητα φάρμακο της ομάδας (μετά την κiproφλοξακίνη) με πωλήσεις που ξεπερνούν τα 900 εκατομμύρια δολάρια. Η δράση του έγκειται στην παρεμπόδιση που προκαλεί στα βακτήρια να αναπαράγουν και να διορθώνουν το γενετικό τους υλικό (DNA).

Η ουσία ofloxacin ως συνθετικό αντιβιοτικό θεωρείται ότι είναι δεύτερης γενιάς φθοροκινολόνες (Nelson et al., 2007 και Kawahara S., 1998). Το ofloxacin απέκτησε δίπλωμα ευρεσιτεχνίας το 1982 (European Patent Daiichi) και έλαβε έγκριση από τον Αμερικανικό Οργανισμό Τροφίμων και Φαρμάκων (FDA) στις 28 Δεκεμβρίου 1990. Η συγκεκριμένη ουσία πωλείται κάτω από μια ευρεία ποικιλία των εμπορικών της ονομάτων καθώς και των γενικών ισοδύναμων αυτής ουσιών, για την από του στόματος και ενδοφλέβια χορήγηση. Η ofloxacin είναι επίσης διαθέσιμο για τοπική χρήση, ως σταγόνες για τα μάτια και ωτικές σταγόνες (διατίθενται στην αγορά ως Ocuflox και Floxin αυτιών, αντίστοιχα, στις Ηνωμένες Πολιτείες).

Τα παράγωγα της ofloxacin είναι το norfloxacin και το ciprofloxacin και το όνομα της ουσίας κατά IUPAC είναι (RS)-7-fluoro-2-methyl-6-(4-methylpiperazin-1-yl)-10-oxo-4-oxa-1-azatricyclo[7.3.1.0<sup>5,13</sup>]trideca-5(13),6,8,11-tetraene-11-carboxylic acid. Ο χημικός τύπος του ofloxacin είναι C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>FN<sub>3</sub>O<sub>4</sub> και το μοριακό βάρος στα 361,368 g/mol.



**Εικόνα 1.** Χημική δομή της ουσίας ofloxacin

### **Ιδιότητες**

Η ουσία ofloxacin παρουσιάζει ποσοστό βιοδιαθεσιμότητας στον ανθρώπινο οργανισμό, κατά τη διάρκεια θεραπευτικής χρήσης, κατά 85-95, ενώ ο χρόνος ημιζωής της κυμαίνεται μεταξύ 8-9 ώρες (<http://en.wikipedia.org/wiki/Ofloxacin>). Ο χρόνος ημι-ζωής κατά την φωτοδιάσπαση (photodegradation) για την ουσία ofloxacin φτάνει τις 10,6 ημέρες σε χειμερινή περίοδο και σε γεωγραφικό πλάτος 50°B. Η παρουσία νιτρικών σε συγκέντρωση 5-15 mg/l έχει ως αποτέλεσμα την περαιτέρω μείωση του χρόνου ημιζωής. Επιπρόσθετα, η παρουσία χουμικών οξέων σε συγκέντρωση 5 mg/l ενεργούν ως φωτοευαισθητοποιητές (photosensitizers) κατά τη διάρκεια της φωτοδιάσπασης της ουσίας (R. Andreozzi et al., 2003).

### **Χρήσεις**

Στον ενήλικο πληθυσμό, η χορήγηση της ofloxacin περιορίζεται στην αντιμετώπιση των αποδεδειγμένων σοβαρών και απειλητικών για τη ζωή βακτηριακών λοιμώξεων (από το βακτήριο E.Coli) όπως οξείες βακτηριακές εξάρσεις χρόνιας βρογχίτιδας, πνευμονία, απλές λοιμώξεις του δέρματος και της δομής του δέρματος, ουρηθρίτιδα και τραχηλίτιδα, μεικτές λοιμώξεις της ουρήθρας και του τραχήλου, οξεία φλεγμονώδης νόσος της πυέλου, απλή κυστίτιδα, επιπλεγμένες λοιμώξεις του ουροποιητικού συστήματος, προστατίτιδα. Επιπρόσθετα, η ουσία ofloxacin δεν έχει αποδειχθεί να είναι αποτελεσματική στη θεραπεία της σύφιλης.

### **Τοξικότητα**

Η ουσία ofloxacin είναι τοξική στο θαλάσσιο βακτήριο *Vibrio Fischeri* παρεμποδίζοντας την βιοφωταύγεια του (Backhaus et al., 2000). Επίσης έχει αποδειχθεί ότι κάποια είδη στρεπτόκοκκου, εντερόκοκκου και αναερόβιων βακτηρίων είναι ανθεκτικά στο φάρμακο ([medicinenet.com](http://medicinenet.com)).

Περιπτώσεις ηπατοτοξικότητας, όπως και περιπτώσεις ανάπτυξης ηπατίτιδας έχουν αναφερθεί και δημοσιευθεί κατά τη χρήση της ofloxacin για ορισμένες

φθοροκινολόνες, συμπεριλαμβανομένων των σιπροφλοξασίνη, οφλοξασίνη και νορφλοξασίνη (<http://en.wikipedia.org/wiki/Ofloxacin>).

Δεν υπάρχει άδεια από τον FDA για χρήση σε παιδιά λόγω του κινδύνου σοβαρών αναστρέψιμων και μη αναστρέψιμων βλαβών στο μυοσκελετικό τους σύστημα. Παιδιά (κάτω των 18 ετών) βρίσκονται επίσης σε αυξημένο κίνδυνο τοξικών επιδράσεων στα οστά, στις αρθρώσεις, ή στους τένοντες. Άλλες φθοροκινολόνες έχουν περιορισμένη άδεια χρήσης σε παιδιά, αλλά γενικά δεν συνιστώνται λόγω προβλημάτων ασφάλειας. Η ουσία ofloxacin (και τα παράγωγά της) έχουν συνδεθεί επίσης με λίγες μεμονωμένες αναφορές ανεξήγητων παιδιατρικών θανάτων (<http://en.wikipedia.org/wiki/Ofloxacin>).

Όπως και άλλες κινολόνες, η ουσία ofloxacin έχει συνδεθεί με έναν σημαντικό αριθμό σοβαρών ανεπιθύμητων ενεργειών, όπως η ζημιά στους τένοντες (συμπεριλαμβανομένων των αυτόματων ρήξεις τενόντων) και περιφερική νευροπάθεια (η οποία μπορεί να είναι μη αναστρέψιμη). Τέτοιες αντιδράσεις μπορεί να εκδηλωθούν πολύ μετά τη θεραπεία και σε βαριές περιπτώσεις μπορεί να οδηγήσει σε δια βίου αναπηρίες (Clodagh S., 2008). Το ofloxacin έχει επίσης συσχετισθεί με σοβαρές ψυχιατρικές ανεπιθύμητες ενέργειες.

### **Μεταβολική τύχη στο υδάτινο περιβάλλον**

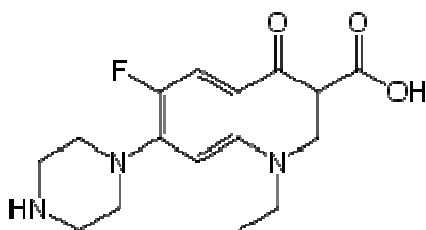
Λίγες μελέτες έχουν γίνει για την τύχη της ουσίας αυτής στο περιβάλλον. Ωστόσο έχει διαπιστωθεί η ύπαρξη της σε βιολογικούς καθαρισμούς διαφόρων χωρών της Ευρώπης με μέση τιμή 0,33 μg/l (Andreozzi et al., 2003). Επίσης στο Michigan των ΗΠΑ ανιχνεύθηκε σε απορροές μονάδων επεξεργασίας σε συγκεντρώσεις από 0,1 μg/l έως 0,2 μg/l και υπολογίστηκε ότι η ποσότητα που εξέρχεται από την μονάδα ήταν περίπου 4,6g την ημέρα (Nakata et al., 2005). Τέλος, οφλοξακίνη μετρήθηκε και σε λύματα νοσοκομειακής μονάδας στην Σουηδία σε συγκέντρωση που κυμαινόταν ημερησίως από 0,2 μέχρι 7,6 μg/l (Lindberg et al., 2004).

Επιπρόσθετα, σύμφωνα με την έρευνα των A. Pal et al. (2010), η ουσία ciprofloxacin εμφανίστηκε σε επιφανειακά νερά σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται μεταξύ 23-1.300 ng/l.

### Περιγραφή της norfloxacin

Η ουσία norfloxacin είναι ένα πρώτης γενιάς συνθετικό φθοριοκινολόνες χημειοθεραπευτικό αντιβιοτικό (C.M. Coetsier et al., 2009). Πωλείται με διάφορες εμπορικές ονομασίες με τις πιο κοινές να είναι το Noroxin, ενώ σε μορφή οφθαλμικών διαλυμάτων είναι γνωστό ως Chibroxin (<http://en.wikipedia.org/wiki/Norfloxacin>).

Ο χημικός τύπος της ουσίας είναι  $C_{16}H_{18}FN_3O_3$  και το μοριακό βάρος είναι στα 319,33 g/mol. Η χημική δομή της ουσίας φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί.



**Εικόνα 1.** Χημική δομή της ουσίας norfloxacin

### Ιδιότητες της norfloxacin

Η ουσία norfloxacin παρουσιάζει ποσοστό βιοδιαθεσιμότητας στον ανθρώπινο οργανισμό, κατά τη διάρκεια θεραπευτικής χρήσης, κατά 30-40%. Κατά την είσοδο της στον ανθρώπινο οργανισμό μεταβολίζεται στο ήπαρ, ενώ ο χρόνος ημιζωής της κυμαίνεται μεταξύ 3-4 ώρες (<http://en.wikipedia.org/wiki/Norfloxacin>).

### Χρήσεις της norfloxacin

Οι άδειες χρήσεις για τη norfloxacin είναι αρκετά περιορισμένες και για αυτό το λόγο πρέπει να θεωρείται ένα φάρμακο της έσχατης ανάγκης και να χρησιμοποιείται εκεί όπου όλα τα άλλα αντιβιοτικά έχουν αποτύχει. Η ουσία norfloxacin χρησιμοποιείται για τη θεραπεία κοινών καθώς και πολύπλοκων λοιμώξεων του ουροποιητικού συστήματος (<http://en.wikipedia.org/wiki/Norfloxacin>).



### **Τοξικότητα της norfloxacin**

Η ουσία norfloxacin συνδέεται με μια σειρά από σοβαρές και απειλητικές για τη ζωή ανεπιθύμητες ενέργειες καθώς και αυθόρμητη ρήξη τένοντα ή μη αναστρέψιμη περιφερική νευροπάθεια. Τέτοιου είδους αντιδράσεις μπορεί να εκδηλωθούν πολύ μετά τη θεραπεία και σε σοβαρές περιπτώσεις μπορεί να οδηγήσει σε δια βίου αναπηρία.

Η ουσία norfloxacin αλληλεπιδρά με έναν αριθμό άλλων φαρμάκων, καθώς και μια σειρά από βότανα και φυσικά συμπληρώματα. Τέτοιες αλληλεπιδράσεις αυξάνουν τον κίνδυνο της αντιπηκτικής αγωγής και το σχηματισμό των μη απορροφήσιμων συστατικών, αυξάνοντας παράλληλα τον κίνδυνο της τοξικότητας. Κατά τη χρήση της norfloxacin έχει επίσης αναφερθεί ηπατοτοξικότητα με αποτέλεσμα το θάνατο (<http://en.wikipedia.org/wiki/Norfloxacin>).

### **Μεταβολική τύχη στο υδάτινο περιβάλλον της norfloxacin**

Σύμφωνα με την έρευνα των Watkinson et al. (2009) η ουσία έχει ανιχνευτεί σε νοσοκομειακά απόβλητα σε συγκεντρώσεις στην τάξη των 0,09 μg/l, σε επιφανειακά νερά σε συγκεντρώσεις στην τάξη των 0,03 έως 1,15 μg/l, ενώ δεν έχει ανιχνευτεί στο πόσιμο νερό.

### **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων**

#### Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

##### *Μεταβολική τύχη του ofloxacin*

Η πρωτοβάθμια καθίζηση επιφέρει αρνητικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της συγκεκριμένης ουσίας, δεδομένου ότι η συγκέντρωση στην έξοδο αυτής βρίσκεται αυξημένη κατά 33% σε σύγκριση με τη συγκέντρωση εισόδου στην εγκατάσταση (S. Zorita et al., 2009).

#### *Μεταβολική τύχη του norfloxacin*

Η πρωτοβάθμια καθίζηση επιφέρει αρνητικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της συγκεκριμένης ουσίας, δεδομένου ότι η συγκέντρωση στην έξοδο αυτής βρίσκεται αυξημένη κατά 50% σε σύγκριση με τη συγκέντρωση εισόδου στην εγκατάσταση (S. Zorita et al., 2009).

Αντίθετα με τα παραπάνω και σύμφωνα με την έρευνα των Watkinson et al. (2007), η ουσία μετά την πρωτοβάθμια επεξεργασία υπέστει μείωση στην συγκέντρωσή της, σε σχέση με τη συγκέντρωση εισόδου στην εγκατάσταση, κατά 94%.

#### *Μεταβολική τύχη του ciprofloxacin*

Η πρωτοβάθμια καθίζηση επιφέρει θετικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της συγκεκριμένης ουσίας, δεδομένου ότι η συγκέντρωση στην έξοδο αυτής βρίσκεται μειωμένη μόλις κατά 3% σε σύγκριση με τη συγκέντρωση εισόδου στην εγκατάσταση (S. Zorita et al., 2009).

#### Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

##### *Μεταβολική τύχη του ofloxacin*

Σύμφωνα με την έρευνα των A.Y.-Chen Lin et al. (2009), η συγκεκριμένη ουσία παρουσιάζει ποσοστό απομάκρυνσης που κυμαίνεται μεταξύ 76,6-100%, η έρευνα των Radjenovic et al. (2009) αναφέρει σε ποσοστό 75,8%, η έρευνα των J. Sipma et al. (2010) προσδιορίζει σε ποσοστό 75%, ενώ η έρευνα των N. Vieno et al. (2007) προσδιορίζει σε ποσοστό 86%. Σε αρκετά χαμηλό ποσοστό, στο 13% προσδιορίζει η έρευνα των S. Zorita et al. (2009) για το βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας, από ένα σύστημα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, σε σύγκριση με τη συγκέντρωση εισόδου στην εγκατάσταση.

Επιπρόσθετα, ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας σε διάφορες χώρες ποικίλλει από 40% έως 88%. Για παράδειγμα στην Κροατία κυμαίνεται στο 85%, στη Σουηδία στο 56-86% και στην Κίνα στο 58-77% και στο Μεξικό στο 86% (Minh et al., 2010).

*Μεταβολική τύχη του norfloxacin*

Η δευτεροβάθμια καθίζηση επιφέρει αρνητικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση του norfloxacin, δεδομένου ότι η συγκέντρωση στην έξοδο αυτής βρίσκεται αυξημένη κατά 5,5% σε σύγκριση με τη συγκέντρωση εισόδου στην εγκατάσταση (S. Zorita et al, 2009), ενώ η έρευνα των N. Vieno et al. (2007) προσδιορίζει σε πλήρη ποσοστό απομάκρυνσης, δεδομένου ότι η συγκέντρωση στην έξοδο βρίσκεται κάτω του ορίου ανίχνευσης της μεθόδου.

Στην έξοδο του βιολογικού αντιδραστήρα, η συγκέντρωση της ουσίας norfloxacin μειώθηκε κατά 91%, σε σχέση με την συγκέντρωση εισόδου στην εγκατάσταση, αλλά η μειωμένη αυτή συγκέντρωση είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη συγκέντρωση που είχε μετά την πρωτοβάθμια επεξεργασία κατά 50% (Watkinson et al., 2007).

Ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας norfloxacin από ένα συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος βρίσκεται σε ποσοστό 85% (Lienert et al., 2007), όπως σύμφωνα προκύπτει και με την έρευνα των Watkinson et al. (2007), ενώ σε ποσοστό 58% προσδιορίζει η έρευνα των Watkinson et al. (2009)

Τέλος, ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας norfloxacin σε διάφορες χώρες ποικίλλει από 20% έως 88%. Για παράδειγμα στην Ελβετία κυμαίνεται στο 88%, στη Σουηδία στο 70-87% και στην Κίνα στο 20-82% (Minh et al., 2010).

*Μεταβολική τύχη του ciprofloxacin*

Σε αρκετά υψηλό ποσοστό, στο 70% προσδιορίζει η έρευνα των S. Zorita et al. (2009) το βαθμό απομάκρυνσης του ciprofloxacin, από ένα σύστημα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, σε σύγκριση με τη συγκέντρωση εισόδου στην εγκατάσταση, ενώ η έρευνα των N. Vieno et al. (2007) προσδιορίζει σε ποσοστό 90%.

Επιπρόσθετα, ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας σε διάφορες χώρες ποικίλλει από 22% έως 100%. Για παράδειγμα στην Αμερική κυμαίνεται στο 22-100%, στη Σουηδία στο 87-90%, στην Κίνα στο 66%, στην Ελβετία στο 83% και στην Αυστραλία στο 44% (Minh et al., 2010).

### MBR

Σύμφωνα με την έρευνα των Radjenovic et al. (2009), ο βαθμός απομάκρυνσης του ofloxacin από ένα σύστημα MBR κυμαίνεται μεταξύ 91,3-95,2%, ενώ η έρευνα των J. Sipma et al. (2010) προσδιορίζει σε ποσοστό 93,5%.

### Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Σύμφωνα με την έρευνα των Rosal et al. (2008), η επεξεργασία με οζόνωση και υπεροξείδιο του υδρογόνου (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), προσέφερε έναν βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας ofloxacin σε ποσοστό 94% και σε διάρκεια μόλις 5 λεπτών. Επιπρόσθετα, η επεξεργασία με αλκαλική οζόνωση είχε απόδοση 93% στον ίδιο χρόνο. Αντίστοιχα, οι βαθμοί απομάκρυνσης της ουσίας ciprofloxacin είναι σε ποσοστό 94% και σε 98,9% στον ίδιο χρόνο.

Επιπρόσθετα, ο βαθμός απομάκρυνσης μετά την δευτεροβάθμια επεξεργασία και μετά τις διεργασίες κροκίδωσης και καθίζησης, για το ofloxacin είναι στο 60%, όπου αποδεικνύει ότι προσφέρει περισσότερο από το συμβατικό δευτεροβάθμιο σύστημα επεξεργασίας λυμάτων. Τα ποσοστά απομάκρυνσης του norfloxacin και του ciprofloxacin βρίσκονται σε πλήρη απομάκρυνση και σε ποσοστό 91% αντίστοιχα (S. Zorita et al., 2009).

Επιπλέον, ο βαθμός απομάκρυνσης μετά την δευτεροβάθμια επεξεργασία και μετά τις διεργασίες κροκίδωσης/καθίζησης και αμμοδιύλισης, για το ofloxacin είναι στο 55%, όπου αποδεικνύει ότι δεν προσφέρει περισσότερο η διεργασία της αμμοδιύλισης στην απομάκρυνση της ουσίας. Τα ποσοστά απομάκρυνσης του norfloxacin και του ciprofloxacin βρίσκονται σε πλήρη απομάκρυνση και σε ποσοστό 90% αντίστοιχα, αποδεικνύοντας στην περίπτωση του ciprofloxacin ότι η διεργασία της αμμοδιύλισης δεν προσφέρει περισσότερο από τις διεργασίες της κροκίδωσης/καθίζησης (S. Zorita et al., 2009).

Τέλος, η εφαρμογή της υπεριώδους ακτινοβολίας στα 254 nm δεν έχει καμμία επίπτωση στην μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας ciprofloxacin (A. Pal et al., 2010), ενώ η εφαρμογή της διεργασίας της οζόνωσης, με δόση 0,3 mg O<sub>3</sub>/mg TOC επιφέρει 65% απομάκρυνση της ουσίας ciprofloxacin (A. Pal et al., 2010).

Η επεξεργασία με μικροδιύλιση διάρκειας 2 λεπτών επιφέρει έναν βαθμό απομάκρυνσης της norfloxacin στο 69%, ενώ η διεργασία της αντίστροφης ώσμωσης μειώνει τη συγκέντρωση της ουσίας norfloxacin κατά 97% (Watkinson et al., 2007). Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις ΕΕΛ δίνονται στους πίνακες που ακολουθούν.

**Πίνακας 1α-1.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - Μεταβολική τύχη του ofloxacin</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
-33	S. Zorita et al. (2009)
94	Watkinson et al. (2007)

**Πίνακας 1α-2.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - Μεταβολική τύχη του norfloxacin</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
-50	S. Zorita et al. (2009)

**Πίνακας 1α-3.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - Μεταβολική τύχη του ciprofloxacin</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
3	S. Zorita et al. (2009)

**Πίνακας 1β-1.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - Μεταβολική τύχη του ofloxacin</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
86	N. Vieno et al. (2007)
76,6-100	A.Y.-Chen Lin et al. (2009)
75,8	Radjenovic et al. (2009)
75	J. Sipma et al. (2010)
40-88	Minh et al. (2010)
13	S. Zorita et al. (2009)

**Πίνακας 1β-2.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - Μεταβολική τύχη του norfloxacin</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
-5,5	S. Zorita et al. (2009)
100	N. Vieno et al. (2007)
91 (βιολογικός αντιδραστήρας)	Watkinson et al. (2007)
58	Watkinson et al. (2009)
85	Watkinson et al. (2007)
85	Lienert et al. (2007)
20-88	Minh et al. (2010)

**Πίνακας 1β-3.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - Μεταβολική τύχη του ciprofloxacin</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
22-100	Minh et al. (2010)
70	S. Zorita et al. (2009)
90	N. Vieno et al. (2007)

**Πίνακας 1γ.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR - Μεταβολική τύχη του ofloxacin</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
91,3-95,2	Radjenovic et al. (2009)
93,5	J. Sipma et al. (2010)

**Πίνακας 1δ-1.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - Μεταβολική τύχη του ofloxacin</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
94 (οζόνωση και υπεροξείδιο του υδρογόνου)	Rosal et al. (2008)
93 (αλκαλική οζόνωση)	Rosal et al. (2008)
60 (κροκίδωση και καθίζηση)	S. Zorita et al. (2009)
55 (κροκίδωση/καθίζηση και αμμοδιύλιση)	S. Zorita et al. (2009)

**Πίνακας 1δ-2.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - Μεταβολική τύχη του norfloxacin</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
100 (κροκίδωση και καθίζηση)	S. Zorita et al. (2009)
100 (κροκίδωση/καθίζηση και αμμοδιύλιση)	S. Zorita et al. (2009)
69 (μικροδιύλιση)	Watkinson et al. (2007)
97 (αντίστροφη ώσμωση)	Watkinson et al. (2007)

**Πίνακας 1δ-3.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - Μεταβολική τύχη του ciprofloxacin</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
94 (οζόνωση και υπεροξειδίο του υδρογόνου)	Rosal et al. (2008)
98,9 (αλκαλική οζόνωση)	Rosal et al. (2008)
91 (κροκίδωση και καθίζηση)	S. Zorita et al. (2009)
90 (κροκίδωση/καθίζηση και αμμοδιύλιση)	S. Zorita et al. (2009)
65 (οζόνωση με δόση 0,3 mg O <sub>3</sub> /mg TOC)	A. Pal et al. (2010)
Αμετάβλητος (υπεριώδη ακτινοβολία στα 254 nm)	A. Pal et al. (2010)



## Συμπεράσματα

Κατά τα έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας, έχει παρατηρηθεί, κατά την βιβλιογραφική ανασκόπηση, ότι η συγκέντρωση των ουσιών ofloxacin, norfloxacin και ciprofloxacin δεν μειώνεται, σε εξαίρεση με την τελευταία να ελαττώνεται κατά 3%.

Κατά τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας κυμαίνεται από 13 έως 100%, με το μέσο όρο των βαθμών απομάκρυνσης να βρίσκεται πάνω από 69% (για την ofloxacin), στο 50% (για την norfloxacin) και στο 70% (για την ciprofloxacin).

Κατά τα έργα επεξεργασίας λυμάτων με σύστημα βιομεμβρανών (MBR), ο βαθμός απομάκρυνσης βρίσκεται σε ποσοστό 93% (για την ofloxacin).

Κατά τα έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης για την ουσία ofloxacin εξαρτάται από την εκάστοτε χρησιμοποιούμενη μέθοδο επεξεργασίας αυτών. Πιο συγκεκριμένα, η επεξεργασία με αλκαλική οζόνωση προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης στο 93%, η κροκίδωση με την καθίζηση στο 60% και η οζόνωση με το υπεροξείδιο του υδρογόνου στο 94%. Για την ουσία norfloxacin επιτυγχάνεται πλήρης βαθμός απομάκρυνσης κατά την κροκίδωση με την καθίζηση, ενώ για την ουσία ciprofloxacin τα ποσοστά απομάκρυνσης βρίσκονται πάνω από 90% με εξαίρεση τη διεργασία της οζόνωσης με δόση 0,3 mg O<sub>3</sub>/mg TOC όπου το ποσοστό απομάκρυνσης είναι στο 65%. Πιο αναλυτικά για την ουσία norfloxacin ισχύει:

Κατά τα έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας, έχει παρατηρηθεί, κατά την βιβλιογραφική ανασκόπηση, ότι η συγκέντρωση της ουσίας norfloxacin μειώνεται σε ποσοστό 94%.

Κατά τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας norfloxacin κυμαίνεται από 20 έως 88%, με το μέσο όρο των βαθμών απομάκρυνσης να βρίσκεται πάνω από 67%. Επιπρόσθετα, η επίδραση του βιολογικού αντιδραστήρα προσφέρει μείωση στην αρχική συγκέντρωση της ουσίας κατά 91%.

Κατά τα έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης για την ουσία norfloxacin εξαρτάται από την εκάστοτε

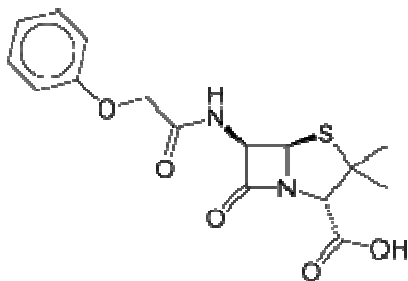
χρησιμοποιούμενη μέθοδο επεξεργασίας αυτών. Πιο συγκεκριμένα, η επεξεργασία με μικροδιύλιση προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης κατά 69%, ενώ η διεργασία της αντίστροφης ώσμωσης στο 97%.

### 10.2.11 Ουσία Penicillin V (Phenoxymethylpenicillin)

#### Περιγραφή

Η ουσία phenoxymethylpenicillin (μτφ. φενοξυμεθυλοπενικιλίνη), κοινώς γνωστή ως πενικιλίνη V, είναι ένα αντιβιοτικό πενικιλίνης και είναι λιγότερο δραστικό από την βενζυλοπενικιλίνη (πενικιλίνη G) κατά των Gram-αρνητικών βακτηρίων. Η ουσία phenoxymethylpenicillin έχει βακτηριοκτόνο δράση σε μικροοργανισμούς ευαίσθητους στην πενικιλίνη κατά το στάδιο του πολλαπλασιασμού. Δρα αναστέλλοντας τη βιοσύνθεση του κυτταρικού τοιχώματος της πεπτιδογλυκάνης. Η ουσία αντίθετα, δεν είναι δραστική έναντι της β-λακταμάσης που παράγουν τα βακτήρια, τα οποία περιλαμβάνουν πολλά στελέχη σταφυλόκοκκων.

Ο χημικός τύπος της ουσίας είναι  $C_{16}H_{18}N_2O_5S$  και το μοριακό βάρος είναι στα 350,39 g/mol. Η χημική δομή της ουσίας φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί ([http://en.wikipedia.org/wiki/Penicillin\\_V](http://en.wikipedia.org/wiki/Penicillin_V)).



**Εικόνα 1.** Χημική δομή της ουσίας phenoxymethylpenicillin

#### Ιδιότητες

Η ουσία παροξεν παρουσιάζει ποσοστό βιοδιαθεσιμότητας στον ανθρώπινο οργανισμό, κατά τη διάρκεια θεραπευτικής χρήσης, κατά 60% (χορήγηση από το στόμα). Κατά την είσοδο της στον ανθρώπινο οργανισμό μεταβολίζεται στο ήπαρ, ενώ ο χρόνος ημιζωής της κυμαίνεται μεταξύ 30-60 λεπτά ([http://en.wikipedia.org/wiki/Penicillin\\_V](http://en.wikipedia.org/wiki/Penicillin_V)).

## **Χρήσεις**

Η ουσία Phenoxyethylpenicillin συνήθως χρησιμοποιείται για τη θεραπεία της ήπιας έως μέτριας σε βαρύτητα λοίμωξης, και όχι για σοβαρές ή εν τω βάθει λοιμώξεις αφού η απορρόφηση από τον οργανισμό μπορεί να είναι απρόβλεπτη. Εκτός από τη θεραπεία ή την πρόληψη της μόλυνσης από *Streptococcus pyogenes* (μικροοργανισμός ο οποίος είναι ευαίσθητος στην πενικιλίνη), η θεραπεία πρέπει να καθοδηγείται από βακτηριολογικές μελέτες (συμπεριλαμβανομένων των τεστ ευαισθησίας) και από την κλινική ανταπόκριση. Οι ασθενείς στους οποίους αρχικά έχει χορηγηθεί παρεντερικά βενζυλοπενικιλίνη μπορεί να συνεχιστεί από του στόματος θεραπεία με φαινοξυμεθυλοπενικιλίνη όταν παρατηρηθεί ικανοποιητική κλινική ανταπόκριση.

Ειδικές ενδείξεις για τη χορήγηση της φαινοξυμεθυλοπενικιλίνη περιλαμβάνουν οι λοιμώξεις που προκαλούνται από *Streptococcus pyogenes*, η αμυγδαλίτιδα, η φαρυγγίτιδα, οι λοιμώξεις του δέρματος, η Anthrax (ήπιες απλές λοιμώξεις), η νόσος του Lyme (πρώιμο στάδιο σε έγκυες γυναίκες ή μικρά παιδιά), ο ρευματικός πυρετός (πρωτογενής και δευτερογενής προφύλαξη), οι στρεπτοκοκκικές λοιμώξεις του δέρματος, οι διαταραχές της σπλήνας (προφύλαξη πνευμονιοκοκκικής λοίμωξης), η μέτρια έως σοβαρή ουλίτιδα (με μετρονιδαζόλη), ο τραυματισμός και η αποκόλληση των δοντιών (ως εναλλακτική λύση στην τετρακυκλίνη) ([http://en.wikipedia.org/wiki/Penicillin\\_V](http://en.wikipedia.org/wiki/Penicillin_V)).

## **Μεταβολική τύχη στο υδάτινο περιβάλλον**

Σύμφωνα με την έρευνα των Watkinson et al. (2009) η ουσία έχει ανιχνευτεί σε νοσοκομειακά απόβλητα σε συγκεντρώσεις στην τάξη των 0,01 μg/l, σε επιφανειακά νερά βρίσκεται σε συγκεντρώσεις στην τάξη των 0,01 μg/l, ενώ δεν έχει ανιχνευτεί σε πόσιμο νερό.

## Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων

### Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Σύμφωνα με την έρευνα των Watkinson et al. (2007), η ουσία μετά την πρωτοβάθμια επεξεργασία επέστει μείωση στην συγκέντρωσή της, σε σχέση με τη συγκέντρωση εισόδου στην εγκατάσταση, κατά 90%.

### Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Στην έξοδο του βιολογικού αντιδραστήρα, η συγκέντρωση της ουσίας μειώθηκε κατά 80%, σε σχέση με την συγκέντρωση εισόδου στην εγκατάσταση, αλλά η μειωμένη αυτή συγκέντρωση είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη συγκέντρωση που είχε μετά την πρωτοβάθμια επεξεργασία κατά 100% (Watkinson et al., 2007).

Στην έξοδο της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας, η συγκέντρωση της ουσίας μειώθηκε κατά 40%, σε σχέση με την συγκέντρωση εισόδου στην εγκατάσταση, αλλά η μειωμένη αυτή συγκέντρωση είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη συγκέντρωση που είχε μετά την πρωτοβάθμια επεξεργασία κατά 500% και μετά τον βιολογικό αντιδραστήρα κατά 200% (Watkinson et al., 2007).

Επιπρόσθετα, σύμφωνα με την έρευνα των Watkinson et al. (2009), η ουσία έχει πλήρη βαθμό απομάκρυνσης από ένα σύστημα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων.

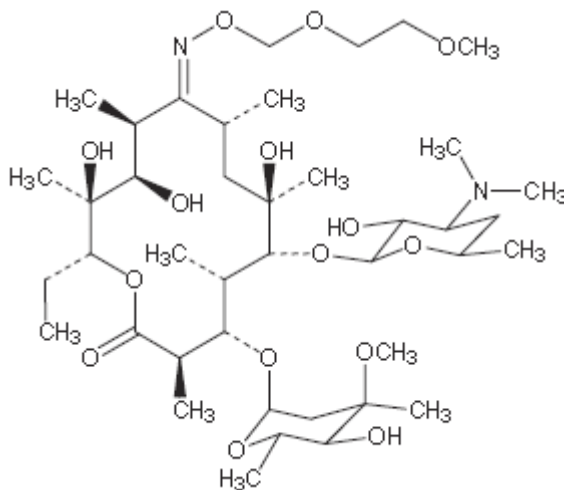


### 10.2.12 Ουσία Roxithromycin

#### Περιγραφή

Η ουσία roxithromycin είναι ένα ημισυνθετικό αντιβιοτικό της ομάδας των μακρολιδίων. Η ουσία αυτή προέρχεται από την ερυθρομυκίνη, που περιέχουν τον ίδιο 14-μελή δακτύλιο λακτόνης (<http://en.wikipedia.org/wiki/Roxithromycin>).

Η ουσία roxithromycin ανήκει στην θεραπευτική κατηγορία των αντιβακτηριακών και ο χημικός τύπος της είναι  $C_{41}H_{76}N_2O_{15}$  και το μοριακό βάρος είναι στα 837,04 g/mol. Η χημική δομή της ουσίας φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί.



Η ονομασία κατά IUPAC είναι (3R,4S,5S,6R,7R,9R,11S,12R,13S,14R)-6-[(2S,3R,4S,6R)-4-d-3-hydroxy-6-methyloxan-2-yl]oxy-14-ethyl-7,12,13-trihydroxy-4-[(2R,4R,5S,6S)-5-hydroxy-4-methoxy-4,6-dimethyloxan-2-yl]oxy-10-(2-methoxyethoxymethoxyimino)-3,5,7,9,11,13-hexamethyl-1-oxacyclotetradecan-2-one.

#### Εικόνα 1. Χημική δομή της ουσίας roxithromycin

Πηγή: M. Petrovic and D. Barcelo (2007)

### **Ιδιότητες**

Η ουσία ranitidine κατά την είσοδο της στον ανθρώπινο οργανισμό μεταβολίζεται στο ήπαρ, φθάνοντας τη μέγιστη συγκέντρωση στις δύο ώρες μετά την κατάποση και ο χρόνος ημιζωής της βρίσκεται στις 12 ώρες (<http://en.wikipedia.org/wiki/Roxithromycin>).

Η τιμή του μεγέθους  $pK_a$  είναι 8,8 και του μεγέθους  $\log K_{ow}$  είναι 2,75 (M. Petrovic and D. Barcelo, 2007).

### **Χρήσεις**

Η ουσία roxithromycin χρησιμοποιείται για τη θεραπεία του αναπνευστικού συστήματος, του ουροποιητικού και των μαλακών μορίων. Επίσης σήμερα βρίσκεται σε μια φάση κλινικών δοκιμών για τη θεραπεία της ανδρικής τριχόπτωσης (<http://en.wikipedia.org/wiki/Roxithromycin>).

Στην περίπτωση της Σουηδίας, η κατανάλωση της roxithromycin το 2005 ήταν 1,6 mg/κάτοικο και αποτελεί την χαμηλότερη κατανάλωση από τις χώρες που εξετάζονται στη συνέχεια. Κατά αυξανόμενη σειρά βρίσκεται η Ισπανία το 2003, στα 9,3 mg/κάτοικο. Στη συνέχεια έρχεται η Ελβετία το 2000 (20,4 mg/κάτοικο), η Αυστρία το 1997 (47,5 mg/κάτοικο), η Πολωνία το 2000 (53,0 mg/κάτοικο). Αρκετά υψηλότερα βρίσκεται η Γερμανία το 2001 (75,2 mg/κάτοικο) και Φινλανδία το 1999 (76,9 mg/κάτοικο). Ακόμα υψηλότερα βρίσκεται η Γαλλία το 1998 (159,0 mg/κάτοικο) και η Αυστραλία το 1998 με 190,1 mg/κάτοικο (M. Carballa et al., 2008).

### **Μεταβολική τύχη στο υδάτινο περιβάλλον**

Σύμφωνα με την έρευνα των Watkinson et al. (2009) η ουσία roxithromycin εμφανίστηκε σε επιφανειακά νερά σε μέγιστη συγκέντρωση στα 0,35  $\mu\text{g/l}$ , ενώ η έρευνα των Kleywegt et al. (2011) προσδιόρισε στα 66  $\text{ng/l}$ . Σε μικρότερες τιμές συγκεντρώσεων αναφέρει η έρευνα των Bruchet A. et al. (2005) και συγκεκριμένα στα 0,036  $\mu\text{g/l}$ , ενώ σε ακόμα μικρότερη συγκέντρωση προκύπτει από την έρευνα των M. Gros et al. (2010) κατά τους οποίους αναφέρεται ότι η



συγκεκριμένη ουσία έχει ανιχνευτεί σε επιφανειακά νερά σε συγκεντρώσεις της τάξης των μόλις 5 ng/l.

Επιπρόσθετα, σύμφωνα με την έρευνα των Kleywegt et al. (2011), η ουσία ανιχνεύτηκε σε επεξεργασμένο πόσιμο νερό στα 41 ng/l, με 95% ποσοστό ανίχνευσης στα 6 ng/l και μέση συγκέντρωση στα 0,12 ng/l, ενώ η έρευνα των Watkinson et al. (2009) δεν ανίχνευσε καθόλου σε πόσιμο νερό τη συγκεκριμένη ουσία.

Τέλος, σύμφωνα με την έρευνα των Watkinson et al. (2009) η ουσία έχει ανιχνευτεί σε νοσοκομειακά απόβλητα σε μέγιστη συγκέντρωση στην τάξη των 0,4 μg/l.

### **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων**

#### Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Στην αερόβια δεξαμενή η μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας επιτυγχάνεται σε ποσοστό 91% (Sonia Suarez et al., 2010), ενώ στον ανοξικό αντιδραστήρα η μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας επιτυγχάνεται σε ποσοστό 15% (Sonia Suarez et al., 2010).

Επιπρόσθετα, η έρευνα των N. Nakada et al. (2007), προσδιορίζει έναν χαμηλό βαθμό απομάκρυνσης από το συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος, στο 18%, ενώ η έρευνα των J. Sipma et al. (2010), προσδιόρισε έναν βαθμό απομάκρυνσης, κατά μέσο όρο, της συγκεκριμένης ουσίας από ένα συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος στο 25%, καθώς η μέγιστη τιμή αυτού προσδιορίστηκε σε ποσοστό 66%. Σε ποσοστό 33% αναφέρει η έρευνα των T.A. Ternes et al. (2007), ενώ επιπρόσθετα, η έρευνα των M. Clara et al. (2005) αναφέρει ότι ο βαθμός απομάκρυνσης κυμαίνεται μεταξύ 41-43%, ενώ υπήρχε και περίπτωση κατά την οποία, στην έξοδο της ΕΕΛ που λειτουργούσε με συμβατικό σύστημα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας η συγκέντρωση να έχει μεγαλύτερη τιμή σε σχέση με την συγκέντρωση εισόδου στην εγκατάσταση κατά 80%. Στο ίδιο συμπέρασμα προέκυψε και η έρευνα των Watkinson et al. (2009) σε ποσοστό - 150%, σε μέσες τιμές συγκεντρώσεων.

Ακόμα, σύμφωνα με την έρευνα των Minh et al. (2010) ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας σε διάφορες χώρες ποικίλλει από 42% έως 80%. Για παράδειγμα στην Αμερική κυμαίνεται στο 42%, στην Αυστρία στο 44-80% και στην Κίνα στο 53-76%.

### MBR

Σε σύστημα βιομεμβρανών, ο βαθμός απομάκρυνσης είναι καλύτερος, σε σύγκριση με το συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος, όπως άλλωστε επιβεβαιώνουν και οι ερευνητές J. Sirma et al. (2010), δίνοντας ένα βαθμό απομάκρυνσης στο 55% κατά μέσο όρο, ο οποίος είναι μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο βαθμό του ενεργού ιλύος κατά 30%.

Επιπρόσθετα, σύμφωνα με την έρευνα των M. Clara et al. (2005), ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία από ένα σύστημα MBR μπορεί να φτάσει και το 100%, ενώ στις περισσότερες περιπτώσεις κυμαινόταν μεταξύ 34-73,5% ενώ υπήρχε και περίπτωση κατά την οποία, το συμβατικό σύστημα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας επιτύχανε καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με το σύστημα MBR κατά 16%. Εν γένει στις εξεταζόμενες εγκαταστάσεις ο βαθμός απομάκρυνσης είχε καλύτερα αποτελέσματα σε σύγκριση με την δευτεροβάθμια επεξεργασία ενός συμβατικού συστήματος ΕΕΛ.

### Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Η διεργασία της αμμοδιύλισης ως τριτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων, προσφέρει έναν συνολικό βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας, στο 23%, ο οποίος είναι ελάχιστα μεγαλύτερος με τον αντίστοιχο βαθμό απομάκρυνσης που ισχύει στην περίπτωση του συμβατικού συστήματος ενεργού ιλύος (N. Nakada et al., 2007).

Η διεργασία της οζόνωσης, ως τριτοβάθμια επεργασία των λυμάτων προσφέρει έναν συνολικό βαθμό απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας στο 92% (N. Nakada et al., 2007). Ακόμα, η περαιτέρω επεξεργασία με μικροδιύλιση διάρκειας 2 λεπτών επιφέρει έναν βαθμό απομάκρυνσης στο 43%, ενώ η διεργασία της αντίστροφης ώσμωσης μειώνει τη συγκέντρωση της ουσίας κατά 93%

(Watkinson et al., 2007). Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις ΕΕΛ δίνονται στους πίνακες που ακολουθούν.

**Πίνακας 1α.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
91 (αερόβια δεξαμενή)	Sonia Suarez et al. (2010)
15 (ανοξικός αντιδραστήρας)	Sonia Suarez et al. (2010)
-150	Watkinson et al. (2009)
18	N. Nakada et al. (2007)
25 (μέση τιμή, μέγιστη τιμή στο 66%)	J. Sipma et al. (2010)
33	T.A. Ternes et al. (2007)
41-43	M. Clara et al. (2005)
42-80	Minh et al. (2010)

**Πίνακας 1β.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
55	J. Sipma et al. (2010)
34-73,5 (συνήθης τιμές, αλλά εφικτό το 100%)	M. Clara et al. (2005)

**Πίνακας 1γ.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
23 (αμμοδιύλιση)	N. Nakada et al. (2007)
43 (μικροδιύλιση)	Watkinson et al. (2007)
92 (οζόνωση)	N. Nakada et al. (2007)
93 (αντίστροφη ώσμωση)	Watkinson et al. (2007)

Έργα επεξεργασίας της ιλύος

Σύμφωνα με την έρευνα των Carballa et al. (2007), η ουσία roxithromycin εισέρχεται σε συγκέντρωση μικρότερη του ορίου ανίχνευσης και ύστερα από μεσοφιλική αναερόβια χώνευση σε εργαστηριακή κλίμακα η συγκέντρωση στην έξοδο του χωνευτή ήταν στα 0,5 µg/l, ενώ η προσρόφηση στην βιομάζα ήταν στα 1,0 µg/l. Αντίστοιχα, σε θερμοφιλικό αναερόβιο χωνευτή η συγκέντρωση στην υδατική φάση και στη βιομάζα ήταν 0,4 µg/l και 0,3 µg/l, αντίστοιχα. Ο συνολικός βαθμός απομάκρυνσης για τη συγκεκριμένη ουσία προσδιορίστηκε στο 94%.

**Συμπέρασμα**

Η απομείωση της συγκέντρωσης της συγκεκριμένης ουσίας σε μία ΕΕΛ εξασφαλίζεται από την πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια επεξεργασία των λυμάτων κατά το 1/3 και στη συνέχεια τα υπόλοιπα 2/3 της συγκέντρωσης απομακρύνονται μέσω της οζόνωσης (N. Nakada et al., 2007).

Η έρευνα των Sonia Suarez et al. (2010) αναφέρει ότι κατά την αερόβια επεξεργασία, ο βιολογικός μετασχηματισμός συμβάλλει στην διάσπαση της

ουσίας σε ποσοστό 90%, ενώ κατά την ανοξική ζώνη το ποσοστό συμβολής είναι γύρω στο 15% και σε ποσοστό έως 3% οφείλεται στην προσρόφηση στην ιλύ.

Κατά τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας κυμαίνεται από 18 έως 80%, με το μέσο όρο των βαθμών απομάκρυνσης να βρίσκεται πάνω από 40%. Η επίδραση του βιολογικού αντιδραστήρα στη μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας βρίσκεται σε ποσοστό 91%, ενώ η δράση του ανοξικού αντιδραστήρα βρίσκεται σε ποσοστό 15%.

Κατά τα έργα επεξεργασίας λυμάτων με σύστημα βιομεμβρανών (MBR), ο βαθμός απομάκρυνσης κυμαίνεται στο διάστημα από 34 έως 73,5%, με το μέσο όρο των βαθμών απομάκρυνσης να βρίσκεται πάνω από 54%.

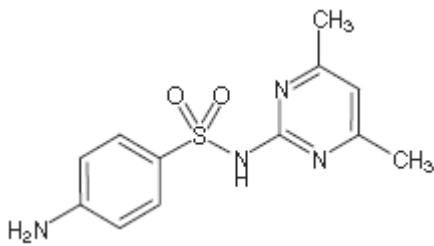
Κατά τα έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία εξαρτάται από την εκάστοτε χρησιμοποιούμενη μέθοδο επεξεργασίας αυτών. Πιο συγκεκριμένα, η επεξεργασία με αμμοδιύλιση προσφέρει το μικρότερο βαθμό απομάκρυνσης (23%), η μικροδιύλιση βρίσκεται στο 43%, η οζόνωση στο 92% και η αντίστροφη ώσμωση στο 93%.



### 10.2.13 Ουσία Sulfamethazine ή Sulfadimidine

#### Περιγραφή

Η ουσία sulfamethazine ανήκει στην θεραπευτική κατηγορία των αντιβακτηριακών. Ο χημικός τύπος της ουσίας είναι  $C_{12}H_{14}N_4O_2S$  και το μοριακό της βάρος είναι στα 278,34 g/mol. Η χημική δομή της ουσίας φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί.



Η ονομασία κατά IUPAC είναι 4-amino-N-(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl) benzenesulfonamide

**Εικόνα 1.** Χημική δομή της ουσίας sulfamethazine

Πηγή: M. Petrovic and D. Barcelo (2007)

#### Ιδιότητες

Η τιμή του μεγέθους  $pK_a^1$  είναι 7,59, του  $pK_a^2$  είναι 2,3 και του μεγέθους  $\log K_{ow}$  είναι 0,89 (M. Petrovic and D. Barcelo, 2007).

#### Χρήσεις

Η ουσία sulfamethazine ανήκει στην κατηγορία των φαρμάκων που ονομάζονται σουλφοναμίδες, οι οποίες χρησιμοποιούνται για τη θεραπεία και την πρόληψη των λοιμώξεων, όπως λοιμώξεις του ουροποιητικού συστήματος, θεραπεία από τα χλαμύδια, από τον ρευματικό πυρετό, από την τοξοπλάσμωση και από την ελονοσία. (<http://www.aegis.com/factshts/network/access/drugs/sulfam.html>).

### **Μεταβολική τύχη στο υδάτινο περιβάλλον**

Η συγκεκριμένη ουσία έχει ανιχνευτεί σε επιφανειακά νερά σε συγκεντρώσεις της τάξης των 15 ng/l (M. Gros et al., 2010), ενώ σύμφωνα με την έρευνα των Kleywegt et al. (2011), η μέγιστη συγκέντρωση βρίσκεται στα 34 ng/l. Επίσης το 95% του συνόλου των ανιχνεύσιμων περιπτώσεων για την ουσία αυτή βρέθηκε στα 4,5 ng/l. Παρόλα αυτά η μέση τιμή της συγκέντρωσης είναι στα 0,06 ng/l. Περίπου στην ίδια συγκέντρωση βρίσκεται και η έρευνα των MOE (2010), στα 38 ng/l, ενώ αρκετά μεγαλύτερη μέγιστη συγκέντρωση προσδιορίζεται από τους Metcalfe et al. (2003), στα 220 ng/l.

Σε πολύ μεγαλύτερες συγκεντρώσεις έχει προσδιοριστεί η συγκέντρωση της ουσίας από την έρευνα των Lissemore L. et al. (2006) κατά τους οποίους η συγκεκριμένη ουσία έχει ανιχνευτεί σε τιμές συγκεντρώσεων που κυμαίνονται έως στα 0,408 μg/l.

### **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού**

#### Προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού

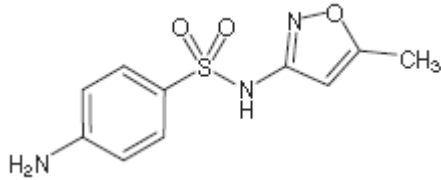
Η συγκεκριμένη ουσία στο νερό πριν την εγκατάσταση επεξεργασίας νερού βρίσκεται σε συγκέντρωση που κυμαίνεται μεταξύ του ορίου ανίχνευσης και 113 ng/l, όπου μετά από την επεξεργασία με προχλωρίωση, κροκίδωση/συσσωμάτωση/καθίζηση, αμμοδιύλιση, οζόνωση, ενεργός άνθρακας και διύλιση επιτυγχάνεται ένας βαθμός απομάκρυνσης γύρω στο 99% (Boleda et al., 2011). Η περαιτέρω επεξεργασία με στάδια που περιλαμβάνουν υπερδιήθηση, αντίστροφη ώσμωση και επαναμετάλλωση επιτυγχάνεται ένας συνολικός βαθμός απομάκρυνσης γύρω στο 91% (Boleda et al., 2011).



### 10.2.14 Ουσία Sulfamethoxazole

#### Περιγραφή

Η ουσία sulfamethoxazole είναι ένα γνωστό αντιβιοτικό που ανήκει στην κατηγορία των αντιμικροβιακών σουλφαναμιδίων. Παρεμποδίζει την παραγωγή του υδροφολικού οξέος, ουσίας απαραίτητης για την επιβίωση των βακτηρίων. Συνήθως χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με άλλα φάρμακα. Η ουσία έχει χημικό τύπο  $C_{10}H_{11}N_3O_3S$  και μοριακό βάρος 253,3g/mol. Η χημική δομή της ουσίας φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί.



Η ονομασία κατά IUPAC είναι 4-amino-N-(5-methylisoxazol-3-yl)-benzenesulfonamide

#### Εικόνα 1. Χημική δομή της ουσίας sulfamethoxazole

Πηγή: M. Petrovic and D. Barcelo (2007)

#### Ιδιότητες

Η ουσία sulfamethoxazole παρουσιάζει ποσοστό βιοδιαθεσιμότητας στον ανθρώπινο οργανισμό, κατά τη διάρκεια θεραπευτικής χρήσης, κατά 70%. Κατά την είσοδο της στον ανθρώπινο οργανισμό μεταβολίζεται στο ήπαρ, ενώ ο χρόνος ημιζωής της βρίσκεται στις 10 ώρες (<http://en.wikipedia.org/wiki/Sulfamethoxazole>).

Ο χρόνος ημι-ζωής κατά την φωτοδιάσπαση (photodegradation) για την συγκεκριμένη ουσία φτάνει τις 2,4 ημέρες σε χειμερινή περίοδο και σε γεωγραφικό πλάτος 50°B. Η παρουσία νιτρικών σε συγκέντρωση 5-15 mg/l έχει ως αποτέλεσμα την περαιτέρω μείωση του χρόνου ημιζωής. Επιπρόσθετα, η

παρουσία χουμικών οξέων σε συγκέντρωση 5 mg/l ενεργούν ως φωτοευαισθητοποιητές (photosensitizers) κατά τη διάρκεια της φωτοδιάσπασης της ουσίας (R. Andreozzi et al., 2003).

Η ουσία sulfamethoxazole βιοαποδομείται αερόβια από μικτή καλλιέργεια μικροβίων. Ωστόσο, αναμένεται να ανιχνεύεται σε βιολογικούς καθαρισμούς αν υπάρχει περίσσεια αζώτου (Drillia et al., 2005). Επίσης είναι εύκολα φωτοδιασπασίμη ένωση σε υδατικά διαλύματα ενώ ο ρυθμός φωτοδιάσπασης αυξάνεται παρουσία χουμικών οξέων (Andreozzi et al., 2003).

Το μέγεθος  $K_{ow}$  είναι 0,86 (Jjemba, 2006), και τα μεγέθη  $pK_a^1$  και  $pK_a^2$  είναι 5,7 και 1,8 αντίστοιχα. Το ποσοστό βιοδιαθεσιμότητας σε ανθρώπινο οργανισμό κατά τη διάρκεια θεραπευτικής χρήσης είναι στο 80-90 (Jjemba, 2006). Το ποσοστό το οποίο απεκκρίνεται προσδιορίζεται στο 15% (Ternes, 1998). Η συγκεκριμένη ουσία έχει αντίσταση κατά την αποδόμησή της στο περιβάλλον (Jjemba, 2006). Η διαλυτότητα της συγκεκριμένης ουσίας στο νερό προσδιορίζεται χαμηλή, στο 0,01 mg/ml (P.K. Jjemba, 2006).

### **Χρήσεις**

Η ουσία sulfamethoxazole χρησιμοποιείται για να αναστείλλει τη σύνθεση του φολικού οξέος στα βακτήρια, ενός σημαντικού μεταβολίτη στη σύνθεση του DNA. Η ανθεκτικότητα των βακτηρίων στη sulfamethoxazole προκαλείται από μεταλλάξεις στα ένζυμα που συμμετέχουν στη σύνθεση του φολικού οξέος ([http:// en.wikipedia.org/wiki/Sulfamethoxazole](http://en.wikipedia.org/wiki/Sulfamethoxazole)).

Στην περίπτωση της Αυστρίας, η κατανάλωση του sulfamethoxazole το 1997 ήταν 120,4 mg/κάτοικο και αποτελεί την χαμηλότερη κατανάλωση από τις χώρες που εξετάζονται στη συνέχεια. Κατά αυξανόμενη σειρά βρίσκεται η Σουηδία το 2005, στα 160,4 mg/κάτοικο. Στη συνέχεια έρχεται η Ισπανία το 2003 (294,0 mg/κάτοικο), η Ελβετία το 2000 (352,3 mg/κάτοικο) και η Γαλλία το 1998 (382,9 mg/κάτοικο). Αρκετά υψηλότερα βρίσκεται η Γερμανία το 2001 (571,4 mg/κάτοικο) ενώ την πρώτη θέση κατέχει Πολωνία το 2000 με 828,7 mg/κάτοικο (M. Carballa et al., 2008).

## Τοξικότητα

Η ουσία έχει βρεθεί να είναι τοξική για διάφορα είδη ψαριών (Laville et al., 2004), ενώ έχουν βρεθεί βακτήρια που παρουσιάζουν ανθεκτικότητα στο φάρμακο (Petersen et al., 2002)

## Μεταβολική τύχη στο υδάτινο περιβάλλον

Η παρουσία της σουλφαμεθοξαζόλης έχει αναφερθεί σε απορροές βιολογικών καθαρισμών και επιφανειακών υδάτων. Στην έξοδο των εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων έχει προσδιοριστεί σε τάξεις συγκεντρώσεων μερικών  $\mu\text{g/l}$  (Heberer, 2002, Kolpin et al., 2002). Οι Andreozzi et al. (2003) βρήκαν σε μονάδες επεξεργασίας αστικών λυμάτων σε Γαλλία, Ιταλία, Ελλάδα και Σουηδία συγκεντρώσεις μεταξύ 0,05 και 0,09  $\mu\text{g/l}$ . Επίσης στην Γερμανία ανιχνεύθηκαν σε απορροές συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 0,41  $\mu\text{g/l}$  (Sacher et al., 2001). Η παρουσία του φαρμάκου αυτού έχει διαπιστωθεί σε χαμηλές συγκεντρώσεις και σε υπόγεια νερά στην Γερμανία και τις ΗΠΑ (Hartig et al., 1999, Hirsch et al., 1999, Lindsey et al., 1999). Τέλος σε νοσοκομειακά λύματα στην Σουηδία μετρήθηκαν συγκεντρώσεις από 0,4  $\mu\text{g/l}$  έως 12,8  $\mu\text{g/l}$  (Lindberg et al., 2004).

Η συγκεκριμένη ουσία έχει ανιχνευτεί σε επιφανειακά νερά σε συγκεντρώσεις της τάξης των 2.000  $\text{ng/l}$  από τους A. Pal et al. (2010), ενώ ακόμα χαμηλότερα προσδιορίζεται από τους Glassmeyer S.T. et al. (2005) στα 0,76  $\mu\text{g/l}$ . Σε χαμηλότερες τιμές συγκέντρωσης έχει προσδιοριστεί, σύμφωνα με την έρευνα των Kleywegt et al. (2011), κατά την οποία, η ουσία sulfamethoxazole εμφανίστηκε σε επιφανειακά νερά σε μέγιστη συγκέντρωση στα 284  $\text{ng/l}$ . Επίσης το 95% του συνόλου των ανιχνεύσιμων περιπτώσεων για την ουσία αυτή βρέθηκε στα 28  $\text{ng/l}$ . Παρόλα αυτά η μέση τιμή της συγκέντρωσης είναι στα 0,17  $\text{ng/l}$ . Σε δύο φορές μεγαλύτερη μέγιστη συγκέντρωση (στα 510  $\text{ng/l}$ ) προσδιορίζεται από τους Metcalfe et al. (2003). Αρκετά χαμηλότερα προσδιορίζεται από άλλους ερευνητές σε τιμές που κυμαίνονται στα 25  $\text{ng/l}$  (M. Gros et al., 2010), ενώ ακόμα πιο χαμηλά έχει ανιχνευτεί με τη μέγιστη συγκέντρωση να έχει καταγραφεί στα 2  $\text{ng/l}$  (B. Kasprzyk-Hordern et al, 2008).

Σε υπόγεια νερά, η συγκεκριμένη ουσία έχει ανιχνευτεί σε τιμές συγκεντρώσεων που κυμαίνονται έως στα 0,15  $\mu\text{g/l}$  (Verstraeten I.M. et al., 2005), ενώ η έρευνα

των M.S. Fram and K. Belitz (2011) προσδιόρισε την ουσία σε μέση συγκέντρωση 0,16 µg/l και μέγιστη τα 0,17 µg/l. Στα 470 ng/l ανιχνεύτηκε από τους O.A. H. Jones et al. (2001). Επιπρόσθετα, σύμφωνα με την έρευνα των Watkinson et al. (2009) η ουσία έχει ανιχνευτεί σε νοσοκομειακά απόβλητα σε μέγιστη συγκέντρωση στην τάξη των 0,3 µg/l.

Σε πόσιμο νερό, η συγκεκριμένη ουσία έχει ανιχνευτεί σε τιμές συγκεντρώσεων που κυμαίνονται έως στα 0,059 µg/l (Kinney C.A. et al., 2006). Σε πολύ χαμηλότερες τιμές συγκεντρώσεων προσδιορίζεται από την έρευνα των των Klewegt et al. (2011), κατά την οποία η συγκεκριμένη ουσία βρέθηκε σε συγκέντρωση στα 2 ng/l. Τέλος, η συγκεκριμένη ουσία έχει ανιχνευτεί στην ιλύ σε τιμές συγκεντρώσεων που κυμαίνονται από 0,041 mg/kg (Gobel A. et al., 2005b) έως στα 68 mg/kg (Gobel A. et al., 2005).

### **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων**

#### Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία είναι αρνητικός, δεδομένου ότι η συγκέντρωση στην έξοδο της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη συγκέντρωση της ουσίας στην είσοδο της εγκατάστασης κατά 10% (M. Carballa et al., 2004). Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγει και η έρευνα των Watkinson et al. (2007) σε ποσοστό -33%.

#### Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας κατά τον βιολογικό αντιδραστήρα είναι στο 68% (M. Carballa et al., 2004), ενώ η έρευνα των Watkinson et al. (2007) προσδιορίζει στο 49%. Επιπρόσθετα, σύμφωνα με την έρευνα των Sonia Suarez et al. (2010), στην αερόβια δεξαμενή η μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας επιτυγχάνεται σε ποσοστό 22%.

Η έρευνα των N. Nakada et al. (2007), προσδιορίζει έναν βαθμό απομάκρυνσης από το συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος στο 61%. Κοντά σε αυτό το ποσοστό βρίσκεται και η έρευνα των M. Carballa et al. (2004) κατά την οποία

προσδιορίζεται σε ποσοστό 58%, ενώ η έρευνα των M. Clara et al. (2005) προσδιορίζει στο 65%. Σε ποσοστό 73,8% αναφέρει και η έρευνα των Radjenovic et al. (2009), και σε ποσοστό 80% η έρευνα των Watkinson et al. (2009). Σε χαμηλότερο ποσοστό βαθμού απομάκρυνσης αποφαίνεται η έρευνα των J. Sipma et al. (2010), η οποία προσδιόρισε έναν βαθμό απομάκρυνσης, κατά μέσο όρο, της συγκεκριμένης ουσίας από ένα συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος στο 33%. Ακόμα χαμηλότερα προσδιορίζει η έρευνα των T.A. Ternes et al. (2007) στο 24% και η έρευνα των Watkinson et al. (2007) στο 25%. Πάντως, η μέγιστη τιμή βαθμού απομάκρυνσης προσδιορίστηκε στο 99% (J. Sipma et al., 2010).

Σύμφωνα με την έρευνα των B. Kasprzyk-Hordern et al. (2009), ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας από ένα δευτεροβάθμιο σύστημα ενεργού ιλύος είναι στο 73%, ενώ από ένα δευτεροβάθμιο σύστημα προσκολλημένης βιομάζας (βιολογικά φίλτρα) είναι αρνητικός.

Ακόμα, σύμφωνα με την έρευνα των A.Y.-Chen Lin et al. (2009), η συγκεκριμένη ουσία παρουσιάζει ποσοστό απομάκρυνσης που επηρεάζεται από πολλούς παραμέτρους και για αυτό το λόγο το ποσοστό κυμαίνεται μεταξύ 0-100%, ενώ η έρευνα των Whelehan et al. (2010) προσδιορίζει σε εύρος 17-71%.

Τέλος, σύμφωνα με την έρευνα των Minh et al. (2010), ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας σε διάφορες χώρες ποικίλλει από 18% έως 100%. Για παράδειγμα στην Αμερική κυμαίνεται στο 18-100%, στην Κορέα μεγαλύτερο του 93%, στην Κίνα μεγαλύτερο του 98%, στην Κροατία στο 33%, στο Μεξικό στο 20%, στην Ισπανία στο 57-67%, στη Σουηδία στο 42% και στην Ταϊβάν στο 26-88%.

### MBR

Σε σύστημα βιομεμβρανών, ο βαθμός απομάκρυνσης είναι καλύτερος, σε σύγκριση με το συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος, όπως άλλωστε επιβεβαιώνουν και οι ερευνητές J. Sipma et al. (2010), δίνοντας ένα βαθμό απομάκρυνσης στο 73% κατά μέσο όρο, ο οποίος είναι μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο βαθμό του ενεργού ιλύος κατά 40%. Σε ποσοστό 70% προσδιορίζει και η έρευνα των S. D. Kim et al. (2007), σε ποσοστό 78,3-80,8% προσδιορίζουν οι Radjenovic et al. (2009), ενώ οι S.A. Snyder et al. (2007) προσδιορίζουν σε ποσοστό μεγαλύτερο του 56%.

Επιπρόσθετα, σύμφωνα με την έρευνα των M. Clara et al. (2005), ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία από ένα σύστημα MBR βρίσκεται στο 61%, ενώ εν γένει στις εξεταζόμενες εγκαταστάσεις ο βαθμός απομάκρυνσης υπήρχε περίπτωση να μην έχει καλύτερα αποτελέσματα σε σύγκριση με την δευτεροβάθμια επεξεργασία ενός συμβατικού συστήματος ΕΕΛ.

#### Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Η διεργασία της αμμοδιύλισης ως τριτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων, προσφέρει έναν συνολικό βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας, στο 71% (N. Nakada et al., 2007).

Εναλλακτικά, η διεργασία της οζόνωσης, ως τριτοβάθμια επεργασία των λυμάτων προσφέρει έναν συνολικό βαθμό απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας στο 96% (N. Nakada et al., 2007).

Ακόμα, σύμφωνα με την έρευνα των Rosal et al. (2008), η επεξεργασία με οζόνωση και υπεροξείδιο του υδρογόνου ( $H_2O_2$ ), προσέφερε έναν βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας σε ποσοστό 90% και σε διάρκεια μόλις 5 λεπτών, ενώ η επεξεργασία με αλκαλική οζόνωση είχε απόδοση 87% στον ίδιο χρόνο.

Επίσης, σύμφωνα με την έρευνα των S. D. Kim et al. (2007) ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας από την διεργασία της αντίστροφης ώσμωσης βρίσκεται σε ποσοστό μεγαλύτερο του 99%, εφόσον η συγκέντρωση στην έξοδο προσδιορίστηκε κάτω του ορίου ανίχνευσης. Η περαιτέρω επεξεργασία με μικροδιύλιση διάρκειας 2 λεπτών δεν επιφέρει καλύτερο βαθμό απομάκρυνσης, ενώ η διεργασία της αντίστροφης ώσμωσης διάρκειας μισού λεπτού μειώνει τη συγκέντρωση της ουσίας σε ποσοστό 100% (Watkinson et al., 2007). Η περαιτέρω εφαρμογή της υπεριώδους ακτινοβολίας στο σύστημα της αντίστροφης ώσμωσης, δεν προσφέρει μεγαλύτερο βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας. Επιπρόσθετα, σύμφωνα με την ίδια έρευνα (S. D. Kim et al., 2007) ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας από την διεργασία της νανοδιύλισης βρίσκεται σε ποσοστό μεγαλύτερο του 99%, εφόσον η συγκέντρωση στην έξοδο προσδιορίστηκε κάτω του ορίου ανίχνευσης. Επίσης, η περαιτέρω εφαρμογή της υπεριώδους ακτινοβολίας στο σύστημα της νανοδιύλισης, δεν προσφέρει μεγαλύτερο βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας.

Τέλος, η διαδικασία της υπερδιήθησης σε λύματα εξόδου από δευτεροβάθμια επεξεργασία δεν προσφέρει ικανοποιητικά αποτελέσματα στην μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας, εφόσον το ποσοστό απομάκρυνσης είναι στο 4,5% (S.A. Snyder et al., 2007).

Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις ΕΕΛ δίνονται στους πίνακες που ακολουθούν.

**Πίνακας 1α.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
-10	M. Carballa et al. (2004)
-33	Watkinson et al. (2007)

**Πίνακας 1β.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
Αρνητικός (βιολογικά φίλτρα)	B. Kasprzyk-Hordern et al. (2009)
68 (βιολογικός αντιδραστήρας)	M. Carballa et al. (2004)
49 (βιολογικός αντιδραστήρας)	Watkinson et al. (2007)
22 (αερόβια δεξαμενή)	Sonia Suarez et al. (2010)
24	T.A. Ternes et al. (2007)
25	Watkinson et al. (2007)
33	των J. Sipma et al. (2010)

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
58	M. Carballa et al. (2004)
61	N. Nakada et al. (2007)
65	M. Clara et al. (2005)
17-71	Whelehan et al. (2010)
73	B. Kasprzyk-Hordern et al. (2009)
73,8	Radjenovic et al. (2009)
80	Watkinson et al. (2009)
99	J. Sipma et al. (2010)
0-100	A.Y.-Chen Lin et al. (2009)
18-100	Minh et al. (2010)

**Πίνακας 1γ.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
> 56	S.A. Snyder et al. (2007)
61	M. Clara et al. (2005)
70	S. D. Kim et al. (2007)
73 (μέση τιμή)	J. Sipma et al. (2010)
78,3-80,8	Radjenovic et al. (2009)



**Πίνακας 18.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
4,5 (υπερδιήθηση)	S.A. Snyder et al. (2007)
71 (αμμοδιύλιση)	N. Nakada et al. (2007)
96 (οζόνωση)	N. Nakada et al. (2007)
90 (οζόνωση και υπεροξείδιο του υδρογόνου)	Rosal et al. (2008)
87 (αλκαλική οζόνωση)	Rosal et al. (2008)
> 99 (αντίστροφη ώσμωση)	S. D. Kim et al. (2007)
100 (αντίστροφη ώσμωση)	Watkinson et al. (2007)
> 99 (αντίστροφη ώσμωση και μικροδιύλιση)	Watkinson et al. (2007)
> 99 (αντίστροφη ώσμωση και UV)	S. D. Kim et al. (2007)
> 99 (νανοδιύλιση)	S. D. Kim et al. (2007)
> 99 (νανοδιύλιση και UV)	S. D. Kim et al. (2007)

#### Έργα επεξεργασίας της ιλύος

Σύμφωνα με την έρευνα των Carballa et al. (2007), η ουσία Sulfamethoxazole εισέρχεται σε συγκέντρωση στα 9 µg/l και ύστερα από μεσοφιλική αναερόβια χώνευση σε εργαστηριακή κλίμακα η συγκέντρωση στην έξοδο του χωνευτή ήταν στα 0,2 µg/l, ενώ η προσρόφηση στην βιομάζα ήταν μικρότερη από 0,1 µg/l. Αντίστοιχα, σε θερμοφιλικό αναερόβιο χωνευτή η συγκέντρωση στην υδατική φάση και στη βιομάζα ήταν 2,1 µg/l και μικρότερη από 0,1 µg/l, αντίστοιχα. Ο συνολικός βαθμός απομάκρυνσης για τη συγκεκριμένη ουσία προσδιορίστηκε στο 99%.

Κατά την προ-οζονισμένη μεσοφιλική και θερμοφιλική χώνευση της ιλύος, ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας ήταν ίδιος με τον αντίστοιχο βαθμό απομάκρυνσης κατά την συμβατική χώνευση της ιλύος στο ποσοστό των 99% (M. Carballa et al., 2007). Η δόση του όζοντος ήταν 20 mg O<sub>3</sub>/g TSS.

### **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού**

#### Συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού

Σύμφωνα με την έρευνα των P.E. Stackelberg et al. (2007), η ουσία απομακρύνεται πλήρως από το συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού.

#### Προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού

Η συγκεκριμένη ουσία στο νερό πριν την εγκατάσταση επεξεργασίας νερού βρίσκεται σε συγκέντρωση που κυμαίνεται μεταξύ 57,7-149 ng/l, όπου μετά από την επεξεργασία με προχλωρίωση, κροκίδωση/συσσωμάτωση/καθίζηση, αμμοδιύλιση, οζόνωση, ενεργός άνθρακας και δύλιση επιτυγχάνεται ένας βαθμός απομάκρυνσης μεγαλύτερος από 99% (Boleda et al., 2011). Η περαιτέρω επεξεργασία με μεθόδους όπως η υπερδιήθηση, η αντίστροφη ώσμωση και η επαναμετάλλωση δεν οδηγεί στην περαιτέρω απομάκρυνση της ουσίας (Boleda et al., 2011).

Εναλλακτικά, η εφαρμογή της νανοδιύλισης προσδίδει έναν βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας σε ποσοστό 95%, ενώ η διεργασία της αντίστροφης ώσμωσης προσδίδει έναν βαθμό απομάκρυνσης σε ποσοστό 100% (Radjenovic et al., 2008).

Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις EEN δίνονται στους πίνακες που ακολουθούν.

**Πίνακας 2α.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού. Συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού.

<b>Συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
Πλήρης	P.E. Stackelberg et al. (2007)

**Πίνακας 2β.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού. Προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού.

<b>Προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
> 99 (οζόνωση, ενεργός άνθρακας και διύλιση)	Boleda et al. (2011)
> 99 (οζόνωση, ενεργός άνθρακας, διύλιση, υπερδιήθηση, αντίστροφη ώσμωση και επαναμετάλλωση)	Boleda et al. (2011)
95 (νανοδιύλιση)	Radjenovic et al. (2008)
100 (αντίστροφη ώσμωση)	Radjenovic et al. (2008)

### **Συμπέρασμα**

Η απομείωση της συγκέντρωσης της συγκεκριμένης ουσίας σε μία ΕΕΛ εξασφαλίζεται από την πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια επεξεργασία των λυμάτων κατά τα 2/3 και στη συνέχεια το υπόλοιπο 1/3 της συγκέντρωσης απομακρύνεται μέσω της οζόνωσης και της αμμοδιύλισης (N. Nakada et al., 2007).

Η έρευνα των Sonia Suarez et al. (2010) αναφέρει ότι κατά την αερόβια επεξεργασία, ο βιολογικός μετασχηματισμός συμβάλλει στην διάσπαση της ουσίας σε ποσοστό 20%.

Κατά τα έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας, έχει παρατηρηθεί, κατά την βιβλιογραφική ανασκόπηση, ότι η συγκέντρωση της συγκεκριμένης ουσίας δεν μειώνεται, αλλά αντίθετα εμφανίζεται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση στην έξοδο των έργων σε σχέση με την είσοδο.

Κατά τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας κυμαίνεται από μηδενικά ποσοστά έως 100%, με το μέσο όρο των βαθμών απομάκρυνσης να βρίσκεται πάνω από 56%. Η επίδραση του βιολογικού αντιδραστήρα στη μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας βρίσκεται από 22% έως 68%.

Κατά τα έργα επεξεργασίας λυμάτων με σύστημα βιομεμβρανών (MBR), ο βαθμός απομάκρυνσης βρίσκεται κατά μέσο όρο στο 70%.

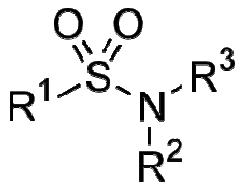
Κατά τα έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία εξαρτάται από την εκάστοτε χρησιμοποιούμενη μέθοδο επεξεργασίας αυτών. Πιο συγκεκριμένα, η επεξεργασία με υπερδιήθηση προσφέρει το μικρότερο βαθμό απομάκρυνσης (4,5%), ενώ διεργασίες όπως η αμμοδιύλιση, η αντίστροφη ώσμωση, η νανοδιύλιση, η οζόνωση και αλκαλική οζόνωση δίνουν καλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης που κυμαίνονται στο εύρος 71-99%. Ο συνδυασμός διεργασιών (οζόνωση και υπεροξείδιο του υδρογόνου ή εναλλακτικά αντίστροφη ώσμωση και μικροδιύλιση ή εναλλακτικά αντίστροφη ώσμωση και UV ή εναλλακτικά νανοδιύλιση και UV), προσφέρουν βαθμό απομάκρυνσης μεγαλύτερο του 90%.

Κατά τα έργα επεξεργασίας στις εγκαταστάσεις του νερού, ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία εξαρτάται από την εκάστοτε χρησιμοποιούμενη μέθοδο επεξεργασίας αυτών. Πιο συγκεκριμένα, η επεξεργασία με το συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού προσφέρει πλήρη βαθμό απομάκρυνσης της αρχικής συγκέντρωσης. Άλλες προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού όπως είναι οζόνωση, ενεργός άνθρακας και διύλιση, καθώς και σε συνδυασμό με οζόνωση, ενεργός άνθρακας, διύλιση, υπερδιήθηση, αντίστροφη ώσμωση και επαναμετάλλωση ή εναλλακτικά η χρησιμοποίηση της νανοδιύλιση ή της αντίστροφης ώσμωσης επιτυγχάνουν βαθμούς απομάκρυνσης της ουσίας μεγαλύτερους από 99%.

### 10.2.15 Ουσία Sulfonamide ή sulphonamide

#### Περιγραφή

Η ουσία sulfonamide είναι η βάση των διαφόρων ομάδων των φαρμάκων. Η αυθεντική αρχική ουσία sulfonamide είναι συνθετική αντιμικροβιακή ουσία που περιέχει την ομάδα των σουλφοναμιδών. Μερικές σουλφοναμίδες είναι άνευ αντιβακτηριακής δράσης, συμπεριλαμβανομένων των θειαζιδικών διουρητικών (όπως της hydrochlorothiazide, metolazone και της indapamide, μεταξύ άλλων), των διουρητικών κύκλου (όπως furosemide, bumetanide και torsemide), των σουλφονουριών (όπως glipizide, glyburide, μεταξύ άλλων), μερικών αναστολέων COX-2 (όπως celecoxib), η acetazolamide και η αντιεπιληπτική sultiamide. Οι σουλφονουρίες και τα θειαζιδικά διουρητικά είναι νεότερα των ομάδων φαρμάκων με βάση την αντιβακτηριακή σουλφοναμίδη (<http://en.wikipedia.org/wiki/Sulfonamides>). Στην επόμενη εικόνα φαίνεται η λειτουργική πομάδα της σουλφοναμίδης.



**Εικόνα 1.** Λειτουργική ομάδα της σουλφοναμίδης (sulfonamide)

#### Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων

##### Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Σύμφωνα με την έρευνα των Minh et al. (2010), ο βαθμός απομάκρυνσης κατά την αμμοδιύλιση είναι μικρότερος του 20%. Επιπρόσθετα, κατά την χλωρίωση σε δόση ελεύθερου χλωρίου 1,0-1,2 mg/l, ο βαθμός απομάκρυνσης κυμαίνεται μεταξύ 45-95%, ενώ κατά την οζόνωση σε δόση όζοντος 2,0-7,1 mg/l, ο βαθμός απομάκρυνσης είναι μεγαλύτερος του 95%, όπως σε δόση ελεύθερου χλωρίου 3,5-3,8 mg/l, ο βαθμός απομάκρυνσης είναι μεγαλύτερος από 95%.

Επίσης, σύμφωνα με την έρευνα των Minh et al. (2010), η εφαρμογή της υπεριώδους ακτινοβολίας σε τυπική δόση υπεριώδους ακτινοβολίας, ο βαθμός απομάκρυνσης κυμαίνεται μεταξύ του 20-45%, ενώ σε μεγαλύτερη δόση (20-100 φορές, στα 2.760-3.000 mL/cm<sup>2</sup>), ο βαθμός απομάκρυνσης κυμαίνεται μεταξύ του 45-95%.

Τέλος, σύμφωνα με την ίδια έρευνα, η επεξεργασία με ενεργό άνθρακα (20 mg/l) προσδίδει έναν βαθμό απομάκρυνσης κυμαίνεται μεταξύ του 65-95%, ενώ η επεξεργασία με μεμβράνες αντίστροφης ώσμωσης/νανοδιύλισης προσδίδουν έναν βαθμό απομάκρυνσης μεγαλύτερο του 80%.

Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις EEN δίνονται στον πίνακα που ακολουθεί.

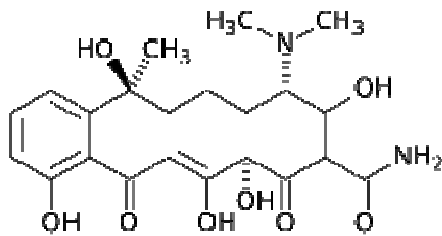
**Πίνακας 1.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
< 20 (αμμοδιύλιση)	Minh et al. (2010)
45-95 (χλωρίωση σε δόση ελεύθερου χλωρίου 1,0-1,2 mg/l)	Minh et al. (2010)
> 95 (χλωρίωση σε δόση ελεύθερου χλωρίου 3,5-3,8 mg/l)	Minh et al. (2010)
> 95 (οζόνωση σε δόση όζοντος 2,0-7,1 mg/l)	Minh et al. (2010)
20-45 (UV σε τυπική δόση υπεριώδους ακτινοβολίας)	Minh et al. (2010)
45-95 (UV σε δόση 20-100 φορές της τυπικής δόσης)	Minh et al. (2010)
65-95 (ενεργός άνθρακας στα 20 mg/l)	Minh et al. (2010)
> 80 (αντίστροφη ώσμωση/νανοδιύλιση)	Minh et al. (2010)

### 10.2.16 Ουσία Tetracycline

#### Περιγραφή

Η ουσία tetracycline είναι ένα ευρέως φάσματος αντιβιοτικό. Είναι ένας αναστολέας της σύνθεσης των πρωτεϊνών. Η ουσία αυτή διατίθεται στην αγορά με τις εμπορικές ονομασίες, μεταξύ άλλων, Sumycin, Tetracyn και Panmycin (<http://en.wikipedia.org/wiki/Tetracycline>). Ο χημικός τύπος της ουσίας είναι  $C_{22}H_{24}N_2O_8$  και το μοριακό της βάρος είναι στα 444,43 g/mol. Η χημική δομή της ουσίας φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί.



Η ονομασία κατά IUPAC είναι (4S,6S,12aS)-4-(dimethylamino)-1,4,4a,5,5a,6,11,12a-octahydro-3,6,10,12,12a-pentahydroxy-6-methyl-1,11-dioxonaphthacene-2-carboxamide

ή

(4S,6S,12aS)-4-(dimethylamino)-3,6,10,12,12a-pentahydroxy-6-methyl-1,11-dioxo-1,4,4a,5,5a,6,11,12a-octahydrotetracene-2-carboxamide

**Εικόνα 1.** Χημική δομή της ουσίας tetracycline

#### Προέλευση

Η ουσία tetracycline παράγεται από τον *Streptomyces* γένος *Actinobacteria* (<http://en.wikipedia.org/wiki/Tetracycline>).

### **Ιδιότητες**

Η ουσία tetracycline παρουσιάζει ποσοστό βιοδιαθεσιμότητας στον ανθρώπινο οργανισμό, κατά τη διάρκεια θεραπευτικής χρήσης, κατά 60-80% όταν χορηγείται από το στόμα, ενώ βρίσκεται σε ποσοστό μικρότερο του 40% όταν χορηγείται ενδομυϊκά. Κατά την είσοδο της στον ανθρώπινο οργανισμό δεν μεταβολίζεται, ενώ ο χρόνος ημιζωής της κυμαίνεται στις 6-11 ώρες (<http://en.wikipedia.org/wiki/Tetracycline>).

### **Χρήσεις**

Η ουσία tetracycline ενδείκνυται για χρήση κατά πολλών βακτηριακών λοιμώξεων. Χρησιμοποιείται συνήθως για τη θεραπεία της ακμής, ενώ είναι ιστορικά σημαντική η μείωση του αριθμού των θανάτων από χολέρα από τη χρήση της. Επίσης χρησιμοποιείται για την παραγωγή πολλών ημισυνθετικών παραγώγων, που μαζί είναι γνωστά ως τετρακυκλική αντιβιοτικά (<http://en.wikipedia.org/wiki/Tetracycline>).

### **Μεταβολική τύχη στο υδάτινο περιβάλλον**

Σύμφωνα με την έρευνα των Kleywegt et al. (2011), η ουσία tetracycline εμφανίστηκε σε επιφανειακά νερά σε μέγιστη συγκέντρωση στα 35 ng/l. Επίσης το 95% του συνόλου των ανιχνεύσιμων περιπτώσεων για την ουσία αυτή βρέθηκε στα 4 ng/l. Παρόλα αυτά η μέση τιμή της συγκέντρωσης είναι στα 0,05 ng/l. Αρκετά μεγαλύτερη μέγιστη συγκέντρωση προσδιορίζεται από τους Metcalfe et al. (2003), στα 110 ng/l.

Επιπρόσθετα, σύμφωνα με την έρευνα των Kleywegt et al. (2011), σε επεξεργασμένο πόσιμο νερό, η συγκεκριμένη ουσία βρέθηκε σε συγκέντρωση στα 15 ng/l, με 95% ποσοστό ανίχνευσης στα 11 ng/l και μέση συγκέντρωση στα 5,93 ng/l.



## Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων

### Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Σύμφωνα με την έρευνα των Watkinson et al. (2007), η απόδοση της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας στην απομάκρυνση της ουσίας φαίνεται να είναι πλήρης.

### Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Σύμφωνα με την έρευνα των Watkinson et al. (2007), η απόδοση του βιολογικού αντιδραστήρα στην απομάκρυνση της ουσίας φαίνεται να είναι σε ποσοστό 43% σε μέγιστες τιμές συγκεντρώσεων.

Επίσης, σύμφωνα με την έρευνα των Minh et al. (2010) ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας σε διάφορες χώρες ποικίλλει από 66% έως 100%. Για παράδειγμα στην Αμερική κυμαίνεται στο 68-100%, στην Κορέα μεγαλύτερο του 73%, στην Κίνα στο 73-88% και στην Ταϊβάν στο 66-90%.

Τέλος, σύμφωνα με την έρευνα των Watkinson et al. (2007), η απόδοση της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας στην απομάκρυνση της ουσίας φαίνεται να είναι σε ποσοστό μόλις 14% σε μέγιστες τιμές συγκεντρώσεων, το οποίο είναι μειωμένο σε σχέση με το ποσοστό απομάκρυνσης από τον βιολογικό αντιδραστήρα κατά 29% και κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία κατά 86%.

### Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Σύμφωνα με την έρευνα των Minh et al. (2010), ο βαθμός απομάκρυνσης κατά την αμμοδιύλιση είναι μικρότερος από 20%, ενώ κατά την οζόνωση, σε δόση όζοντος 3,0 mg/l, ο βαθμός απομάκρυνσης είναι μεγαλύτερος του 95%. Ακόμα, κατά την χλωρίωση, σε δόση ελεύθερου χλωρίου 1,0-1,2 mg/l, ο βαθμός απομάκρυνσης είναι επίσης μεγαλύτερος του 95%. Εναλλακτικά, η εφαρμογή της υπεριώδους ακτινοβολίας, σε δόση μεγαλύτερη της τυπικής (20-100 φορές, στα 2.760 mL/cm<sup>2</sup>), ο βαθμός απομάκρυνσης είναι μεγαλύτερος του 80%, ενώ η επεξεργασία με ενεργό άνθρακα (20 mg/l) προσδίδει έναν βαθμό απομάκρυνσης μεγαλύτερο του 95%. Τέλος, η επεξεργασία με μεμβράνες αντίστροφης

ώσμωσης/νανοδιύλισης προσδίδουν έναν βαθμό απομάκρυνσης μεγαλύτερο του 95%.

Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις ΕΕΛ δίνονται στους πίνακες που ακολουθούν.

**Πίνακας 1α.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
Πλήρης	Watkinson et al. (2007)

**Πίνακας 1β.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
43 (βιολογικός αντιδραστήρας)	Watkinson et al. (2007)
66-100	Minh et al. (2010)
14	Watkinson et al. (2007)

**Πίνακας 1γ.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
< 20 (αμμοδιύλιση)	Minh et al. (2010)
> 95 (οζόνωση σε δόση όζοντος 3,0 mg/l)	Minh et al. (2010)
> 95 (χλωρίωση σε δόση ελεύθερου χλωρίου 1,0-1,2 mg/l)	Minh et al. (2010)
> 95 (ενεργός άνθρακας στα 20 mg/l)	Minh et al. (2010)
> 95 (αντίστροφη ώσμωση/νανοδιύλιση)	Minh et al. (2010)
> 80 (UV σε δόση 20-100 φορές της τυπικής δόσης UV)	Minh et al. (2010)

### **Συμπεράσματα**

Κατά τα έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας, έχει παρατηρηθεί, κατά την βιβλιογραφική ανασκόπηση, ότι η συγκέντρωση της συγκεκριμένης ουσίας μειώνεται σε ποσοστό 100%.

Κατά τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας κυμαίνεται από 14% έως 100%, με το μέσο όρο των βαθμών απομάκρυνσης να βρίσκεται πάνω από 60%. Η επίδραση του βιολογικού αντιδραστήρα στη μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας βρίσκεται σε ποσοστό 43%.

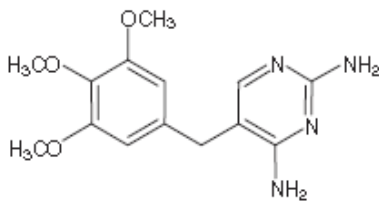
Κατά τα έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία εξαρτάται από την εκάστοτε χρησιμοποιούμενη μέθοδο επεξεργασίας αυτών. Πιο συγκεκριμένα, η επεξεργασία κατά την αμμοδιύλιση προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης μικρότερο από 20%, ενώ οι διεργασίες της οζόνωσης, της χλωρίωσης, της αντίστροφης ώσμωσης/ νανοδιύλισης, και της υπεριώδης ακτινοβολίας σε δόση 20-100

φορές της τυπικής δόσης UV, προσφέρουν βαθμό απομάκρυνσης μεγαλύτερο από 80%.

### 10.2.17 Ουσία Trimethoprim

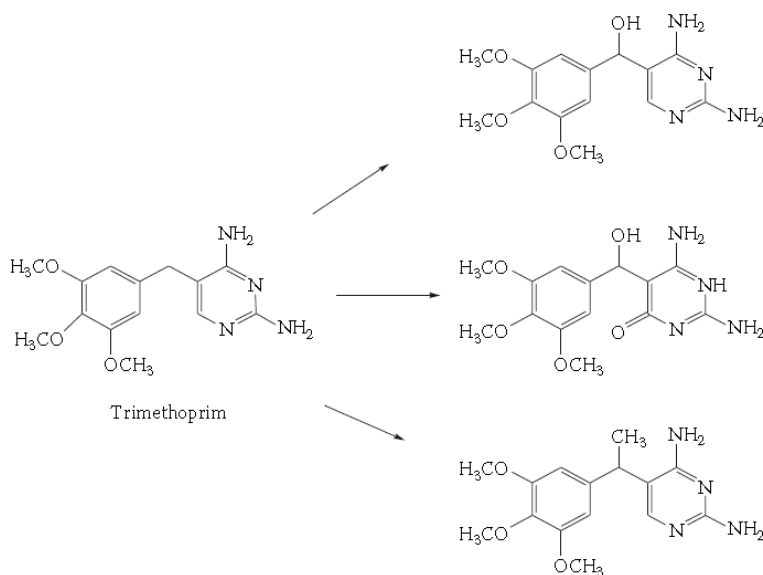
#### Περιγραφή

Η ουσία trimethoprim είναι ένα βακτηριοστατικό αντιβιοτικό που χρησιμοποιείται κυρίως για την προφύλαξη και τη θεραπεία των λοιμώξεων του ουροποιητικού συστήματος. Ανήκει στην κατηγορία των χημειοθεραπευτικών φαρμάκων γνωστών ως αναστολείς της διϋδροφυλλικής αναγωγής. Ο χημικός τύπος της ουσίας είναι  $C_{14}H_{18}N_4O_3$  και το μοριακό της βάρος στα 290,32 g/mol. Η χημική δομή της ουσίας φαίνεται στην εικόνα 1 που ακολουθεί. Τα παράγωγα της ουσίας είναι τρία και διαφέρουν ως προς την ύπαρξη μίας ομάδας υδροξυλίου ή μίας μεθυλομάδας ή συνδυασμός ομάδας υδροξυλίου και ατόμου οξυγόνου (εικόνα 2).



**Εικόνα 1.** Χημική δομή της ουσίας trimethoprim

Πηγή: M. Petrovic and D. Barcelo (2007)



**Εικόνα 2.** Η ουσία trimethoprim και τα παράγωγά της

Πηγή: Diana S. Aga (2008)

### **Ιδιότητες**

Κατά την είσοδο της στον ανθρώπινο οργανισμό μεταβολίζεται στο ήπαρ, ενώ ο χρόνος ημιζωής της κυμαίνεται στις 8-10 ώρες (<http://en.wikipedia.org/wiki/Trimethoprim>).

Το μέγεθος  $\log K_{ow}$  είναι 1,43 (κατά τους Jjemba, 2006), 0,93 (κατά τους M. Petrovic and D. Barcelo, 2007), το  $pK_a$  είναι 6,6 (και 7,12 κατά τους M. Petrovic and D. Barcelo, 2007) και το ποσοστό βιοδιαθεσιμότητας σε ανθρώπινο οργανισμό κατά τη διάρκεια θεραπευτικής χρήσης είναι στο 90-97 (Jjemba, 2006). Το ποσοστό το οποίο απεκκρίνεται προσδιορίζεται στο 60% (Hirsch et al, 1999). Η διαλυτότητα της συγκεκριμένης ουσίας στο νερό προσδιορίζεται ελαφρώς υψηλή, στο 0,4 mg/ml (P.K. Jjemba, 2006).

### **Χρήσεις**

Η ουσία trimethoprim χρησιμοποιείται για την προφύλαξη και τη θεραπεία των λοιμώξεων του ουροποιητικού συστήματος. Στην περίπτωση της Αυστραλίας, η κατανάλωση της Trimethoprim το 1998 ήταν 136,8 mg/κάτοικο, ενώ στην Ισπανία το 2003 ήταν στα 85,6 mg/κάτοικο (M. Carballa et al., 2008).

### **Μεταβολική τύχη στο υδάτινο περιβάλλον**

Η συγκεκριμένη ουσία έχει προσδιοριστεί σε επιφανειακά νερά σε τάξεις συγκεντρώσεων γύρω στο 0,1  $\mu\text{g/l}$  (Kolpin et al., 2002). Η συγκεκριμένη ουσία έχει ανιχνευτεί σε επιφανειακά νερά σε τιμές συγκεντρώσεων που κυμαίνονται έως στα 710  $\text{ng/l}$  από τους Metcalfe et al. (2003), ενώ αρκετά χαμηλότερα, στα 0,41  $\mu\text{g/l}$  εκτιμάται από την έρευνα των Glassmeyer S.T. et al. (2005). Σε ακόμα χαμηλότερες συγκεντρώσεις προσδιορίζεται από την έρευνα των A. Pal et al. (2010) έως τα 212  $\text{ng/l}$ , από τους M. Gros et al. (2010) ανιχνεύεται στα 50  $\text{ng/l}$ , ενώ σύμφωνα με την έρευνα των B. Kasprzyk-Hordern et al. (2008), η μέγιστη συγκέντρωση έχει καταγραφεί στα 120  $\text{ng/l}$  ή στα 160  $\text{ng/l}$  από τους Schwab et al. (2005) και Watkinson et al. (2009). Ακόμα μικρότερη μέγιστη συγκέντρωση προσδιορίζεται από την έρευνα των Kleywegt et al. (2011), κατά την οποία, η ουσία Trimethoprim εμφανίστηκε σε επιφανειακά νερά σε μέγιστη

συγκέντρωση στα 25 ng/l. Επίσης το 95% του συνόλου των ανιχνεύσιμων περιπτώσεων για την ουσία αυτή βρέθηκε στα 11 ng/l. Παρόλα αυτά η μέση τιμή της συγκέντρωσης είναι στα 0,4 ng/l.

Από την έρευνα των Kleywegt et al. (2011), σε επεξεργασμένο πόσιμο νερό, η συγκεκριμένη ουσία βρέθηκε σε συγκέντρωση στα 15 ng/l, ενώ λίγο περισσότερο έχει προσδιοριστεί από την έρευνα των Kinney C.A. et al. (2006), κατά τους οποίους η συγκεκριμένη ουσία έχει ανιχνευτεί σε πόσιμο νερό σε τιμές συγκεντρώσεων που κυμαίνονται έως στα 0,042 μg/l. Η έρευνα Watkinson et al. (2009) δεν ανίχνευσε καθόλου τη συγκεκριμένη ουσία σε πόσιμο νερό.

Η συγκεκριμένη ουσία έχει ανιχνευτεί σε υπόγεια νερά σε τιμές συγκεντρώσεων που κυμαίνονται έως στα 0,58 μg/l (Verstraeten I.M. et al., 2005), ενώ η έρευνα των M.S. Fram and K. Belitz (2011) προσδιόρισε την ουσία σε μέση και μέγιστη συγκέντρωση τα 0,018 μg/l.

Σύμφωνα με την έρευνα των Watkinson et al. (2009) η ουσία έχει ανιχνευτεί σε νοσοκομειακά απόβλητα σε μέγιστη συγκέντρωση στην τάξη των 0,3 μg/l.

Η συγκεκριμένη ουσία έχει ανιχνευτεί στην ιλύ σε τιμές συγκεντρώσεων που κυμαίνονται από 0,021 mg/kg (Gobel A. et al., 2005b) έως στα 41 mg/kg (Gobel A. et al., 2005).

## **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων**

### Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία, ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας είναι 25% (Q. Sui et al., 2010), ενώ σύμφωνα με την έρευνα των Watkinson et al. (2007) ο βαθμός απομάκρυνσης είναι αρνητικός, εφόσον η συγκέντρωση στην έξοδο της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας είναι μεγαλύτερη σε σχέση με τη συγκέντρωση στην είσοδο της εγκατάστασης κατά 8%.

Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Στην έξοδο του βιολογικού αντιδραστήρα, η συγκέντρωση της ουσίας έχει απομακρυνθεί σε ποσοστό 91% (Watkinson et al., 2007). Επιπρόσθετα, σύμφωνα με την έρευνα των Sonia Suarez et al. (2010), αναφέρεται ότι κατά την αερόβια επεξεργασία, ο βιολογικός μετασχηματισμός συμβάλλει στην διάσπαση της ουσίας σε ποσοστό 15%.

Ακόμα, σύμφωνα με την έρευνα των Jelic et al. (2011), το αντιβιοτικό trimethoprim, δεν είχε τόσο καλό βαθμό απομάκρυνσης από ένα σύστημα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, εφόσον έφτανε μόλις το 30%. Σύμφωνη είναι και η γνώμη των ερευνητών Bendz et al. (2005), Gobel et al. (2007) και Kasprzyk-Hordern et al. (2009), ενώ σε ποσοστό 40,4% προσδιορίζει η έρευνα των Radjenovic et al. (2009). Οι έρευνες των N. Nakada et al. (2007) και T.A. Ternes et al. (2007) όμως, προσδιορίζουν έναν καλύτερο βαθμό απομάκρυνσης από το συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος, στο 69%. Περίπου στο ίδιο ποσοστό βρίσκεται και η έρευνα των B. Kasprzyk-Hordern et al. (2009) κατά την οποία, ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας από ένα δευτεροβάθμιο σύστημα ενεργού ιλύος είναι στο 70%, ενώ από ένα δευτεροβάθμιο σύστημα προσκολλημένης βιομάζας (βιολογικά φίλτρα) είναι αρκετά χαμηλότερα, στο 40%. Στην ίδια τάξη μεγέθους βαθμού απομάκρυνσης βρίσκεται και η έρευνα των Q. Sui et al. (2010) κατά την οποία προσδιορίζεται σε ποσοστό 65%. Σύμφωνα με την έρευνα των A.Y.-Chen Lin et al. (2009), η συγκεκριμένη ουσία παρουσιάζει ποσοστό απομάκρυνσης που κυμαίνεται μεταξύ 50-100%. Η έρευνα των Watkinson et al. (2007) προσδιορίζει στο 85%, ενώ η έρευνα των Watkinson et al. (2009) στο 97%.

Ο μικρότερος όμως βαθμός απομάκρυνσης προσδιορίζεται από την έρευνα των J. Sirma et al. (2010), κατά την οποία βρίσκεται, κατά μέσο όρο, στο 11%, ενώ η μέγιστη τιμή αυτού προσδιορίστηκε στο 40,4%.

Εν συνεχεία, σύμφωνα με την έρευνα των Minh et al. (2010) ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας σε διάφορες χώρες ποικίλλει από 3% έως 100%. Για παράδειγμα στη Σουηδία κυμαίνεται στο 3-49%, στην Αγγλία στο 3%, στην Κροατία στο 75%, στην Κίνα στο 17-62%, στην Ελβετία στο 64%, Στην Αμερική στο 50-100%, στο Μεξικό στο 70% και στην Ταϊβάν στο 22-56%.



MBR

Σε σύστημα βιομεμβρανών, ο βαθμός απομάκρυνσης είναι καλύτερος, σε σύγκριση με το συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος, όπως άλλωστε επιβεβαιώνουν και οι ερευνητές J. Sirma et al. (2010), δίνοντας ένα βαθμό απομάκρυνσης στο 57% κατά μέσο όρο, ο οποίος είναι μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο βαθμό του ενεργού ιλύος κατά 46%. Σε αρνητικό ποσοστό προσδιορίζει η έρευνα των Kim et al. (2007), κατά την οποία υπολογίζεται μεγαλύτερη συγκέντρωση στην έξοδο του συστήματος MBR σε σχέση με την συγκέντρωση εισόδου κατά 47%, ενώ σύμφωνα με την έρευνα των Radjenovic et al. (2009) ο βαθμός απομάκρυνσης κυμαίνεται μεταξύ 47,5-66,7%, όπως και οι S.A. Snyder et al. (2007) προσδιορίζουν σε ποσοστό μεγαλύτερο του 76%.

Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Η διεργασία της αμμοδιύλισης ως τριτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων, προσφέρει έναν συνολικό βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας, στο 89% (N. Nakada et al., 2007), ενώ σύμφωνα με την έρευνα των Minh et al. (2010) ο βαθμός απομάκρυνσης κυμαίνεται μεταξύ 20-80%.

Η διεργασία της οζόνωσης, ως τριτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων προσφέρει έναν συνολικό βαθμό απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας στο 99% (N. Nakada et al., 2007), ενώ σε ποσοστό μεγαλύτερο του 95% προσδιορίζει η έρευνα των Minh et al. (2010), σε δόση όζοντος 5-7,1 mg/l. Σε μικρότερο βαθμό και με μεγαλύτερα όρια αναφέρουν την επίδραση της οζόνωσης οι Q. Sui et al. (2010), σε 50-80%.

Επιπρόσθετα, σύμφωνα με την έρευνα των Rosal et al. (2008), η επεξεργασία με οζόνωση και υπεροξείδιο του υδρογόνου ( $H_2O_2$ ), προσέφερε έναν βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας σε ποσοστό 57% και σε διάρκεια μόλις 5 λεπτών, ενώ η επεξεργασία με αλκαλική οζόνωση είχε απόδοση 50% στον ίδιο χρόνο.

Ακόμα, σύμφωνα με την έρευνα των S. D. Kim et al. (2007) ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας από την διεργασία της αντίστροφης ώσμωσης βρίσκεται σε ποσοστό μεγαλύτερο του 95%, εφόσον η συγκέντρωση στην έξοδο προσδιορίστηκε κάτω του ορίου ανίχνευσης.

Η περαιτέρω επεξεργασία με μικροδιύλιση διάρκειας 2 λεπτών επιφέρει έναν βαθμό απομάκρυνσης στο 44%, ενώ η διεργασία της αντίστροφης ώσμωσης μειώνει τη συγκέντρωση της ουσίας κατά 94% (Watkinson et al., 2007). Επιπρόσθετα, η έρευνα των S.A. Snyder et al. (2007) αναφέρουν ότι η επεξεργασία των λυμάτων με μεμβράνες αντίστροφης ώσμωσης προσφέρει ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας μεγαλύτερο του 90%. Επίσης, σύμφωνα με την έρευνα των S. D. Kim et al. (2007) ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας από την διεργασία της αντίστροφης ώσμωσης σε συνδυασμό με την εφαρμογή υπεριώδους ακτινοβολίας βρίσκεται σε ποσοστό μεγαλύτερο του 95%, εφόσον η συγκέντρωση στην έξοδο προσδιορίστηκε κάτω του ορίου ανίχνευσης. Ακόμα, σύμφωνα με την ίδια έρευνα, ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας από την διεργασία της νανοδιύλισης βρίσκεται σε ποσοστό μεγαλύτερο του 95%, εφόσον η συγκέντρωση στην έξοδο προσδιορίστηκε κάτω του ορίου ανίχνευσης. Επιπρόσθετα, η περαιτέρω προσθήκη της υπεριώδους ακτινοβολίας, στην διεργασία της νανοδιύλισης, δεν μπορεί να αποδείξει την επίδρασή του UV, εφόσον η ουσία ήδη ανιχνεύεται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις.

Επιπλέον, σύμφωνα με την έρευνα των Minh et al. (2010), η εφαρμογή της υπεριώδους ακτινοβολίας, σε τυπική δόση υπεριώδους ακτινοβολίας, ο βαθμός απομάκρυνσης είναι μικρότερος του 20%, ενώ σε μεγαλύτερη δόση (20-100 φορές, στα 2.760 mL/cm<sup>2</sup>), ο βαθμός απομάκρυνσης κυμαίνεται μεταξύ 45-65%. Επιπρόσθετα, η επεξεργασία με ενεργό άνθρακα (20 mg/l) προσδίδει έναν βαθμό απομάκρυνσης που κυμαίνεται μεταξύ 65-95%, ενώ η επεξεργασία με μεμβράνες αντίστροφης ώσμωσης/νανοδιύλισης προσδίδουν έναν βαθμό απομάκρυνσης μεγαλύτερο του 80%. Κατά την χλωρίωση σε δόση ελεύθερου χλωρίου 1,0-1,2 mg/l, ο βαθμός απομάκρυνσης είναι 80-95%, ενώ σε δόση ελεύθερου χλωρίου 3,5-3,8 mg/l ο βαθμός απομάκρυνσης είναι μεγαλύτερος του 95%.

Τέλος, η διαδικασία της υπερδιήθησης σε λύματα εξόδου από δευτεροβάθμια επεξεργασία δεν προσφέρει ικανοποιητικά αποτελέσματα στην μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας, εφόσον το ποσοστό απομάκρυνσης είναι στο 18% (S.A. Snyder et al., 2007).

Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις ΕΕΛ δίνονται στους πίνακες που ακολουθούν.

**Πίνακας 1α.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
25	Q. Sui et al. (2010)
-8	Watkinson et al. (2007)

**Πίνακας 1β.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
91 (βιολογικός αντιδραστήρας)	Watkinson et al. (2007)
15 (αερόβια επεξεργασία)	Sonia Suarez et al. (2010)
3-100	Minh et al. (2010)
11 (μέγιστη τιμή στο 40%)	J. Sipma et al. (2010)
30	Jelic et al. (2011) Bendz et al. (2005) Gobel et al. (2007) Kasprzyk-Hordern et al. (2009)
40 (βιολογικά φίλτρα)	B. Kasprzyk-Hordern et al. (2009)
40,4	Radjenovic et al. (2009)
50-100	A.Y.-Chen Lin et al. (2009)

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
65	Q. Sui et al. (2010)
69	N. Nakada et al. (2007) T.A. Ternes et al. (2007)
70	B. Kasprzyk-Hordern et al. (2009)
85	Watkinson et al. (2007)
97	Watkinson et al. (2009)

**Πίνακας 1γ.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
-47	Kim et al. (2007)
47,5-66,7	Radjenovic et al. (2009)
57	J. Sipma et al. (2010)
> 76	S.A. Snyder et al. (2007)

**Πίνακας 18.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
18 (υπερδιήθηση)	S.A. Snyder et al. (2007)
89 (αμμοδιύλιση)	N. Nakada et al. (2007)
20-80 (αμμοδιύλιση)	Minh et al. (2010)
99 (οζόνωση)	N. Nakada et al. (2007)
> 95 (οζόνωση σε δόση όζοντος 5-7,1 mg/l)	Minh et al. (2010)
50-80 (οζόνωση)	Q. Sui et al. (2010)
57 (οζόνωση και υπεροξείδιο του υδρογόνου)	Rosal et al. (2008)
50 (αλκαλική οζόνωση)	Rosal et al. (2008)
> 95 (αντίστροφη ώσμωση)	S. D. Kim et al. (2007)
94 (αντίστροφη ώσμωση)	Watkinson et al. (2007)
> 90 (αντίστροφη ώσμωση)	S.A. Snyder et al. (2007)
> 80 (αντίστροφη ώσμωση/νανοδιύλιση)	Minh et al. (2010)
44 (αντίστροφη ώσμωση και μικροδιύλιση)	Watkinson et al. (2007)
> 95 (αντίστροφη ώσμωση και UV)	S. D. Kim et al. (2007)
> 95 (νανοδιύλιση)	S. D. Kim et al. (2007)
> 95 (νανοδιύλιση και UV)	S. D. Kim et al. (2007)
< 20 (υπεριώδη ακτινοβολία σε τυπική δόση)	Minh et al. (2010)
45-65 (UV σε δόση 20-100 φορές της τυπικής)	Minh et al. (2010)
65-95 (ενεργός άνθρακας στα 20 mg/l)	Minh et al. (2010)
80-95 (χλωρίωση σε δόση ελεύθερου χλωρίου 1,0-1,2 mg/l)	Minh et al. (2010)
> 95 (χλωρίωση σε δόση ελεύθερου χλωρίου 3,5-3,8 mg/l)	Minh et al. (2010)

## **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού**

### Προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού

Η έρευνα των Broseus et al. (2009) αναφέρει ότι η οζόνωση με δόση όζοντος 2 mg/l επιφέρει έναν βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας πάνω από 53%.

Η συγκεκριμένη ουσία στο νερό πριν την εγκατάσταση επεξεργασίας νερού βρίσκεται σε συγκέντρωση που κυμαίνεται μεταξύ 9,5-22,8 ng/l, όπου μετά από την επεξεργασία με προχλωρίωση, κροκίδωση/συσσωμάτωση/καθίζηση, αμμοδιύλιση, οζόνωση, ενεργός άνθρακας και διύλιση επιτυγχάνεται ένας βαθμός απομάκρυνσης γύρω στο 99% (Boleda et al., 2011). Η περαιτέρω επεξεργασία που περιλαμβάνει υπερδιήθηση, αντίστροφη ώσμωση και επαναμετάλλωση οδηγεί στην επίτευξη ενός συνολικού βαθμού απομάκρυνσης μεγαλύτερος από 99% (Boleda et al., 2011).

### **Συμπέρασμα**

Ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας trimethoprim εξαρτάται από το pH του διαλύματος και συγκεκριμένα αυξανόμενου του pH από το 5 στο 9, παρατηρείται αύξηση της απομάκρυνσης της βασικής φαρμακευτικής ουσίας σταδιακά από το 74% στο 96% (J.R. Dominguez et al., 2011).

Η απομείωση της συγκέντρωσης της συγκεκριμένης ουσίας σε μία ΕΕΛ εξασφαλίζεται από την πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια επεξεργασία των λυμάτων κατά τα 2/3 και στη συνέχεια το υπόλοιπο 1/3 της συγκέντρωσης απομακρύνεται μέσω της αμμοδιύλισης και της οζόνωσης, κατά την τριτοβάθμια επεξεργασία (N. Nakada et al., 2007). Η έρευνα των Q. Sui et al. (2010), δίνει μεγαλύτερο βάρος κατά την πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια επεξεργασία και μειώνει τη συμβολή της τριτοβάθμιας επεξεργασίας στην απομάκρυνση της ουσίας στο 1/5.

Κατά τα έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας, έχει παρατηρηθεί, κατά την βιβλιογραφική ανασκόπηση, ότι η συγκέντρωση της συγκεκριμένης ουσίας μειώνεται σε ποσοστό έως 25%.

Κατά τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας κυμαίνεται από 3% έως 100%, με το μέσο όρο των βαθμών απομάκρυνσης να βρίσκεται πάνω από 60%. Η επίδραση του βιολογικού αντιδραστήρα στη μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας βρίσκεται σε ποσοστό 53% κατά μέσο όρο.

Κατά τα έργα επεξεργασίας λυμάτων με σύστημα βιομεμβρανών (MBR), ο βαθμός απομάκρυνσης κυμαίνεται στο διάστημα από αρνητικές τιμές έως 76%, με το μέσο όρο των βαθμών απομάκρυνσης να βρίσκεται πάνω από 62%.

Κατά τα έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία εξαρτάται από την εκάστοτε χρησιμοποιούμενη μέθοδο επεξεργασίας αυτών. Πιο συγκεκριμένα, η επεξεργασία κατά την αμμοδιύλιση προσφέρει το μικρότερο βαθμό απομάκρυνσης (18%), όπως και η διεργασία της υπεριώδης ακτινοβολίας σε τυπική δόση (< 20%), ενώ άλλες διεργασίες προσφέρουν καλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης, όπως είναι η διεργασία της οζόνωσης (50-99%), της αμμοδιύλισης (20-89%), της αντίστροφης ώσμωσης/ νανοδιύλισης (80-95%), της χλωρίωσης (80-95%), του ενεργού άνθρακα (65-95%), της υπεριώδης ακτινοβολίας σε δόση 20-100 φορές της τυπικής δόσης UV (45-65%). Επιπρόσθετα, ο συνδυασμός διεργασιών όπως η περαιτέρω επεξεργασία με UV στην αντίστροφη ώσμωση/ νανοδιύλιση δίνει ποσοστό απομάκρυνσης μεγαλύτερο του 95%.

Κατά τα έργα επεξεργασίας στις εγκαταστάσεις του νερού, ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία εξαρτάται από την εκάστοτε χρησιμοποιούμενη μέθοδο επεξεργασίας αυτών. Πιο συγκεκριμένα, οι προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού δίνουν ποσοστά απομάκρυνσης (53-99%), με διεργασίες όπως είναι η οζόνωση με δόση όζοντος 2 mg/l στο μικρότερο βαθμό του εύρους, αλλά και με συνδυασμό διεργασιών όπως είναι η προχλωρίωση, η κροκίδωση/συσσωμάτωση/καθίζηση, η αμμοδιύλιση, η οζόνωση, ο ενεργός άνθρακας και η διύλιση, καθώς και με περαιτέρω επεξεργασία που περιλαμβάνει υπερδιήθηση, αντίστροφη ώσμωση και επαναμετάλλωση.

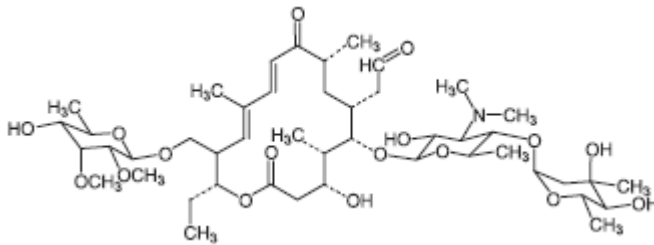




### 10.2.18 Ουσία Tylosin

#### Περιγραφή

Η ουσία tylosin είναι ένα μακρολιδικό αντιβιοτικό που χρησιμοποιείται στην κτηνιατρική. Έχει ένα ευρύ φάσμα δράσεως εναντίον των Gram θετικών μικροοργανισμών και ένα περιορισμένο φάσμα εναντίων των Gram αρνητικών μικροοργανισμών. Βρίσκεται φυσικά ως προϊόν ζύμωσης του μικροοργανισμού *Streptomyces fradiae* (<http://en.wikipedia.org/wiki/Tylosin>). Ο χημικός τύπος της ουσίας είναι  $C_{46}H_{77}NO_{17}$  και το μοριακό βάρος είναι στα 916,10 g/mol. Η χημική δομή της ουσίας φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί.



Η ονομασία κατά IUPAC είναι [(2R,3R,4E,6E,9R,11R,12S,13S,14R) -12- {[3,6-dideoxy-4-O-(2,6-dideoxy-3-C-methyl-α-L-ribo-hexopyranosyl) -3-(dimethylamino)-β-D-glucopyranosyl]oxy}-2-ethyl-14-hydroxy-5, 9,13-trimethyl-8, 16-dioxo-11-(2-oxoethyl)oxacyclohexadeca-4,6-dien-3-yl]methyl 6-deoxy-2,3-di-O-methyl-β-D-allopyranoside

**Εικόνα 1.** Χημική δομή της ουσίας Tylosin

Πηγή: M. Petrovic and D. Barcelo (2007)

#### Ιδιότητες

Η τιμή του μεγέθους  $pK_a$  είναι 7,73 και του μεγέθους  $\log K_{ow}$  είναι 1,63 (M. Petrovic and D. Barcelo, 2007).

## **Χρήσεις**

Η ουσία tylosin χρησιμοποιείται στην κτηνιατρική για τη θεραπεία βακτηριακών λοιμώξεων σε ένα ευρύ φάσμα ειδών και έχει υψηλό περιθώριο ασφάλειας. Επίσης, έχει χρησιμοποιηθεί και ως θεραπεία για κολίτιδα σε ζώα (<http://en.wikipedia.org/wiki/Tylosin>).

## **Μεταβολική τύχη στο υδάτινο περιβάλλον**

Η συγκεκριμένη ουσία έχει ανιχνευτεί στα επιφανειακά νερά σε τιμές συγκεντρώσεων που κυμαίνονται έως στα 0,13 µg/l (Yang S. and Carlson K.H., 2004). Αρκετά χαμηλότερη συγκέντρωση προσδιορίζει η έρευνα των των Kleywegt et al. (2011), κατά την οποία η ουσία Tylosin εμφανίστηκε σε επιφανειακά νερά σε μέγιστη συγκέντρωση στα 39 ng/l. Επίσης το 95% του συνόλου των ανιχνεύσιμων περιπτώσεων για την ουσία αυτή βρέθηκε στα 6 ng/l. Παρόλα αυτά η μέση τιμή της συγκέντρωσης είναι στα 0,10 ng/l. Αρκετά μεγαλύτερη μέγιστη συγκέντρωση προσδιορίζεται από τους Metcalfe et al. (2003), στα 280 ng/l.

Από την έρευνα των Kleywegt et al. (2011), σε επεξεργασμένο πόσιμο νερό, η συγκεκριμένη ουσία βρέθηκε σε συγκέντρωση στα 31 ng/l, με 95% ποσοστό ανίχνευσης στα 13 ng/l και μέση συγκέντρωση στα 2,14 ng/l.

## **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων**

### Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Σύμφωνα με την έρευνα των Watkinson et al. (2007), η απόδοση της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας στην απομάκρυνση της ουσίας φαίνεται να είναι πλήρης.

### Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Σύμφωνα με την έρευνα των Watkinson et al. (2007), η απόδοση του βιολογικού αντιδραστήρα στην απομάκρυνση της ουσίας φαίνεται να είναι σε ποσοστό 63% σε μέγιστες τιμές συγκεντρώσεων, ενώ η απόδοση της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας στην απομάκρυνση της ουσίας φαίνεται να μην προσφέρει

ιδιαίτερα αποτελέσματα εφόσον υπάρχει αύξηση της μέγιστης συγκέντρωσης κατά 18%.

#### Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Η περαιτέρω επεξεργασία με μικροδιύλιση διάρκειας 2 λεπτών επιφέρει έναν βαθμό απομάκρυνσης στο 50%, ενώ η διεργασία της αντίστροφης ώσμωσης μειώνει τη συγκέντρωση της ουσίας κατά 95% (Watkinson et al., 2007).

### **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού**

#### Προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού

Η συγκεκριμένη ουσία στο νερό πριν την εγκατάσταση επεξεργασίας νερού βρίσκεται σε συγκέντρωση που κυμαίνεται μεταξύ 0,5-1,6 ng/l, όπου μετά από την επεξεργασία με προχλωρίωση, κροκίδωση/συσσωμάτωση/καθίζηση, αμμοδιύλιση, οζόνωση, ενεργός άνθρακας και διύλιση επιτυγχάνεται ένας βαθμός απομάκρυνσης γύρω στο 94% (Boleda et al., 2011). Η περαιτέρω επεξεργασία που περιλαμβάνει υπερδιήθηση, αντίστροφη ώσμωση και επαναμετάλλωση οδηγεί στην επίτευξη ενός συνολικού βαθμού απομάκρυνσης γύρω στο 99% (Boleda et al., 2011).

### **Συμπεράσματα**

Κατά τα έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας, έχει παρατηρηθεί, κατά την βιβλιογραφική ανασκόπηση, ότι η συγκέντρωση της συγκεκριμένης ουσίας μειώνεται σε ποσοστό 100%.

Κατά τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας κυμαίνεται σε αρνητικά ποσοστά, ενώ η επίδραση του βιολογικού αντιδραστήρα στη μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας βρίσκεται σε ποσοστό 63% κατά μέσο όρο.

Κατά τα έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία εξαρτάται από την εκάστοτε χρησιμοποιούμενη μέθοδο επεξεργασίας αυτών. Πιο συγκεκριμένα, η επεξεργασία κατά την μικροδιύλιση επιφέρει έναν βαθμό απομάκρυνσης στο 50%, ενώ η διεργασία της αντίστροφης ώσμωσης μειώνει τη συγκέντρωση της ουσίας κατά 95%.

Κατά τα έργα επεξεργασίας στις εγκαταστάσεις του νερού, ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία εξαρτάται από την εκάστοτε χρησιμοποιούμενη μέθοδο επεξεργασίας αυτών. Πιο συγκεκριμένα, οι προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας, όπως η προχλωρίωση, η κροκίδωση/συσσωμάτωση/καθίζηση, η αμμοδιύλιση, η οζόνωση, ο ενεργός άνθρακας και η διύλιση επιτυγχάνουν έναν βαθμό απομάκρυνσης γύρω στο 94%, ενώ η περαιτέρω επεξεργασία που περιλαμβάνει υπερδιήθηση, αντίστροφη ώσμωση και επαναμετάλλωση οδηγεί στην επίτευξη ενός συνολικού βαθμού απομάκρυνσης γύρω στο 99%.

### 10.3 Κατηγορία φαρμακευτικών ενώσεων: ρυθμιστές λιπιδίων

#### 10.3.1 Ουσία Atorvastatin

##### Περιγραφή

##### Τοξικότητα

Ο δείκτης επικινδυνότητας ορίζεται ως το λόγο των μετρήσιμων τιμών των συγκεντρώσεων της ουσίας που εξετάζεται προς την εκτιμώμενη τιμή συγκέντρωσης της ουσίας που δεν προκαλεί κάποια επίπτωση. Η εκτιμώμενη τιμή προκύπτει από βιβλιογραφικά δεοδμένα κυρίως δεδομένα για την επίδραση της ουσίας σε μικροοργανισμούς. Η μετρήσιμη τιμή της συγκέντρωσης για λόγους ασφαλείας μπορεί να ληφθεί η μέγιστη τιμή της συγκέντρωσης που προσδιορίζεται. Εναλλακτικά, ως μετρούμενη τιμή συγκέντρωσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί και η εκτιμώμενη τιμή της συγκέντρωσης στον συγκεκριμένο αποδέκτη (M. Gros et al., 2010). Για τιμές του λόγου μικρότερες της μονάδας δε προκύπτει σοβαρός λόγος για την τοξικότητα της ουσίας που εξετάζεται. Σε τιμές του λόγου μεγαλύτερες της μονάδας, τότε είναι πιθανό να προκληθούν οικολογικές ή/ και τοξικές επιδράσεις στον συγκεκριμένο αποδέκτη (M. Gros et al., 2010).

Για την ουσία Atrovastatin έχει προσδιοριστεί η τιμή του δείκτη επικινδυνότητας ίση με 1,18 για την έξοδο ΕΕΛ, ενώ σε επιφανειακά νερά η τιμή μειώνεται στο 0,04 (M. Gros et al., 2010).

##### Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων

###### Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Η συγκεκριμένη ουσία προσδιορίστηκε σε μεγαλύτερη συγκέντρωση κατά την έξοδο της ΕΕΛ, παρά στην είσοδο αυτής (Jelic et al., 2011).

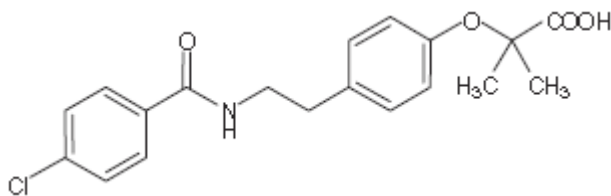


### 10.3.2 Ουσία Bezafibrate

#### Περιγραφή

Η ουσία bezafibrate είναι ρυθμιστής λιπιδίων με χημικό τύπο  $C_{19}H_{20}ClNO_4$  και μοριακό βάρος 361,8g/mol. Το ποσοστό βιοδιαθεσιμότητας σε ανθρώπινο οργανισμό κατά τη διάρκεια θεραπευτικής χρήσης είναι στο 95% (Martindale, 1999), ενώ το ποσοστό το οποίο απεκκρίνεται προσδιορίζεται στο 45% (Martindale, 1999). Η συγκεκριμένη ουσία έχει προσδιοριστεί ότι έχει χαμηλή απομάκρυνση στο νερό, εκτός και εάν επεξεργαστεί με δόση όζοντος γύρω στο 1,5-3,0mg/l, όπου παρόλα αυτά το 20% της αρχικής συγκέντρωσης θα παραμείνει στην υδατική φάση (Ternes et al., 2002). Η τιμή του μεγέθους  $pK_a$  3,60 είναι και η τιμή του μεγέθους  $\log K_{ow}$  είναι 4,25 (M. Petrovic and D. Barcelo, 2007). Η χημική δομή της ουσίας φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί.

Οι μεταβολίτες της ουσίας είναι 4-Chlorobenzoic acid με μοριακό βάρος 155/157 g/mol (J.B. Quintana et al., 2005).



**Εικόνα 1.** Χημική δομή της ουσίας bezafibrate

#### Χρήσεις

Η ουσία bezafibrate χρησιμοποιείται για τη θεραπεία της υπερλιπιδαιμίας. Βοηθά στη μείωση της LDL χοληστερόλης και των τριγλυκεριδίων στο αίμα, καθώς και στην αύξηση των επιπέδων HDL (<http://en.wikipedia.org/wiki/Bezafibrate>). Η κύρια επίδραση στην καρδιαγγειακή νοσηρότητα είναι εμφανής σε ασθενείς που έχουν το μεταβολικό σύνδρομο, τα χαρακτηριστικά του οποίου είναι λιγότερο έντονα μετά από τη χρήση του bezafibrate. Περαιτέρω μελέτες δείχνουν ότι σε ασθενείς με πρόβλημα αποδοχής της γλυκόζης, το bezafibrate

μπορεί να καθυστερήσει την πρόοδο του διαβήτη ([http:// en.wikipedia.org/wiki/ Bezafibrate](http://en.wikipedia.org/wiki/Bezafibrate)).

Στην περίπτωση της Πολωνίας, η κατανάλωση του bezafibrate το 2000 ήταν 21,4 mg/κάτοικο και αποτελεί την χαμηλότερη κατανάλωση από τις χώρες που εξετάζονται στη συνέχεια. Κατά αυξανόμενη σειρά βρίσκεται η Σουηδία το 2005, στα 66,7 mg/κάτοικο. Στη συνέχεια έρχεται η Ισπανία το 2003 (92,6 mg/κάτοικο) και η Φινλανδία το 1999 (115,4 mg/κάτοικο). Αρκετά υψηλότερα βρίσκεται η Ελβετία το 2000 (215,6 mg/κάτοικο) και η Γερμανία το 2001 (315,5 mg/κάτοικο). Ακόμα υψηλότερα βρίσκεται η Αυστρία το 1997 (559,3 mg/κάτοικο) και η Γαλλία το 1998 (589,7 mg/κάτοικο) (M. Carballa et al., 2008).

### **Τοξικότητα**

Ο δείκτης επικινδυνότητας ορίζεται ως το λόγο των μετρήσιμων τιμών των συγκεντρώσεων της ουσίας που εξετάζεται προς την εκτιμώμενη τιμή συγκέντρωσης της ουσίας που δεν προκαλεί κάποια επίπτωση. Η εκτιμώμενη τιμή προκύπτει από βιβλιογραφικά δεοδμένα κυρίως δεδομένα για την επίδραση της ουσίας σε μικροοργανισμούς. Η μετρήσιμη τιμή της συγκέντρωσης για λόγους ασφαλείας μπορεί να ληφθεί η μέγιστη τιμή της συγκέντρωσης που προσδιορίζεται. Εναλλακτικά, ως μετρούμενη τιμή συγκέντρωσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί και η εκτιμώμενη τιμή της συγκέντρωσης στον συγκεκριμένο αποδέκτη (M. Gros et al., 2010). Για τιμές του λόγου μικρότερες της μονάδας δε προκύπτει σοβαρός λόγος για την τοξικότητα της ουσίας που εξετάζεται. Σε τιμές του λόγου μεγαλύτερες της μονάδας, τότε είναι πιθανό να προκληθούν οικολογικές ή/ και τοξικές επιδράσεις στον συγκεκριμένο αποδέκτη (M. Gros et al., 2010).

Για την ουσία Bezafibrate έχει προσδιοριστεί η τιμή του δείκτη επικινδυνότητας ίση με 0,015, για την έξοδο ΕΕΛ, ενώ σε επιφανειακά νερά η τιμή μειώνεται κάτω από 0,01 (M. Gros et al., 2010).



### **Μεταβολική τύχη στο υδάτινο περιβάλλον**

Σύμφωνα με την έρευνα των O.A. H. Jones et al. (2001) η ουσία ανιχνεύτηκε στις εξόδους των ΕΕΛ σε τιμές συγκεντρώσεων στην τάξη των 4.600 ng/l.

Σε επιφανειακά νερά, η συγκεκριμένη ουσία έχει ανιχνευτεί σε συγκεντρώσεις της τάξης των 15 ng/l (M. Gros et al., 2010). Η μέγιστη συγκέντρωση έχει καταγραφεί στα 66 ng/l τη στιγμή που η μέση τιμή, κατά τους ίδιους ερευνητές κυμαίνεται έως τα 32 ng/l (B. Kasprzyk-Hordern et al., 2008). Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στα 0,85 μg/l έχει προσδιοριστεί από την έρευνα των Quintana et al. (2004), ενώ η έρευνα των Y. Valcárcel et al. (2011) αναφέρει ότι η συγκέντρωση της ουσίας κυμαίνεται μεταξύ 234-2.315 ng/l, με τους A. Pal et al. (2010) να συμφωνούν στα 363 ng/l. Επιπρόσθετα, σύμφωνα με την έρευνα των Kleywegt et al. (2011), η ουσία bezafibrate εμφανίστηκε σε επιφανειακά νερά σε μέγιστη συγκέντρωση στα 3,6 ng/l. Επίσης το 95% του συνόλου των ανιχνεύσιμων περιπτώσεων για την ουσία αυτή βρέθηκε στα 2 ng/l. Παρόλα αυτά η μέση τιμή της συγκέντρωσης είναι στα 0,2 ng/l. Σε δύο τάξεις μεγαλύτερη συγκέντρωση (στα 200 ng/l) υπολογίζεται από τους Richardson and Ternes (2005), ενώ σε τρεις τάξεις μεγαλύτερη μέγιστη συγκέντρωση (στα 3.100 ng/l) προσδιορίζεται από τους Richardson and Bowron (1985).

Σε υπόγεια νερά, η συγκεκριμένη ουσία έχει ανιχνευτεί σε τιμές συγκεντρώσεων που κυμαίνονται έως στα 0,19 μg/l (Kreuzonger et al., 2004), ενώ στο πόσιμο νερό, η συγκεκριμένη ουσία έχει βρεθεί σε μέγιστες συγκεντρώσεις βρύσης στην τάξη των 27 ng/l στη Γερμανία (S. Mompelat et al., 2009 και Jones et al., 2005). Επιπρόσθετα, από την έρευνα των Richardson and Bowron (1985) σε επεξεργασμένο πόσιμο νερό, η συγκεκριμένη ουσία βρέθηκε σε συγκέντρωση στα 1 ng/l.

### **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων**

#### Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας

Κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία, ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας είναι αρνητικός, δεδομένου ότι η συγκέντρωση στην

έξοδο της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας είναι μεγαλύτερη από την συγκέντρωση εισόδου στην εγκατάσταση κατά 20% (Q. Sui et al., 2010).

#### Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας

Η έρευνα των Jelic et al. (2011), αναφέρει ότι ο βαθμός απομάκρυνσης του bezafibrate δεν είναι σταθερός και μεταβάλλεται, ανάλογα την εγκατάσταση και τις συνθήκες λειτουργίας της. Για παράδειγμα η έρευνα των Castiglioni et al. (2006), αναφέρει πολύ χαμηλή ή μηδενική απομάκρυνση της συγκεκριμένης ουσίας, ενώ η έρευνα των Kasprzyk-Hordern et al. (2009), αναφέρει υψηλότερους βαθμούς απομάκρυνσης, μεγαλύτερους από 70%. Πιο συγκεκριμένα, προσδιορίζεται σε υψηλές τιμές ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας, από ένα δευτεροβάθμιο σύστημα ενεργού ιλύος, στο 68%, ενώ από ένα δευτεροβάθμιο σύστημα προσκολλημένης βιομάζας (βιολογικά φίλτρα), προσδιορίζεται στο 50%, όπως αναφέρουν οι ερευνητές B. Kasprzyk-Hordern et al. (2009).

Στην ίδια περίπου τάξη βαθμού απομάκρυνσης προσδιορίζει και η έρευνα των J. Sirma et al. (2010), κατά την οποία, ο βαθμός απομάκρυνσης, κατά μέσο όρο, της συγκεκριμένης ουσίας από ένα συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος είναι στο 77%. Η μέγιστη τιμή βαθμού απομάκρυνσης προσδιορίστηκε στο 99,3%.

Σε υψηλές τιμές του βαθμού απομάκρυνσης κατά την δευτεροβάθμια επεξεργασία, της συγκεκριμένης ουσίας προσδιορίζεται από τους Radjenovic et al. (2009) σε ποσοστό 80,8%, από τους Q. Sui et al. (2010) σε ποσοστό 90% και από τους T.A. Ternes et al. (2007) σε ποσοστό 97%, ενώ ακόμα και πλήρη απομάκρυνση της συγκεκριμένης ουσίας αποφαίνεται η έρευνα των M. Clara et al. (2005).

#### MBR

Σε σύστημα βιομεμβρανών, ο βαθμός απομάκρυνσης είναι καλύτερος, σε σύγκριση με το συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος, όπως άλλωστε επιβεβαιώνουν οι ερευνητές J. Sirma et al. (2010), δίνοντας ένα βαθμό

απομάκρυνσης στο 90% κατά μέσο όρο, ο οποίος είναι μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο βαθμό του ενεργού ιλύος κατά 13%.

Σύμφωνα με την έρευνα των M. Clara et al. (2005), ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία από ένα σύστημα MBR κυμαίνεται μεταξύ 77-96%, η έρευνα των Radjenovic et al. (2009) δίνει το εύρος 88,2-90,3%, ενώ οι J.B. Quintana et al. (2005) προσδιορίζουν στο 91%. Εν γένει στις εξεταζόμενες εγκαταστάσεις ο βαθμός απομάκρυνσης δεν είχε καλύτερα αποτελέσματα σε σύγκριση με την δευτεροβάθμια επεξεργασία ενός συμβατικού συστήματος ΕΕΛ κατά το οποίο έφτασε και σε πλήρη απομάκρυνση της συγκεκριμένης ουσίας.

#### Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας

Η διεργασία της οζόνωσης, ως τριτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων προσφέρει έναν συνολικό βαθμό απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας έως 50% (Q. Sui et al., 2010).

Σε δόση όζοντος 0,3-2,3 mg O<sub>3</sub>/ mg TOC επιτυγχάνεται απομάκρυνση 70-80%, ενώ αντίστοιχα σε δόση όζοντος 2,5 mg/l και σε δόση ελεύθερου χλωρίου 3,5 mg/l επιτυγχάνεται απομάκρυνση μεγαλύτερη από 70% (A. Pal et al., 2010).

Η εφαρμογή της υπεριώδους ακτινοβολίας σε δόση 40 mJ/cm<sup>2</sup> είναι αναποτελεσματική εφόσον επιφέρει βαθμό απομάκρυνσης μικρότερο από 30% (A. Pal et al., 2010).

Σύμφωνα με την έρευνα των Rosal et al. (2008), η επεξεργασία με οζόνωση και υπεροξείδιο του υδρογόνου (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), προσέφερε έναν βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας σε ποσοστό 94% και σε διάρκεια μόλις 5 λεπτών. Επιπρόσθετα, η επεξεργασία με αλκαλική οζόνωση είχε απόδοση 93% στον ίδιο χρόνο.

Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις ΕΕΛ δίνονται στους πίνακες που ακολουθούν.

**Πίνακας 1α.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
-20	Q. Sui et al. (2010)

**Πίνακας 1β.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
100	M. Clara et al. (2005)
97	T.A. Ternes et al. (2007)
90	Q. Sui et al. (2010)
80,8	Radjenovic et al. (2009)
77 (μέγιστη στο 99,3)	J. Sipma et al. (2010)
> 70	Kasprzyk-Hordern et al. (2009)
68	B. Kasprzyk-Hordern et al. (2009)
50 (βιολογικά φίλτρα)	B. Kasprzyk-Hordern et al. (2009)
Χαμηλός ή μηδενικός	Castiglioni et al. (2006)
Μεταβάλλεται ανάλογα την εγκατάσταση	Jelic et al. (2011)

**Πίνακας 1γ.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
91	J.B. Quintana et al. (2005)
90	J. Sipma et al. (2010)
88,2-90,3	Radjenovic et al. (2009)
77-96	M. Clara et al. (2005)

**Πίνακας 1δ.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
94 (οζόνωση και υπεροξείδιο του υδρογόνου)	Rosal et al. (2008)
93 (αλκαλική οζόνωση)	Rosal et al. (2008)
70-80 (οζόνωση)	A. Pal et al. (2010)
70 (οζόνωση και χλωρίωση)	A. Pal et al. (2010)
50 (οζόνωση)	Q. Sui et al. (2010)
< 30 (υπεριώδη ακτινοβολία)	A. Pal et al. (2010)

## **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού**

### Προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού

Η συγκεκριμένη ουσία στο νερό πριν την εγκατάσταση επεξεργασίας νερού βρίσκεται σε συγκέντρωση που κυμαίνεται μεταξύ του εύρους των συγκεντρώσεων 26,7-78,4 ng/l, όπου μετά από την επεξεργασία με προχλωρίωση, κροκίδωση/συσσωμάτωση/καθίζηση, αμμοδιύλιση, οζόνωση, ενεργός άνθρακας και διύλιση επιτυγχάνεται ένας βαθμός απομάκρυνσης γύρω στο 98% (Boleda et al., 2011). Επιπρόσθετα, η περαιτέρω επεξεργασία από το παραπάνω σύστημα που περιλαμβάνει επιπλέον υπερδιήθηση, αντίστροφη ώσμωση και επαναμετάλλωση προσφέρει έναν συνολικό βαθμό απομάκρυνσης στο 99% (Boleda et al., 2011).

### **Συμπέρασμα**

Η απομείωση της συγκέντρωσης της συγκεκριμένης ουσίας σε μία ΕΕΛ εξασφαλίζεται από την δευτεροβάθμια επεξεργασία των λυμάτων κατά το μεγαλύτερο ποσοστό, ενώ δίνει μικρό βάρος κατά την τριτοβάθμια επεξεργασία μειώνοντας τη συμβολή της στην απομάκρυνση της ουσίας στο 18% της συνολικής απομάκρυνσης (Sui et al., 2010). Το ποσοστό προσρόφησης στην ιλύ είναι πολύ μικρό έως μηδενικό (M. Clara et al., 2005).

Κατά τα έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας, έχει παρατηρηθεί, κατά την βιβλιογραφική ανασκόπηση, ότι η συγκέντρωση της συγκεκριμένης ουσίας δεν επηρεάζεται, αντίθετα ανιχνεύεται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στην έξοδο των εν λόγω σταδίων επεξεργασίας.

Κατά τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας κυμαίνεται από μηδενικά ποσοστά έως 100%, με το μέσο όρο των βαθμών απομάκρυνσης να βρίσκεται πάνω από 80%. Επισημαίνεται ότι η απόδοση στην απομάκρυνση της ουσίας με τη χρησιμοποίηση βιολογικών φίλτρων (προσκολλημένη βιομάζα) είναι σε ποσοστό 50%.

Κατά τα έργα επεξεργασίας λυμάτων με σύστημα βιομεμβρανών (MBR), ο βαθμός απομάκρυνσης κυμαίνεται στο διάστημα από 77-96%.

Κατά τα έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία εξαρτάται από την εκάστοτε χρησιμοποιούμενη μέθοδο επεξεργασίας αυτών. Πιο συγκεκριμένα, η επεξεργασία με υπεριώδη ακτινοβολία προσφέρει το μικρότερο βαθμό απομάκρυνσης (< 30%), η οζόνωση στο 50-80%, η αλκαλική οζόνωση στο 93%, ενώ ο συνδυασμός αυτών (οζόνωση και υπεροξείδιο του υδρογόνου ή εναλλακτικά οζόνωση και χλωρίωση) προσφέρουν βαθμό απομάκρυνσης 94% και 70% αντίστοιχα.

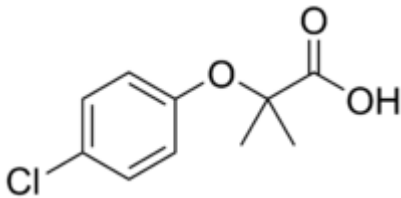




### 10.3.3 Ουσία Clofibrlic acid

#### Περιγραφή

Το clofibrlic acid (χλωφιβρικό οξύ) είναι ο κύριος ενεργός μεταβολίτης της ουσίας του χλωφιβρικού (clofibrate) που χρησιμοποιείται για τη ρύθμιση των λιπιδίων του αίματος (χοληστερόλη). Έχει σχετικά υψηλή θεραπευτική δοσοληψία, 1-2 g/ημέρα ανά άτομο και λαμβάνεται από τους ασθενείς επί μακρό χρονικό διάστημα, μερικές φορές για όλη τους τη ζωή. Η ουσία έχει χημικό μοριακό τύπο  $C_{10}H_{11}ClO_3$  και το μοριακό βάρος της είναι 214,6 g/mol ([http://en.wikipedia.org/wiki/Clofibrlic\\_acid](http://en.wikipedia.org/wiki/Clofibrlic_acid)). Η χημική δομή της ουσίας φαίνεται στην εικόνα 1.



**Εικόνα 1.** Χημική δομή της ένωσης clofibrlic acid

#### Ιδιότητες

Το clofibrlic acid αποδομείται στις μονάδες επεξεργασίας αστικών λυμάτων κατά 50% (Ternes., 1998). Επίσης φωτοδιασπάται σε επιφανειακά νερά, με χρόνο ημιζωής 100 ημέρες. Είναι εξαιρετικά σταθερή στο περιβάλλον (Daughton και Ternes, 1999) με υπολογιζόμενη ανθεκτικότητα 21 χρόνων (Buser et al., 1998).

#### Μεταβολική τύχη στο υδάτινο περιβάλλον

Σε μονάδες επεξεργασίας αστικών αποβλήτων στη Γερμανία ανιχνεύθηκε μέση συγκέντρωση της ουσίας στα 1,6  $\mu\text{g/l}$  (Ternes, 1998). Μετρήσεις και σε άλλες χώρες αναφέρουν την ύπαρξη της στους βιολογικούς καθαρισμούς στα επίπεδα των 0,05 έως 0,68  $\mu\text{g/l}$  (Koutsouba et al., 2003, Ferrari et al., 2003, Andreozzi et al., 2003). Σύμφωνα με την έρευνα των M. Kuster et al. (2008), η ουσία αυτή εμφανίζεται σε εξόδους των ΕΕΛ σε συγκεντρώσεις μόλις στα 40-110  $\text{ng/l}$ .

Επισημαίνεται επίσης ότι η ουσία έχει ανιχνευτεί την περίοδο του Οκτωβρίου, ενώ δεν ανιχνεύτηκε την περίοδο του Απριλίου.

Ακόμα, σε δείγματα από υπόγεια νερά σε περιοχή κοντά στο Βερολίνο βρέθηκαν τιμές πάνω από 4 µg/l (Heberer et al., 1997), ενώ στις εκβολές ποταμού στο Μπέλφαστ έως 0,11µg/l. Ακόμα, το clofibric acid μετρήθηκε σε έρευνες που έγιναν σε λίμνες στην Ελβετία (Buser et al., 1998), καθώς και στην Βόρεια θάλασσα (Weigel et al., 2002) με μέγιστη συγκέντρωση 0,55 µg/l και 1,35 ng/l αντίστοιχα.

Επιπρόσθετα, η συγκεκριμένη ουσία έχει εμφανιστεί σε επιφανειακά νερά σε συγκεντρώσεις στην τάξη των 20-35 ng/l (M. Kuster et al., 2008). Επισημαίνεται ότι η ουσία έχει ανιχνευτεί την περίοδο του Οκτωβρίου, ενώ δεν ανιχνεύτηκε την περίοδο του Απριλίου.

### **Τοξικότητα**

Μελέτες που έγιναν για τις επιπτώσεις της ουσίας στον άνθρωπο έδειξαν ότι είναι πιθανό να προκαλεί καρκινογενέσεις (Qu et al., 2001) ενώ αυξάνει το βάρος και τον όγκο του συκωτιού (Latruffe et al., 2001). Γι' αυτούς τους λόγους υπάρχει παγκοσμίως η τάση να αντικατασταθεί από άλλες φαρμακευτικές ενώσεις. Η ουσία είναι τοξική σε φύκια, βλεφαριδοφόρα και ψάρια (Henschel et al., 1997, Nunes et al., 2004).

### **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων**

#### Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία είναι σε ποσοστό μόλις 5% (Q. Sui et al., 2010), ενώ σύμφωνα με την έρευνα των S. Zorita et al. (2009) ο βαθμός απομάκρυνσης κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία για την συγκεκριμένη ουσία βρίσκεται σε ποσοστό 58%.

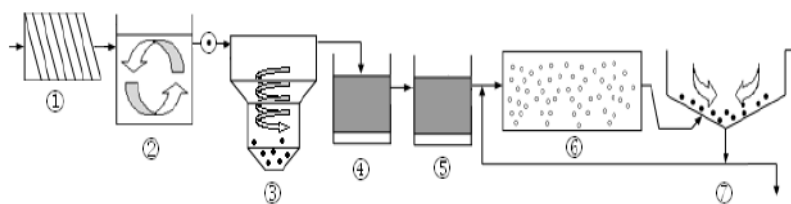
Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Η διεργασία της νιτροποίησης συμβάλλει στην απομάκρυνση της ουσίας με ανάλογο τρόπο. Για παράδειγμα σε αρχική συγκέντρωση αμμωνίας 20 mg/l, το ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας βρίσκεται στο 10%. Καθώς αυξάνεται συγκέντρωση της αμμωνίας στα 200 mg/l, το ποσοστό απομάκρυνσης αυξάνεται στο 25%. Η επιβεβαίωση της δράσης των νιτροποιητών στην απομάκρυνση της ουσίας επέρχεται με την προσθήκη αναστολέων των αυτοτροφικών βακτηρίων, κατά την οποία εξάγεται το αποτέλεσμα ότι η προσθήκη της allylthiourea (ATU) μειώνει το ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας στα 2/3 του ποσοστού που επιτυγχάνεται χωρίς την προσθήκη, ενώ με την προσθήκη του αναστολέα NaN<sub>3</sub>, το ποσοστό απομάκρυνσης μειώνεται στο 1/3 του αρχικού ποσοστού. Επιπρόσθετα, πειράματα που έγιναν σε συμβατικά συστήματα ενεργού λύος και σε συστήματα επεξεργασίας λυμάτων με ενισχυμένη τη διεργασία της νιτροποίησης (30mg NH<sub>4</sub>-N/gMLVSS/h), έδειξαν ότι στο τελευταίο σύστημα το ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας είναι 3 φορές μεγαλύτερο από το αντίστοιχο ποσοστό απομάκρυνσης που επιτυγχάνεται από το συμβατικό σύστημα ενεργού λύος (N.H. Tran et al., 2009).

Η έρευνα των Q. Sui et al. (2010) προσδιορίζει έναν βαθμό απομάκρυνσης κατά την δευτεροβάθμια επεξεργασία των λυμάτων σε ποσοστό 42%, η έρευνα των S. Zorita et al. (2009) προσδιορίζει σε ποσοστό 55%, ενώ η έρευνα των J. Sipma et al. (2010) προσδιορίζει σε ποσοστό μόλις 16%.

Ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας από ένα σύστημα trickling filters βρίσκεται στο 35% (B. Kasprzyk-Hordern et al., 2009).

Από εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων που λειτουργεί στο Αγρίνιο, το ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας βρίσκεται κατά μέσο όρο στο 64%, από ένα σύστημα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων (εικόνα 2- σημείο 7) (Stamatis et al., 2011).



**Εικόνα 2.** Διάγραμμα ροής της μονάδας επεξεργασίας λυμάτων της πόλης του Αγρινίου: 1. Σχάρες, 2. Δεξαμενή εξισορρόπησης ροής, 3. Δεξαμενή απομάκρυνσης αιωρούμενων στερεών, 4. Προανοξική δεξαμενή, 5. Δεξαμενή απομάκρυνσης φωσφόρου, 6. Δεξαμενή δευτεροβάθμιας επεξεργασίας, 7. Δευτεροβάθμια καθίζηση.®Σημεία δειγματοληψίας.

### MBR

Η έρευνα των J. Sirma et al. (2010) προσδιορίζει ένα βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας σε μέσο ποσοστό 67%.

### Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Η διαδικασία της υπερδιήθησης, αλλά και της αμμοδιύλισης δεν προσφέρουν κάποιο βαθμό απομάκρυνσης για τη συγκεκριμένη ουσία (Q. Sui et al., 2010), ενώ ο βαθμός απομάκρυνσης μετά την δευτεροβάθμια επεξεργασία και μετά τις διεργασίες κροκίδωσης και καθίζησης, για την συγκεκριμένη ουσία είναι στο 35,5%, όπου παρόλα αυτά, υποδεικνύεται ότι οι διεργασίες της τριτοβάθμιας επεξεργασίας δεν προσφέρουν περισσότερο από το συμβατικό δευτεροβάθμιο σύστημα επεξεργασίας λυμάτων (S. Zorita et al., 2009). Επιπρόσθετα, ο βαθμός απομάκρυνσης μετά την δευτεροβάθμια επεξεργασία και μετά τις διεργασίες κροκίδωσης/καθίζησης και αμμοδιύλισης, για την συγκεκριμένη ουσία είναι στο 60%, όπου αποδεικνύει ότι η διεργασία της αμμοδιύλισης προσφέρει πολύ περισσότερο από τις διεργασίες κροκίδωσης/καθίζησης στην απομάκρυνση της ουσίας (S. Zorita et al., 2009).

Η διαδικασία της μικροδιήθησης/ αντίστροφης ώσμωσης προσφέρει έναν βαθμό απομάκρυνσης για τη συγκεκριμένη ουσία σε ποσοστό 80-90% (Q. Sui et al., 2010).

Η διεργασία της οζόνωσης, ως τριτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων προσφέρει έναν συνολικό βαθμό απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας στο 89% (W. Gebhardt and H. Fr. Schroder, 2007), ενώ η έρευνα των Q. Sui et al. (2010) προσδιορίζει στο εύρος 50-80%. Ο συνδυασμός της οζόνωσης και της υπεριώδης ακτινοβολίας επιφέρει έναν συνολικό βαθμό απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας στο 97% (W. Gebhardt and H. Fr. Schroder, 2007).

Ο χρόνος ημι-ζωής κατά την φωτοδιάσπαση (photodegradation) για την συγκεκριμένη ουσία φτάνει τις 100 ημέρες σε χειμερινή περίοδο και σε γεωγραφικό πλάτος 50°B. Η παρουσία νιτρικών σε συγκέντρωση 5-15 mg/l έχει ως αποτέλεσμα την περαιτέρω μείωση του χρόνου ημιζωής. Επιπρόσθετα, η παρουσία χουμικών οξέων σε συγκέντρωση 5 mg/l ενεργούν ως φωτοευαισθητοποιητές (photosensitizers) κατά τη διάρκεια της φωτοδιάσπασης της ουσίας (R. Andreozzi et al., 2003).

Η προσθήκη ενεργού άνθρακα σε σκόνη, κατά την βιολογική επεξεργασία των λυμάτων, συμβάλλει στην περαιτέρω απομάκρυνση της ουσίας, δίνοντας ένα συνολικό βαθμό απομάκρυνσης στο 63% με δόση του ενεργού άνθρακα 0,01-0,05 g/l, σε σύγκριση με τον βαθμό απομάκρυνσης χωρίς την προσθήκη ενεργού άνθρακα που είναι 43% (Caroline Säfström, 2008).

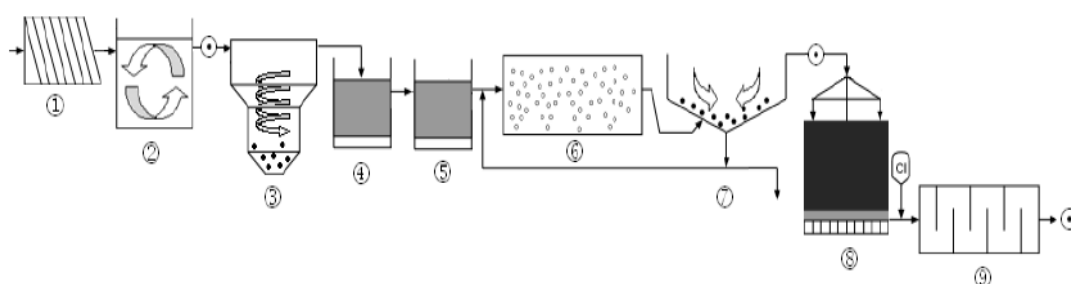
Σε παρόμοιο αποτέλεσμα προκύπτει και η προσθήκη οργανικού υποστρώματος στον βιολογικό αντιδραστήρα μίας ΕΕΛ. Όπως αναφέρεται χωρίς την επιπλέον προσθήκη οξικού υποστρώματος, ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας βρίσκεται στο 10%. Με την περαιτέρω προσθήκη οξικού σε συγκέντρωση 50 mg/l, το ποσοστό απομάκρυνσης αυξάνεται στο 30% (N.H. Tran et al., 2009).

Σύμφωνα με την έρευνα των W. Gebhardt and H. Fr. Schroder (2007), ο συνδυασμός του υπεροξειδίου του υδρογόνου και της υπεριώδης ακτινοβολίας επιφέρει έναν συνολικό βαθμό απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας στο 98%.

Επιπρόσθετα, ο συνδυασμός του συστήματος MBR με την οζόνωση επιφέρει έναν συνολικό βαθμό απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας στο 90% (W. Gebhardt and H. Fr. Schroder, 2007). Εναλλακτικά, ο συνδυασμός του συστήματος MBR με την οζόνωση και την υπεριώδη ακτινοβολία επιφέρει έναν συνολικό βαθμό απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας στο 98% (W.

Gebhardt and H. Fr. Schroder, 2007), ενώ ο συνδυασμός του συστήματος MBR με το υπεροξείδιο του υδρογόνου και την υπεριώδη ακτινοβολία επιφέρει έναν συνολικό βαθμό απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας στο 97% (W. Gebhardt and H. Fr. Schroder, 2007).

Από εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων που λειτουργεί στο Αγρίνιο, το συνολικό ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας βρίσκεται κατά μέσο όρο στο 74%, από ένα σύστημα τριτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων (εικόνα 3-σημείο 9) που περιλαμβάνει αμμόφιλτρα και μονάδα χλωρίωσης (Stamatis et al., 2011).



**Εικόνα 2.** Διάγραμμα ροής της μονάδας επεξεργασίας λυμάτων της πόλης του Αγρινίου: 1. Σχάρες, 2. Δεξαμενή εξισορρόπησης ροής, 3. Δεξαμενή απομάκρυνσης αιωρούμενων στερεών, 4. Προανοξική δεξαμενή, 5. Δεξαμενή απομάκρυνσης φωσφόρου, 6. Δεξαμενή δευτεροβάθμιας επεξεργασίας, 7. Δευτεροβάθμια καθίζηση, 8. Αμμόφιλτρα, 9. Μονάδα χλωρίωσης.®Σημεία δειγματοληψίας.

Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις ΕΕΛ δίνονται στους πίνακες που ακολουθούν.

**Πίνακας 1α.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων	
Βαθμός απομάκρυνσης (%)	Αναφορά
5	Q. Sui et al. (2010)
58	S. Zorita et al. (2009)

**Πίνακας 1β.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
67	J. Sipma et al. (2010)

**Πίνακας 1γ.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
10 (20 mg/l αμμωνία)	N.H. Tran et al. (2009)
25 (200 mg/l αμμωνία)	N.H. Tran et al. (2009)
16	J. Sipma et al. (2010)
35 (βιολογικά φίλτρα)	B. Kasprzyk-Hordern et al. (2009)
42	Q. Sui et al. (2010)
55	S. Zorita et al. (2009)
64	Stamatis et al. (2011)

**Πίνακας 1δ.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
0 (αμμοδιύλιση)	Q. Sui et al. (2010)
0 (υπερδιήθηση)	Q. Sui et al. (2010)
30 (προσθήκη 50 mg/l οργανικό υπόστρωμα)	N.H. Tran et al. (2009)

<b>Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
35,5 (κροκίδωση και καθίζηση)	S. Zorita et al. (2009)
60 (κροκίδωση/καθίζηση και αμμοδιύλιση)	S. Zorita et al. (2009)
63 (ενεργός άνθρακας σε σκόνη)	Caroline Säfström (2008)
74 (αμμόφιλτρα και χλωρίωση)	Stamatis et al. (2011)
80-90 (μικροδιήθηση/ αντιστροφή ώσμωση)	Q. Sui et al. (2010)
50-80 (οζόνωση)	Q. Sui et al. (2010)
89 (οζόνωση)	W. Gebhardt and H. Fr. Schroder (2007)
97 (οζόνωση και υπεριώδη ακτινοβολία)	W. Gebhardt and H. Fr. Schroder (2007)
98 (υπεροξειδίο του υδρογόνου και UV)	W. Gebhardt and H. Fr. Schroder (2007)
90 (MBR και οζόνωση)	W. Gebhardt and H. Fr. Schroder (2007)
98 (MBR, οζόνωση και UV)	W. Gebhardt and H. Fr. Schroder (2007)
97 (MBR, υπεροξειδίο του υδρογόνου και UV)	W. Gebhardt and H. Fr. Schroder (2007)

### **Συμπέρασμα**

Η συμβολή της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας στην συνολική απομάκρυνση της ουσίας από τις ΕΕΛ δεν προσφέρει ικανοποιητικά αποτελέσματα, εφόσον προκύπτει αρνητικός βαθμός απομάκρυνσης κατά 2%. Αντίθετα, η συμβολή της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας στην συνολική απομάκρυνση της ουσίας από τις



ΕΕΛ ανέρχεται στο ποσοστό 18% και η συμβολή της τριτοβάθμιας επεξεργασίας καλύπτει το υπόλοιπο 82% (Q. Sui et al., 2010).

Κατά τα έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας, έχει παρατηρηθεί, κατά την βιβλιογραφική ανασκόπηση, ότι η συγκέντρωση της συγκεκριμένης ουσίας μειώνεται σε ποσοστά μεταξύ 5-58%.

Κατά τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας κυμαίνεται από σε ποσοστά από 10 έως 64%, με το μέσο όρο των βαθμών απομάκρυνσης να βρίσκεται πάνω από 40%. Επισημαίνεται ότι η απόδοση στην απομάκρυνση της ουσίας αυξάνεται με τη ενίσχυση της δράσης των αυτοτροφικών βακτηρίων, προσθέτοντας αμμωνία, ενώ η επεξεργασία με συστήματα προσκολλημένης βιομάζας (βιολογικά φίλτρα) προσφέρει ποσοστό απομάκρυνσης στο 35%.

Κατά τα έργα επεξεργασίας λυμάτων με σύστημα βιομεμβρανών (MBR), ο βαθμός απομάκρυνσης βρίσκεται στο 67%.

Κατά τα έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία εξαρτάται από την εκάστοτε χρησιμοποιούμενη μέθοδο επεξεργασίας αυτών. Πιο συγκεκριμένα, η επεξεργασία με αμμοδιύλιση ή εναλλακτικά με υπερδιήθηση προσφέρουν μηδενικό βαθμό απομάκρυνσης, η οζόνωση βρίσκεται στο διάστημα 50-89%, ο ενεργός άνθρακας στο 63, ενώ ο συνδυασμός τεχνικών, όπως η τα αμμόφιλτρα και η χλωρίωση ή εναλλακτικά η οζόνωση και η υπεριώδη ακτινοβολία ή εναλλακτικά το υπεροξειδίο του υδρογόνου και η UV ή εναλλακτικά το MBR και η οζόνωση προσφέρουν βαθμό απομάκρυνσης πάνω από 74%.



### 10.3.4 Ουσία Fenofibrate

#### Περιγραφή

Η ουσία ανήκει στην κατηγορία των ρυθμιστών λιπιδίων του αίματος (C.M. Coetsier et al., 2009).

#### Μεταβολική τύχη στο υδάτινο περιβάλλον

Σύμφωνα με την έρευνα των O.A. H. Jones et al. (2001) η ουσία ανιχνεύτηκε σε υπόγεια νερά σε τιμές συγκεντρώσεων στην τάξη των 45 ng/l.

#### Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων

##### Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Η συγκεκριμένη ουσία προσδιορίστηκε σε μεγαλύτερη συγκέντρωση κατά την έξοδο της ΕΕΛ, παρά στην είσοδο αυτής (Jelic et al., 2011). Σύμφωνα με την έρευνα των Besse and Garric (2007), ο βαθμός απομάκρυνσης βρίσκεται σε ποσοστό μικρότερο του 10%. Η προσρόφηση στην λάσπη ποικίλλει, ανάλογα με τις συνθήκες λειτουργίας της εγκατάστασης. Έχει προσδιοριστεί ότι η συσσώρευση στη λάσπη κυμαίνεται από 10% έως 100% (Jelic et al., 2011).

Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις ΕΕΛ δίνονται στον πίνακα που ακολουθεί.

**Πίνακας 1.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
Αρνητικός	Jelic et al. (2011)
< 10	Besse and Garric (2007)

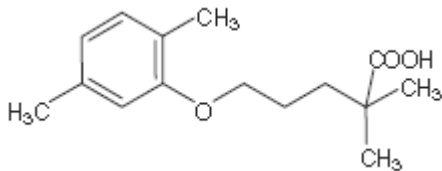


### 10.3.5 Ουσία Gemfibrozil

#### Περιγραφή

Η ουσία gemfibrozil ανήκει στην θεραπευτική κατηγορία των ρυθμιστών λιπιδίων και βοηθά στη μείωση της χοληστερόλης και των τριγλυκεριδίων (λιπαρών οξέων) στο αίμα. Τα υψηλά επίπεδα αυτών των τύπων των λιπιδίων στο αίμα σχετίζονται με αυξημένο κίνδυνο αθηροσκλήρωσης (απόφραξη των αρτηριών) (<http://www.drugs.com/gemfibrozil.html>).

Η ουσία gemfibrozil είναι η γενική ονομασία για ένα από του στόματος φάρμακο που χρησιμοποιείται για τη μείωση των επιπέδων των λιπιδίων. Ανήκει σε μια κατηγορία φαρμάκων γνωστών ως φιμπράτες (fibrates). Η χρήση της συγκεκριμένης ουσίας μπορεί να επιφέρει πληθώρα αρνητικών αποτελεσμάτων στον ασθενή όπως μυοσκελετικό πόνο, αυξημένη συχνότητα εμφάνισης χολόλιθων, υποκαλαιμία και αυξημένο κίνδυνο εμφάνισης καρκίνου. Συνήθως πωλούνται με εμπορικό όνομα Lopid, Jezil και Gen-fibro. Ο χημικός τύπος της ουσίας είναι  $C_{15}H_{22}O_3$  και το μοριακό βάρος στα 250,33 g/mol. Η χημική δομή της ουσίας φαίνεται στην εικόνα 1 (<http://en.wikipedia.org/wiki/Gemfibrozil>).



**Εικόνα 1.** Χημική δομή της ουσίας gemfibrozil

Πηγή: M. Petrovic and D. Barcelo (2007)

#### Ιδιότητες

Το ποσοστό βιοδιαθεσιμότητας είναι σχεδόν στο 100%, μεταβολίζεται στο ήπαρ και ο χρόνος ημιζωής της ουσίας είναι στην 1,5 ώρα (<http://en.wikipedia.org/wiki/Gemfibrozil>).

Η τιμή του μεγέθους  $\log K_{ow}$  είναι 4,77 (M. Petrovic and D. Barcelo, 2007). Η διαλυτότητα της ουσίας στο νερό και στο οξύ είναι 0,0019%, ενώ σε αραιά βάση

είναι μεγαλύτερη από 1%. Το σημείο τήξης είναι στους 58°-61° C (<http://www.rxlist.com/lopid-drug.htm>).

### **Χρήσεις**

Η ουσία gemfibrozil χρησιμοποιείται για τη θεραπεία των πολύ υψηλών επιπέδων χοληστερόλης και των τριγλυκεριδίων σε άτομα με παγκρεατίτιδα, καθώς επίσης και για να μειώσει τον κίνδυνο εγκεφαλικού επεισοδίου, καρδιακής προσβολής, ή άλλες καρδιακές επιπλοκές σε άτομα με υψηλή χοληστερόλη (<http://www.drugs.com/gemfibrozil.html>).

### **Μεταβολική τύχη στο υδάτινο περιβάλλον**

Η συγκεκριμένη ουσία έχει ανιχνευτεί σε επιφανειακά νερά σε συγκεντρώσεις της τάξης των 16 ng/l (A. Pal et al., 2010) ή λίγο περισσότερο, στα 40 ng/l (M. Gros et al., 2010). Ακόμα αυξημένη συγκέντρωση έχει προσδιοριστεί από την έρευνα των Brun G.L. et al. (2006), στα 0,58 µg/l, ενώ η έρευνα των Y. Valcárcel et al. (2011) αναφέρει ότι η συγκέντρωση της ουσίας κυμαίνεται μεταξύ 1.113-5.192 ng/l. Η έρευνα των Peng et al. (2008) προσδιορίζει ότι στα επιφανειακά ύδατα της βόρειο Αμερική η ουσία ανιχνεύεται σε συγκεντρώσεις έως τα 790 ng/l.

Στο πόσιμο νερό, η συγκεκριμένη ουσία έχει βρεθεί σε μέγιστες συγκεντρώσεις βρύσης στην τάξη των 70 ng/l στον Καναδά (S. Mompelat et al., 2009, Servos et al., 2007 και Jones et al., 2005). Λίγο αυξημένη συγκέντρωση έχει προσδιοριστεί από την έρευνα των Kinney C.A. et al. (2006), στα 0,093 µg/l. Επιπρόσθετα, σε επεξεργασμένο πόσιμο νερό, σύμφωνα με την έρευνα των Kleywegt et al. (2011), η ουσία Gemfibrozil εμφανίστηκε σε μέγιστη συγκέντρωση στα 4 ng/l. Επίσης το 95% του συνόλου των ανιχνεύσιμων περιπτώσεων για την ουσία αυτή βρέθηκε στα 2 ng/l. Παρόλα αυτά η μέση τιμή της συγκέντρωσης είναι στα 0,5 ng/l, ενώ αρκετά μεγαλύτερη μέγιστη συγκέντρωση (στα 70 ng/l) προσδιορίζεται από τους Servos et al. (2007).

## **Τοξικότητα**

Ο δείκτης επικινδυνότητας ορίζεται ως το λόγο των μετρήσιμων τιμών των συγκεντρώσεων της ουσίας που εξετάζεται προς την εκτιμούμενη τιμή συγκέντρωσης της ουσίας που δεν προκαλεί κάποια επίπτωση. Η εκτιμούμενη τιμή προκύπτει από βιβλιογραφικά δεοδμένα κυρίως δεδομένα για την επίδραση της ουσίας σε μικροοργανισμούς. Η μετρήσιμη τιμή της συγκέντρωσης για λόγους ασφαλείας μπορεί να ληφθεί η μέγιστη τιμή της συγκέντρωσης που προσδιορίζεται. Εναλλακτικά, ως μετρούμενη τιμή συγκέντρωσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί και η εκτιμούμενη τιμή της συγκέντρωσης στον συγκεκριμένο αποδέκτη (M. Gros et al., 2010). Για τιμές του λόγου μικρότερες της μονάδας δε προκύπτει σοβαρός λόγος για την τοξικότητα της ουσίας που εξετάζεται. Σε τιμές του λόγου μεγαλύτερες της μονάδας, τότε είναι πιθανό να προκληθούν οικολογικές ή/ και τοξικές επιδράσεις στον συγκεκριμένο αποδέκτη (M. Gros et al., 2010).

Για την ουσία Gemfibrozil έχει προσδιοριστεί η τιμή του δείκτη επικινδυνότητας ίση με 0,06, για την έξοδο ΕΕΛ, ενώ σε επιφανειακά νερά η τιμή μειώνεται κάτω από 0,02 (M. Gros et al., 2010).

## **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων**

### Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία, ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας είναι σε ποσοστό 7% (Q. Sui et al., 2010).

### Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Η διεργασία της νιτροποίησης συμβάλλει στην απομάκρυνση της ουσίας με ανάλογο τρόπο. Για παράδειγμα σε αρχική συγκέντρωση αμμωνίας 20 mg/l, το ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας βρίσκεται στο 40%. Καθώς αυξάνεται συγκέντρωσης της αμμωνίας στα 200 mg/l, το ποσοστό απομάκρυνσης αυξάνεται στο 90%. Η επιβεβαίωση της δράσης των νιτροποιητών στην απομάκρυνση της ουσίας επέρχεται με την προσθήκη αναστολέων των

αυτοτροφικών βακτηρίων, κατά την οποία εξάγεται το αποτέλεσμα ότι η προσθήκη της allylthiourea (ATU) μειώνει το ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας κατά 50%, ενώ με την προσθήκη του αναστολέα  $\text{NaN}_3$ , το ποσοστό απομάκρυνσης μειώνεται κατά 75%. Επιπρόσθετα, πειράματα που έγιναν σε συμβατικά συστήματα ενεργού ιλύος και σε συστήματα επεξεργασίας λυμάτων με ενισχυμένη τη διεργασία της νιτροποίησης ( $30\text{mg NH}_4\text{-N/gMLVSS/h}$ ), έδειξαν ότι στο τελευταίο σύστημα το ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας είναι 4 φορές μεγαλύτερο από το αντίστοιχο ποσοστό απομάκρυνσης που επιτυγχάνεται από το συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος (N.H. Tran et al., 2009).

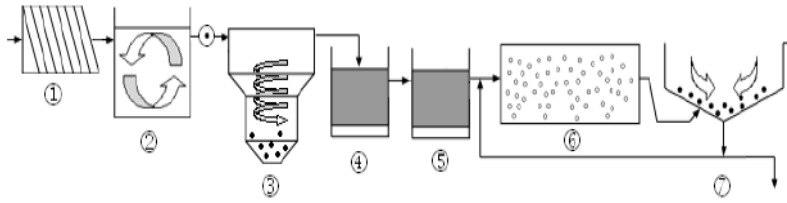
Σε συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας κυμαίνεται από 38-71% με μέσο όρο το 66% (Lishman et al., 2006). Επιπρόσθετα, σύμφωνα με την έρευνα των Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009), το σύστημα αυτό, προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης στο 69%, ενώ η έρευνα των J. Sipma et al (2010), προσδιόρισε έναν βαθμό απομάκρυνσης, κατά μέσο όρο, της συγκεκριμένης ουσίας από ένα συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος στο 51%, όπου η μέγιστη τιμή βαθμού απομάκρυνσης προσδιορίστηκε στο 75%.

Σε ακόμα μικρότερο βαθμό απομάκρυνσης προσδιορίστηκε από την έρευνα των Q. Sui et al. (2010) κατά την οποία, ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας είναι μόλις στο 23%.

Σε αντίθετη άποψη με τους παραπάνω ερευνητές βρίσκεται η έρευνα των Jelic et al. (2011) κατά την οποία η συγκεκριμένη ουσία προσδιορίστηκε σε μεγαλύτερη συγκέντρωση κατά την έξοδο της ΕΕΛ, παρά στην είσοδο αυτής, ενώ σύμφωνα με την έρευνα των Radjenovic et al. (2009) δεν υπήρχε αξιοσημείωτος βαθμός απομάκρυνσης για τη συγκεκριμένη ουσία, από το συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος.

Τέλος, από εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων που λειτουργεί στο Αγρίνιο, το ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας βρίσκεται κατά μέσο όρο στο 40%, από ένα σύστημα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων (εικόνα 2- σημείο 7) (Stamatis et al., 2011).





**Εικόνα 2.** Διάγραμμα ροής της μονάδας επεξεργασίας λυμάτων της πόλης του Αγρινίου: 1. Σχάρες, 2. Δεξαμενή εξισορρόπησης ροής, 3. Δεξαμενή απομάκρυνσης αιωρούμενων στερεών, 4. Προανοξική δεξαμενή, 5. Δεξαμενή απομάκρυνσης φωσφόρου, 6. Δεξαμενή δευτεροβάθμιας επεξεργασίας, 7. Δευτεροβάθμια καθίζηση.®Σημεία δειγματοληψίας.

### MBR

Σε σύστημα βιομεμβρανών, ο βαθμός απομάκρυνσης είναι καλύτερος, σε σύγκριση με το συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος, όπως επιβεβαιώνουν και οι ερευνητές J. Sirma et al. (2010), δίνοντας ένα βαθμό απομάκρυνσης στο 55% κατά μέσο όρο, ο οποίος είναι μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο βαθμό του ενεργού ιλύος κατά 4%. Σε χαμηλότερα ποσοστά που κυμαίνονται μεταξύ 32,5-42,2% προσδιορίζει η έρευνα των Radjenovic et al. (2009).

Η έρευνα των Lundstrom et al. (2010) και Laven et al. (2009) όμως προσδιορίζει ότι το σύστημα MBR προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης μεγαλύτερο από 95%, ενώ η έρευνα των S.A. Snyder et al. (2007) αναφέρει ότι η επεξεργασία των λυμάτων με βιομεμβράνες προσφέρει απομάκρυνση της ουσίας σε ποσοστό μεγαλύτερο του 86%.

### SBR

Η απομάκρυνση της ουσίας σε ένα σύστημα SBR (sequencing batch reactors) εξαρτάται από τη αρχική συγκέντρωση της ουσίας που υπάρχει μέσα στη δεξαμενή. Για παράδειγμα, με προσθήκη 0,1  $\mu\text{M}$  της ουσίας επιτυγχάνεται απομάκρυνση σε ποσοστό 44%, με προσθήκη 1  $\mu\text{M}$  της ουσίας επιτυγχάνεται απομάκρυνση 19,9% και με προσθήκη 10  $\mu\text{M}$  της ουσίας επιτυγχάνεται απομάκρυνση 21,6% (S. Wang and C.K. Gunsch, 2011).

Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Σε συνδυασμό με την αμμοδιήθηση, ο βαθμός απομάκρυνσης είναι μεγαλύτερος σε σύγκριση με το απλό δευτεροβάθμιο σύστημα επεξεργασίας, στο 88% (Lundstrom et al, 2010, Laven et al, 2009). Επιπρόσθετα, η διεργασία της αμμοδιήθησης σε συνέχεια με σύστημα MBBR προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης 73% (Lundstrom et al, 2010, Laven et al, 2009). Ακόμα, η διεργασία της αμμοδιήθησης σε συνέχεια με την οζόνωση προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης μεγαλύτερο από 97% (Lundstrom et al, 2010, Laven et al, 2009) και τέλος η διεργασία της αμμοδιήθησης σε συνέχεια με την οζόνωση και σύστημα MBBR προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης μεγαλύτερο από 98% (Lundstrom et al, 2010, Laven et al, 2009).

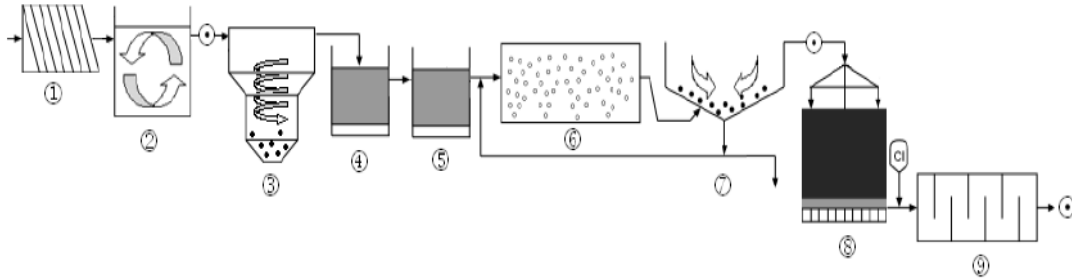
Η διεργασία της οζόνωσης, ως τριτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων προσφέρει έναν συνολικό βαθμό απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας 80-90% (Q. Sui et al., 2010). Σε δόση όζοντος 2,5 mg O<sub>3</sub>/l επιτυγχάνεται απομάκρυνση περισσότερο από 70%, ενώ σε δόση ελεύθερου χλωρίου 3,5 mg/l επιτυγχάνεται απομάκρυνση λιγότερο από 30% (A. Pal et al., 2010).

Σύμφωνα με την έρευνα των Rosal et al. (2008), η επεξεργασία με οζόνωση και υπεροξείδιο του υδρογόνου (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), προσέφερε έναν βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας σε ποσοστό 99,9% και σε διάρκεια μόλις 5 λεπτών. Επιπρόσθετα, η επεξεργασία με αλκαλική οζόνωση είχε την ίδια απόδοση και στον ίδιο χρόνο.

Η διαδικασία της υπερδιήθησης σε λύματα εξόδου από δευτεροβάθμια επεξεργασία δεν προσφέρει ικανοποιητικά αποτελέσματα στην μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας, εφόσον το ποσοστό απομάκρυνσης είναι αρνητικό, διότι προκύπτει μεγαλύτερη συγκέντρωση στην έξοδο, σε σύγκριση με την συγκέντρωση εισόδου της ουσίας στην διαδικασία της υπερδιήθησης κατά 8,5% (S.A. Snyder et al., 2007). Επιπρόσθετα, η έρευνα των S.A. Snyder et al. (2007) αναφέρουν ότι η επεξεργασία των λυμάτων με μεμβράνες αντίστροφης ώσμωσης προσφέρει ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας μεγαλύτερο του 89%.

Τέλος, από εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων που λειτουργεί στο Αγρίνιο, το συνολικό ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας βρίσκεται κατά μέσο όρο στο 73%, από ένα σύστημα τριτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων (εικόνα 3-

σημείο 9) που περιλαμβάνει αμμόφιλτρα και μονάδα χλωρίωσης (Stamatis et al., 2011).



**Εικόνα 3.** Διάγραμμα ροής της μονάδας επεξεργασίας λυμάτων της πόλης του Αγρινίου: 1. Σχάρες, 2. Δεξαμενή εξισορρόπησης ροής, 3. Δεξαμενή απομάκρυνσης αιωρούμενων στερεών, 4. Προανοξική δεξαμενή, 5. Δεξαμενή απομάκρυνσης φωσφόρου, 6. Δεξαμενή δευτεροβάθμιας επεξεργασίας, 7. Δευτεροβάθμια καθίζηση, 8. Αμμόφιλτρα, 9. Μονάδα χλωρίωσης.®Σημεία δειγματοληψίας.

Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις ΕΕΛ δίνονται στους πίνακες που ακολουθούν.

**Πίνακας 1α.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων	
Βαθμός απομάκρυνσης (%)	Αναφορά
7	Q. Sui et al. (2010)

**Πίνακας 1β.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
40 (20 mg/l αμμωνία)	N.H. Tran et al. (2009)
90 (200 mg/l αμμωνία)	N.H. Tran et al. (2009)
45 (προσθήκη allylthiourea)	N.H. Tran et al. (2009)
22,5 (προσθήκη NaN <sub>3</sub> )	N.H. Tran et al. (2009)
90 (30mg NH <sub>4</sub> -N/gMLVSS/h)	N.H. Tran et al. (2009)
22,5 (τυπική τιμή NH <sub>4</sub> -N/gMLVSS/h)	N.H. Tran et al. (2009)
38-71	Lishman et al. (2006)
69	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)
51 (μέγιστη τιμή 75)	J. Sipma et al (2010)
40	Stamatis et al. (2011)
23	Q. Sui et al. (2010)
Αρνητικός	Jelic et al. (2011)
Μηδενικός	Radjenovic et al. (2009)

**Πίνακας 1γ.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
> 95	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)
86	S.A. Snyder et al. (2007)

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
55	J. Sipma et al. (2010)
32,5-42,2	Radjenovic et al. (2009)

**Πίνακας 1δ.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - SBR.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - SBR</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
44 (αρχική συγκέντρωση 0,1 μM)	S. Wang and C.K. Gunsch (2011)
19,9 (αρχική συγκέντρωση 1 μM)	S. Wang and C.K. Gunsch (2011)
21,6 (αρχική συγκέντρωση 10 μM)	S. Wang and C.K. Gunsch (2011)

**Πίνακας 1ε.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
-8,5 (υπερδιήθηση)	S.A. Snyder et al. (2007)
< 30 (χλωρίωση)	A. Pal et al. (2010)
73 (αμμόφιльтра και χλωρίωση)	Stamatis et al. (2011)
88 (αμμοδιήθηση)	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)
73 (αμμοδιήθηση και MBBR)	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)

<b>Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
97 (αμμοδιήθηση και οζόνωση)	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)
98 (αμμοδιήθηση, οζόνωση και MBBR)	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)
80-90 (οζόνωση)	Q. Sui et al. (2010)
> 89 (αντίστροφη ώσμωση)	S.A. Snyder et al. (2007)
99,9 (οζόνωση και υπεροξείδιο του υδρογόνου)	Rosal et al. (2008)
99,9 (αλκαλική οζόνωση)	Rosal et al. (2008)

### **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού**

#### Συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού

Σύμφωνα με την έρευνα των M.M. Huber et al. (2005), η οξείδωση των υδάτων με ClO<sub>2</sub> επηρεάζει τη συγκέντρωση των αντιβιοτικών και των οιστρογόνων και ο βαθμός απομάκρυνσης των ουσιών αυτών εξαρτάται από το χρόνο επαφής σε σταθερές λειτουργικές συνθήκες pH και θερμοκρασίας. Πιο συγκεκριμένα, σε χρόνο επαφής 30 λεπτών, με δόση ClO<sub>2</sub>=0,95 mg/l, pH=7,4 και T=20° C η συγκέντρωση της ουσίας μειώθηκε στο 93% της αρχικής συγκέντρωσης, ενώ σε δόση ClO<sub>2</sub>=11,5 mg/l η συγκέντρωση της ουσίας μειώθηκε στο 59% της αρχικής συγκέντρωσης.

#### Προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού

Η συγκεκριμένη ουσία στο νερό πριν την εγκατάσταση επεξεργασίας νερού βρίσκεται σε συγκέντρωση που κυμαίνεται μεταξύ 187-326 ng/l, όπου μετά από την επεξεργασία με προχλωρίωση, κροκίδωση/συσσωμάτωση/καθίζηση, αμμοδιύλιση, οζόνωση, ενεργός άνθρακας και δύλιση επιτυγχάνεται ένας βαθμός απομάκρυνσης μεγαλύτερος από 99% (Boleda et al., 2011). Η περαιτέρω

προσθήκη τεχνικών, όπως η διεργασία της υπερδιήθησης, της αντίστροφης ώσμωσης και της επαναμετάλλωσης δεν προσφέρει περαιτέρω αύξηση του βαθμού απομάκρυνσης (99%) (Boleda et al., 2011).

Τέλος, η εφαρμογή της νανοδιύλισης προσέδωσε έναν βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας σε ποσοστό 52%, ενώ η διεργασία της αντίστροφης ώσμωσης προσέδωσε έναν βαθμό απομάκρυνσης που κυμαίνεται μεταξύ 50-90% (Radjenovic et al., 2008). Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις EEN δίνονται στους πίνακες που ακολουθούν.

**Πίνακας 2α.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού. Συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού.

<b>Συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
93 (χλωρίωση, δόση ClO <sub>2</sub> =0,95 mg/l)	M.M. Huber et al. (2005)
59 (χλωρίωση, δόση ClO <sub>2</sub> =11,5 mg/l)	M.M. Huber et al. (2005)

**Πίνακας 2β.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού. Προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού.

<b>Προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
99 (οζόνωση, ενεργός άνθρακας και διύλιση)	Boleda et al. (2011)
99 (οζόνωση, ενεργός άνθρακας, διύλιση, υπερδιήθηση, αντίστροφη ώσμωση και επαναμετάλλωση)	Boleda et al. (2011)
50-90 (αντίστροφη ώσμωση)	Radjenovic et al. (2008)
52 (νανοδιύλιση)	Radjenovic et al. (2008)

## Συμπέρασμα

Η απομείωση της συγκέντρωσης της συγκεκριμένης ουσίας σε μία ΕΕΛ εξασφαλίζεται από την τριτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων σε ποσοστό πάνω από 90%, ενώ δίνει το υπόλοιπο βάρος κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων (Sui et al., 2010).

Σύμφωνα με την έρευνα των J.H. Al-Rifai et al. (2011), η ουσία απομακρύνεται σε ποσοστό 70-80% από ένα συμβατικό σύστημα επεξεργασίας λυμάτων, ενώ σε ποσοστό έως 20-30% απομακρύνεται μέσω των προχωρημένων μεθόδων επεξεργασίας όπως είναι η μικροδιύλιση και η αντίστροφη ώσμωση.

Από την συνολική συγκέντρωση της ουσίας, σε ένα σύστημα SBR αρχικής συγκέντρωσης 10  $\mu\text{M}$ , σε ποσοστό 78% παραμένει στην υδατική φάση, ένα ποσοστό 11% βιοαποδομείται από τους μικροοργανισμούς, ενώ το υπόλοιπο 11% της συγκέντρωσης της ουσίας προσροφείται στην ιλύ. Επιπρόσθετα, σε batch πειράματα έχει αποδειχτεί ότι η συγκέντρωση της ουσίας που παραμένει στην υδατική φάση βρίσκεται σε ποσοστό 87%, ενώ η βιοαποδόμηση βρίσκεται στο 2% και η προσρόφηση στην ιλύ σε ποσοστό 11% (S. Wang and C.K. Gunsch, 2011).

Κατά τα έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας, έχει παρατηρηθεί, κατά την βιβλιογραφική ανασκόπηση, ότι η συγκέντρωση της συγκεκριμένης ουσίας μειώνεται σε ποσοστό 7%.

Κατά τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας κυμαίνεται σε ποσοστά 23% έως 90%, με το μέσο όρο των βαθμών απομάκρυνσης να βρίσκεται πάνω από 40%. Επισημαίνεται ότι η απόδοση στην απομάκρυνση της ουσίας αυξάνεται με τη ενίσχυση της δράσης των αυτοτροφικών βακτηρίων, προσθέτοντας αμμωνία, ενώ αντίστοιχα ο βαθμός απομάκρυνσης μειώνεται προσθέτοντας διάφορους αναστολείς της δράσης των αυτοτροφικών βακτηρίων (allylthiourea,  $\text{NaN}_3$ ).

Κατά τα έργα επεξεργασίας λυμάτων με σύστημα βιομεμβρανών (MBR), ο βαθμός απομάκρυνσης κυμαίνεται στο διάστημα από 32,5% έως μεγαλύτερο του 95%, με το μέσο όρο των βαθμών απομάκρυνσης να βρίσκεται πάνω από 55%.



Κατά τα έργα επεξεργασίας λυμάτων με σύστημα SBR, ο βαθμός απομάκρυνσης κυμαίνεται στο διάστημα από 19,9% έως 44%, καθώς μειώνεται η αρχική συγκέντρωση από τα 10μM στα 0,1μM.

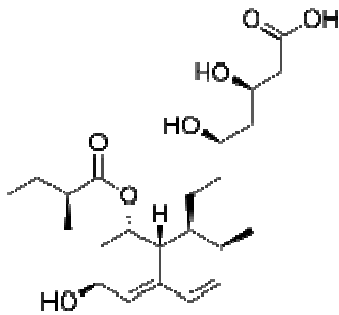
Κατά τα έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία εξαρτάται από την εκάστοτε χρησιμοποιούμενη μέθοδο επεξεργασίας αυτών. Πιο συγκεκριμένα, η επεξεργασία με υπερδιήθηση προσφέρει αρνητικό βαθμό απομάκρυνσης ή εναλλακτικά η επεξεργασία με χλωρίωση προσφέρει το μικρότερο βαθμό απομάκρυνσης (< 30%). Λοιπές διεργασίες, όπως η αμμοδιύλιση, η οζόνωση, η αλκαλική οζόνωση, η αντίστροφη ώσμωση και ο συνδυασμός αυτών (αμμόφιλτρα και χλωρίωση, αμμοδιήθηση και MBBR, αμμοδιήθηση και οζόνωση, αμμοδιήθηση, οζόνωση και MBBR, οζόνωση και υπεροξείδιο του υδρογόνου) προσφέρουν βαθμό απομάκρυνσης από 73% έως 99,9%.



### 10.3.6 Ουσία Pravastatin

#### Περιγραφή

Η pravastatin (ως Pravachol στην αγορά ή Selektine) είναι ένα μέλος της κατηγορίας των φαρμάκων των στατινών, ανήκει στην θεραπευτική κατηγορία των ρυθμιστών λιπιδίων που χρησιμοποιούνται για τη μείωση της χοληστερόλης και την πρόληψη των καρδιαγγειακών παθήσεων. Αρχικά γνωστή ως CS-514, όπως είχε εντοπιστεί σε ένα βακτηρίδιο που ονομάζεται *Nocardia autotrophica* από ερευνητές του Sankyo Pharma Inc. Προς το παρόν διατίθενται στο εμπόριο εκτός της Ιαπωνίας από τη φαρμακευτική εταιρεία Bristol-Myers Squibb. Η αμερικανική Υπηρεσία Τροφίμων και Φαρμάκων ενέκρινε γενικά την Pravastatin προς πώληση στις Ηνωμένες Πολιτείες για πρώτη φορά στις 24 Απριλίου 2006. Ο χημικός τύπος της ουσίας είναι  $C_{23}H_{36}O_7$  και το μοριακό βάρος είναι στα 424,53 g/mol. Η χημική δομή της ουσίας φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί (<http://en.wikipedia.org/wiki/Pravastatin>).



Η ονομασία κατά IUPAC είναι (3R,5R)-3,5-dihydroxy-7-((1R,2S,6S,8R,8aR)-6-hydroxy-2-methyl-8-((2S)-2-methylbutanoyl)oxy)-1,2,6,7,8,8a-hexahydronaphthalen-1-yl)-heptanoic acid.

**Εικόνα 1.** Χημική δομή της ουσίας pravastatin

#### Ιδιότητες

Η ουσία pravastatin παρουσιάζει ποσοστό βιοδιαθεσιμότητας στον ανθρώπινο οργανισμό, κατά τη διάρκεια θεραπευτικής χρήσης, μόλις κατά 17%. Κατά την

είσοδο της στον ανθρώπινο οργανισμό μεταβολίζεται στο ήπαρ και στο έντερο, ενώ ο χρόνος ημιζωής της κυμαίνεται μεταξύ 1,5-2 ώρες (<http://en.wikipedia.org/wiki/Pravastatin>). Η τιμή του μεγέθους  $\log K_{ow}$  είναι 0,23 (M. Petrovic and D. Barcelo, 2007).

### **Τοξικότητα**

Ο δείκτης επικινδυνότητας ορίζεται ως το λόγο των μετρήσιμων τιμών των συγκεντρώσεων της ουσίας που εξετάζεται προς την εκτιμούμενη τιμή συγκέντρωσης της ουσίας που δεν προκαλεί κάποια επίπτωση. Η εκτιμούμενη τιμή προκύπτει από βιβλιογραφικά δεοδμένα κυρίως δεδομένα για την επίδραση της ουσίας σε μικροοργανισμούς. Η μετρήσιμη τιμή της συγκέντρωσης για λόγους ασφαλείας μπορεί να ληφθεί η μέγιστη τιμή της συγκέντρωσης που προσδιορίζεται. Εναλλακτικά, ως μετρούμενη τιμή συγκέντρωσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί και η εκτιμούμενη τιμή της συγκέντρωσης στον συγκεκριμένο αποδέκτη (M. Gros et al., 2010). Για τιμές του λόγου μικρότερες της μονάδας δε προκύπτει σοβαρός λόγος για την τοξικότητα της ουσίας που εξετάζεται. Σε τιμές του λόγου μεγαλύτερες της μονάδας, τότε είναι πιθανό να προκληθούν οικολογικές ή/ και τοξικές επιδράσεις στον συγκεκριμένο αποδέκτη (M. Gros et al., 2010).

Για την ουσία Pravastatin έχει προσδιοριστεί η τιμή του δείκτη επικινδυνότητας ίση με 0,02, για την έξοδο ΕΕΛ, ενώ σε επιφανειακά νερά η τιμή μειώνεται κάτω από 0,01 (M. Gros et al., 2010).

### **Μεταβολική τύχη στο υδάτινο περιβάλλον**

Η συγκεκριμένη ουσία έχει ανιχνευτεί σε επιφανειακά νερά σε συγκεντρώσεις της τάξης των 25 ng/l (M. Gros et al., 2010), ενώ η έρευνα των Y. Valcárcel et al. (2011) αναφέρει ότι η συγκέντρωση της ουσίας κυμαίνεται μεταξύ 42-378 ng/l.

## **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων**

### Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Η έρευνα των J. Sirma et al. (2010), προσδιόρισε έναν βαθμό απομάκρυνσης, κατά μέσο όρο, της συγκεκριμένης ουσίας από ένα συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος στο 61%, ενώ η έρευνα των Radjenovic et al. (2009) στο 59,4%. Στο ίδιο περίπου ποσοστό βρίσκεται και η έρευνα των Radjenovic et al. (2007), κατά την οποία αναφέρεται ότι ο βαθμός απομάκρυνσης βρίσκεται σε ποσοστό 62%, ενώ η μέγιστη τιμή βαθμού απομάκρυνσης προσδιορίστηκε από τους J. Sirma et al. (2010) στο 61,8%.

### MBR

Σε σύστημα βιομεμβρανών, ο βαθμός απομάκρυνσης είναι καλύτερος, σε σύγκριση με το συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος, όπως άλλωστε επιβεβαιώνουν και οι ερευνητές J. Sirma et al. (2010), δίνοντας ένα βαθμό απομάκρυνσης στο 87% κατά μέσο όρο, ο οποίος είναι μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο βαθμό του ενεργού ιλύος κατά 26%, ενώ η έρευνα των Radjenovic et al. (2009) δίνει σε ποσοστά 83,1-86,1%.

## **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού**

### Προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού

Η συγκεκριμένη ουσία στο νερό πριν την εγκατάσταση επεξεργασίας νερού βρίσκεται σε συγκέντρωση που κυμαίνεται μεταξύ ορίου ανίχνευσης και 40,4 ng/l, όπου μετά από την επεξεργασία με προχλωρίωση, κροκίδωση/ συσσωμάτωση/ καθίζηση, αμμοδιύλιση, οζόνωση, ενεργός άνθρακας και διύλιση επιτυγχάνεται ένας βαθμός απομάκρυνσης γύρω στο 91% (Boleda et al., 2011). Η περαιτέρω επεξεργασία με τις διεργασίες της υπερδιήθησης, της αντίστροφης ώσμωσης και της επαναμετάλλωσης δεν προσφέρει και περαιτέρω απομάκρυνση της ουσίας (Boleda et al., 2011).

### **Συμπεράσματα**

Κατά τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας κυμαίνεται από 59,4 έως 62%.

Κατά τα έργα επεξεργασίας λυμάτων με σύστημα βιομεμβρανών (MBR), ο βαθμός απομάκρυνσης βρίσκεται στο 87%.

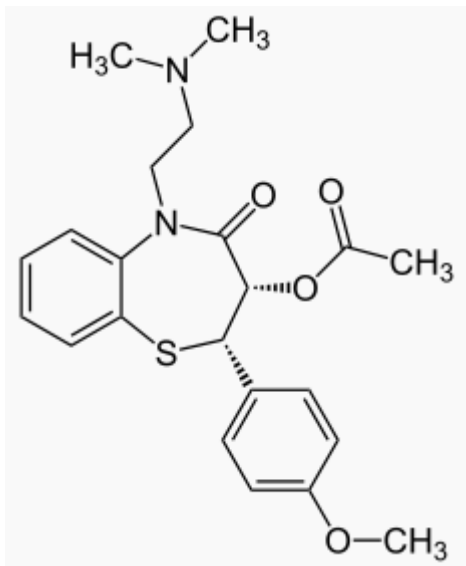
Κατά τα έργα επεξεργασίας στις εγκαταστάσεις του νερού, ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία εξαρτάται από την εκάστοτε χρησιμοποιούμενη μέθοδο επεξεργασίας αυτών. Πιο συγκεκριμένα, οι προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού δίνουν ποσοστά απομάκρυνσης στο 91%, με συνδυασμό διεργασιών προχλωρίωσης, κροκίδωσης/ συσσωμάτωσης/ καθίζησης, αμμοδιύλισης, οζόνωσης, ενεργός άνθρακας και διύλιση. Η περαιτέρω επεξεργασία με τις διεργασίες της υπερδιήθησης, της αντίστροφης ώσμωσης και της επαναμετάλλωσης δεν προσφέρει και περαιτέρω απομάκρυνση της ουσίας αυτής.

## 10.4 Κατηγορία φαρμακευτικών ενώσεων: διουρητικά - αντιϋπερτασικά

### 10.4.1 Ουσία Diltiazem

#### Περιγραφή

Η διλτιαζέμη είναι ένας μη-διυδροπυριδίνης (μη-DHP), μέλος της κατηγορίας των φαρμάκων γνωστών ως αναστολείς των διαύλων ασβεστίου, που χρησιμοποιούνται για τη θεραπεία της υπέρτασης, της στηθάγχης και μερικές μορφές της αρρυθμίας. Επίσης είναι μια αποτελεσματική προληπτική φαρμακευτική αγωγή για την ημικρανία (<http://en.wikipedia.org/wiki/Diltiazem>). Ο χημικός τύπος της ουσίας είναι  $C_{22}H_{26}N_2O_4S$  και το μοριακό της βάρος στα 414,519 g/mol, ενώ η χημική δομή της ουσίας φαίνεται στην εικόνα 1.



**Εικόνα 1.** Χημική δομή της ουσίας diltiazem

### **Ιδιότητες**

Η ουσία diltiazem έχει ποσοστό βιοδιαθεσιμότητας στον ανθρώπινο οργανισμό κατά 40%, μεταβολίζεται στο ήπαρ και ο χρόνος ημιζωής της κυμαίνεται στις 3-4,5 ώρες (<http://en.wikipedia.org/wiki/Diltiazem>).

### **Μεταβολική τύχη στο υδάτινο περιβάλλον**

Στην είσοδο των ΕΕΛ η συγκεκριμένη ουσία έχει ανιχνευτεί στα 172 ng/l (I. Ferrer et al., 2010). Επιπρόσθετα, σε επιφανειακά νερά, η συγκεκριμένη ουσία έχει ανιχνευτεί σε συγκεντρώσεις στην τάξη των 5 ng/l (I. Ferrer et al., 2010), ενώ σύμφωνα με την έρευνα των I. Ferrer et al. (2010), η συγκεκριμένη ουσία δεν έχει ανιχνευτεί στο πόσιμο νερό.

### **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων**

#### Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας

Ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας από ένα δευτεροβάθμιο συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος ανέρχεται σε ποσοστό 77%, ενώ από ένα σύστημα προσκολλημένης βιομάζας (βιολογικά φίλτρα) ο βαθμός απομάκρυνσης βρίσκεται στο 38% (B. Kasprzyk-Hordern et al., 2009).

### **Τοξικότητα**

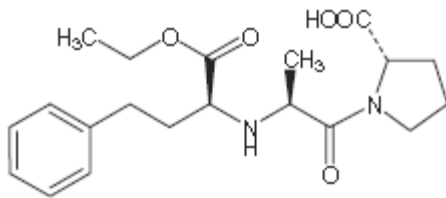
Οι θανατηφόρες συγκεντρώσεις είναι στα 8,2 mg / l για γλυκό νερό, όπως παρατηρήθηκε στα ασπόνδυλα *Daphnia magna* (Kim et al., 2007b).



### 10.4.2 Ουσία Enalapril

#### Περιγραφή

Η ουσία enalapril ανήκει στην θεραπευτική κατηγορία των αντιυπερτασιακών και ο χημικός τύπος της είναι  $C_{20}H_{28}N_2O_5$  και το μοριακό βάρος είναι στα 376,45 g/mol. Η χημική δομή της ουσίας φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί. Η διαλυτότητα της συγκεκριμένης ουσίας στο νερό προσδιορίζεται υψηλή, στο 25 mg/ml (P.K. Jjemba, 2006). Η χημική δομή της ουσίας φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί.



**Εικόνα 1.** Χημική δομή της ουσίας enalapril

#### Ιδιότητες

Το ποσοστό βιοδιαθεσιμότητας στον ανθρώπινο οργανισμό είναι στο 60% και μεταβολίζεται στο ήπαρ και ο χρόνος ημιζωής της ουσίας είναι στις 11 ώρες (<http://en.wikipedia.org/wiki/Enalapril>). Η τιμή του μεγέθους  $\log K_{ow}$  είναι 0,07 (M. Petrovic and D. Barcelo, 2007).

#### Χρήσεις

Η ουσία enalapril χρησιμοποιείται στη θεραπεία της υπέρτασης και ορισμένων τύπων χρόνιας καρδιακής ανεπάρκειας. Η ουσία αυτή έχει αποδειχθεί ότι μειώνει το ποσοστό θανάτου σε συστολική καρδιακή ανεπάρκεια (<http://en.wikipedia.org/wiki/Enalapril>).

## **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων**

### Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Σύμφωνα με την έρευνα των Jelic et al. (2011), η ουσία enalapril απομακρύνθηκε από την ΕΕΛ σε ποσοστό πάνω από 80%, χωρίς να συσσωρευτεί κάποιο ποσοστό στην λάσπη. Στο ίδιο συμπέρασμα προβαίνουν και οι έρευνες των Lishman et al. (2006), Sim et al. (2010), Zorita et al. (2009). Περίπου στο ίδιο ποσοστό αναφέρει και η έρευνα των Lundstrom et al. (2010) και Laven et al. (2009), οι οποίοι προσδιορίζουν σε ποσοστό στο 81%.

### MBR

Το σύστημα MBR προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης μεγαλύτερο από 86% (Lundstrom et al., 2010, Laven et al., 2009).

### Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Σε συνδυασμό με την αμμοδιήθηση, ο βαθμός απομάκρυνσης είναι ίδιος σε σύγκριση με το απλό δευτεροβάθμιο σύστημα επεξεργασίας, στο 81% (Lundstrom et al., 2010, Laven et al., 2009). Επιπρόσθετα, η διεργασία της αμμοδιήθησης σε συνέχεια με σύστημα MBBR προσφέρει τον ίδιο βαθμό απομάκρυνσης, 81% (Lundstrom et al., 2010, Laven et al., 2009). Ακόμα, η διεργασία της αμμοδιήθησης σε συνέχεια με την οζόνωση προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης μεγαλύτερο από 91% (Lundstrom et al., 2010, Laven et al., 2009) και τέλος η διεργασία της αμμοδιήθησης σε συνέχεια με την οζόνωση και σύστημα MBBR προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης μεγαλύτερο από 96% (Lundstrom et al., 2010, Laven et al., 2009).

Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις ΕΕΛ δίνονται στους πίνακες που ακολουθούν.

**Πίνακας 1α.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
> 80	Jelic et al. (2011) Lishman et al. (2006) Sim et al. (2010) Zorita et al. (2009)
81	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)

**Πίνακας 1β.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
> 86	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)

**Πίνακας 1γ.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
81 (αμμοδιήθηση)	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)
81 (αμμοδιήθηση και MBBR)	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)

<b>Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
91 (αμμοδιήθηση και οζόνωση)	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)
96 (αμμοδιήθηση, οζόνωση και MBBR)	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)

### **Συμπέρασμα**

Κατά τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας κυμαίνεται σε ικανοποιητικά ποσοστά, πάνω από 80%.

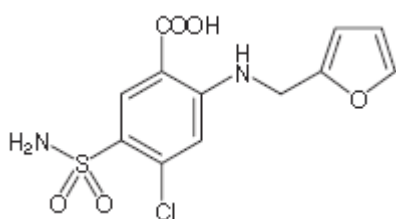
Κατά τα έργα επεξεργασίας λυμάτων με σύστημα βιομεμβρανών (MBR), ο βαθμός απομάκρυνσης κυμαίνεται βρίσκεται πάνω από 86%.

Κατά τα έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία εξαρτάται από την εκάστοτε χρησιμοποιούμενη μέθοδο επεξεργασίας αυτών. Πιο συγκεκριμένα, η επεξεργασία με αμμοδιύλιση προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας κατά 81%, ενώ ο συνδυασμός διεργασιών επεξεργασίας (αμμοδιήθηση και MBBR, αμμοδιήθηση και οζόνωση, αμμοδιήθηση, οζόνωση και MBBR) προσφέρουν βαθμό απομάκρυνσης σε ποσοστά που κυμαίνεται 81-96%.

### 10.4.3 Ουσία Furosemide

#### Περιγραφή

Η ουσία furosemide ανήκει στην θεραπευτική κατηγορία των διουρητικών, αντιπερτασιακών. Ο χημικός τύπος της ουσίας είναι  $C_{12}H_{11}ClN_2O_5S$  και το μοριακό βάρος είναι στα 330,75 g/mol. Η χημική δομή της ουσίας φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί.



**Εικόνα 1.** Χημική δομή της ουσίας furosemide

Πηγή: M. Petrovic and D. Barcelo (2007)

#### Ιδιότητες

Το ποσοστό βιοδιαθεσιμότητας στον ανθρώπινο οργανισμό κυμαίνεται στο 43-69%. Η ουσία αυτή μεταβολίζεται στο ήπαρ και ο χρόνος ημιζωής κυμαίνεται μέχρι τα 100 λεπτά (<http://en.wikipedia.org/wiki/Furosemide>).

Η τιμή του μεγέθους  $pK_a$  είναι 3,9 και του μεγέθους  $\log K_{ow}$  είναι 2,03 (M. Petrovic and D. Barcelo, 2007).

#### Χρήσεις

Η ουσία furosemide κατά κύριο λόγο χρησιμοποιείται για τη θεραπεία των δύο παθήσεων: υπέρταση και οίδημα. Είναι η πρώτη γραμμή θεραπείας στα περισσότερα άτομα με οίδημα, λόγω συμφορητικής καρδιακής ανεπάρκειας. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιείται για τη θεραπεία του οιδήματος που σχετίζεται με την καρδιακή ανεπάρκεια, την κίρρωση του ήπατος, τη νεφρική ανεπάρκεια και το νεφρωσικό σύνδρομο. Επίσης μπορεί να χορηγηθεί για τη θεραπεία της υπέρτασης, ενώ μερικές φορές χρησιμοποιείται για τη διαχείριση της σοβαρής

υπερασβεστιαμίας σε συνδυασμό με την επαρκή ενυδάτωση (<http://en.wikipedia.org/wiki/Furosemide>).

### **Μεταβολική τύχη στο υδάτινο περιβάλλον**

Στην είσοδο των EEN η μέση συγκέντρωση της συγκεκριμένης ουσίας έχει προσδιοριστεί στα 22 ng/l, ενώ η μέγιστη συγκέντρωση βρίσκεται στα 110 ng/l (M. Huerta-Fontela et al., 2011).

Η συγκεκριμένη ουσία έχει ανιχνευτεί σε επιφανειακά νερά σε συγκεντρώσεις της τάξης των 60 ng/l (M. Gros et al., 2010 και Castiglioni S. et al., 2004). Η μέγιστη συγκέντρωση έχει καταγραφεί στα 267 ng/l τη στιγμή που η μέση τιμή, κατά τους ίδιους ερευνητές κυμαίνεται έως τα 80 ng/l (B. Kasprzyk-Hordern et al., 2008), ενώ η έρευνα των Y. Valcárcel et al. (2011) αναφέρει ότι η συγκέντρωση της ουσίας κυμαίνεται μεταξύ 262-3.228 ng/l.

Σε υπόγεια νερά, η συγκέντρωση της ουσίας δεν έχει ανιχνευτεί σε κάποια συγκέντρωση (M. Huerta-Fontela et al., 2011).

### **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων**

#### Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Η έρευνα των Jelic et al. (2011), αναφέρει ότι ο βαθμός απομάκρυνσης του furosemide δεν είναι σταθερός και μεταβάλλεται, ανάλογα την εγκατάσταση και τις συνθήκες λειτουργίας της. Στην συγκεκριμένη έρευνα ο βαθμός απομάκρυνσης μεταβάλλεται από 30% έως 80%. Σε ποσοστά 8-54% αναφέρει και η έρευνα των Whelehan et al. (2010). Ως εξήγηση, θεωρείται ο διαφορετικός υδραυλικός χρόνος και ο χρόνος παραμονής των στερεών που λειτουργούν οι εγκαταστάσεις. Στην εγκατάσταση με μεγαλύτερο χρόνο παραμονής, υπάρχει μεγαλύτερος βαθμός απομάκρυνσης των χημικών οργανικών ουσιών, επειδή δίνεται περισσότερος χρόνος στους μικροοργανισμούς να τις βιοδιασπάσουν (Reif et al., 2008). Σε επιπλέον παράδειγμα η έρευνα των Castiglioni et al. (2006), αναφέρει πολύ χαμηλή ή μηδενική απομάκρυνση της συγκεκριμένης ουσίας, ενώ η έρευνα των Kasprzyk-Hordern et al. (2009), αναφέρει υψηλότερους βαθμούς απομάκρυνσης, μεγαλύτερους από 70%. Επιπρόσθετα, η έρευνα των B.

Kasprzyk-Hordern et al. (2009), αναφέρει ότι ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας από ένα δευτεροβάθμιο σύστημα ενεργού ιλύος είναι στο 78%, ενώ από ένα δευτεροβάθμιο σύστημα προσκολλημένης βιομάζας (βιολογικά φίλτρα) είναι στο 38%.

Τέλος, σύμφωνα με την έρευνα των V. Matamoros et al. (2009) σε 16 μικρής κλίμακας οικιακές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας είναι πλήρης.

Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις ΕΕΛ δίνονται στον πίνακα που ακολουθεί.

**Πίνακας 1.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
Πολύ χαμηλός ή μηδενικός	Castiglioni et al. (2006)
8-54	Whelehan et al. (2010)
30-80	Jelic et al. (2011)
38 (βιολογικά φίλτρα)	Kasprzyk-Hordern et al. (2009)
> 70	Kasprzyk-Hordern et al. (2009)
100 (οικιακές ΕΕΛ)	V. Matamoros et al. (2009)

## **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού**

### Συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού

Η προχλωρίωση προσφέρει πλήρη απομάκρυνση της συγκεκριμένης ουσίας δεδομένου ότι δεν ανιχνεύεται κάποια συγκέντρωση στην έξοδο της συγκεκριμένης διεργασίας (M. Huerta-Fontela et al., 2011).

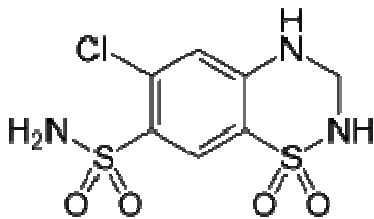
Συμπερασματικά, ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας κατά τα στάδια επεξεργασίας μία συμβατικής εγκατάστασης επεξεργασίας νερού, σε σύγκριση με τη συγκέντρωση εισόδου στην εγκατάσταση επεξεργασίας νερού είναι πλήρη (100%) και πραγματοποιείται από τα αρχικά μόλις στάδια επεξεργασίας και συγκεκριμένα στην προχλωρίωση (M. Huerta-Fontela et al., 2011).



### 10.4.4 Ουσία Hydrochlorthiazide

#### Περιγραφή

Η υδροχλωροθειαζίδη είναι ένα διουρητικό φάρμακο πρώτης γραμμής, της τάξης των θειαζιδικών και δρα αναστέλλοντας την ικανότητα των νεφρών να συγκρατούν το νερό. Αυτό μειώνει τον όγκο του αίματος, μειώνοντας την επιστροφή του αίματος προς την καρδιά και κατά συνέπεια της καρδιακής παροχής και, από άλλους μηχανισμούς, πιστεύεται ότι οδηγεί στη μείωση της περιφερικής αγγειακής αντίστασης. Η υδροχλωροθειαζίδη είναι ένα διουρητικό ασβεστίου και καλιοσυντηρητικό, που σημαίνει ότι μπορεί να βοηθήσει το σώμα να απαλλαγεί από το υπερβολικό νερό, διατηρώντας ακόμα το ασβέστιο. Ο χημικός τύπος της ουσίας είναι  $C_7H_8ClN_3O_4S_2$  και το μοριακό βάρος στα 297,74 g/mol. Η χημική δομή της ουσίας φαίνεται στην εικόνα 1 (<http://en.wikipedia.org/wiki/Hydrochlorothiazide>).



**Εικόνα 1.** Χημική δομή της ουσίας hydrochlorthiazide

#### Ιδιότητες

Το ποσοστό βιοδιαθεσιμότητας της ουσίας ποικίλλει, δεν υφίσταται σημαντικό μεταβολισμό εφόσον σε ποσοστό μεγαλύτερο του 95% απεκκρίνεται αμετάβλητη στα ούρα. Ο χρόνος ημιζωής της ουσίας κυμαίνεται στις 5,6-14,8 ώρες ([http:// en.wikipedia.org/wiki/Hydrochlorothiazide](http://en.wikipedia.org/wiki/Hydrochlorothiazide)).

## **Χρήσεις**

Η υδροχλωροθειαζίδη χρησιμοποιείται συχνά για τη θεραπεία της υπέρτασης, της συμφορητικής καρδιακής ανεπάρκειας, του διαβήτη, της νεφρικής σωληναριακής οξέωσης και για την πρόληψη των λίθων των νεφρών. Επίσης, μερικές φορές χρησιμοποιείται για την υπερασβεστιουρία, τη νόσο Dent και τη νόσος του Meniere. Οι θειαζίδες χρησιμοποιούνται επίσης για τη θεραπεία της οστεοπόρωσης ([http:// en.wikipedia.org/wiki/Hydrochlorothiazide](http://en.wikipedia.org/wiki/Hydrochlorothiazide)).

## **Μεταβολική τύχη στο υδάτινο περιβάλλον**

Σύμφωνα με την έρευνα των Y. Valcárcel et al. (2011) η συγκέντρωση της ουσίας σε επιφανειακά νερά κυμαίνεται μεταξύ 1.261-17.589 ng/l.

## **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων**

### Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Σύμφωνα με την έρευνα των Jelic et al. (2011), η συγκεκριμένη ουσία δεν ανιχνεύτηκε ούτε στην είσοδο, ούτε στην έξοδο των ΕΕΛ, αλλά η συγκέντρωσή της προσδιορίστηκε στην λάσπη. Αυτό δεν είναι αναμενόμενο αφού ληφθεί υπόψιν και το χαμηλό μέγεθος του logP που χαρακτηρίζει την συγκεκριμένη ουσία, καθώς και το γεγονός ότι πάνω από ποσοστό 95% η ουσία αυτή εξέρχεται των εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων χωρίς καμία αλλαγή (EMA, 2009).

Επιπλέον, σύμφωνα με την έρευνα των Radjenovic et al. (2009) δεν παρουσίασε καμία μείωση στη συγκέντρωσή της κατά τη διάρκεια ενός συμβατικού συστήματος ενεργού ιλύος, ενώ οι Lundstrom et al. (2010) και Laven et al. (2009) προσδιορίζουν αρνητικό βαθμό απομάκρυνσης, εφόσον η συγκέντρωση στην έξοδο του συμβατικού συστήματος είναι μεγαλύτερη σε σύγκριση με την συγκέντρωση εισόδου στην εγκατάσταση κατά 25%. Σε αντίθεση με τους παραπάνω ερευνητές, έρχεται η έρευνα των J. Sipma et al. (2010), κατά την οποία αναφέρεται ότι η ουσία απομακρύνεται από ένα συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος σε ποσοστό 38%.

MBR

Σύμφωνα με την έρευνα των Radjenovic et al. (2009) δεν παρουσίασε καμμία μείωση στη συγκέντρωσή της κατά τη διάρκεια ενός συμβατικού MBR. Οι Lundstrom et al. (2010) και Laven et al. (2009) δεν προσδιορίζουν κάποιο βαθμό απομάκρυνσης, εφόσον η συγκέντρωση στην έξοδο του συστήματος MBR είναι ίδια σε σύγκριση με την συγκέντρωση εισόδου στην εγκατάσταση, ενώ η έρευνα των J. Sirma et al. (2010) προσδιορίζει ένα βαθμό απομάκρυνσης σε ποσοστό 22%, ο οποίος είναι μικρότερος από τον αντίστοιχο βαθμό απομάκρυνσης που επιτυγχάνεται από ένα συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος κατά 16%.

Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Σύμφωνα με την έρευνα των Rosal et al. (2008), η επεξεργασία με οζόνωση και υπεροξείδιο του υδρογόνου ( $H_2O_2$ ), προσέφερε έναν βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας σε ποσοστό 99,8% και σε διάρκεια μόλις 10 λεπτών. Επιπρόσθετα, η επεξεργασία με αλκαλική οζόνωση είχε την ίδια απόδοση σε χρόνο 5 λεπτών.

Οι Lundstrom et al. (2010) και Laven et al. (2009) δεν προσδιορίζουν κάποιο βαθμό απομάκρυνσης κατά την αμμοδιύλιση, εφόσον η συγκέντρωση στην έξοδο του συμβατικού συστήματος που συνεχίζει σε διύλιση είναι ίδια σε σύγκριση με την συγκέντρωση εισόδου στην εγκατάσταση. Επιπλέον, η αμμοδιύλιση σε συνέχεια με σύστημα MBBR δεν προσφέρει κάποιο βαθμό απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία (Lundstrom et al., 2010, Laven et al., 2009).

Η διεργασία της αμμοδιήθησης σε συνέχεια με οζόνωση προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης μεγαλύτερο από 94% (Lundstrom et al., 2010, Laven et al., 2009), όπως και η διεργασία της αμμοδιήθησης σε συνέχεια με οζόνωση και σύστημα MBBR προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης μεγαλύτερο από 94% (Lundstrom et al., 2010, Laven et al., 2009).

Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις ΕΕΛ δίνονται στους πίνακες που ακολουθούν.

**Πίνακας 1α.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
-25	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)
Αμετάβλητος	Radjenovic et al. (2009)
38	J. Sipma et al. (2010)

**Πίνακας 1β.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
Αμετάβλητος	Radjenovic et al. (2009)
Αμετάβλητος	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)
22 (μικρότερος από τα έργα β-βάθμιας)	J. Sipma et al. (2010)

**Πίνακας 1γ.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
Αμετάβλητος (αμμοδιύλιση)	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)
Αμετάβλητος (αμμοδιύλιση και MBBR)	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)
94 (αμμοδιύλιση και οζόνωση)	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)
94 (αμμοδιύλιση, οζόνωση και MBBR)	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)
99,8 (οζόνωση και υπεροξείδιο του υδρογόνου)	Rosal et al. (2008)
99,8 (αλκαλική οζόνωση)	Rosal et al. (2008)

### **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού**

#### Προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού

Η εφαρμογή της νανοδιύλισης προσέδωσε έναν βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας κατά 90%, ενώ η διεργασία της αντίστροφης ώσμωσης προσέδωσε έναν βαθμό απομάκρυνσης μεγαλύτερο από 95% (Radjenovic et al., 2008).

### **Συμπεράσματα**

Κατά τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας κυμαίνεται από αρνητικά ποσοστά έως 38%,

αποδεικνύοντας το χαμηλό ποσοστό που δύναται να απομακρυνθεί η ουσία κατά τα έργα αυτά.

Κατά τα έργα επεξεργασίας λυμάτων με σύστημα βιομεμβρανών (MBR), ο βαθμός απομάκρυνσης βρίσκεται έως το 22%, ποσοστό το οποίο είναι μικρότερο από τα αντίστοιχα ποσοστά απομάκρυνσης που επιτυγχάνονται στα συμβατικά συστήματα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων.

Κατά τα έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία εξαρτάται από την εκάστοτε χρησιμοποιούμενη μέθοδο επεξεργασίας αυτών. Πιο συγκεκριμένα, η επεξεργασία κατά την αμμοδιύλιση δεν προσφέρει κάποιο βαθμό απομάκρυνσης, όπως και η περαιτέρω προσθήκη του συστήματος MBBR. Η αμμοδιύλιση σε συνδυασμό με την οζόνωση, σύμφωνα με άλλους ερευνητές δίνει καλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης που βρίσκεται στο 94%. Εναλλακτικά, ο συνδυασμός της οζόνωσης και του υπεροξειδίου του υδρογόνου ή η αλκαλική οζόνωση, προσφέρουν βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας στο 99,8%.

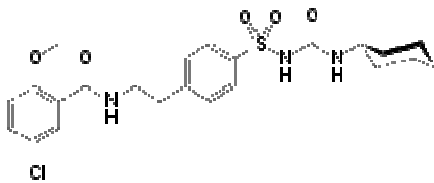
Κατά τα έργα επεξεργασίας στις εγκαταστάσεις του νερού, ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία εξαρτάται από την εκάστοτε χρησιμοποιούμενη μέθοδο επεξεργασίας αυτών. Πιο συγκεκριμένα, κατά τις προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού αναφέρεται ποσοστό απομάκρυνσης στο 90% και 95% με διεργασίες όπως είναι η νανοδιύλιση και η αντίστροφη ώσμωση αντίστοιχα.

## 10.5 Κατηγορία φαρμακευτικών ενώσεων: αντιδιαβητικά

### 10.5.1 Ουσία *Glibenclamide*

#### Περιγραφή

Η ουσία glibenclamide είναι ένα αντιδιαβητικό φάρμακο σε μια κατηγορία φαρμάκων γνωστών ως σουλφονουλουρίες. Αναπτύχθηκε το 1966 σε μια συνεργατική μελέτη μεταξύ Boehringer Mannheim (τώρα μέρος της Roche) και Hoechst (σήμερα τμήμα της Sanofi-Aventis). Ο χημικός τύπος της ουσίας είναι  $C_{23}H_{28}ClN_3O_5S$  και το μοριακό βάρος στα 494 g/mol. Η χημική δομή της ουσίας φαίνεται στην εικόνα 1 (<http://en.wikipedia.org/wiki/Glibenclamide>).



**Εικόνα 1.** Χημική δομή της ουσίας glibenclamide

#### Ιδιότητες

Η ουσία glibenclamide μεταβολίζεται στο ήπαρ και ο χρόνος ημιζωής της είναι στις 10 ώρες (<http://en.wikipedia.org/wiki/Glibenclamide>).

#### Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων

##### Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Η συγκεκριμένη ουσία προσδιορίστηκε σε μεγαλύτερη συγκέντρωση κατά την έξοδο της ΕΕΛ, παρά στην είσοδο αυτής (Jelic et al., 2011), ενώ σύμφωνα με την έρευνα των Radjenovic et al. (2009) ο βαθμός απομάκρυνσης είναι στο 46%, όπως και με την έρευνα των J. Sirma et al. (2010) κατά την οποία προσδιορίζεται σε ποσοστό 45%.

MBR

Σύμφωνα με την έρευνα των Radjenovic et al. (2009), ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας είναι στο 82,2-95,6%, ενώ η έρευνα των J. Sipma et al. (2010) προσδιορίζει σε ποσοστό 75%.

Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις ΕΕΛ δίνονται στους πίνακες που ακολουθούν.

**Πίνακας 1α.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
Αρνητικός	Jelic et al. (2011)
45	J. Sipma et al. (2010)
46	Radjenovic et al. (2009)

**Πίνακας 1β.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
75	J. Sipma et al. (2010)
82,2-95,6	Radjenovic et al. (2009)



## Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού

### Συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού

Σύμφωνα με την έρευνα των M.M. Huber et al. (2005), η οξείδωση των υδάτων με ClO<sub>2</sub> επηρεάζει τη συγκέντρωση των αντιβιοτικών και των οιστρογόνων και ο βαθμός απομάκρυνσης των ουσιών αυτών εξαρτάται από το χρόνο επαφής σε σταθερές λειτουργικές συνθήκες pH και θερμοκρασίας. Πιο συγκεκριμένα, σε χρόνο επαφής 30 λεπτών, με δόση ClO<sub>2</sub>=0,95 mg/l, pH=7,4 και T=20° C η συγκέντρωση της ουσίας μειώθηκε στο 86% της αρχικής συγκέντρωσης, ενώ σε δόση ClO<sub>2</sub>=11,5 mg/l η συγκέντρωση της ουσίας μειώθηκε στο 71% της αρχικής συγκέντρωσης.

### Προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού

Η εφαρμογή της νανοδιύλισης προσέδωσε έναν βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας σε ποσοστό 85%, ενώ η διεργασία της αντίστροφης ώσμωσης προσέδωσε έναν βαθμό απομάκρυνσης που κυμαίνεται μεταξύ 82-85% (Radjenovic et al., 2008).

Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις EEN δίνονται στους πίνακες που ακολουθούν.

**Πίνακας 2α.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού. Συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού.

Συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού	
Βαθμός απομάκρυνσης (%)	Αναφορά
86 (χλωρίωση, δόση ClO <sub>2</sub> =0,95 mg/l)	M.M. Huber et al. (2005)
71 (χλωρίωση, δόση ClO <sub>2</sub> =11,5 mg/l)	M.M. Huber et al. (2005)

**Πίνακας 2β.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού. Προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού.

<b>Προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
85 (νανοδιύλιση)	Radjenovic et al. (2008)
82-85 (αντίστροφη ώσμωση)	Radjenovic et al. (2008)

### **Συμπεράσματα**

Κατά τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας κυμαίνεται κατά μέσο όρο στο 45%.

Κατά τα έργα επεξεργασίας λυμάτων με σύστημα βιομεμβρανών (MBR), ο βαθμός απομάκρυνσης αυξάνεται στο 84%.

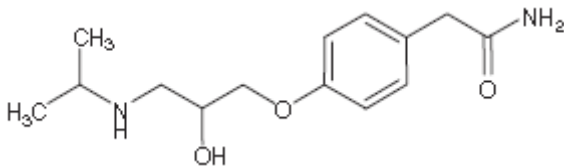
Κατά τα έργα επεξεργασίας στις εγκαταστάσεις του νερού, ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία εξαρτάται από την εκάστοτε χρησιμοποιούμενη μέθοδο επεξεργασίας αυτών. Πιο συγκεκριμένα, η επεξεργασία με το συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού και συγκεκριμένα κατά την χλωρίωση με δόση  $\text{ClO}_2=0,95-11,5 \text{ mg/l}$  προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης από 86% έως 71% της αρχικής συγκέντρωσης. Άλλες προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού δίνουν λίγο καλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης (82-85%), διεργασίες όπως είναι η νανοδιύλιση και η αντίστροφη ώσμωση.

## 10.6 Κατηγορία φαρμακευτικών ενώσεων: β-αναστολείς

### 10.6.1 Ουσία Atenolol

#### Περιγραφή

Η ουσία atenolol είναι ένας εκλεκτικός αναστολέας των υποδοχέων β<sub>1</sub>, ένα φάρμακο που ανήκει στην ομάδα των β-αναστολέων, μια κατηγορία φαρμάκων που χρησιμοποιούνται κυρίως σε καρδιαγγειακές παθήσεις. Εισήχθη το 1976, η ουσία atenolol αναπτύχθηκε ως αντικαταστάτης της προπρανολόλης για τη θεραπεία της υπέρτασης (<http://en.wikipedia.org/wiki/Atenolol>). Η χημική ουσία λειτουργεί επιβραδύνοντας την καρδιά και τη μείωση του φόρτου εργασίας της. Σε αντίθεση με προπρανολόλη, ατενολόλη δεν διέρχεται μέσω του αιματοεγκεφαλικού φραγμού αποφεύγοντας έτσι τις διάφορες κεντρικό νευρικό σύστημα παρενέργειες (Agon P. et al., 1991). Η χημική δομή της ουσίας φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί.



**Εικόνα 1.** Χημική δομή της ουσίας Atenolol

Πηγή: M. Petrovic and D. Barcelo (2007)

#### Ιδιότητες

Η ουσία Atenolol ανήκει στην θεραπευτική κατηγορία των αντιβακτηριακών με χημικό τύπο C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και μοριακό βάρος στα 266,34 g/mol. Η τιμή του μεγέθους pK<sub>a</sub> είναι 9,6 και του μεγέθους logK<sub>ow</sub> είναι 0,16 (M. Petrovic and D. Barcelo, 2007). Το ποσοστό βιοδιαθεσιμότητας στον ανθρώπινο οργανισμό είναι 40-50% και μεταβολίζεται σε ποσοστό μικρότερο του 10% στο ήπαρ. Ο χρόνος ημιζωής κυμαίνεται στις 6-7 ώρες (<http://en.wikipedia.org/wiki/Atenolol>).

### **Χρήσεις**

Η ουσία atenolol χρησιμοποιείται για μια σειρά παθήσεων όπως είναι η υπέρταση, η στηθάγχη, το οξύ έμφραγμα του μυοκαρδίου, η υπερκοιλιακή ταχυκαρδία, η κοιλιακή ταχυκαρδία, η συμφορητική καρδιακή ανεπάρκεια, για την πρόληψη της ημικρανίας, καθώς και για τα συμπτώματα της στέρησης αλκοόλ (<http://en.wikipedia.org/wiki/Atenolol>). Επίσης χρησιμοποιείται για τη θεραπεία των συμπτωμάτων της νόσου Graves, μέχρι αντιθυρεοειδικά φάρμακα μπορεί να παράγει αποτελέσματα.

Λόγω της υδρόφιλης φύσης της, η ουσία atenolol είναι λιγότερο κατάλληλη για τη θεραπεία της ημικρανίας, έναντι της προπρανολόλης, επειδή, για τη συγκεκριμένη πάθηση, η ουσία atenolol θα έπρεπε να φθάσει στον εγκέφαλο σε υψηλές συγκεντρώσεις, το οποίο όμως δεν μπορεί να συμβεί (<http://en.wikipedia.org/wiki/Atenolol>).

### **Μεταβολική τύχη στο υδάτινο περιβάλλον**

Στην είσοδο των ΕΕΝ η μέση συγκέντρωση της συγκεκριμένης ουσίας έχει προσδιοριστεί στα 470 ng/l, ενώ η μέγιστη βρίσκεται στα 900 ng/l (M. Huerta-Fontela et al, 2011).

Σε υπόγεια νερά η συγκέντρωση της ουσίας έχει ανιχνευτεί σε μέση συγκέντρωση στα 4 ng/l, ενώ η μέγιστη συγκέντρωση προσδιορίζεται στα 10 ng/l (M. Huerta-Fontela et al., 2011). Επιπρόσθετα, σε επιφανειακά νερά, η μέγιστη τιμή της ουσίας έχει προσδιοριστεί στα 560 ng/l τη στιγμή που η μέση τιμή κυμαίνεται έως τα 314 ng/l (B. Kasprzyk-Hordern et al., 2008 και A. Pal et al., 2010). Περίπου στην ίδια τάξη συγκέντρωσης έχει ανιχνευτεί και από άλλους ερευνητές, στα 0,25 μg/l (Gros et al., 2006), ενώ η έρευνα των Y. Valcárcel et al. (2011) αναφέρει ότι η συγκέντρωση της ουσίας κυμαίνεται μεταξύ 318-6.042 ng/l.

## Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων

### Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας

Ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας από ένα δευτεροβάθμιο σύστημα ενεργού ιλύος προσδιορίστηκε στο 81%, ενώ από ένα δευτεροβάθμιο σύστημα trickling filters beds προσδιορίστηκε στο 70% (B. Kasprzyk-Hordern et al., 2009). Η έρευνα των J. Sirma et al. (2010), προσδιόρισε έναν πολύ μικρότερο βαθμό απομάκρυνσης, κατά μέσο όρο, της συγκεκριμένης ουσίας από ένα συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος, στο 44%. Αρκετά μεγαλύτερος βαθμός προσδιορίζεται, στο 58% από την έρευνα των N.Vieno et al. (2007), στο 61,2% από τους Radjenovic et al. (2009), ακόμα μεγαλύτερος, στο 68%, κατά τους Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009) και σε ποσοστό 84% προσδιορίζουν οι T.A. Ternes et al. (2007). Η μέγιστη τιμή βαθμού απομάκρυνσης της ουσίας παρόλα αυτά έχει προσδιοριστεί στο 97%. Σύμφωνα με την έρευνα των A.Y.-Chen Lin et al. (2009), η συγκεκριμένη ουσία παρουσιάζει ποσοστό απομάκρυνσης που κυμαίνεται μεταξύ 45-92%.

### MBR

Σε σύστημα βιομεμβρανών, ο βαθμός απομάκρυνσης είναι καλύτερος, σε σύγκριση με το συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος, όπως επιβεβαιώνουν οι ερευνητές J. Sirma et al. (2010), δίνοντας ένα βαθμό απομάκρυνσης στο 71% κατά μέσο όρο, ο οποίος είναι μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο βαθμό απομάκρυνσης στο σύστημα του ενεργού ιλύος κατά 27%. Σε εύρος ποσοστού μεταξύ 69,5-76,7% αποφαίνεται η έρευνα των Radjenovic et al. (2009), ενώ σε μεγαλύτερο βαθμό απομάκρυνσης από 91% προσδιορίζουν οι Lundstrom et al. (2010) και Laven et al. (2009).

### Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας

Στα έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας, όπου πραγματοποιείται περαιτέρω επεξεργασία των λυμάτων, τα οποία εξέρχονται από τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας με μεθόδους όπως είναι η αμμοδιήθηση, επιτυγχάνεται ένας

βαθμός απομάκρυνσης, ο οποίος είναι μικρότερος σε σύγκριση με τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας και φτάνει το 56% (Lundstrom et al., 2010, Laven et al., 2009). Η επιπλέον επεξεργασία, μετά την αμμοδιήθηση, με σύστημα MBBR προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης σε ποσοστό 72% (Lundstrom et al., 2010, Laven et al., 2009).

Εναλλακτικά, μετά τη διεργασία της αμμοδιήθησης εάν εφαρμοστεί η διεργασία της οζόνωσης, τότε προσφέρεται ένας βαθμός απομάκρυνσης σε ποσοστό μεγαλύτερο από 95% (Lundstrom et al., 2010, Laven et al., 2009). Στο τελευταίο σύστημα (αμμοδιήθηση και οζόνωση), εφόσον προστεθεί και η το σύστημα MBBR, τότε προσφέρεται ένας βαθμός απομάκρυνσης σε ποσοστό μεγαλύτερο από 97% (Lundstrom et al., 2010, Laven et al., 2009).

Σύμφωνα με την έρευνα των Rosal et al. (2008), η επεξεργασία με οζόνωση και υπεροξείδιο του υδρογόνου (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), προσέφερε έναν βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας σε ποσοστό 77% και σε διάρκεια μόλις 5 λεπτών. Επιπρόσθετα, η επεξεργασία με αλκαλική οζόνωση είχε την ίδια απόδοση και στον ίδιο χρόνο.

Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις ΕΕΛ δίνονται στους πίνακες που ακολουθούν.

**Πίνακας 1α.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
97 (μέγιστη τιμή)	T.A. Ternes et al. (2007)
84	T.A. Ternes et al. (2007)
81	B. Kasprzyk-Hordern et al. (2009)
70 (βιολογικά φίλτρα)	B. Kasprzyk-Hordern et al. (2009)
68	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)
61,2	Radjenovic et al. (2009)

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
58	N.Vieno et al. (2007)
45-92	A.Y.-Chen Lin et al. (2009)
44	J. Sipma et al. (2010)

**Πίνακας 1β.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
91	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)
71	J. Sipma et al. (2010)
69,5-76,7	Radjenovic et al. (2009)

**Πίνακας 1δ.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
56 (αμμοδιύλιση), είναι μικρότερος σε σχέση με τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)
72 (αμμοδιύλιση και MBBR)	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)
77 (οζόνωση και υπεροξείδιο του υδρογόνου)	Rosal et al. (2008)

<b>Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
77 (αλκαλική οζόνωση)	Rosal et al. (2008)
95 (αμμοδιύλιση και οζόνωση)	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)
97 (αμμοδιύλιση, οζόνωση και MBBR)	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)

### **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού**

#### Συμβατική εγκατάσταση επεξεργασίας νερού

Η προχλωρίωση δεν προσφέρει ιδιαίτερη απομάκρυνση της συγκεκριμένης ουσίας δεδομένου ότι η μέση συγκέντρωση δεν μειώνεται καθόλου (M. Huerta-Fontela et al., 2011). Επιπρόσθετα, ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας κατά την διεργασία του αμμοδιυλιστηρίου, σε σύγκριση με τη συγκέντρωση εισόδου στην εγκατάσταση επεξεργασίας νερού είναι κατά 20%, βάσει των μέσων και των μέγιστων τιμών συγκέντρωσης της ουσίας (M. Huerta-Fontela et al., 2011).

Συμπερασματικά, ο συνολικός βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας κατά τα στάδια επεξεργασίας μία συμβατικής εγκατάστασης επεξεργασίας νερού, σε σύγκριση με τη συγκέντρωση εισόδου στην εγκατάσταση επεξεργασίας νερού είναι κατά 97%, βάσει των μέσων τιμών και των μέγιστων τιμών συγκέντρωσης της ουσίας (M. Huerta-Fontela et al., 2011).

#### Προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού

Ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας κατά την διεργασία της οζόνωσης, σε σύγκριση με τη συγκέντρωση εισόδου στην εγκατάσταση επεξεργασίας νερού είναι κατά 90%, βάσει των μέσων τιμών και των μέγιστων τιμών συγκέντρωσης της ουσίας (M. Huerta-Fontela et al., 2011).



Επιπρόσθετα, ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας κατά την διεργασία διήθησης μέσω κοκκώδη ενεργού άνθρακα, σε σύγκριση με τη συγκέντρωση εισόδου στην εγκατάσταση επεξεργασίας νερού είναι κατά 96%, βάσει των μέσων τιμών και 92% βάσει των μέγιστων τιμών συγκέντρωσης της ουσίας (M. Huerta-Fontela et al., 2011).

### **Συμπέρασμα**

Κατά τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας κυμαίνεται σε ποσοστά, από 44-84%.

Κατά τα έργα επεξεργασίας λυμάτων με σύστημα βιομεμβρανών (MBR), ο βαθμός απομάκρυνσης κυμαίνεται στο διάστημα από 69,5-91%.

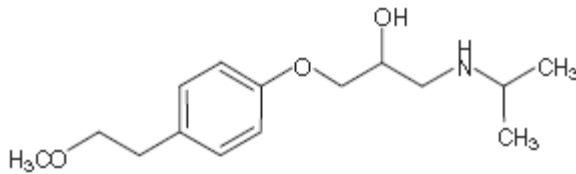
Κατά τα έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία εξαρτάται από την εκάστοτε χρησιμοποιούμενη μέθοδο επεξεργασίας αυτών. Πιο συγκεκριμένα, η αμμοδιύλιση προσφέρει το μικρότερο βαθμό απομάκρυνσης (56%), η αλκαλική οζόνωση στο 77%, ενώ ο συνδυασμός μεθόδων (αμμοδιύλιση και οζόνωση, αμμοδιύλιση/οζόνωση και MBBR) προσφέρουν βαθμό απομάκρυνσης πάνω από 95%.



### 10.6.2 Ουσία Metoprolol

#### Περιγραφή

Η ουσία metoprolol ανήκει στην θεραπευτική κατηγορία των β-blocker (εκλεκτικός αναστολέας β<sub>1</sub>) και χρησιμοποιείται στη θεραπεία πολλών ασθενειών του καρδιαγγειακού συστήματος, ειδικότερα στην υπέρταση (<http://en.wikipedia.org/wiki/Metoprolol>). Ο χημικός τύπος της ουσίας είναι C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>3</sub> και το μοριακό βάρος είναι στα 267,36 g/mol. Η χημική δομή της ουσίας φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί.



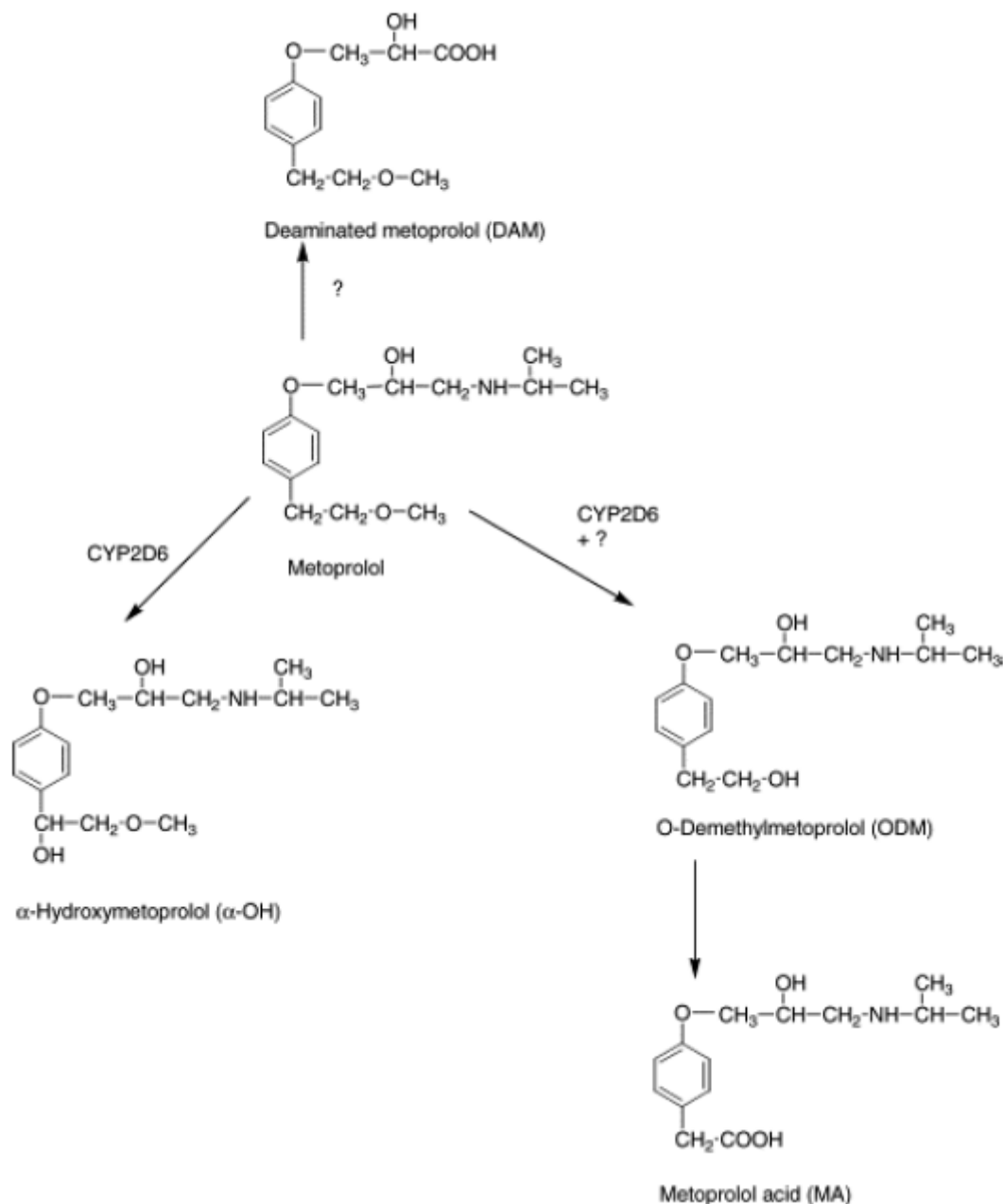
**Εικόνα 1.** Χημική δομή της ουσίας metoprolol

Πηγή: M. Petrovic and D. Barcelo (2007)

#### Ιδιότητες

Η ουσία metoprolol παρουσιάζει χαμηλό ποσοστό βιοδιαθεσιμότητας στον ανθρώπινο οργανισμό, κατά τη διάρκεια θεραπευτικής χρήσης, κατά 12%. Κατά την είσοδο της στον ανθρώπινο οργανισμό μεταβολίζεται στο ήπαρ, ενώ ο χρόνος ημιζωής της κυμαίνεται μεταξύ 3-7 ώρες (<http://en.wikipedia.org/wiki/Metoprolol>).

Η τιμή του μεγέθους pK<sub>a</sub> είναι 9,6 και του μεγέθους logK<sub>ow</sub> είναι 1,88 (M. Petrovic and D. Barcelo, 2007). Το μεταβολικό μονοπάτι για την αποδόμηση της metoprolol δίνεται στην εικόνα που ακολουθεί.



**Εικόνα 2.** Μεταβολικό μονοπάτι κατά την αποδόμηση της ουσίας metoprolol.

Πηγή: Fang, Semple et al. (2004), Els Schuman (2008)

### Χρήσεις

Η ουσία metoprolol χρησιμοποιείται για μια σειρά παθήσεων όπως είναι η υπέρταση, η στηθάγχη, το οξύ έμφραγμα του μυοκαρδίου, η υπερκοιλιακή ταχυκαρδία, η κοιλιακή ταχυκαρδία, η συμφορητική καρδιακή ανεπάρκεια, για την πρόληψη της ημικρανίας. Επιπρόσθετα, χρησιμοποιείται για τη θεραπεία της καρδιακής ανεπάρκειας, για αγγειοπνευμονογαστρικές συγκοπές, για τη

θεραπεία του υπερθυρεοειδισμού, στο σύνδρομο QT, ειδικά για τους ασθενείς με άσθμα. Λόγω της επιλεκτικότητας της στο μπλοκάρισμα των β1 υποδοχέων στην καρδιά, η ουσία metoprolol επίσης συνταγογραφείται για χρήση off-label σε αγχώδεις διαταραχές, όπως στο άγχος των επιδόσεων, στην κοινωνική αγχώδη διαταραχή και άλλες (<http://en.wikipedia.org/wiki/Metoprolol>).

Στην περίπτωση της Αυστραλίας, η κατανάλωση της Metoprolol το 1998 ήταν 313,5 mg/κάτοικο, ενώ στην Ισπανία το 2003 ήταν στα 53,2 mg/κάτοικο. Στη Γερμανία φαίνεται να υπάρχει η μεγαλύτερη καταγεγραμμένη κατανάλωση της συγκεκριμένης ουσίας, φθάνοντας τα 631,1 mg/κάτοικο (M. Carballa et al., 2008).

### **Μεταβολική τύχη στο υδάτινο περιβάλλον**

Στην είσοδο των EEN η μέση συγκέντρωση της συγκεκριμένης ουσίας έχει προσδιοριστεί στα 90 ng/l, ενώ η μέγιστη βρίσκεται στα 380 ng/l (M. Huerta-Fontela et al., 2011), ενώ σύμφωνα με την έρευνα των O.A. H. Jones et al. (2001) η ουσία ανιχνεύτηκε στις εξόδους των EEL σε τιμές συγκεντρώσεων στην τάξη των 2.200 ng/l.

Σε υπόγεια νερά, η συγκέντρωση της ουσίας έχει ανιχνευτεί σε μέση συγκέντρωση στα 6 ng/l, ενώ η μέγιστη συγκέντρωση προσδιορίζεται στα 12 ng/l (M. Huerta-Fontela et al., 2011).

Σε επιφανειακά νερά, η συγκεκριμένη ουσία έχει ανιχνευτεί σε συγκεντρώσεις της τάξης των 2 ng/l (M. Gros et al., 2010). Η μέγιστη τιμή έχει προσδιοριστεί στα 11 ng/l τη στιγμή που η μέση τιμή κυμαίνεται έως τα 9 ng/l (B. Kasprzyk-Hordern et al., 2008). Σε πολύ μεγαλύτερη συγκέντρωση έχει προσδιοριστεί από την έρευνα των Bendz D. et al. (2005), σε τιμές συγκεντρώσεων που κυμαίνονται έως στα 0,07 μg/l, ενώ η έρευνα των Y. Valcárcel et al. (2011) αναφέρει ότι η συγκέντρωση της ουσίας κυμαίνεται μεταξύ 25-76 ng/l.

## **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων**

### Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία, ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας είναι 15% (Q. Sui et al., 2010).

### Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Η έρευνα των J. Sirma et al. (2010), προσδιόρισε έναν βαθμό απομάκρυνσης, κατά μέσο όρο, της συγκεκριμένης ουσίας από ένα συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος στο 23%. Στο 24,7% προσδιορίζει η έρευνα των Radjenovic et al. (2009), λίγο μεγαλύτερος, στο 28%, προσδιορίζεται από την έρευνα των N.Vieno et al. (2007). Η έρευνα των T.A. Ternes et al. (2007) αναφέρει σε ποσοστό 65%, ενώ η μέγιστη τιμή του βαθμού απομάκρυνσης προσδιορίστηκε στο 77% από τους N.Vieno et al. (2007). Σε αρκετά ικανοποιητικό βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας, από ένα δευτεροβάθμιο σύστημα ενεργού ιλύος, προκύπτει από την έρευνα των B. Kasprzyk-Hordern et al. (2009) σύμφωνα με τους οποίους βρίσκεται σε ποσοστό 55%, ενώ από ένα δευτεροβάθμιο σύστημα προσκολλημένης βιομάζας (βιολογικά φίλτρα) ο βαθμός απομάκρυνσης είναι αρνητικός. Επίσης, η έρευνα των Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009) σε μία δευτεροβάθμια επεξεργασία λυμάτων καταλήγει στο συμπέρασμα ότι η επεξεργασία αυτή δεν προσφέρει κάποιο βαθμό απομάκρυνσης για τη συγκεκριμένη ουσία.

Σύμφωνα με την έρευνα των A.Y.-Chen Lin et al. (2009), η συγκεκριμένη ουσία παρουσιάζει ποσοστό απομάκρυνσης που κυμαίνεται έως 26,7%, ενώ η έρευνα των Whelehan et al. (2010) και των M.D. Hernando et al. (2007) προσδιορίζουν σε εύρος 0-83% και 10-83% αντίστοιχα.

Τέλος, σε πολύ χαμηλό βαθμό απομάκρυνσης, κατά την δευτεροβάθμια επεξεργασία, για τη συγκεκριμένη ουσία προσδιορίζεται από την έρευνα των Q. Sui et al. (2010) σύμφωνα με τους οποίους βρίσκεται σε ποσοστό 12%.

MBR

Σε σύστημα βιομεμβρανών, ο βαθμός απομάκρυνσης είναι καλύτερος, σε σύγκριση με το συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος, όπως επιβεβαιώνουν και οι ερευνητές J. Sirma et al. (2010), δίνοντας ένα βαθμό απομάκρυνσης στο 44% κατά μέσο όρο, ο οποίος είναι μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο βαθμό του ενεργού ιλύος κατά 21%. Η έρευνα των Radjenovic et al. (2009) προσδιορίζει το εύρος ποσοστού να κυμαίνεται μεταξύ 29,5-44,2%, ενώ σε πολύ μεγαλύτερο βαθμό απομάκρυνσης κατά το σύστημα MBR αναφέρεται από την έρευνα των Lundstrom et al. (2010) και Laven et al. (2009) κατά τους οποίους φτάνει σε ποσοστό 80%.

Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Σύμφωνα με την έρευνα των Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009), η δευτεροβάθμια επεξεργασία σε συνδυασμό με την αμμοδιήθηση, ο βαθμός απομάκρυνσης που επιτυγχάνεται είναι αναποτελεσματικός. Επιπρόσθετα, η αμμοδιήθηση σε συνέχεια με σύστημα MBBR προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης 36% (Lundstrom et al., 2010, Laven et al., 2009). Ακόμα, η αμμοδιήθηση σε συνέχεια με οζόνωση προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης μεγαλύτερο από 90% (Lundstrom et al., 2010, Laven et al., 2009). Επιπλέον, η αμμοδιήθηση σε συνέχεια με οζόνωση και σύστημα MBBR προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης μεγαλύτερο από 95% (Lundstrom et al., 2010, Laven et al., 2009).

Η διεργασία της οζόνωσης, ως τριτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων προσφέρει έναν συνολικό βαθμό απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας έως 80-90% (Q. Sui et al., 2010).

Τέλος, σύμφωνα με την έρευνα των Rosal et al. (2008), η επεξεργασία με οζόνωση και υπεροξείδιο του υδρογόνου ( $H_2O_2$ ), προσέφερε έναν βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας σε ποσοστό 22% και σε διάρκεια μόλις 5 λεπτών, ενώ η επεξεργασία με αλκαλική οζόνωση είχε απόδοση 12,5% στον ίδιο χρόνο.

Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις ΕΕΛ δίνονται στους πίνακες που ακολουθούν.

**Πίνακας 1α.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
15	Q. Sui et al. (2010)

**Πίνακας 1β.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
Αρνητικός (βιολογικά φίλτρα)	B. Kasprzyk-Hordern et al. (2009)
Μηδενικός	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)
12	Q. Sui et al. (2010)
23	J. Sipma et al. (2010)
24,7	Radjenovic et al. (2009)
26,7	A.Y.-Chen Lin et al. (2009)
28 (μέγιστη τιμή 77)	N.Vieno et al. (2007)
55	B. Kasprzyk-Hordern et al. (2009)
65	T.A. Ternes et al. (2007)
0-83	Whelehan et al. (2010)
10-83	M.D. Hernando et al. (2007)



**Πίνακας 1γ.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
44	J. Sipma et al. (2010)
29,5-44,4	Radjenovic et al. (2009)
80	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)

**Πίνακας 1δ.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
Μηδενικός (αμμοδιύλιση)	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)
36 (αμμοδιύλιση και MBBR)	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)
> 90 (αμμοδιύλιση και οζόνωση)	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)
> 95 (αμμοδιύλιση, οζόνωση και MBBR)	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)
80-90 (οζόνωση)	Q. Sui et al. (2010)
22 (οζόνωση και υπεροξείδιο του υδρογόνου)	Rosal et al. (2008)
12,5 (αλκαλική οζόνωση)	Rosal et al. (2008)

## **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού**

### Συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού

Η προχλωρίωση προσφέρει ικανοποιητική απομάκρυνση της συγκεκριμένης ουσίας δεδομένου ότι η μέση συγκέντρωση μειώνεται κατά 88% σε μέσες τιμές συγκεντρώσεων και κατά 94% σε μέγιστες τιμές συγκεντρώσεων (M. Huerta-Fontela et al., 2011).

Ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας κατά την διεργασία του αμμοδιυλιστηρίου, σε σύγκριση με τη συγκέντρωση εισόδου στην εγκατάσταση επεξεργασίας νερού εμφανίζεται μικρότερος και υπολογίζεται απομείωση της συγκέντρωσης κατά 74%, βάσει των μέσων τιμών και 78% βάσει των μέγιστων τιμών συγκέντρωσης (M. Huerta-Fontela et al., 2011).

Συμπερασματικά, ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας κατά τα στάδια επεξεργασίας μία συμβατικής εγκατάστασης επεξεργασίας νερού, σε σύγκριση με τη συγκέντρωση εισόδου στην εγκατάσταση επεξεργασίας νερού είναι κατά 100%, βάσει των μέσων τιμών και των μέγιστων τιμών συγκέντρωσης, δεδομένου ότι δεν ανιχνεύεται κάποια συγκέντρωση στην έξοδο των εγκαταστάσεων (M. Huerta-Fontela et al., 2011).

### Προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού

Η εφαρμογή της νανοδιύλισης προσέδωσε έναν βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας σε ποσοστό 95%, ενώ η διεργασία της αντίστροφης ώσμωσης προσέδωσε έναν βαθμό απομάκρυνσης που κυμαίνεται μεταξύ 82-100% (Radjenovic et al., 2008).

Ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας κατά την διεργασία της οζόνωσης, σε σύγκριση με τη συγκέντρωση εισόδου στην εγκατάσταση επεξεργασίας νερού είναι κατά 94%, βάσει των μέσων τιμών και 97% βάσει των μέγιστων τιμών συγκέντρωσης (M. Huerta-Fontela et al., 2011).

Επίσης, ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας κατά την διεργασία διήθησης μέσω κοκκώδη ενεργού άνθρακα, σε σύγκριση με τη συγκέντρωση εισόδου στην εγκατάσταση επεξεργασίας νερού είναι κατά 96%, βάσει των

μέσων τιμών και 97% βάσει των μέγιστων τιμών συγκέντρωσης (M. Huerta-Fontela et al., 2011).

Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις ΕΕΝ δίνονται στους πίνακες που ακολουθούν.

**Πίνακας 2α.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού. Συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού.

<b>Συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
88 (προχλωρίωση)	M. Huerta-Fontela et al. (2011)
74 (αμμοδιυλιστήριο)	M. Huerta-Fontela et al. (2011)
100	M. Huerta-Fontela et al. (2011)

**Πίνακας 2β.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού. Προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού.

<b>Προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
94 (οζόνωση)	M. Huerta-Fontela et al. (2011)
95 (νανοδιύλιση)	Radjenovic et al. (2008)
96 (κοκκώδης ενεργός άνθρακας)	M. Huerta-Fontela et al. (2011)
82-100 (αντίστροφη ώσμωση)	Radjenovic et al. (2008)

### **Συμπέρασμα**

Η απομείωση της συγκέντρωσης της συγκεκριμένης ουσίας σε μία ΕΕΛ εξασφαλίζεται από την τριτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων σε ποσοστό πάνω από 95% της συνολικής απομάκρυνσης, ενώ δίνει μικρό βάρος κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία (Sui et al., 2010).

Κατά τα έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας, έχει παρατηρηθεί, κατά την βιβλιογραφική ανασκόπηση, ότι η συγκέντρωση της συγκεκριμένης ουσίας μειώνεται σε ποσοστό 15%.

Κατά τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας κυμαίνεται από αρνητικά ποσοστά έως 83%, με το μέσο όρο των βαθμών απομάκρυνσης να βρίσκεται πάνω από 44%.

Κατά τα έργα επεξεργασίας λυμάτων με σύστημα βιομεμβρανών (MBR), ο βαθμός απομάκρυνσης κυμαίνεται στο διάστημα από 29,5 έως 80%, με το μέσο όρο των βαθμών απομάκρυνσης να βρίσκεται πάνω από 50%.

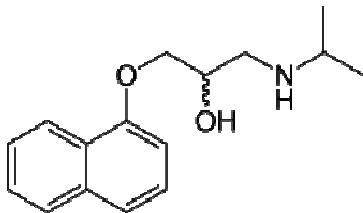
Κατά τα έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία εξαρτάται από την εκάστοτε χρησιμοποιούμενη μέθοδο επεξεργασίας αυτών. Πιο συγκεκριμένα, η επεξεργασία με αμμοδιύλιση προσφέρει μηδενικό βαθμό απομάκρυνσης, η διεργασία της αλκαλικής οζόνωσης στο 12,5%, ενώ η διεργασία της οζόνωσης προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας σε ποσοστό 80-90%. Ο συνδυασμός διεργασιών της οζόνωσης με υπεροξείδιο του υδρογόνου συνεισφέρει κατά 22% στη μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας, ενώ ο συνδυασμός της αμμοδιύλισης με οζόνωση/ MBBR προσφέρει καλύτερα ποσοστά, μεγαλύτερα του 95%.

Κατά τα έργα επεξεργασίας στις εγκαταστάσεις του νερού, ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία εξαρτάται από την εκάστοτε χρησιμοποιούμενη μέθοδο επεξεργασίας αυτών. Πιο συγκεκριμένα, η επεξεργασία με το συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού και συγκεκριμένα κατά την προχλωρίωση επιτυγχάνεται βαθμός απομάκρυνσης κατά 88% της αρχικής συγκέντρωσης. Κατά τη διεργασία του αμμοδιυλιστηρίου επιτυγχάνεται ποσοστό απομάκρυνσης στο 74%, ενώ συνολικά το συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού προσφέρει πλήρη απομάκρυνση της συγκεκριμένης ουσίας. Άλλες προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού δίνουν λίγο καλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης (82-100%), με διεργασίες όπως είναι η οζόνωση (94%), η νανοδιύλιση (95%), ο ενεργός άνθρακας (96%) και η αντίστροφη ώσμωση (82-100%).

### 10.6.3 Ουσία Propranolol

#### Περιγραφή

Η ουσία propranolol είναι μία αντιυπερτασική, συμπαθολυτική ουσία και ανήκει στην κατηγορία των μη εκλεκτικών β-αναστολέων (b-blockers). Παρεμποδίζει το σήμα από το νευρικό σύστημα που είναι υπεύθυνο για την διέγερση του καρδιακού παλμού. Ο χημικός τύπος της ουσίας είναι  $C_{16}H_{21}NO_2$  και το μοριακό βάρος είναι στα 259,34 g/mol. Η χημική δομή της ουσίας φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί ([http:// en.wikipedia.org/wiki/Propranolol](http://en.wikipedia.org/wiki/Propranolol)).



**Εικόνα 1.** Χημική δομή της ουσίας propranolol

#### Ιδιότητες

Η ουσία propranolol παρουσιάζει ποσοστό βιοδιαθεσιμότητας στον ανθρώπινο οργανισμό, κατά τη διάρκεια θεραπευτικής χρήσης, μόλις κατά 26%. Κατά την είσοδο της στον ανθρώπινο οργανισμό μεταβολίζεται στο ήπαρ, ενώ ο χρόνος ημιζωής της στο ανθρώπινο σώμα κυμαίνεται μεταξύ 4-5 ώρες ([http:// en.wikipedia.org/ wiki/Propranolol](http://en.wikipedia.org/wiki/Propranolol)). Επιπρόσθετα, η ουσία έχει μικρή αποδόμηση κατά την έκθεσή της στον ήλιο με χρόνο υποδιπλασιασμού στις 6-8,3 ώρες (A. Pal et al., 2010), η βιοαποδόμηση της ουσίας πραγματοποιείται με χρόνο υποδιπλασιασμού στις 120-620 ώρες (A. Pal et al., 2010), ενώ ο χρόνος ημι-ζωής κατά την φωτοδιάσπαση (photodegradation) για την συγκεκριμένη ουσία φτάνει τις 16,8 ημέρες σε χειμερινή περίοδο και σε γεωγραφικό πλάτος 50°B. Η παρουσία νιτρικών σε συγκέντρωση 5-15 mg/l δεν επιφέρει κάποια επίπτωση στον χρόνο ημιζωής της ουσίας. Επιπρόσθετα, η παρουσία χουμικών οξέων σε συγκέντρωση 5 mg/l ενεργούν ως φωτοευαισθητοποιητές

(photosensitizers) κατά τη διάρκεια της φωτοδιάσπασης της ουσίας (R. Andreozzi et al., 2003).

### **Χρήσεις**

Οι συμπαθολυτικές ουσίες χρησιμοποιούνται για τη θεραπεία της υπέρτασης, του άγχους και του πανικού. Συνταγογραφείται σε ασθενείς με υψηλή καρδιακή πίεση, στηθάγχη, ημικρανίες και θυρωειδή. Το 2002 στη Γερμανία συνταγογραφήθηκαν 2 τόνοι φαρμάκου ετησίως. Η ουσία propranolol αποτελεί μια από τις απαγορευμένες ουσίες στους Ολυμπιακούς Αγώνες (<http://en.wikipedia.org/wiki/Propranolol>).

### **Τοξικότητα**

Η προπρανολόλη είναι εξαιρετικά τοξική για τους υδάτινους μικροοργανισμούς (Cleuvers, 2003). Αναφέρονται πιθανές επιπτώσεις της ουσίας σε άλγη, οστρακοειδή και ψάρια (Huggett et al., 2002). Επίσης μελέτες έδειξαν ότι η παρουσία του φαρμάκου έχει αρνητικές επιπτώσεις σε πρωτόζωα (Nalecz-Jawecki και Sawicki., 2003).

### **Μεταβολική τύχη στο υδάτινο περιβάλλον**

Η προπρανολόλη έχει ανιχνευθεί σε απορροές βιολογικών καθαρισμών καθώς και σε επιφανειακά νερά. Ο Ternes (1998) αναφέρει ότι η ημερήσια ποσότητα της ουσίας που φθάνει στις μονάδες βιολογικής επεξεργασίας είναι 520g/ημέρα ενώ στην έξοδο μετρήθηκε συγκέντρωση 0,29 μg/l. Παρόμοια αποτελέσματα έδειξε και μελέτη από τους Hirsch et al. (1996) με μετρούμενη τιμή στην έξοδο 0,3 μg/l. Επίσης, σε απορροές διαφόρων χωρών της Ευρώπης μετρήθηκαν συγκεντρώσεις από 0,01 έως 0,09 μg/l (Andreozzi et al., 2003), ενώ στις ΗΠΑ η μέγιστη τιμή ήταν 1,9 μg/l με μέση τιμή τα 0.037 μg/l (Huggett et al., 2002). Η ύπαρξη του φαρμάκου έχει βρεθεί και σε ποτάμια και άλλα επιφανειακά νερά στην Γερμανία σε συγκεντρώσεις μεταξύ 0,1 και 0,59 μg/l (Ternes et al., 1998, Hirsch et al., 1996).

Επιπρόσθετα, σύμφωνα με την έρευνα των Y. Valcárcel et al. (2011) η συγκέντρωση της ουσίας στα επιφανειακά νερά κυμαίνεται μεταξύ 15-178 ng/l, ενώ σύμφωνα με την έρευνα των A. Pal et al. (2010) βρίσκεται έως τα 20 ng/l.

### **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων**

#### Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας από ένα συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος βρίσκεται σε ποσοστό 8% κατά τους Lundstrom et al. (2010) και Laven et al. (2009), σε ποσοστό 22% προσδιορίζεται από τους Besse and Garric (2007), ενώ από την έρευνα των Radjenovic et al. (2009) προσδιορίζεται στο 58,8%. Επιπρόσθετα, η έρευνα των J. Sipma et al. (2010) προσδιορίζει σε ποσοστό 59%, η έρευνα των T.A. Ternes et al. (2007) προσδιορίζει καλύτερο ποσοστό, στο 65%, ενώ ακόμα καλύτερο ποσοστό αναφέρεται από την έρευνα των M.D. Hernando et al. (2007), στο 95%.

Ακόμα, σύμφωνα με την έρευνα των B. Kasprzyk-Hordern et al. (2009), ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας από ένα δευτεροβάθμιο συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος ανέρχεται σε ποσοστό 37%, ενώ από ένα σύστημα προσκολλημένης βιομάζας (βιολογικά φίλτρα) ο βαθμός απομάκρυνσης είναι αρνητικός κατά -20%.

#### MBR

Ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας από ένα σύστημα MBR βρίσκεται σε ποσοστό που κυμαίνεται μεταξύ 65,5-77,6% (Radjenovic et al., 2009), η έρευνα των J. Sipma et al. (2010) προσδιορίζει σε ποσοστό 72%, ενώ οι Lundstrom et al. (2010) και Laven et al. (2009) προσδιορίζουν αρνητικό βαθμό απομάκρυνσης, εφόσον η συγκέντρωση στην έξοδο του συστήματος MBR είναι μεγαλύτερη σε σύγκριση με την συγκέντρωση εισόδου στην εγκατάσταση κατά 8%.

Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Η επεξεργασία της εξόδου των ΕΕΛ, μετά από δευτεροβάθμια επεξεργασία, με κοκκώδη ενεργό άνθρακα (GAC), έδωσε την περαιτέρω μείωση στη συγκέντρωση της propranolol κατά 17% (D.P. Grover et al., 2011).

Οι Lundstrom et al. (2010) και Laven et al. (2009) κατά την διεργασία της αμμοδιύλισης προσδιορίζουν αρνητικό βαθμό απομάκρυνσης, εφόσον η συγκέντρωση στην έξοδο του συμβατικού συστήματος που συνεχίζει σε διύλιση είναι μεγαλύτερη σε σύγκριση με την συγκέντρωση εισόδου στην εγκατάσταση κατά 3,5%.

Επιπρόσθετα, η διεργασία της αμμοδιήθησης σε συνέχεια με σύστημα MBBR προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης μόλις 3,5% (Lundstrom et al., 2010, Laven et al., 2009). Εναλλακτικά, η αμμοδιήθηση σε συνέχεια με οζόνωση προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης μεγαλύτερο από 82% (Lundstrom et al., 2010, Laven et al., 2009), ενώ η αμμοδιήθηση σε συνέχεια με οζόνωση και σύστημα MBBR προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης μεγαλύτερο από 94% (Lundstrom et al., 2010, Laven et al., 2009).

Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις ΕΕΛ δίνονται στους πίνακες που ακολουθούν.

**Πίνακας 1α.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
-20 (βιολογικά φίλτρα)	B. Kasprzyk-Hordern et al. (2009)
8	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)
22	Besse and Garric (2007)
37	B. Kasprzyk-Hordern et al. (2009)
58,8	Radjenovic et al. (2009)



<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
59	J. Sipma et al. (2010)
65	T.A. Ternes et al. (2007)
95	M.D. Hernando et al. (2007)

**Πίνακας 1β.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
65,5-77,6	Radjenovic et al. (2009)
72	J. Sipma et al. (2010)
-8	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)

**Πίνακας 1γ.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
-3,5 (αμμοδιύλιση)	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)
17 (κοκκώδης ενεργός άνθρακας)	D.P. Grover et al. (2011)
3,5 (αμμοδιύλιση και MBBR)	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)
> 82 (αμμοδιύλιση και οζόνωση)	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)

<b>Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
> 94 (αμμοδιύλιση, οζόνωση και MBBR)	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)

### **Συμπεράσματα**

Κατά τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας κυμαίνεται από 8 έως 95%, με το μέσο όρο των βαθμών απομάκρυνσης να βρίσκεται πάνω από 50%.

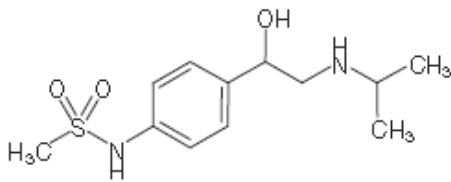
Κατά τα έργα επεξεργασίας λυμάτων με σύστημα βιομεμβρανών (MBR), ο βαθμός απομάκρυνσης κυμαίνεται στο διάστημα από αρνητικές τιμές έως 77,6%, με το μέσο όρο των βαθμών απομάκρυνσης να βρίσκεται πάνω από 71%.

Κατά τα έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία εξαρτάται από την εκάστοτε χρησιμοποιούμενη μέθοδο επεξεργασίας αυτών. Πιο συγκεκριμένα, η επεξεργασία με αμμοδιύλιση προσφέρει αρνητικό βαθμό απομάκρυνσης (-3,5%), ενώ ο συνδυασμός της αμμοδιύλισης με οζόνωση και/ή σύστημα MBBR προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας μεγαλύτερο του 94%. Επιπρόσθετα, η επεξεργασία με ενεργό άνθρακα επιτυγχάνει έναν βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας σε ποσοστό 17%.

### 10.6.4 Ουσία Sotalol

#### Περιγραφή

Η ουσία sotalol ανήκει στην θεραπευτική κατηγορία των μη επιλεκτικών β-αδρενεργικών αναστολέων (β-blocker). Ο χημικός τύπος της ουσίας είναι  $C_{12}H_{20}N_2O_3S$  και το μοριακό της βάρος είναι στα 272,37 g/mol. Η χημική δομή της ουσίας φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί.



Η ονομασία κατά IUPAC είναι (RS)-N-{4-[1-hydroxy-2-(propan-2-ylamino)ethyl]phenyl}methanesulfonamide

**Εικόνα 1.** Χημική δομή της ουσίας sotalol

Πηγή: M. Petrovic and D. Barcelo (2007)

#### Ιδιότητες

Η ουσία sotalol παρουσιάζει ποσοστό βιοδιαθεσιμότητας στον ανθρώπινο οργανισμό, κατά τη διάρκεια θεραπευτικής χρήσης, μεγαλύτερο από 95%. Κατά την είσοδο της στον ανθρώπινο οργανισμό δεν μεταβολίζεται, ενώ ο χρόνος ημιζωής της βρίσκεται στις 12 ώρες (<http://en.wikipedia.org/wiki/Sotalol>).

Η τιμή του μεγέθους  $pK_a^1$  είναι 8,2, του  $pK_a^2$  είναι 9,8 και του μεγέθους  $\log K_{ow}$  είναι 0,24 (M. Petrovic and D. Barcelo, 2007).

#### Χρήσεις

Η ουσία sotalol είναι ένα φάρμακο που χρησιμοποιείται σε άτομα με διαταραχές του ρυθμού (αρρυθμίες) της καρδιάς και για τη θεραπεία της υπέρτασης σε ορισμένα άτομα, αλλά και τη θεραπεία της κοιλιακής μαρμαρυγής και της κοιλιακής ταχυκαρδίας (<http://en.wikipedia.org/wiki/Sotalol>).

Στην περίπτωση της Αυστραλίας, η κατανάλωση της Trimethoprim το 1998 ήταν 106,3 mg/κάτοικο, ενώ στην Ισπανία το 2003 ήταν αρκετά χαμηλότερα, στα 16,2 mg/κάτοικο (M. Carballa et al., 2008).

### **Μεταβολική τύχη στο υδάτινο περιβάλλον**

Στην είσοδο των EEN η μέση συγκέντρωση της συγκεκριμένης ουσίας έχει προσδιοριστεί στα 100 ng/l, ενώ η μέγιστη βρίσκεται στα 160 ng/l (M. Huerta-Fontela et al., 2011).

Επίσης, σε υπόγεια νερά, η συγκέντρωση της ουσίας έχει ανιχνευτεί σε μέση συγκέντρωση στα 6 ng/l, ενώ η μέγιστη συγκέντρωση προσδιορίζεται στα 16 ng/l (M. Huerta-Fontela et al., 2011).

Τέλος, στα επιφανειακά νερά, η συγκεκριμένη ουσία έχει ανιχνευτεί σε συγκεντρώσεις της τάξης των 12 ng/l (M. Gros et al., 2010). Σε αρκετά μεγαλύτερες τιμές συγκεντρώσεων προσδιορίζεται από την έρευνα των Gros M. et al. (2006) κατά την οποία, η συγκεκριμένη ουσία έχει ανιχνευτεί σε τιμές συγκεντρώσεων που κυμαίνονται έως στα 0,07 μg/l, ενώ η έρευνα των Y. Valcárcel et al. (2011) αναφέρει ότι η συγκέντρωση της ουσίας κυμαίνεται μεταξύ 123-864 ng/l.

### **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων**

#### Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Η έρευνα των Radjenovic et al. (2009) προσδιόρισε ένα βαθμό απομάκρυνσης στο 21,4%, η έρευνα των T.A. Ternes et al. (2007) στο 48%, ενώ η έρευνα των J. Sirma et al. (2010), προσδιόρισε έναν βαθμό απομάκρυνσης, κατά μέσο όρο, της συγκεκριμένης ουσίας, από ένα συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος, στο 55%. Λίγο μεγαλύτερος, στο 66%, προσδιορίζεται από την έρευνα των N.Vieno et al. (2007), ενώ η μέγιστη τιμή βαθμού απομάκρυνσης προσδιορίστηκε στο 75%.

#### MBR

Σε σύστημα βιομεμβρανών, ο βαθμός απομάκρυνσης είναι καλύτερος, σε σύγκριση με το συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος, το οποίο όμως δεν

επιβεβαιώνεται για την συγκεκριμένη ουσία, επειδή οι ερευνητές J. Sipma et al. (2010), δίνουν ένα βαθμό απομάκρυνσης στο 42% κατά μέσο όρο, σε σύστημα MBR, ο οποίος είναι μικρότερος από τον αντίστοιχο βαθμό του ενεργού ιλύος κατά 30%, ενώ η έρευνα των Radjenovic et al. (2009) καθορίζει το εύρος ποσοστού μεταξύ 30,4-53,1%.

#### Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Σύμφωνα με την έρευνα των Rosal et al. (2008), η επεξεργασία με οζόνωση και υπεροξείδιο του υδρογόνου (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), προσέφερε έναν βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας σε ποσοστό 7% και σε διάρκεια μόλις 5 λεπτών.

Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις ΕΕΛ δίνονται στους πίνακες που ακολουθούν.

**Πίνακας 1α.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
21,4	Radjenovic et al. (2009)
48	T.A. Ternes et al. (2007)
55 (μέση τιμή)	J. Sipma et al. (2010)
66	N.Vieno et al. (2007)

**Πίνακας 1β.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
42	J. Sipma et al. (2010)
30,4-53,1	Radjenovic et al. (2009)

**Πίνακας 1γ.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
7 (οζόνωση και υπεροξείδιο του υδρογόνου)	Rosal et al. (2008)

### **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού**

#### Συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού

Η προχλωρίωση δεν προσφέρει ιδιαίτερη απομάκρυνση της συγκεκριμένης ουσίας δεδομένου ότι η μέση συγκέντρωση δεν μειώνεται καθόλου (M. Huerta-Fontela et al., 2011).

Επιπρόσθετα, ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας κατά την διεργασία του αμμοδιωλιστηρίου, σε σύγκριση με τη συγκέντρωση εισόδου στην εγκατάσταση επεξεργασίας νερού υπολογίζεται κατά 47%, βάσει των μέσων τιμών και 58% βάσει των μέγιστων τιμών συγκέντρωσης (M. Huerta-Fontela et al., 2011).

Συμπερασματικά, ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας κατά τα στάδια επεξεργασίας μία συμβατικής εγκατάστασης επεξεργασίας νερού, σε σύγκριση με τη συγκέντρωση εισόδου στην εγκατάσταση επεξεργασίας νερού είναι κατά 98%, βάσει των μέσων τιμών και των μέγιστων τιμών συγκέντρωσης (M. Huerta-Fontela et al., 2011).

#### Προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού

Η εφαρμογή της νανοδιύλισης προσέδωσε έναν βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας σε ποσοστό 100%, ενώ η διεργασία της αντίστροφης ώσμωσης προσέδωσε έναν βαθμό απομάκρυνσης που κυμαίνεται μεταξύ 90-100% (Radjenovic et al., 2008).

Επιπρόσθετα, ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας κατά την διεργασία της οζόνωσης, σε σύγκριση με τη συγκέντρωση εισόδου στην εγκατάσταση επεξεργασίας νερού είναι κατά 96%, βάσει των μέσων τιμών και 93% βάσει των μέγιστων τιμών συγκέντρωσης (M. Huerta-Fontela et al., 2011).

Τέλος, ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας κατά την διεργασία διήθησης μέσω κοκκώδη ενεργού άνθρακα, σε σύγκριση με τη συγκέντρωση εισόδου στην εγκατάσταση επεξεργασίας νερού είναι κατά 96%, βάσει των μέσων τιμών και των μέγιστων τιμών συγκέντρωσης (M. Huerta-Fontela et al., 2011).

Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις EEN δίνονται στους πίνακες που ακολουθούν.

**Πίνακας 2α.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού. Συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού.

<b>Συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
Αμετάβλητος (προχλωρίωση)	M. Huerta-Fontela et al. (2011)
47 (αμμοδιυλιστήριο)	M. Huerta-Fontela et al. (2011)
98	M. Huerta-Fontela et al. (2011)

**Πίνακας 2β.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού. Προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού.

<b>Προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
100 (νανοδιύλιση)	Radjenovic et al. (2008)
90-100 (αντίστροφη ώσμωση)	Radjenovic et al. (2008)
96 (οζόνωση)	M. Huerta-Fontela et al. (2011)
96 (κοκκώδης ενεργός άνθρακας)	M. Huerta-Fontela et al. (2011)

### **Συμπεράσματα**

Κατά τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας κυμαίνεται από 21,4% έως 66%, με το μέσο όρο των βαθμών απομάκρυνσης να βρίσκεται πάνω από 48%.

Κατά τα έργα επεξεργασίας λυμάτων με σύστημα βιομεμβρανών (MBR), ο βαθμός απομάκρυνσης βρίσκεται κατά μέσο όρο στο 42%.

Κατά τα έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία εξαρτάται από την εκάστοτε χρησιμοποιούμενη μέθοδο επεξεργασίας αυτών. Πιο συγκεκριμένα, η



επεξεργασία με οζόνωση και υπεροξείδιο του υδρογόνου προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας μόλις κατά 7%.

Κατά τα έργα επεξεργασίας στις εγκαταστάσεις του νερού, ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία εξαρτάται από την εκάστοτε χρησιμοποιούμενη μέθοδο επεξεργασίας αυτών. Πιο συγκεκριμένα, η επεξεργασία με το συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού και συγκεκριμένα κατά το στάδιο της προχλωρίωσης δεν προσφέρει κάποιο βαθμό απομάκρυνσης της αρχικής συγκέντρωσης, κατά το στάδιο του αμμοδιυλιστηρίου επιτυγχάνεται μία μείωση της συγκέντρωσης κατά 47%, ενώ από το σύνολο των σταδίων μίας συμβατικής εγκατάστασης επεξεργασίας νερού επιτυγχάνεται ένας βαθμός απομάκρυνσης κατά 98%. Άλλες προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού όπως είναι η οζόνωση, η νανοδιύλιση, ο ενεργός άνθρακας και η αντίστροφη ώσμωση επιτυγχάνουν βαθμούς απομάκρυνσης της ουσίας μεγαλύτερους από 90%.

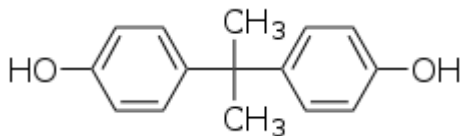


## 10.7 Κατηγορία φαρμακευτικών ενώσεων: Ορμόνες

### 10.7.1 Ουσία Bisphenol A (BPA)

#### Περιγραφή

Η ουσία bisphenol A είναι μία συνθετική ορμόνη, που ανήκει στην κατηγορία των μη-στεροειδών ενδοκρινικών ουσιών (Rojana et al., 2007). Πιο συγκεκριμένα, είναι μια οργανική ένωση με δύο μόρια φαινόλης ως χαρακτηριστικές λειτουργικές ομάδες. Μια έκθεση του 2010 από τις Ηνωμένες Πολιτείες, του Οργανισμού Τροφίμων και Φαρμάκων (FDA) ήγειρε επιπλέον ανησυχίες όσον αφορά την έκθεση των εμβρύων, των βρεφών και των μικρών παιδιών. Τον Σεπτέμβριο του 2010, ο Καναδάς έγινε η πρώτη χώρα που κύρηξε την BPA ως τοξική ουσία ([http://en.wikipedia.org/wiki/Bisphenol\\_A](http://en.wikipedia.org/wiki/Bisphenol_A)). Η χημική δομή της ουσίας φαίνεται στην εικόνα 1. Ο χημικός τύπος της ουσίας είναι  $C_{15}H_{16}O_2$  και το μοριακό βάρος στα 228,29 g/mol ([http://en.wikipedia.org/wiki/Bisphenol\\_A#Use](http://en.wikipedia.org/wiki/Bisphenol_A#Use)).



**Εικόνα 1.** Χημική δομή της ουσίας bisphenol A

#### Προέλευση

Προέρχεται από τις απεκκρίσεις των ανθρώπων σε ανενεργή μορφή, ως δεσμευμένο γλυκουρονίδιο (glucuronide), το οποίο αποδομείται στις ΕΕΛ και μετασχηματίζεται σε ενεργή ουσία κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία (Matthews et al., 2001).

### **Ιδιότητες**

Οι ερευνητές Fent et al. (2003), αναφέρουν ότι το οιστρογόνο BRA δεν αναμένεται να είναι σταθερό και βιοδιασπάσιμο, κατά τη διάθεσή του στο έδαφος.

Η τιμή του μεγέθους  $EC_{50}$  είναι  $2,93 \text{ E}3 \text{ nM}$  (κατά τους Q. Sun et al., 2008),  $2,0 \text{ E}3 \text{ nM}$  (κατά τους Rutishauser et al., 2004),  $3,17 \text{ E}3 \text{ nM}$  (κατά τους Wang et al., 2004). Η τιμή του μεγέθους EEF, σύμφωνα με τον ορισμό του ( $EEF = EC_{50}^{E2} / EC_{50}^i$ ) είναι  $1,3 \text{ E-}4$  (κατά τους Q. Sun et al., 2008),  $1,1 \text{ E-}4$  (κατά τους Rutishauser et al., 2004), και  $1,9 \text{ E-}4$  (κατά τους Nakada et al., 2004). Η διαλυτότητα της ουσίας στο νερό κυμαίνεται μεταξύ 120-300 ppm στους  $21,5^\circ\text{C}$  ([http://en.wikipedia.org/wiki/Bisphenol\\_A#Use](http://en.wikipedia.org/wiki/Bisphenol_A#Use)).

### **Μεταβολική τύχη της bisphenol A στο υδάτινο περιβάλλον**

Το οιστρογόνο BPA βρέθηκε στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων σε συγκεντρώσεις από 23,96 έως 3.400 ng/l. Η έρευνα των Stasinakis et al. (2008), αναφέρει ότι η συγκέντρωση του οιστρογόνου στην είσοδο των ΕΕΛ βρίσκεται σε παρόμοια επίπεδα, των 2,14 μg/l, όπως η έρευνα των Clara et al. (2005) και Gomez et al. (2007), οι οποίοι αναφέρουν ότι η συγκέντρωση του συγκεκριμένου οιστρογόνου στην είσοδο ΕΕΛ, κυμαίνεται έως τα 3,4 μg/l. Επιπρόσθετα, στην ίδια τάξη συγκέντρωσης βρίσκονται και οι έρευνες των Lee et al. (2005) και Tan et al. (2007), οι οποίοι προσδιορίζουν συγκεντρώσεις μεταξύ των 1-2.847 ng/l. Κοντά στο πάνω όριο, έρχεται και η έρευνα των Gunnarsson et al. (2009) με τη συγκέντρωση του οιστρογόνου BPA στην είσοδο στα 1.800 ng/l.

Η έρευνα των Pothitou and Voutsas (2008), αναφέρει ότι η συγκέντρωση του οιστρογόνου BPA στην είσοδο των ΕΕΛ κυμαίνεται πιο χαμηλά, σε εύρος συγκεντρώσεων 468-857 ng/l.

Σύμφωνα με άλλες έρευνες (Lee et al., 2008), στην είσοδο των ΕΕΛ η συγκέντρωση του οιστρογόνου BPA βρέθηκε να κυμαίνεται αρκετά χαμηλότερα μεταξύ 23,96-159,52 ng/l. Έτσι και η έρευνα των Balest et al. (2008) αναφέρει ότι η συγκέντρωση του οιστρογόνου BPA στην είσοδο των ΕΕΛ είναι στα 103,4 ng/l.

Στα στερεά της εισόδου, η συγκέντρωση του οιστρογόνου BPA είναι στα 0,48 ng/mg (Pothitou and Voutsas, 2008). Η έρευνα των Tan et al. (2007), αναφέρει ότι η συγκέντρωση του BPA στα στερεά εισόδου κυμαίνεται σε πολύ μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, μεταξύ των 1-271 ng/mg. Η συγκέντρωση του οιστρογόνου BPA στα στερεά της εξόδου ήταν 0,40 ng/mg, όταν στα στερεά της εισόδου ήταν 0,48 ng/mg, γεγονός το οποίο δείχνει αντίσταση στην απομάκρυνσή της, λόγω των υδροφιλικών ιδιοτήτων της ουσίας αυτής (Pothitou and Voutsas, 2008).

Η συγκέντρωση του οιστρογόνου BPA στην ιλύ ανιχνεύτηκε σε μέγιστη τιμή στα 1,75 μg/g ξηρού βάρους (Stasinakis et al., 2008), όπου και στην υπόλοιπη βιβλιογραφία αναφέρονται παραπλήσιες συγκεντρώσεις (Bolz et al., 2001). Πάντως έχει ανιχνευτεί και μικρότερη συγκέντρωση του οιστρογόνου BPA στην ιλύ, στα 30 ng/g (Pothitou and Voutsas, 2008). Επιπρόσθετα, η έρευνα των Kinney C.A. et al. (2006b), αναφέρει ότι η συγκεκριμένη ουσία έχει ανιχνευτεί στην ιλύ σε τιμές συγκεντρώσεων που κυμαίνονται από 1.090 mg/kg έως στα 14.400 mg/kg, ενώ στην περίσσεια ιλύος δεν ανιχνεύτηκε κάποια ποσότητα της συγκεκριμένης ουσίας, ούτε στην υγρή, ούτε στην στερεή φάση αυτής (Y. Nie et al., 2011).

Σε υπόγεια νερά η ουσία αυτή έχει ανιχνευτεί σε τιμές συγκεντρώσεων που κυμαίνονται έως στα 0,84 μg/l (Barnes K.K. et al., 2004).

Σε επιφανειακά νερά, σύμφωνα με την έρευνα των Klewegt et al. (2011), η ουσία bisphenol εμφανίστηκε σε ποσοστό ανίχνευσης στο 22% του συνόλου των 125 περιπτώσεων δειγματοληψίας, ενώ στο επεξεργασμένο πόσιμο νερό ανιχνεύτηκε σε ποσοστό 12% του συνόλου των 123 περιπτώσεων δειγματροληψίας. Επιπρόσθετα, η ουσία ανιχνεύτηκε στο επεξεργασμένο πόσιμο νερό σε μέγιστη συγκέντρωση στα 87 ng/l. Επίσης το 95% του συνόλου των ανιχνεύσιμων περιπτώσεων για την ουσία αυτή βρέθηκε στη συγκέντρωση των 44 ng/l. Παρόλα αυτά η μέση τιμή της συγκέντρωσης είναι μόλις στα 2,1 ng/l. Αρκετά μεγαλύτερη μέγιστη συγκέντρωση, στα 12.000 ng/l προσδιορίζεται κατά την έρευνα των S. Klewegt et al. (2011).

Σε πόσιμο νερό η ουσία BPA έχει ανιχνευτεί σε ποσοστό 12% σε σύνολο δειγμάτων 123 βρίσκεται σε μέγιστη συγκέντρωση στα 99 ng/l, ενώ η μέση

συγκέντρωση είναι στα 0,14 ng/l (Kleywegt et al., 2011), συγκεντρώσεις οι οποίες παραμένουν μικρότερες σε σύγκριση με προηγούμενες αναφορές (Tauber et al., 2003, Loraine and Pettigrove, 2006, Servos et al., 2007), όπως είναι και η έρευνα των Stackelberg P.E. et al. (2004), κατά την οποία, η συγκεκριμένη ουσία έχει ανιχνευτεί σε πόσιμο νερό σε τιμές συγκεντρώσεων που κυμαίνονται έως στα 0,42 µg/l.

Η έρευνα των Peng et al. (2008) ξεχωρίζει τα επιφανειακά νερά στις διάφορες ηπείρους και δημιουργεί έτσι μία κατάταξη σε ομάδες χωρών. Πιο συγκεκριμένα στην Κίνα η ουσία ανιχνεύεται σε συγκεντρώσεις έως τα 881 ng/l, στη βόρειο Αμερική σε συγκεντρώσεις έως 12.000 ng/l και στην Ιαπωνία σε συγκεντρώσεις 16,5-150,2 ng/l. Στην Ελλάδα έχουν ανιχνευτεί συγκεντρώσεις του BPA στα 1.750 ng/g, ενώ στην Αυσταλία οι συγκεντρώσεις είναι αρκετά μικρότερες, στα 3,1-3,8 ng/g (Stasinakis et al., 2008, Tan et al., 2007). Ακόμα, η συγκεκριμένη ουσία έχει ανιχνευτεί σε επιφανειακά νερά στον Καναδά, σε ποσοστό 22% σε σύνολο δειγμάτων 125 και σε μέγιστη συγκέντρωση στα 87 ng/l, ενώ σε μέση συγκέντρωση είναι στα 2,1 ng/l (Kleywegt et al., 2011), συγκεντρώσεις οι οποίες παραμένουν μικρότερες σε σύγκριση με προηγούμενες αναφορές (Hao et al., 2007b). Επιπλέον, η ουσία BPA έχει ανιχνευτεί σε πόσιμο νερό μετά από επεξεργασία από 17 EEN στον Καναδά.

Τέλος, η έρευνα των Rojana et al. (2007) προσδιόρισε τη συγκέντρωση της εν λόγω χημικής ουσίας σε ζωντανούς οργανισμούς και συγκεκριμένα στο μύδι του είδους *Mytilus galloprovincialis*, στο οποίο ανιχνεύτηκε στα 11 ng/g ξηρού βάρους.

### **Τοξικότητα**

Η συγκεκριμένη ουσία παρουσίασε χαμηλή οιστρογονική δραστηριότητα από δείγματα που λήφθηκαν από τις εξόδους ΕΕΛ, η οποία προσδιορίζεται σε χίλιες φορές μικρότερη από την αντίστοιχη οιστρογονική δραστηριότητα του οιστρογόνου E2 (Tanaka et al., 2001).

Ο δείκτης επικινδυνότητας, όπως εκφράζεται μέσω της τιμής του λόγου MEC/PNEC, όπου MEC είναι οι μετρούμενες τιμές των συγκεντρώσεων των ουσιών και PNEC είναι η μέγιστη τιμή της συγκέντρωσης της ουσίας, για την

οποία δεν έχει παρατηρηθεί κάποια επίπτωση. Σε τιμές του λόγου MEC/PNEC μεγαλύτερες της μονάδας τίθεται ζήτημα επικινδυνότητας της ουσίας στον αποδέκτη όπου ανιχνεύτηκε. Για την ουσία BPA οι τιμές του λόγου MEC/PNEC στην έξοδο των ΕΕΛ κυμαίνονται αρκετά χαμηλά μεταξύ 0,1-1,1 (A.S. Stasinakis et al., 2008).

### **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων**

#### *Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας*

Σε ΕΕΛ όπου για πρωτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων υπάρχει μία δεξαμενή αερισμού (Κίνα, Nie Y. et al., 2011), στην έξοδο αυτής της δεξαμενής προκύπτει μία αύξηση της συγκέντρωσης της BPA περίπου κατά 20% (συγκέντρωση εισόδου 836,9 ng/l), συμπέρασμα στο οποίο συμφωνούν και οι ερευνητές Q. Sun et al. (2008).

#### *Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας*

Στην αυστηρά αερόβια βιολογική επεξεργασία, η συγκέντρωση της ουσίας μειώνεται κατά 90,5%, σε σύγκριση με την συγκέντρωση εισόδου (0,74 μg/l). Αντίθετα, η αυστηρά αναερόβια επεξεργασία προσφέρει πολύ χαμηλό ποσοστό απομάκρυνσης, μόλις στο 3%, ενώ ο συνδυασμός της αναερόβιας και αερόβιας επεξεργασίας, σύστημα το οποίο τείνει να εξομοιώσει τη λειτουργία ενός συμβατικού συστήματος ενεργού ιλύος, προσφέρει ένα ποσοστό απομάκρυνσης στο 86,5% (L.H. Leal et al., 2010).

Σε μεγαλύτερο εύρος συγκεντρώσεων, αλλά και σε μεγαλύτερο βαθμό απομάκρυνσης προσδιορίστηκε μέσω της έρευνας των Pothitou and Voutsas (2008), κατά την οποία αναφέρεται ότι η συγκέντρωση του οιστρογόνου BPA στην έξοδο των ΕΕΛ κυμαίνεται μεταξύ 20-48 ng/l, ενώ η συγκέντρωση στην είσοδο ήταν μεταξύ 468-857 ng/l. Οι έρευνες των Lee et al. (2005) και Tan et al. (2007), βρίσκουν ακόμα μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στην έξοδο, που κυμαίνονται μεταξύ των 50-450 ng/l, ενώ οι αντίστοιχες αρχικές συγκεντρώσεις είναι και αυτές μεγαλύτερες (1-2.847 ng/l).

Σε χαμηλά όρια προκύπτει από την έρευνα των N. Nakada et al. (2007), κατά την οποία προσδιορίζεται ένας βαθμός απομάκρυνσης από το συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος που κυμαίνεται μεταξύ 37-70% ενώ σε παλαιότερη έρευνα είχε προσδιοριστεί σε ποσοστό μεγαλύτερο του 90% (N. Nakada et al, 2006). Επιπρόσθετα, η έρευνα των Gomez et al. (2007), αναφέρει ότι ο βαθμός απομάκρυνσης του συγκεκριμένου οιστρογόνου στην έξοδο των ΕΕΛ βρίσκεται αρκετά χαμηλά, στο 55% με συγκέντρωση στην έξοδο της εγκατάστασης στα 1,53 µg/l, ενώ από τους D. Weltin et al. (2002) προσδιορίζεται σε ποσοστό 78%.

Η έρευνα των Balest et al. (2008) αναφέρει ότι ο βαθμός απομάκρυνσης για το οιστρογόνο BPA σε ένα συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος είναι 72%, ενώ σε ένα σύστημα SBBGR (Sequencing Batch Biofilter Granular Reactor) αυξάνεται στο 93%. Σε εργαστηριακής κλίμακας το σύστημα SBBGR προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης μόλις στο 67%, αποτελέσματα τα οποία προκύπτουν από 4 μνη λειτουργία του έργου. Καλύτερα αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση του συγκεκριμένου οιστρογόνου προκύπτουν από τις έρευνες των B. Kasprzyk-Hordern et al. (2009), οι οποίοι προσδιορίζουν στο 79-87%, όπως και οι Stasinakis et al. (2008), κατά την οποία αναφέρουν ότι η συγκέντρωση του οιστρογόνου στην έξοδο των ΕΕΛ βρίσκεται έως τα 1,10 µg/l, ενώ η συγκέντρωση στην είσοδο ήταν έως στα 2,14 µg/l (βαθμός απομάκρυνσης 87%).

Η έρευνα των Auriol et al. (2006), αναφέρει ότι σε ένα σύστημα που περιλαμβάνει πρωτοβάθμια επεξεργασία και απομάκρυνση θρεπτικών, ο βαθμός απομάκρυνσης είναι στο 88%, ενώ ακόμα μικρότερος, στο 75% βρίσκεται από ένα συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος. Από την ίδια έρευνα προκύπτει ότι η φυσικοχημική επεξεργασία σε συνδυασμό με τις βιολογικές διεργασίες δίνουν πλήρη βαθμό απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία.

Σε βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας μεγαλύτερο από 99% και με συγκέντρωση εξόδου από την εγκατάσταση στα 0,32 µg/l αναφέρουν οι Q. Sun et al. (2008). Σε υψηλό βαθμό απομάκρυνσης (μεγαλύτερο από 99,6%) συμφωνούν και οι Y. Nie et al. (2011), με συγκέντρωση εξόδου στα 3,7 ng/l, όπου κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων υπάρχει μία δεξαμενή αερισμού. Επισημαίνεται ότι τα αποτελέσματα βαθμού απομάκρυνσης της έρευνας των Nie et al (2011)



αναφέρονται σε καλοκαιρινή περίοδο, γεγονός που υποδεικνύει την ταχύτερη δράση των μικροοργανισμών για την βιοδιάσπαση μικροοργανικών ουσιών, ενώ το αντίστοιχο ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας την περίοδο του χειμώνα βρίσκεται στο 44%. Στο ίδιο συμπέρασμα φτάνει και η έρευνα των Liu et al. (2009), όπου αναφέρουν ότι ο βαθμός απομάκρυνσης της BPA φτάνει στο 90%. Σε υψηλά επίπεδα βαθμού απομάκρυνσης βρίσκεται και η έρευνα των M. Clara et al. (2005) κατά την οποία το ποσοστό κυμαίνεται μεταξύ 96-98%, ενώ οι Y. Zhang and J.L. Zhou (2008) προσδιορίζουν στο εύρος 71-96%.

### MBR

Στην έξοδο του συστήματος με βιομεμβράνες (MBR) η συγκέντρωση του οιστρογόνου BPA κυμαινόταν μεταξύ των 2,51-10,12 ng/l, όταν η είσοδος κυμαινόταν 23,96-159,52 ng/l (Lee et al., 2008). Ο βαθμός απομάκρυνσης βρίσκεται γύρω στο 93%. Για την πλήρη απομάκρυνση του οιστρογόνου BPA απαιτείται η εγκατάσταση οζόνωσης ή συστήματος MBBR στο συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος. Σε αντίθεση με την παραπάνω έρευνα, η έρευνα των Gunnarsson et al. (2009) δίνει πλήρη απομάκρυνση του οιστρογόνου BPA μέσω του συστήματος MBR.

Επιπρόσθετα, από την έρευνα των M. Clara et al. (2005) εξάγεται το συμπέρασμα ότι το ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας από ένα σύστημα MBR κυμαίνεται μεταξύ 93-99%, ενώ υπήρχαν και περιπτώσεις κατά τις οποίες η έξοδος από το σύστημα MBR να έχει μεγαλύτερη συγκέντρωση στην ουσία, σε σύγκριση με την συγκέντρωση εξόδου από ένα συμβατικό σύστημα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας κατά 7-50%.

### Βιομηχανικά λύματα

Η έρευνα των Pothitou and Voutsas (2008), αναφέρει ότι ο βαθμός απομάκρυνσης του BPA, σε μία ΕΕΛ κλωστοϋφαντουργίας (textile) κυμαίνεται μεταξύ του 66-97%, ενώ σε μία ΕΕΛ βυρσοδεψείου (tannery), αναμένεται να υπάρχουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στην έξοδο.

### Έργα επεξεργασίας της ιλύος

Σύμφωνα με την έρευνα των D. Weltin et al. (2002) η συγκέντρωση της ουσίας στην πρωτοβάθμια λάσπη ανιχνεύτηκε σε μέση τιμή στα 950 µg/kg ξηρού βάρους. Στην περίσσεια ιλύος η συγκέντρωση της ουσίας ήταν στα 565 µg/kg ξηρού βάρους, κατά την αναερόβια χώνευση της ιλύος η συγκέντρωση αυξήθηκε στα 1.260 µg/kg ξηρού βάρους, ενώ στην αφυδατωμένη ιλύ η συγκέντρωση προσδιορίστηκε στα 5.130 µg/kg ξηρού βάρους.

### Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας

Τα έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας προσφέρουν ικανοποιητική απομάκρυνση της ουσίας, αλλά το εύρος που επιτυγχάνεται να είναι μεγάλο. Πιο συγκεκριμένα, ο βαθμός απομάκρυνσης του οιστρογόνου BPA αυξήθηκε κατά 20% με την προσθήκη διεργασίας αμμοδιύλισης στην γραμμή επεξεργασίας του συμβατικού συστήματος ενεργού ιλύος (Gunnarson et al., 2009), φθάνοντας στο 77%. Η έρευνα των Lundstrom et al. (2010), αναφέρει ότι η προσθήκη της διεργασίας της αμμοδιήθησης μετά από το συμβατικό δευτεροβάθμιο σύστημα επεξεργασίας λυμάτων προσφέρει περαιτέρω απομάκρυνση της συγκεκριμένης ουσίας κατά 50%.

Η διεργασία της αμμοδιύλισης ως τριτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων, προσφέρει έναν συνολικό βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας, στο 38-98%, ο οποίος το καλοκαίρι είναι ελάχιστα μεγαλύτερος με τον αντίστοιχο βαθμό απομάκρυνσης που ισχύει στην περίπτωση του συμβατικού συστήματος ενεργού ιλύος (37-70%), ενώ το φθινόπωρο είναι αρκετά μεγαλύτερος (N. Nakada et al., 2007). Η περαιτέρω προσθήκη στο παραπάνω σύστημα της ενεργού ιλύος και της διεργασίας της αμμοδιύλισης επιπλέον με το σύστημα MBBR θα αυξήσει το βαθμό απομάκρυνσης συνολικά στο 98%.

Εναλλακτικά, η προσθήκη της διεργασίας της οζόνωσης στο σύστημα ενεργού ιλύος μαζί με την αμμοδιύλιση θα προσφέρει πλήρη απομάκρυνση του οιστρογόνου BPA από την ΕΕΛ.

Στην έξοδο του συστήματος νανο-διήθησης σε συνδυασμό με βιομεμβράνες (MBR) η συγκέντρωση του οιστρογόνου BPA κυμαινόταν μεταξύ του ορίου

ανίχνευσης και των 9,01 ng/l, όταν η είσοδος κυμαινόταν 23,96-159,52 ng/l (Lee et al., 2008). Ο βαθμός απομάκρυνσης βρίσκεται γύρω στο 95%.

Στην έξοδο του συστήματος αντίστροφης ώσμωσης σε συνδυασμό με βιομεμβράνες (MBR) η συγκέντρωση του οιστρογόνου BPA κυμαινόταν μεταξύ του ορίου ανίχνευσης και των 7,27 ng/l, όταν η είσοδος κυμαινόταν 23,96-159,52 ng/l (Lee et al., 2008). Ο βαθμός απομάκρυνσης βρίσκεται γύρω στο 96%.

Ως συμπέρασμα προκύπτει ότι οι βιοαντιδραστήρες μεμβρανών (MBR) θεωρούνται καλύτεροι ως προς την απομάκρυνση των οιστρογόνων σε σύγκριση με το συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος (Lee et al., 2008, Terzic et al., 2005, Auriol et al., 2006, Gonzalez et al., 2007). Επίσης ο συνδυασμός των MBR με νανο-διύλιση ή/και αντίστοιχη ώσμωση προσφέρουν ένα καλύτερο βαθμό απομάκρυνσης σε σύγκριση με τα συστήματα MBR μόνα τους (Huang and Sedlak, 2001, Snyder et al., 2007).

Η διεργασία της οζόνωσης, ως τριτοβάθμια επεργασία των λυμάτων προσφέρει έναν συνολικό βαθμό απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας στο 90-99%, όπου το καλοκαίρι εμφανίζει το μικρότερο ποσοστό και το φθινόπωρο το μεγαλύτερο (N. Nakada et al., 2007). Η έρευνα των Marie Deborde et al. (2008) αποδεικνύει ότι η μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας εξαρτάται από τη δόση του όζοντος και προκύπτει το συμπέρασμα ότι για την πλήρη απομάκρυνση της ουσίας απαιτείται δόση όζοντος 4-4,5 φορές μεγαλύτερη από την αρχική συγκέντρωση της ουσίας. Επισημαίνεται ότι από την δράση του όζοντος προκύπτουν πέντα (5) παράγωγα της ουσίας Bisphenol, τα οποία είναι catechol, orthoquinone, muconic acid, benzoquinone και 2-(4-hydroxyphenyl)-propan-2-ol.

Η έρευνα των Auriol et al. (2006), αναφέρει ότι ο βαθμός απομάκρυνσης της BPA σε ένα σύστημα που περιλαμβάνει επιπρόσθετη επεξεργασία με ενεργό άνθρακα είναι μεγαλύτερος από 96%.

Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις ΕΕΑ δίνονται στους πίνακες που ακολουθούν.

**Πίνακας 1α.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
-20 (δεξαμενή αερισμού)	Nie Y. et al. (2011) Q. Sun et al. (2008)

**Πίνακας 1β.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
99,6 (το καλοκαίρι)	Y. Nie et al. (2011)
44 (το χειμώνα)	Y. Nie et al. (2011)
99	Q. Sun et al. (2008)
96-98	M. Clara et al. (2005)
90	Liu et al. (2009)
71-96	Y. Zhang and J.L. Zhou (2008)
93 (SBBGR)	Balest et al. (2008)
90,5 (αερόβια δεξαμενή)	L.H. Leal et al. (2010)
3 (αναερόβια δεξαμενή)	L.H. Leal et al. (2010)
86,5 (αναερόβια και αερόβια δεξαμενή)	L.H. Leal et al. (2010)
90	N. Nakada et al. (2006)
87	Stasinakis et al. (2008)
79-87	B. Kasprzyk-Hordern et al. (2009)
75-88	Auriol et al. (2006)

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
78	D. Weltin et al. (2002)
72	Balest et al. (2008)
37-70	N. Nakada et al. (2007)
67 (εργαστηριακό SBBGR, 4μηνη λειτουργία)	Balest et al. (2008)
55	Gomez et al. (2007)

**Πίνακας 1γ.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
100	Gunnarsson et al. (2009)
93-99	M. Clara et al. (2005)
93	Lee et al. (2008)

**Πίνακας 1δ.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
100 (αμμοδιύλιση και οζόνωση)	N. Nakada et al. (2007)
98 (αμμοδιύλιση και MBBR)	N. Nakada et al. (2007)
96 (ενεργός άνθρακας)	Auriol et al. (2006)
90-99 (οζόνωση)	N. Nakada et al. (2007)
38-98 (αμμοδιύλιση)	N. Nakada et al. (2007)

<b>Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
96 (MBR και αντίστροφη ώσμωση)	Lee et al. (2008)
95 (MBR και νανοδιύλιση)	Lee et al. (2008)
77 (αμμοδιύλιση)	Gunnarson et al. (2009)
50 (αμμοδιύλιση)	Lundstrom et al. (2010)

### **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού**

#### *Συμβατική εγκατάσταση επεξεργασίας νερού*

Σύμφωνα με την έρευνα των P.E. Stackelberg et al. (2007), η ουσία απομακρύνεται από το συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού σε ποσοστό 76%.

### **Συμπέρασμα**

Η απομείωση της συγκέντρωσης της συγκεκριμένης ουσίας σε μία ΕΕΛ εξασφαλίζεται από την πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια επεξεργασία των λυμάτων κατά τα 2/3 και στη συνέχεια το υπόλοιπο 1/3 της συγκέντρωσης απομακρύνεται μέσω της αμμοδιύλισης κατά τα έργα της τριτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων (N. Nakada et al., 2007). Επιπρόσθετα, ο μεγάλος βαθμός απομάκρυνσης του οιστρογόνου BPA δεν οφείλεται στην προσρόφησή του στην ιλύ, αφού δεν έχει τόσο μεγάλο βαθμό υδροφοβικότητας, αλλά η απομείωση της συγκέντρωσής του οφείλεται στον βιολογικό αντιδραστήρα και στην αερόβια βιοδιάσπαση από τους μικροοργανισμούς (Nakada et al., 2006).

Με μεγαλύτερη έμφαση στα έργα της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας έρχεται η έρευνα των J.H. Al-Rifai et al. (2011) να αναφέρει ότι, η ουσία απομακρύνεται σε ποσοστό πάνω από 90% από ένα συμβατικό σύστημα επεξεργασίας λυμάτων,

ενώ σε ποσοστό έως 10% απομακρύνεται μέσω των προχωρημένων μεθόδων επεξεργασίας όπως είναι η μικροδιύλιση και η αντίστροφη ώσμωση.

Επιπρόσθετα, η συμβολή των έργων της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας στην απομάκρυνση της ουσίας φαίνεται και από την έρευνα των Aguayo et al. (2004), κατά την οποία η απομείωση της συγκέντρωσης της ουσίας BPA πραγματοποιείται κυρίως μέσω της αερόβιας διεργασίας στις αντίστοιχες δεξαμενές που υπάρχουν στις ΕΕΛ.

Η αναλογία μάζας της συγκεκριμένης ουσίας κατά το πέρασμά της από τα στάδια μίας δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων (Y. Nie et al., 2011).

- Βιοαποδόμηση: 99,2%
- Έξοδος από την ΕΕΛ: 0,4%
- Περίσσεια ιλύος: 0,4%

Με λιγότερη έμφαση στην βιοαποδόμηση, η αναλογία μάζας της συγκεκριμένης ουσίας κατά το πέρασμά της από τα στάδια μίας δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων είναι (A.S. Stasinakis et al., 2008).

- Βιοαποδόμηση: 72%
- Έξοδος από την ΕΕΛ: 13%
- Περίσσεια ιλύος: 15%

Κατά τα έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας, έχει παρατηρηθεί, κατά την βιβλιογραφική ανασκόπηση, ότι η συγκέντρωση της συγκεκριμένης ουσίας δεν επηρεάζεται, αντίθετα ανιχνεύεται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στην έξοδο των εν λόγω σταδίων επεξεργασίας.

Κατά τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας κυμαίνεται σε ποσοστά, από 37-99,6%, με το μέσο όρο των βαθμών απομάκρυνσης να βρίσκεται πάνω από 80%.

Κατά τα έργα επεξεργασίας λυμάτων με σύστημα βιομεμβρανών (MBR), ο βαθμός απομάκρυνσης κυμαίνεται στο διάστημα από 93-100%.

Κατά τα έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία εξαρτάται από την εκάστοτε χρησιμοποιούμενη μέθοδο επεξεργασίας αυτών. Πιο συγκεκριμένα, η

αμμοδιύλιση προσφέρει το μικρότερο βαθμό απομάκρυνσης (50-77%), η οζόνωση στο 90-99%, ο ενεργός άνθρακας στο 96%, ενώ ο συνδυασμός αυτών (αμμοδιύλιση και οζόνωση, αμμοδιύλιση και MBBR, MBR και αντίστροφη ώσμωση) προσφέρουν βαθμό απομάκρυνσης πάνω από 95%.



### 10.7.2 Ουσία 17β-estradiol (E2)

#### Περιγραφή

Η χημική ουσία estradiol είναι μία φυσική ορμόνη που βρίσκεται στον άνθρωπο (στη γυναίκα) (Nie et al., 2011, Nakada et al., 2007 και Servos et al., 2005) και στα ζώα (βοοειδή, χοίροι, πουλερικά) και συγκεκριμένα στις απεκκρίσεις τους με την μορφή του ελεύθερου μορίου, του δεσμευμένου μορίου και των συμπλόκων της (Sarmah et al., 2006). Η ουσία 17β-estradiol ανήκει στην θεραπευτική κατηγορία των οιστρογόνων και ο χημικός τύπος είναι  $C_{18}H_{24}O_2$ . Το μοριακό βάρος είναι στα 272,38 g/mol. Περιέχει ένα αρωματικό A- δακτύλιο ως μέρος της τετρακυκλικής μοριακής δομής της και οι χαρακτηριστικές ομάδες είναι οι δύο ομάδες υδροξυλίου που διαθέτει. Η συγκεκριμένη ουσία θεωρείται υπεύθυνη για την ενεργοποίηση ορισμένων ογκογονιδίων, όπως και να ενισχύουν ορισμένες μορφές καρκίνου, ιδίως του καρκίνου του μαστού και του καρκίνου της μήτρας. Η ελάχιστη συγκέντρωση για την πρόκληση ορμονικών διαταραχών είναι 0,1-1,0ng/L (Hansen, 1998, Pelissero, 1993, Zorita et al., 2009). Η χρήση της ουσίας ενδείκνυται ως αντισυλληπτική προστασία και ως θεραπεία ορμονικής υποκατάστασης.

#### Ιδιότητες

Το ποσοστό βιοδιαθεσιμότητας στον ανθρώπινο οργανισμό είναι στο 97-99% και μεταβολίζεται στο ήπαρ. Ο χρόνος ημιζωής της ουσίας κυμαίνεται περίπου στις 13 ώρες και εξέρχεται από το ανθρώπινο σώμα μέσω της ούρησης (<http://en.wikipedia.org/wiki/Estradiol>).

Η διαλυτότητα της ουσίας είναι κυμαίνεται μεταξύ των 3,9-13,3 mg/l με ενδεικτική τιμή στα 3,85 mg/l (Lee et al., 2008). Η τάση ατμών είναι στα  $3 \times 10^{-8}$  Pa και το σημείο τήξης στους 178,5°C.

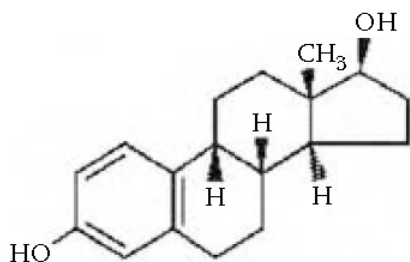
Η τιμή του μεγέθους  $pK_a$  είναι 10,4 (από 10,23 κατά τους Lee et al. (2008), 10,27 κατά τους Zorita et al. (2009) έως 10,7 κατά τους Sarmah et al. (2006)) και του μεγέθους  $\log K_{ow}$  είναι 4,01 (από 3,1 κατά τους Sarmah et al. (2006), 3,43 κατά

τους Ying et al. (2002) έως 4,13 κατά τους Zorita et al. (2009)) (M. Petrovic and D. Barcelo, 2007). Επιπλέον η τιμή του μεγέθους  $K_d$  είναι 79,2 (Nie et al., 2011).

Η τιμή του μεγέθους  $EC_{50}$  κυμαίνεται από 0,21 (Rutishauser et al., 2004), 0,38 (Q. Sun et al., 2008) έως τα 1,17 (Ma et al., 2007). Με διαφορετικές μονάδες, η τιμή του  $EC_{50}$  είναι  $3,2 \times 10^{-6}$  (M. Isidori et al., 2009). Το μέγεθος EEF ορίζεται, κατά τον ορισμό του ( $EEF = EC_{50}^{E2} / EC_{50}^i$ ), στη μονάδα (1) (Q. Sun et al., 2008).

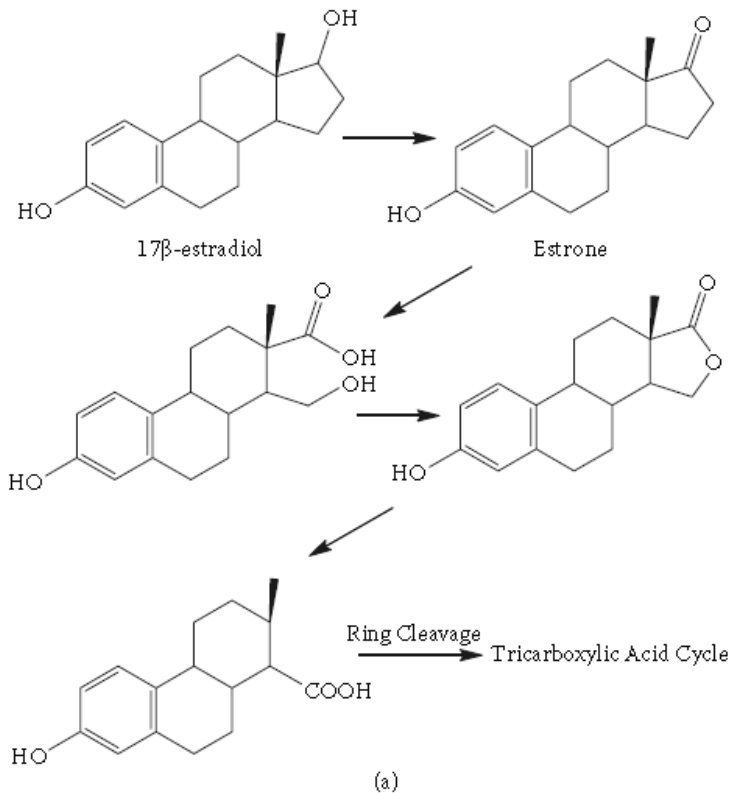
### Παράγωγα

Τα παράγωγα της εν λόγω χημικής ουσίας αποτελούν η estriol και η estrone. Η συνθετική αντίστοιχη ουσία είναι η 17- $\alpha$  ethynylestradiol (Sarmah et al., 2006). Η χημική δομή της 17 $\beta$ -estradiol δίνεται στην εικόνα που ακολουθεί.



**Εικόνα 1.** Χημική δομή της ουσίας 17 $\beta$ -estradiol

Στην επόμενη εικόνα φαίνεται το μεταβολικό μονοπάτι της ουσίας 17 $\beta$ -estradiol σε απλά τρικαρβοξυλικά οξέα που επιτελείται από τα βακτήρια σε μία ΕΕΛ.



**Εικόνα 2.** Μεταβολικό μονοπάτι κατά την αποδόμηση της estradiol από τα βακτήρια

**Πηγή:** Y. Ohko et al. (2002)

### Προέλευση - Πηγές

Στους ανθρώπους συνηθέστερη μορφή είναι η δεσμευμένη με σάκχαρα ή θειικά, ουσίες οι οποίες έχουν μικρότερη οιστρογονική δραστηριότητα σε σχέση με τις ελεύθερες μορφές των οιστρογόνων (Nie et al., 2011).

Η ημερήσια συμβολή των ανθρώπων στη συγκέντρωση της estradiol μέσω των απεκκρίσεων (ουρία) σύμφωνα με έρευνα των D'Ascenzo et al. (2003) είναι περίπου το 9,2% της συνολικής μάζας των E1, E2 και E3 χημικών ουσιών. Στην πράξη όμως, η συγκέντρωση της estradiol στην είσοδο των ΕΕΛ είναι κατά πολύ μικρότερη (1,5%) των τριών αυτών οιστρογονικών ουσιών. Αυτό εξηγείται λόγω της μεγάλης βιοαποδόμησης της estradiol (E1) σε 17β-estradiol (E2) και estriol (E3), οδηγώντας έτσι και σε μεγαλύτερη αναλογία μαζών για τις δύο τελευταίες.

### **Τοξικότητα**

Η τοξικότητα της estradiol έχει προσδιοριστεί υποδόρια σε αραιραίους και έχει βρεθεί ότι η οριακή δόση έχει οριστεί σε 300 mg/kg (Iyakuhin Kenkyu, 1995).

Η οιστρογονική δραστηριότητα της συγκεκριμένης ουσίας, κατά τον προσδιορισμό αυτής μέσω της απορρόφησης (σε nm), διπλασιάστηκε (100% αύξηση) κατά την αύξηση της συγκέντρωσής της από τα 6,25 ng/l στα 2.500 ng/l (S. Aguayo et al., 2004). Η αύξηση όμως της απορρόφησης κατά 50% παραπάνω έγινε κατά την αύξηση της συγκέντρωσης της E2 από τα 6,25 ng/l μόλις στα 125 ng/l.

Κίνδυνος για το υδάτινο περιβάλλον με χρόνια τοξική επίδραση (όπως αναστολή της αναγέννησης της πολύποδας και μειωμένη αναπαραγωγή) συμβαίνει σε συγκεντρώσεις στα 0,01 µg/l (Carlsson et al., 2006).

### Έκθεση σε ψάρια

Για τον προσδιορισμό της οιστρογονικής διαταραχής που προκαλείται στα ψάρια, επιλέχθηκε το είδος *oryzias javanicus*. Όπως αναφέρει η έρευνα των Yu et al. (2006), σε συγκέντρωση μόλις 5 ng/l του οιστρογόνου E2 είναι αρκετή για να προκαλέσει υπέρμετρη έκφραση ορισμένων γονιδίων του ψαριού που σχετίζονται με ορμονικές διαταραχές (γονίδια vitellogenin (vtg), estrogen receptor  $\alpha$  (ers1), zona pellucid protein 3 (zp3)).

Η έρευνα των T. Jones et al (2003) δίνει μεγαλύτερη συγκέντρωση του E2, στα 9,7 ng/l για την έκφραση αυτών των γονιδίων.

Το σύστημα των MBR ελαχιστοποιεί τις συγκεντρώσεις των οιστρογόνων στην έξοδο των ΕΕΛ, στις οποίες εκτίθεται το ψάρι, με αποτέλεσμα, σύμφωνα με την έρευνα των Gunnarsson et al. (2009), η έκφραση των παραπάνω γονιδίων είναι στα ίδια επίπεδα με την περίπτωση έκθεσης του ψαριού σε περιβάλλον πόσιμου νερού ή ακόμα και εκροής από ΕΕΛ, η οποία όμως έχει υποστεί οζόνωση. Στην ίδια έρευνα αναφέρουν ότι η εκροή από ένα σύστημα MBBR και από ένα σύστημα ενεργού ιλύος με αμμοδιύλιση έχουν το ίδιο επίπεδο έκφρασης ως προς την παραγωγή γονιδίων που σηματοδοτούν ορμονική διαταραχή. Αυτό αρχικά δείχνει να έρχεται σε αντίφαση, αλλά εξηγείται ότι στο σύστημα MBBR

παραμένουν ακόμα κάποιες ουσίες (φυτο-οιστρογόνα, phytoestrogens) οι οποίες μπορούν να προκαλέσουν αυτήν την συμπεριφορά στα ψάρια.

Η έκφραση του *cyp1a* βρέθηκε να είναι μεγαλύτερη σε εκροή, η οποία προήλθε από σύστημα ενεργού ιλύος με αμμοδιύλιση σε σχέση με την εκροή από σύστημα ενεργού ιλύος με οζόνωση (Gunnarsson et al., 2009). Αυτό δείχνει ότι η οζόνωση απομακρύνει τις ουσίες οι οποίες προκαλούν την έκφραση του *cyp1a*.

### **Μεταβολική τύχη της 17-β estradiol στο υδάτινο περιβάλλον**

Η ποσότητα του οιστρογόνου E2 που προέρχεται από το γυναικείο πληθυσμό είναι 14μg την ημέρα από ένα δείγμα 73 γυναικών (D' Ascenzo et al., 2003).

Η estradiol εμφανίζεται στην είσοδο των εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων σε συγκεντρώσεις της τάξης των 2-3 ng/l (Carballa et al., 2004 και Zorita et al., 2009). Σε λίγο μεγαλύτερη συγκέντρωση της estradiol εμφανίζεται στην είσοδο μίας ΕΕΛ στην Κίνα, όπου κυμαίνεται στα 7,7 ng/l (Nie Y. et al., 2011). Προηγούμενες έρευνες όμως δίνουν αυξημένη τη συγκέντρωση αυτής στα 15 ng/l στη Γερμανία, στα 15,6 ng/l στον Καναδά (Servos et al., 2005), στα 17 ng/l στη Σουηδία (Gunnarsson et al., 2009) και στα 21 ng/l στη Βραζιλία (Ternes et al., 1999). Ακόμα υψηλότερη συγκέντρωση βρίσκει η έρευνα των Balest et al. (2008), οι οποίοι αναφέρουν ότι η συγκέντρωση του οιστρογόνου E2 στην είσοδο των ΕΕΛ είναι στα 23,6 ng/l, ενώ πολύ κοντά (στα 25 ng/l) βρίσκεται και η έρευνα των Rojana et al. (2007). Συγκεντρώσεις του οιστρογόνου E2 σε διάφορες πόλεις από ΕΕΛ φαίνεται στον πίνακα 1 που ακολουθεί.

Σε επιφανειακά, σύμφωνα με την έρευνα των A. Pal et al. (2010), η ουσία βρίσκεται νερά σε συγκεντρώσεις στην τάξη των 21,4 ng/l. Επιπρόσθετα, η έρευνα των Peng et al. (2008) και Auriol et al. (2006) ξεχωρίζει τα επιφανειακά νερά στις διάφορες ηπείρους και δημιουργεί έτσι μία κατάταξη σε ομάδες χωρών (πίνακας 1). Πιο συγκεκριμένα στην Κίνα η ουσία ανιχνεύεται σε συγκεντρώσεις έως τα 2 ng/l, στη βόρειο Αμερική σε συγκεντρώσεις έως 93 ng/l, στην Ευρώπη σε συγκεντρώσεις έως 3,6 ng/l και στην Ιαπωνία σε συγκεντρώσεις 2,6-7,7 ng/l.

Στην ιλύ δεν ανιχνεύτηκαν σημαντικές συγκεντρώσεις των στεροειδών οιστρογόνων (E1, E2 < 3 ng/g, E3), παρά μόνο λίγα ng/g (Pothitou and Voutsas, 2008). Όπως επίσης αναφέρεται και στην έρευνα των Tan et al. (2007), τα στεροειδή οιστρογόνα βρίσκονται σε συγκεντρώσεις κάτω του ορίου ανίχνευσης. Επιβεβαιώνεται επίσης και από την έρευνα των Y. Nie et al. (2011) ότι στην περίσσεια ιλύος δεν ανιχνεύτηκε κάποια ποσότητα της συγκεκριμένης ουσίας, ούτε στην υγρή, ούτε στην στερεή φάση αυτής. σύμφωνα όμως με την έρευνα των Anderson et al. (2005), η απομάκρυνση των στεροειδών οιστρογόνων μέσω της περίσσειας της λάσπης εκτιμάται περίπου σε ποσοστό 1,5-1,8%. Επιπρόσθετα, οι Ternes et al. (2002) και Anderson et al. (2003), αναφέρουν ότι οι συγκεντρώσεις των E1 και E2 στη λάσπη είναι μικρότερες από 10 ng/g.

**Πίνακας 1.** Συγκεντρώσεις οιστρογόνου E2 σε διάφορες πόλεις (Auriol et al., 2006) από ΕΕΛ και σε επιφανειακά νερά

	ΕΕΛ		Επιφανειακά νερά
	Είσοδος (ng/l)	Έξοδος (ng/l)	
Παρίσι, Γαλλία	11,1 - 17,4	4,5 - 8,6	1,4 - 3,2
Ρώμη, Ιταλία	9,7 - 12	1,4 - 8	0,11
Γερμανία	22,7	4,6 - 6	-
Βαρκελώνη, Ισπανία	5 - 30,4	5 - 14,5	6,3
Ιαπωνία	5	0,3 - 2,5	0,6 - 32
Netherlands	-	0,6 - 12	0,3 - 5,5
Δανία	-	1 - 4,5	-
Σουηδία	-	1,1	-
Αγγλία	0,3	1,6 - 48	7,1
Καναδάς	-	6	-
Καλιφόρνια, ΗΠΑ	-	0,2 - 4,1	0,05 - 0,8

## **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων**

### Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων σε ένα σύστημα ενεργού ιλύος, λόγω των λιποφιλικών της ιδιοτήτων, η estradiol απομακρύνεται μαζί με τα λίπη σε ποσοστό 20% (Carballa et al., 2004).

Σε ΕΕΛ όπου για πρωτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων υπάρχει μία δεξαμενή αερισμού (Κίνα, Nie Y. et al., 2011), στην έξοδο αυτής της δεξαμενής προκύπτει μία μείωση της συγκέντρωσης της estradiol κατά 10% (συγκέντρωση εισόδου 7,7 ng/l).

Σε διαμετρικά αντίθετη άποψη, σε σχέση με τους προηγούμενους ερευνητές, είναι η έρευνα των S. Zorita et al. (2009), κατά την οποία αναφέρεται ότι ο βαθμός απομάκρυνσης κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία για την συγκεκριμένη ουσία είναι αρνητικός, δεδομένου ότι η συγκέντρωση στην έξοδο της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας είναι μεγαλύτερη από την συγκέντρωση στην είσοδο της ΕΕΛ κατά 187%.

### Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Στην αερόβια δεξαμενή η μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας E1 και E2 επιτυγχάνεται σε ποσοστό 99% (Sonia Suarez et al., 2010), στον ανοξικό αντιδραστήρα η μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας E1 και E2 επιτυγχάνεται σε ποσοστό 72% (Sonia Suarez et al., 2010), ενώ κατά την έρευνα των Carballa et al. (2004), αποδεικνύεται ότι στον βιολογικό αντιδραστήρα, η συγκέντρωσης της estradiol απομακρύνεται κατά 48%.

Σε ένα σύστημα όπου, για πρωτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων υπάρχει μία δεξαμενή αερισμού, μετά την δευτεροβάθμια δεξαμενή καθίζησης η συγκέντρωση της estradiol μειώνεται πάνω από 90% εφόσον δεν προσδιορίζεται η συγκέντρωσή της και το όριο ανίχνευσης είναι στα 0,8 ng/l (συγκέντρωση εισόδου 7,7 ng/l, Nie Y. et al., 2011). Επισημαίνεται ότι τα αποτελέσματα του βαθμού απομάκρυνσης της έρευνας των Nie et al. (2011) αναφέρονται σε καλοκαιρινή περίοδο, γεγονός που υποδεικνύει την ταχύτερη δράση των μικροοργανισμών για την βιοδιάσπαση οργανικών ουσιών.

Κοντά στο ίδιο ποσοστό απομάκρυνσης βρίσκεται και η έρευνα των Nakada et al. (2007), οι οποίοι προσδιορίζουν τιμή αυτού μεγαλύτερη από 86%, ενώ οι D'Ascenzo et al. (2003) υποστηρίζουν στο 85%. Πιο συγκεκριμένα, η έρευνα των N. Nakada et al. (2007), για την περίοδο του καλοκαιριού προσδιορίζει έναν βαθμό απομάκρυνσης από το συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος στο 92%. Επιπρόσθετα, τη περίοδο του φθινοπώρου προσδιορίζει έναν πλήρη βαθμό απομάκρυνσης από το συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος.

Σε μεγαλύτερο εύρος τιμών ποσοστού, μεταξύ 75-98%, εμφανίζεται να απομακρύνεται η estradiol σε ΕΕΛ στον Καναδά (Servos et al., 2005). Σε ακόμα όμως μικρότερο ποσοστό αποδεικνύεται ότι απομακρύνεται, μέσω της έρευνας των Carballa et al. (2004), δίνοντας το στην τάξη του 68%. Μεταξύ των παραπάνω ορίων βαθμού απομάκρυνσης, βρίσκεται και η έρευνα των Auriol et al. (2006), οι οποίοι δίνουν στο διάστημα 59-96%.

Τα μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης εμφανίζονται στην έρευνα των Gunnarson et al. (2009), όπου το ποσοστό απομάκρυνσης του οιστρογόνου E2 είναι στο 98%, ενώ κυμαίνεται σε διάφορες ΕΕΛ μεταξύ των 80-99% (Muller et al., 2008, Liu et al., 2009). Επιπρόσθετα, η έρευνα των T.A. Ternes et al. (2007) αναφέρει ότι η απομάκρυνση των οιστρογόνων E1 και E2 είναι σε ποσοστό 96%, ενώ οι R. Kanda and J. Churchley (2008) προσδιορίζουν στο 99,2%.

Το μικρότερο ποσοστό απομάκρυνσης εμφανίστηκε στην έρευνα των S. Zorita et al. (2009), κατά τους οποίους ο βαθμός απομάκρυνσης κατά την δευτεροβάθμια επεξεργασία για την συγκεκριμένη ουσία είναι στο 21%. Ακόμα, η έρευνα των Balest et al. (2008) αναφέρει ότι ο βαθμός απομάκρυνσης για το οιστρογόνο E2 σε ένα συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος είναι αρκετά χαμηλά, στο 41%, ενώ σε ένα σύστημα SBBGR (Sequencing Batch Biofilter Granular Reactor) αυξάνεται στο 69%. Σε εργαστηριακής κλίμακας το σύστημα SBBGR προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης 85%, αποτελέσματα, τα οποία προκύπτουν από 4 μηνι λειτουργία του έργου.

Η θειϊκή μορφή του οιστρογόνου E2 (E2-3S), όπως και η γλυκοζιλιωμένη μορφή του οιστρογόνου E2 (E2-3G) έχουν πλήρη βαθμό απομάκρυνσης από το συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος (D'Ascenzo et al., 2003).



Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Η διεργασία της αμμοδιύλισης ως τριτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων, δεν προσφέρει μεγάλο ποσοστό απομάκρυνσης εφόσον αυτό είναι της τάξης του 30% (N. Nakada et al., 2007). Επιπρόσθετα, η έρευνα των Gunnarson et al. (2009) αναφέρει ότι ο βαθμός απομάκρυνσης του οιστρογόνου E2 δεν βελτιώθηκε αρκετά με την προσθήκη διεργασίας αμμοδιύλισης στην γραμμή επεξεργασίας του συμβατικού συστήματος ενεργού ιλύος. Συνεχίζοντας, υποστηρίζουν ότι για την πλήρη απομάκρυνση του οιστρογόνου E2 απαιτείται η εγκατάσταση οζόνωσης ή συστήματος MBBR ή συστήματος MBR στο συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος.

Ο συνδυασμός της οζόνωσης και της αμμοδιύλισης σε ένα σύστημα ενεργού ιλύος (οζόνωση, σύστημα ενεργού ιλύος και αμμοδιύλιση) προσφέρει ένα ποσοστό απομάκρυνσης της estradiol κατά 85% (Nakada et al., 2007).

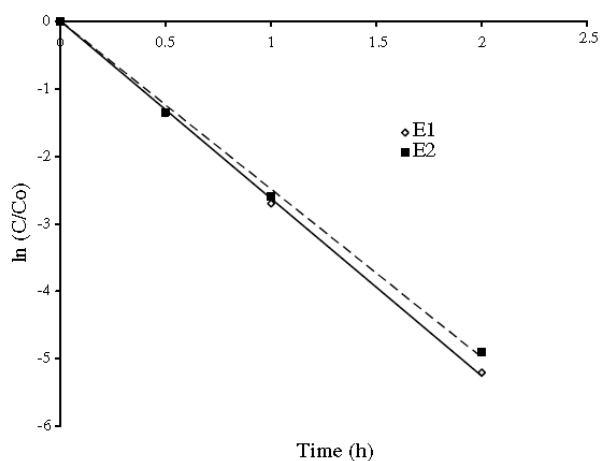
Επίσης, η οζόνωση επιδρά περισσότερο σε ενώσεις οι οποίες έχουν ακόρεστο δεσμό (διπλό ή τριπλό δεσμό) στο μόριό τους (Nakada et al., 2007). Η διεργασία της οζόνωσης, ως τριτοβάθμια επεργασία των λυμάτων προσφέρει έναν συνολικό βαθμό απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας στο 99-100%, όπου το καλοκαίρι εμφανίζει το μικρότερο ποσοστό και το φθινόπωρο το μεγαλύτερο (N. Nakada et al., 2007). Επιπρόσθετα, σύμφωνα με άλλες έρευνες, κατά τη διεργασία της οζόνωσης η estradiol απομακρύνεται πάνω από 93%. Στο 95% αναφέρει η έρευνα των Auriol et al. (2006), με χρόνο αντίδρασης τα 18 λεπτά και δόση όζοντος 5mg O<sub>3</sub>/l.

Ακόμα, η επίδραση της χλωρίωσης ως προς την πλήρη απομάκρυνση της estradiol γίνεται εμφανής από τα πρώτα 5 λεπτά του χρόνου αντίδρασης και από ελάχιστη δόση 1 mmol/l χλωρίνη (Auriol et al., 2006).

Η προσθήκη ενεργού άνθρακα σε σκόνη κατά την βιολογική επεξεργασία των λυμάτων συμβάλλει στην περαιτέρω απομάκρυνση της ουσίας, δίνοντας ένα συνολικό βαθμό απομάκρυνσης στο 100%, ανεξαρτήτως της χρησιμοποιούμενης δόσης του ενεργού άνθρακα (Caroline Säfström, 2008). Η έρευνα των Auriol et al. (2006) υποστηρίζει ότι η απομάκρυνση της estradiol μέσα από ένα σύστημα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας ακολουθούμενο από επεξεργασία με ενεργό άνθρακα γίνεται σε ποσοστό μεγαλύτερο του 80%.

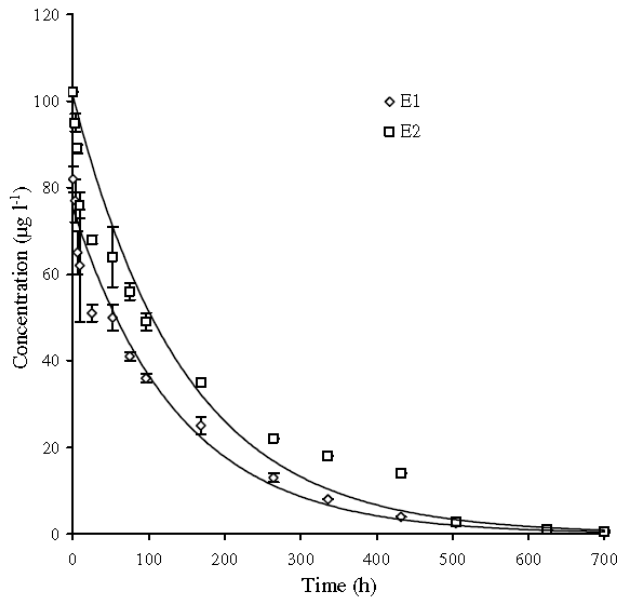
Επιπλέον, κατά την προσθήκη του καταλύτη  $\text{TiO}_2$  πραγματοποιήθηκε 98% απομάκρυνση της αρχικής συγκέντρωσης της estradiol, σε χρόνο αντίδρασης 3,5 ώρες (Auriol et al., 2006), ενώ ο συνδυασμός του καταλύτη  $\text{TiO}_2$  και της υπεριώδους ακτινοβολίας, σε χρόνο αντίδρασης 30 λεπτών, πραγματοποιήθηκε το 99% της απομάκρυνση της αρχικής συγκέντρωσης της estradiol, ενώ σε χρόνο αντίδρασης 3 ωρών, πραγματοποιήθηκε πλήρη απομάκρυνση αυτής. Η δόση που προστέθηκε ήταν 1 g/l  $\text{TiO}_2$  (Auriol et al., 2006).

Η επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας στην μείωση της συγκέντρωσης των οιστρογόνων E1 και E2 φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί. Από το σχήμα αυτό παρατηρείται ότι η μείωση ακολουθεί εκθετική σχέση με το χρόνο, ενώ σε διάστημα 5 ωρών έχει επέλθει μείωση 5 τάξεις στην αρχική συγκέντρωση των οιστρογόνων (Y. Zhang, J.L. Zhou, 2008).



**Σχήμα 2.** Φωτοαποδόμηση των οιστρογόνων E1 και E2 κάτω από την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας στα 253 nm και στην παρουσία καταλύτη  $\text{TiO}_2$  (1 g/l). Η αρχική συγκέντρωση των οιστρογόνων είναι στα 50 ng/l.

Η μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας με την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας (φωτοδιάσπαση) και στην παρουσία του καταλύτη  $\text{TiO}_2$  σε συγκέντρωση 1 g/l, πραγματοποιείται σε εκθετική σχέση με το χρόνο, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα (Y. Zhang and J.L. Zhou, 2008).



**Σχήμα 1.** Μείωση της συγκέντρωσης των οιστρογόνων E1 και E2, υπό την επιδραση της ηλιακής ακτινοβολίας και στην παρουσία του καταλύτη TiO<sub>2</sub> (1 g/l).

Από το παραπάνω σχήμα γίνεται εμφανές ότι η πλήρη απομάκρυνση της συγκέντρωσης του E2, υπό την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας και στην παρουσία καταλύτη γίνεται σε 700 ώρες. Από την αρχική συγκέντρωση των 102 µg/l, μειώνεται στη μισή (50 µg/l) σε λιγότερο από 100 ώρες.

Εν συνεχεία, η έρευνα των S.A. Snyder et al. (2007) αναφέρουν ότι η επεξεργασία των λυμάτων με μεμβράνες αντίστροφης ώσμωσης προσφέρει ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας μεγαλύτερο του 80%, ενώ ο βαθμός απομάκρυνσης μετά την δευτεροβάθμια επεξεργασία και μετά τις διεργασίες κροκίδωσης και καθίζησης, για την συγκεκριμένη ουσία είναι πλήρης (S. Zorita et al., 2009).

Ο βαθμός απομάκρυνσης μετά την δευτεροβάθμια επεξεργασία και μετά τις διεργασίες κροκίδωσης/καθίζησης και αμμοδιύλισης, για την συγκεκριμένη ουσία είναι πλήρης (S. Zorita et al., 2009) ή πάνω από 90% (N. Nakada et al., 2007). Πιο συγκεκριμένα, ο συνδυασμός συστήματος ενεργού ιλύος, κροκίδωση – καθίζηση και αμμοδιύλιση προσφέρει ένα βαθμό απομάκρυνσης μεγαλύτερο του 47% (κάτω του ορίου ανίχνευσης, Zorita et al., 2009). Επίσης, υποστηρίζουν το γεγονός ότι η μείωση της συγκέντρωσης της estradiol γίνεται κατά ένα μέρος, λόγω της οξειδωσης της στην δεξαμενή αερισμού και μετατροπή της σε estrone (Zorita et al., 2009 και Carballa et al., 2004).

Τέλος, η διαδικασία της υπερδιήθησης σε λύματα εξόδου από δευτεροβάθμια επεξεργασία προσφέρει άριστα αποτελέσματα στην μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας, εφόσον το ποσοστό απομάκρυνσης είναι σχεδόν 100% (S.A. Snyder et al., 2007).

Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις ΕΕΛ δίνονται στους πίνακες που ακολουθούν.

**Πίνακας 1α.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
-187	S. Zorita et al. (2009)
10 (δεξαμενή αερισμού)	Nie Y. et al. (2011)
20 (στην πρωτοβάθμια ιλύ)	Carballa et al. (2004)

**Πίνακας 1β.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
21	S. Zorita et al. (2009)
41	Balest et al. (2008)
69 (σύστημα SBBGR)	Balest et al. (2008)
85 (εργαστηριακό SBBGR, 4μηνη λειτουργία)	Balest et al. (2008)
<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	

<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
99 (αερόβια δεξαμενή)	Sonia Suarez et al. (2010)
48 (βιολογικός αντιδραστήρας)	Carballa et al. (2004)
72 (ανοξικός αντιδραστήρας)	Sonia Suarez et al. (2010)
68	Carballa et al. (2004)
59-96	Auriol et al. (2006)
75-98	Servos et al. (2005)
80-99	Muller et al. (2008), Liu et al. (2009)
85	D' Ascenzo et al. (2003)
> 86	Nakada et al. (2007)
> 90	Nie Y. et al. (2011)
96	T.A. Ternes et al. (2007)
98	Gunnarson et al. (2009)
99,2	R. Kanda and J. Churchley (2008)
100 (μορφή του E2-3S)	D' Ascenzo et al. (2003)
100 (μορφή του (E2-3G)	D' Ascenzo et al. (2003)

**Πίνακας 1γ.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων – σύστημα MBR.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων -σύστημα MBR</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
100 (MBR)	Gunnarson et al. (2009)

**Πίνακας 1δ.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων – σύστημα MBBR.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων –σύστημα MBBR</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
100 (MBBR)	Gunnarson et al. (2009)

**Πίνακας 1ε.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
100 (ενεργός άνθρακας στον βιολογικό αντθδραστήρα)	Caroline Säfström (2008)
> 80 (ενεργός άνθρακας)	Auriol et al. (2006)
99-100 (οζόνωση)	N. Nakada et al. (2007)
95 (οζόνωση)	Auriol et al. (2006)
100 (χλωρίωση)	Auriol et al. (2006)
100 (κροκίδωση και καθίζηση)	S. Zorita et al. (2009)
100 (κροκίδωση/καθίζηση και αμμοδιύλιση)	S. Zorita et al. (2009)
> 90 (κροκίδωση/καθίζηση και αμμοδιύλιση)	N. Nakada et al. (2007)
98 (καταλύτης TiO <sub>2</sub> )	Auriol et al. (2006)
99 (υπεριώδη ακτινοβολία και καταλύτης TiO <sub>2</sub> )	Auriol et al. (2006)
80 (αντίστροφη ώσμωση)	S.A. Snyder et al. (2007)
30 (αμμοδιύλιση)	N. Nakada et al. (2007)
100 (οζόνωση)	Gunnarson et al. (2009)
85 (οζόνωση και αμμοδιύλιση)	N. Nakada et al. (2007)
100 (υπερδιήθηση)	S.A. Snyder et al. (2007)

Έργα επεξεργασίας της ιλύος

Σύμφωνα με την έρευνα των Carballa et al. (2007), η ουσία 17β-estradiol εισέρχεται σε συγκέντρωση στα 1,2 µg/l και ύστερα από μεσοφιλική αναερόβια χώνευση, σε εργαστηριακή κλίμακα, η συγκέντρωση στην έξοδο του χωνευτή ήταν στα 0,1 µg/l, ενώ η προσρόφηση στην βιομάζα ήταν μικρότερη από 0,1 µg/l. Τα ίδια νούμερα στις συγκεντρώσεις ισχύουν και για την θερμοφιλική αναερόβια χώνευση. Ο συνολικός βαθμός απομάκρυνσης για τα οιστρογόνα E1 και E2 προσδιορίστηκε στο 88%. Στον πίνακα 1 παρουσιάζονται οι τιμές των συγκεντρώσεων του οιστρογόνου E2 σε ΕΕΛ και σε επιφανειακά νερά όπως έχουν προσδιοριστεί σε διάφορες χώρες.

Σύμφωνα με την έρευνα των Muller et al. (2010), η χώνευση της ιλύος δεν προσφέρει κανένα αποτέλεσμα στην απομείωση της συγκέντρωσης του οιστρογόνου estradiol, όπως επίσης προκύπτει και με την έρευνα των Andersen et al. (2003). Το τελευταίο ισχύει στην περίπτωση μεγάλης-πραγματικής κλίμακας λειτουργίας μίας ΕΕΛ, ενώ η έρευνα των Carballa et al. (2006), όπου πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των οιστρογόνων μετά από την χώνευση της λάσπης σε εργαστηριακή κλίμακα, προέκυψε το συμπέρασμα της μείωσης της συγκέντρωσης του οιστρογόνου estradiol κατά 75-85%. Η μεγάλη διαφορά στο αποτέλεσμα των συγκεντρώσεων των οιστρογόνων βασίζεται στις ελεγχόμενες και σταθερές συνθήκες περιβάλλοντος που επικρατούν σε ένα εργαστηριακής κλίμακας πείραμα.

**Συμπέρασμα**

Η απομείωση της συγκέντρωσης της συγκεκριμένης ουσίας σε μία ΕΕΛ εξασφαλίζεται από την πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια επεξεργασία των λυμάτων (N. Nakada et al., 2007).

Σύμφωνα με την έρευνα των Auriol et al. (2006), το 90% της συνολικής ποσότητας εισόδου σε E2 απομακρύνεται μέσω της βιοαποδόμησης, ενώ θεωρείται ποσοστό στο 28% που να μπορεί να απορροφηθεί στη βιομάζα (Kozak et al., 2001).

Η έρευνα των Sonia Suarez et al. (2010) αναφέρει ότι κατά την αερόβια επεξεργασία, ο βιολογικός μετασχηματισμός συμβάλλει στην διάσπαση της ουσίας E1 και E2 σε ποσοστό πάνω από 98%, ενώ κατά την ανοξική ζώνη το ποσοστό συμβολής είναι γύρω στο 70% και σε ποσοστό έως 3% οφείλεται στην προσρόφηση στην ιλύ.

Κατά τα έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας, έχει παρατηρηθεί, κατά την βιβλιογραφική ανασκόπηση, ότι η συγκέντρωση της συγκεκριμένης ουσίας μειώνεται σε πολύ μικρό ποσοστό, έως 10%, στην περίπτωση που αντί για πρωτοβάθμια καθίζηση, υπάρχει μία δεξαμενή αερισμού.

Κατά τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας κυμαίνεται από 21% έως 100%, με το μέσο όρο των βαθμών απομάκρυνσης να βρίσκεται πάνω από 70%. Η επίδραση του βιολογικού αντιδραστήρα στη μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας κυμαίνεται σε ποσοστά από 48% έως 99%, ενώ η δράση του ανοξικού αντιδραστήρα βρίσκεται σε ποσοστό 72%.

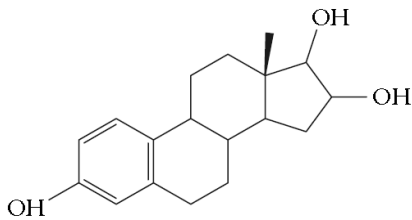
Κατά τα έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία εξαρτάται από την εκάστοτε χρησιμοποιούμενη μέθοδο επεξεργασίας αυτών. Πιο συγκεκριμένα, η επεξεργασία με αμμοδιύλιση προσφέρει το μικρότερο βαθμό απομάκρυνσης (30%), ενώ οι διεργασίες με τον ενεργό άνθρακα ή την αντίστροφη ώσμωση προσφέρουν βαθμό απομάκρυνσης πάνω από 80%. Άλλες διεργασίες όπως η οζόνωση, η χλωρίωση, η υπερδιήθηση, το σύστημα MBR, το σύστημα MBBR, η προσθήκη καταλύτη  $TiO_2$ , καθώς και ο συνδυασμός διεργασιών (κροκίδωση και καθίζηση, κροκίδωση/καθίζηση και αμμοδιύλιση, υπεριώδη ακτινοβολία και καταλύτης  $TiO_2$ , οζόνωση και αμμοδιύλιση) προσφέρουν βαθμό απομάκρυνσης πάνω από 90%.



### 10.7.3 Ουσία Estriol (E3)

#### Περιγραφή

Η ουσία estriol ανήκει στην θεραπευτική κατηγορία των οιστρογόνων, ο χημικός τύπος της είναι  $C_{18}H_{24}O_3$  και το μοριακό βάρος είναι στα 288,38 g/mol. Η χημική δομή της ουσίας φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί.



**Εικόνα 1.** Χημική δομή της ουσίας estriol

#### Προέλευση

Η ουσία estriol παράγεται σε σημαντικές ποσότητες κατά τη διάρκεια της κύησης, και κυρίως από τον πλακούντα από ένα ανδρογόνο στεροειδές (16-Hydroxydehydroepiandrosterone sulfate) που προέρχεται από το εμβρυϊκό ήπαρ και τα επινεφρίδια.

#### Ιδιότητες

Η τιμή του μεγέθους  $pK_a$  είναι 10,4 και του μεγέθους  $\log K_{ow}$  είναι 2,45 (M. Petrovic and D. Barcelo, 2007). Η έρευνα των Wang and Ivanov (2009) έδειξε ότι η βιοδιασπασιμότητα της E3 είναι παραπλήσια της E2, μεταξύ των συνήθη οιστρογόνων E1, E2, E3.

## Χρήσεις

Σε έγκυες γυναίκες με σκλήρυνση κατά πλάκας, η χορήγηση της οιστριόλης μειώνει αισθητά τα συμπτώματα της ασθένειας ([http://en.wikipedia.org/wiki/Estriol#Therapeutic\\_use](http://en.wikipedia.org/wiki/Estriol#Therapeutic_use)).

## Μεταβολική τύχη στο υδάτινο περιβάλλον

Η ποσότητα του οιστρογόνου E3 που προέρχεται από το γυναικείο πληθυσμό είναι 106μg την ημέρα, από ένα δείγμα 73 γυναικών (D' Ascenzo et al., 2003).

Στην είσοδο των EEN η μέση συγκέντρωση της συγκεκριμένης ουσίας έχει προσδιοριστεί στα 26 ng/l, ενώ η μέγιστη συγκέντρωση βρίσκεται στα 72 ng/l (M. Huerta-Fontela et al., 2011). Επιπρόσθετα, η έρευνα των Pothitou and Voutsas (2008), αναφέρει ότι η συγκέντρωση του στεροειδούς οιστρογόνου E3 σε ΕΕΛ ήταν αρκετά χαμηλή και μικρότερη από τα 3 ng/l. Ακόμα, σύμφωνα με την έρευνα των A. Pal et al. (2010), η ουσία βρίσκεται σε επιφανειακά νερά σε συγκεντρώσεις στην τάξη των 12 ng/l. Η έρευνα των Peng et al. (2008) ξεχωρίζει τα επιφανειακά νερά στις διάφορες ηπείρους και δημιουργεί έτσι μία κατάταξη σεομάδες χωρών. Πιο συγκεκριμένα στην Κίνα η ουσία ανιχνεύεται σε συγκεντρώσεις έως τα 1 ng/l, στη βόρειο Αμερική σε συγκεντρώσεις έως 51 ng/l και στην Ιαπωνία σε συγκεντρώσεις μικρότερες του 0,2 ng/l. Συγκεντρώσεις του οιστρογόνου E3 σε διάφορες πόλεις από ΕΕΛ και σε επιφανειακά νερά δίνονται στον πίνακα 1 (Auriol et al., 2006).

Στο πόσιμο νερό, η συγκέντρωση της estriol έχει βρεθεί στην τάξη των 11,60 ng/l, ενώ σε υπόγεια νερά, η συγκέντρωση της ουσίας δεν έχει ανιχνευτεί σε κάποια συγκέντρωση (M. Huerta-Fontela et al., 2011).

Τέλος, δεν ανιχνεύτηκαν σημαντικές συγκεντρώσεις των στεροειδών οιστρογόνων (E1, E2, E3<5 ng/g) στην περίσσεια της ιλύος, παρά μόνο λίγα ng/g (Pothitou and Voutsas, 2008). Όπως επίσης αναφέρεται και στην έρευνα των Tan et al. (2007), τα στεροειδή οιστρογόνα βρίσκονται σε συγκεντρώσεις κάτω του ορίου ανίχνευσης, στοιχεία, τα οποία συμφωνούν και με την έρευνα των Y. Nie et al. (2011), κατά την οποία, στην περίσσεια ιλύος δεν ανιχνεύτηκε κάποια ποσότητα της συγκεκριμένης ουσίας, ούτε στην υγρή, ούτε στην στερεή φάση αυτής. Σύμφωνα όμως με την έρευνα των Anderson et al. (2005), η

απομάκρυνση των στεροειδών οιστρογόνων μέσω της περίσσειας της λάσπης εκτιμάται περίπου στο 1,5-1,8%.

**Πίνακας 1.** Συγκεντρώσεις οιστρογόνου E3 σε διάφορες πόλεις (Auriol et al., 2006) από ΕΕΛ και σε επιφανειακά νερά

	ΕΕΛ		Επιφανειακά νερά
	Είσοδος (ng/l)	Έξοδος (ng/l)	
Παρίσι, Γαλλία	11,4 - 15,2	-	1,0 - 2,5
Ρώμη, Ιταλία	57 - 80	1 - 20,4	0,33
Γερμανία	-	3	-
Βαρκελώνη, Ισπανία	0,25 - 70,7	0,25 - 21,5	8
Ιαπωνία	-	-	5,5
Αγγλία	-	2 - 4	3,1

### **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων**

#### *Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων*

Η έρευνα των D' Ascenzo et al. (2003), αναφέρει ότι ο βαθμός απομάκρυνσης του οιστρογόνου E3 είναι στο 97%, σε αντίθεση με τη θειϊκή μορφή του οιστρογόνου E3 (E3-3S), η οποία έχει μικρότερο βαθμό απομάκρυνσης, στο 84%. Η γλυκοζιλιωμένη μορφή του οιστρογόνου E3 (E3-16G) όμως έχει πλήρη βαθμό απομάκρυνσης από το συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος. Σε αρκετά υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης της εν λόγω ουσίας, έρχεται να επιβεβαιώσει και η έρευνα των Auriol et al. (2006), οι οποίοι δίνουν το εύρος των 80-99%.

Η έρευνα των N. Nakada et al. (2007), για την περίοδο του καλοκαιριού και του φθινοπώρου προσδιορίζει έναν βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας, από το συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος, στο 99%, αποτέλεσμα στο οποίο συμφωνεί και η έρευνα των Y. Nie et al. (2011), κατά την οποία, ο βαθμός απομάκρυνσης κατά την δευτεροβάθμια επεξεργασία για την συγκεκριμένη ουσία, με

πρωτοβάθμια επεξεργασία την εγκατάσταση μίας δεξαμενής αερισμού, είναι μεγαλύτερος από 99,5%.

### MBR

Σύμφωνα με την έρευνα των S. D. Kim et al. (2007) ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας από το σύστημα MBR βρίσκεται σε ποσοστό μεγαλύτερο του 96%, δεδομένου ότι η συγκέντρωση στην έξοδο προσδιορίστηκε κάτω του ορίου ανίχνευσης της μεθόδου.

### Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Κατά τα έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων, η απομάκρυνση της ουσίας σε γενικές γραμμές εμφανίζει μεγάλα ποσοστά, σε τεχνικές οι οποίες δεν ιδιαίτερο κόστος (αμμοδιύλιση, οζόνωση). Πιο συγκεκριμένα, η διεργασία της αμμοδιύλισης ως τριτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων, προσφέρει έναν συνολικό βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας, στο 99-100%, ο οποίος το καλοκαίρι είναι το μικρότερο ποσοστό ενώ το φθινόπωρο είναι το μεγαλύτερο ποσοστό (N. Nakada et al., 2007).

Επιπρόσθετα, η διεργασία της οζόνωσης, ως τριτοβάθμια επεργασία των λυμάτων προσφέρει έναν συνολικό βαθμό απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας στο 99-100%, όπου το καλοκαίρι εμφανίζει το μικρότερο ποσοστό και το φθινόπωρο το μεγαλύτερο (N. Nakada et al., 2007).

Σύμφωνα με την έρευνα των S. D. Kim et al. (2007) ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας από την διεργασία της αντίστροφης ώσμωσης βρίσκεται σε ποσοστό μεγαλύτερο του 98%, εφόσον η συγκέντρωση στην έξοδο προσδιορίστηκε κάτω του ορίου ανίχνευσης, ενώ οι S.A. Snyder et al. (2007) προσδιορίζουν σε ποσοστό μεγαλύτερο του 80%. Η περαιτέρω προσθήκη της υπερϊώδους ακτινοβολίας στο παραπάνω σύστημα της αντίστροφης ώσμωσης δεν προσφέρει καλύτερα αποτελέσματα ως προς το βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας. Επιπρόσθετα, ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας από την διεργασία της νανοδιύλισης βρίσκεται σε ποσοστό μεγαλύτερο του 98%, εφόσον η συγκέντρωση στην έξοδο προσδιορίστηκε κάτω του ορίου ανίχνευσης,

ενώ η περαιτέρω προσθήκη της υπεριώδους ακτινοβολίας στο παραπάνω σύστημα της νανοδιύλισης δεν προσφέρει καλύτερα αποτελέσματα ως προς το βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας (S. D. Kim et al., 2007).

Η διαδικασία της υπερδιήθησης σε λύματα εξόδου από δευτεροβάθμια επεξεργασία δεν προσφέρει ικανοποιητικά αποτελέσματα στην μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας, εφόσον το ποσοστό απομάκρυνσης είναι στο 40% (S.A. Snyder et al., 2007).

Οι Ternes et al. (1999b), βρήκαν ότι η απομάκρυνση των οιστρογόνων E1 και E2 γίνεται σε σύνολο χρόνου πέντε (5) ωρών από την στιγμή εισόδου στην ΕΕΛ, ενώ οι Braga et al. (2005) συμπληρώνουν ότι η απομάκρυνση των στεροειδών οιστρογόνων (E1, E2, E3) γίνεται πλήρης εφόσον προστεθεί στην επεξεργασία των λυμάτων η διεργασία της αντίστροφης όσμωσης ή/και της χλωρίωσης.

Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις ΕΕΛ δίνονται στους πίνακες που ακολουθούν.

**Πίνακας 1α.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
100 (της μορφής E3-16G)	D' Ascenzo et al. (2003)
97	D' Ascenzo et al. (2003)
84 (της μορφής E3-3S)	D' Ascenzo et al. (2003)
99	N. Nakada et al. (2007)
99,5	Y. Nie et al. (2011)
80-99	Auriol et al. (2006)

**Πίνακας 1β.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
> 96	S. D. Kim et al. (2007)

**Πίνακας 1γ.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
99-100 (αμμοδιύλιση)	N. Nakada et al. (2007)
99-100 (οζόνωση)	N. Nakada et al., 2007)
> 98 (αντίστροφη ώσμωση)	S. D. Kim et al. (2007)
> 80 (αντίστροφη ώσμωση)	S.A. Snyder et al. (2007)
100 (αντίστροφη ώσμωση)	Braga et al. (2005)
> 98 (αντίστροφη ώσμωση και UV)	S. D. Kim et al. (2007)
> 98 (νανοδιύλιση)	S. D. Kim et al. (2007)
> 98 (νανοδιύλιση και UV)	S. D. Kim et al. (2007)
40 (υπερδιήθηση)	S.A. Snyder et al. (2007)
100 (χλωρίωση)	Braga et al. (2005)

Έργα επεξεργασίας της ιλύος

Η χώνευση της ιλύος δεν προσφέρει κανένα αποτέλεσμα στην απομείωση της συγκέντρωσης του οιστρογόνου estriol (Muller et al., 2010).

## **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού**

### *Συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού*

Η προχλωρίωση προσφέρει πλήρη απομάκρυνση της συγκεκριμένης ουσίας δεδομένου ότι δεν ανιχνεύεται κάποια συγκέντρωση στην έξοδο της συγκεκριμένης διεργασίας (M. Huerta-Fontela et al., 2011).

Συμπερασματικά, ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας κατά τα στάδια επεξεργασίας μία συμβατικής εγκατάστασης επεξεργασίας νερού, σε σύγκριση με τη συγκέντρωση εισόδου στην εγκατάσταση επεξεργασίας νερού είναι πλήρη (100%) και πραγματοποιείται από τα αρχικά μόλις στάδια επεξεργασίας και συγκεκριμένα στην προχλωρίωση (M. Huerta-Fontela et al., 2011).

### **Συμπέρασμα**

Η απομείωση της συγκέντρωσης της συγκεκριμένης ουσίας σε μία ΕΕΛ εξασφαλίζεται από την πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια επεξεργασία των λυμάτων (N. Nakada et al., 2007).

Σύμφωνα με την έρευνα των Auriol et al. (2006), το 80-95% της συνολικής ποσότητας εισόδου σε Ε3 απομακρύνεται μέσω της βιοαποδόμησης, ενώ δεν θεωρείται κάποιο ποσοστό που να γίνεται απορρόφηση στη βιομάζα.

Κατά τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας κυμαίνεται από 80% έως 100%, με το μέσο όρο των βαθμών απομάκρυνσης να βρίσκεται πάνω από 95%.

Κατά τα έργα επεξεργασίας λυμάτων με σύστημα βιομεμβρανών (MBR), ο βαθμός απομάκρυνσης κυμαίνεται σε ποσοστό πάνω από 96%.

Κατά τα έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία εξαρτάται από την εκάστοτε χρησιμοποιούμενη μέθοδο επεξεργασίας αυτών. Πιο συγκεκριμένα, η επεξεργασία με υπερδιήθηση προσφέρει το μικρότερο βαθμό απομάκρυνσης (40%), ενώ διεργασίες επεξεργασίας όπως η οζόνωση η αντίστροφη ώσμωση, η

νανοδιύλιση, η χλωρίωση, η αμμοδιύλιση και ο συνδυασμός αυτών (αντίστροφη ώσμωση και υπεριώδη ακτινοβολία ή εναλλακτικά νανοδιύλιση και υπεριώδη ακτινοβολία) προσφέρουν βαθμό απομάκρυνσης πάνω από 80% έως πλήρη απομάκρυνση.

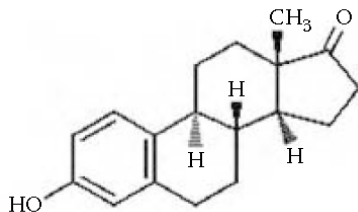


### 10.7.4 Ουσία Estrone (E1)

#### Περιγραφή

Η ουσία estrone ανήκει στην θεραπευτική κατηγορία των οιστρογόνων και ο χημικός τύπος της είναι  $C_{18}H_{22}O_2$  και το μοριακό βάρος είναι στα 270,37 g/mol. Η χημική δομή της ουσίας φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί.

Η ουσία estrone (οιστρόνη, E1) είναι μία οιστρογόνος ορμόνη που εκκρίνεται από τις ωοθήκες καθώς και από λιπώδη ιστό. Η οιστρόνη είναι ένα από τα πολλά φυσικά οιστρογόνα, τα οποία περιλαμβάνουν επίσης την οιστριόλη (estriol) και την οιστραδιόλη (estradiol). Η οιστρόνη είναι το λιγότερο άφθονο από τις τρεις παραπάνω ορμόνες, ενώ είναι παρόν σχεδόν πάντα στην αναπαραγωγική φάση του γυναικείου σώματος, όπως η οιστριόλη, η οποία είναι άφθονη, κατά κύριο λόγο, κατά τη διάρκεια της εγκυμοσύνης. Επίσης η οιστρόνη είναι το κυρίαρχο οιστρογόνο στις μετεμμηνοπαυσιακές γυναίκες (<http://en.wikipedia.org/wiki/Estrone>). Σύμφωνα με την έρευνα των D' Ascenzo et al. (2003), η ποσότητα του οιστρογόνου E1 προέρχεται από το γυναικείο πληθυσμό και είναι 32μg την ημέρα, από ένα δείγμα 73 γυναικών.



**Εικόνα 1.** Χημική δομή της ουσίας estrone

Πηγή: M. Petrovic and D. Barcelo (2007)

#### Ιδιότητες

Η τιμή του μεγέθους  $pK_a$  είναι 10,4 και του μεγέθους  $\log K_{ow}$  είναι 3,13 (M. Petrovic and D. Barcelo, 2007). Η τιμή του μεγέθους  $EC_{50}$  είναι 0,605 E3 nM (κατά τους Q. Sun et al., 2008), 0,55 nM (κατά τους Rutishauser et al., 2004) ή 0,5 nM (κατά τους Pawlowski et al., 2004). Η τιμή του μεγέθους EEF, σύμφωνα με τον ορισμό του ( $EEF = EC_{50}^{E2} / EC_{50}^i$ ) είναι 0,63 (κατά τους Q. Sun et al., 2008)

ή 0,38 (κατά τους Rutishauser et al., 2004). Ο χρόνος ημιζωής της ουσίας είναι στις 19 ώρες (<http://en.wikipedia.org/wiki/Estrone>).

### **Μεταβολική τύχη στο υδάτινο περιβάλλον**

Η έρευνα των Pothitou and Voutsas (2008), αναφέρει ότι η συγκέντρωση του στεροειδούς οιστρογόνου E1 στις ΕΕΛ ήταν αρκετά χαμηλή (λίγα ng/l) και πολλές φορές μη ανιχνεύσιμη. Στο ίδιο συμπέρασμα βρίσκονται και οι έρευνες των Ternes et al. (1999a) με μέση συγκέντρωση τα 9 ng/l, των Braga et al. (2005) με συγκεντρώσεις μικρότερες των 0,1 ng/l για τα E1+E2, των Johnson et al. (2005) με μέση συγκέντρωση μικρότερη των 3 ng/l και των Tan et al. (2007) με συγκέντρωση στην έξοδο των ΕΕΛ να κυμαίνεται στα 1-42 ng/l.

Επιπρόσθετα, η έρευνα των Lee et al. (2008), προσδιόρισε τη συγκέντρωση του οιστρογόνου E1, στην είσοδο των ΕΕΛ, να κυμαίνεται μεταξύ του ορίου ανίχνευσης και των 55,57 ng/l. Σε μικρότερες όμως τιμές συγκεντρώσεων προσδιόρισε η έρευνα των Gunnarsson et al. (2009) και Balest et al. (2008), οι οποίοι βρήκαν το οιστρογόνο E1 στα 32 ng/l, στην είσοδο των ΕΕΛ. Στον πίνακα 1 που ακολουθεί παρουσιάζεται η τάξη των τιμών των συγκεντρώσεων του οιστρογόνου E1 κατά την εμφάνισή του σε ΕΕΛ και σε επιφανειακά νερά σε διάφορες χώρες.

Συνεχίζοντας, οι Ternes et al. (1999b), βρήκαν ότι η απομάκρυνση των E1 και E2 γίνεται σε σύνολο χρόνου πέντε (5) ωρών από την στιγμή εισόδου στην ΕΕΛ, ενώ οι Braga et al. (2005) συμπληρώνουν ότι η απομάκρυνση των στεροειδών οιστρογόνων (E1, E2, E3) γίνεται πλήρης εφόσον προστεθεί στην επεξεργασία των λυμάτων η διεργασία της αντίστροφης όσμωσης ή/και της χλωρίωσης.

**Πίνακας 1.** Συγκεντρώσεις οιστρογόνου E1 σε διάφορες πόλεις (Auriol et al., 2006) από ΕΕΛ και σε επιφανειακά νερά

	ΕΕΛ		Επιφανειακά νερά
	Είσοδος (ng/l)	Έξοδος (ng/l)	
<b>Παρίσι, Γαλλία</b>	9,6 – 17,6	6,2 – 7,2	1,1 – 3,0
<b>Ρώμη, Ιταλία</b>	31 - 52	3 - 30	1,5
<b>Γερμανία</b>	66	7 – 18	-
<b>Βαρκελώνη, Ισπανία</b>	2,5 - 115	2,5 – 8,1	4,3
<b>Ιαπωνία</b>	-	2,5 - 34	0,2 – 6,6
<b>Netherlands</b>	-	0,4 - 47	0,1 – 3,4
<b>Δανία</b>	-	2-11	-
<b>Σουηδία</b>	-	5,8	-
<b>Αγγλία</b>	1,8 – 4,1	1,4 - 76	0,2 – 10
<b>Καναδάς</b>	-	3	-

Το οιστρογόνο E1 έχει ανιχνευτεί σε εξόδους ΕΕΛ την περίοδο της Άνοιξης σε τιμές συγκεντρώσεων γύρω στα 1,7 ng/l. Το θειϊκό παράγωγο της συγκεκριμένης ουσίας (estrone sulfate), έχει ανιχνευτεί σε εξόδους ΕΕΛ και την Άνοιξη και το Φθινόπωρο σε τιμές συγκεντρώσεων που κυμαίνονται μεταξύ των 0,2-0,5 ng/l (M. Kuster et al., 2008). Ακόμα, στην είσοδο των ΕΕΝ η μέση συγκέντρωση της συγκεκριμένης ουσίας έχει προσδιοριστεί στα 0,3 ng/l, ενώ η μέγιστη βρίσκεται στα 1 ng/l (M. Huerta-Fontela et al., 2011).

Όσον αφορά στην συγκέντρωση της ουσίας στην περίσσεια της ιλύος από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, δεν ανιχνεύτηκε σε σημαντικές συγκεντρώσεις, επί των στεροειδών οιστρογόνων (E1, E2, E3), παρά μόνο λίγα ng/g (Poithou and Voutsas, 2008). Όπως επίσης αναφέρεται και στην έρευνα των Tan et al. (2007), τα στεροειδή οιστρογόνα βρίσκονται σε συγκεντρώσεις κάτω του ορίου ανίχνευσης. Επιπρόσθετα, οι Ternes et al. (2002) και Anderson et al. (2003), αναφέρουν ότι οι συγκεντρώσεις των E1 και E2 στη λάσπη είναι μικρότερες από 10 ng/g, ενώ η απομάκρυνση των στεροειδών οιστρογόνων μέσω της περίσσειας της λάσπης εκτιμάται περίπου στο 1,5-1,8% (Anderson et al., 2005). Επίσης, στην περίσσεια ιλύος αποδίδεται το 18% της αρχικής

συγκέντρωσης της συγκεκριμένης ουσίας και πιο συγκεκριμένα, στο 14,5% της αρχικής ποσότητας αντιστοιχεί στην στερεή φάση της περίσσειας ιλύος και το 3,5% αντιστοιχεί στην υγρή φάση της περίσσειας ιλύος (Y. Nie et al., 2011).

Σε επιφανειακά νερά, η συγκεκριμένη ουσία έχει ανιχνευτεί, την περίοδο την Άνοιξης και του Φθινοπώρου, σε τιμές συγκεντρώσεων που κυμαίνονται μεταξύ των 0,7-1,0 ng/l (M. Kuster et al., 2008). Σε μεγαλύτερες τιμές συγκεντρώσεων έχει προσδιοριστεί από την έρευνα των Rodriguez-Mozaz et al. (2004) που είναι στα 0,022 µg/l, ενώ σύμφωνα με την έρευνα των A. Pal et al. (2010), η ουσία βρίσκεται σε επιφανειακά νερά σε συγκεντρώσεις στην τάξη των 65 ng/l. Το θειϊκό παράγωγο της συγκεκριμένης ουσίας (estrone sulfate), έχει ανιχνευτεί σε επιφανειακά νερά σε τιμές συγκεντρώσεων που κυμαίνονται μεταξύ των 0,4-1,3 ng/l (M. Kuster et al., 2008).

Επιπρόσθετα, η έρευνα των Peng et al. (2008) ξεχωρίζει τα επιφανειακά νερά στις διάφορες ηπείρους και δημιουργεί έτσι μία κατάταξη σε ομάδες χωρών. Πιο συγκεκριμένα στην Κίνα η ουσία ανιχνεύεται σε συγκεντρώσεις έως τα 65 ng/l, στη βόρειο Αμερική σε συγκεντρώσεις έως 112 ng/l, στην Ευρώπη σε συγκεντρώσεις έως 33 ng/l και στην Ιαπωνία σε συγκεντρώσεις 17,1-44,5 ng/l.

Στο πόσιμο νερό, έχει ανιχνευτεί το θειϊκό παράγωγο της συγκεκριμένης ουσίας (estrone sulfate), σε τιμές συγκεντρώσεων γύρω στα 0,5 ng/l (M. Kuster et al., 2008), ενώ στα υπόγεια νερά, η συγκέντρωση της ουσίας δεν έχει ανιχνευτεί σε κάποια συγκέντρωση (M. Huerta-Fontela et al., 2011).

### **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων**

#### **Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας**

Ο βαθμός απομάκρυνσης κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία για την συγκεκριμένη ουσία είναι σε ποσοστό 32% (S. Zorita et al., 2009). Σε αντίθεση με τους προηγούμενους ερευνητές, ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία έχει βρεθεί να είναι αρνητικός, δεδομένου ότι η συγκέντρωση στην έξοδο της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας είναι

μεγαλύτερη από την αντίστοιχη συγκέντρωση της ουσίας στην είσοδο της εγκατάστασης κατά 40% (M. Carballa et al., 2004).

#### Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας κατά τον βιολογικό αντιδραστήρα είναι αρνητικός, δεδομένου ότι η συγκέντρωση στην έξοδο του βιολογικού αντιδραστήρα είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη συγκέντρωση της ουσίας στην είσοδο της εγκατάστασης κατά 40% (M. Carballa et al., 2004).

Επιπρόσθετα και σε αντίθεση των παραπάνω ερευνητών, όπως αναφέρει η έρευνα των Sonia Suarez et al. (2010), στην αερόβια δεξαμενή η μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας E1 και E2 επιτυγχάνεται σε ποσοστό 99%, ενώ στον ανοξικό αντιδραστήρα η μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας E1 και E2 επιτυγχάνεται σε ποσοστό 72% (Sonia Suarez et al., 2010).

Σε ένα συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος που περιλαμβάνει πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια επεξεργασία, το ποσοστό απομάκρυνσης του οιστρογόνου E1 βρίσκεται συνολικά στο 80% (Gunnarson et al., 2009), ενώ κυμαίνεται σε διάφορες ΕΕΛ μεταξύ των 49-99% (Muller et al., 2008, Liu et al., 2009) ή όπως προσδιορίστηκε από τους Y. Zhang, J.L. Zhou (2008) μεταξύ των ορίων 78-92%. Με μεγαλύτερα όρια και με επίδραση του είδους των ΕΕΛ που λειτουργούν, ως προς το είδος των λυμάτων που δέχονται, έρχεται η έρευνα των Auriol et al. (2006) να δώσει σε ποσοστά 23-83%. Με ακόμα ευρύτερο το κάτω όριο, έρχεται η έρευνα των Lishman et al. (2006), να προσθέσει ότι σε συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας κυμαίνεται από 3-83% με μέσο όρο το 80%. Ακόμα, η έρευνα των T.A. Ternes et al. (2007) αναφέρει ότι η απομάκρυνση των οιστρογόνων E1 και E2 είναι σε ποσοστό 96%, ενώ σε ποσοστό 97,3% προσδιορίζουν οι R. Kanda and J. Churchley (2008).

Εν συνεχεία, η έρευνα των Balest et al. (2008) αναφέρει ότι ο βαθμός απομάκρυνσης για το οιστρογόνο E1 σε ένα συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος είναι αρκετά χαμηλά, στο 53%, ενώ σε ένα σύστημα SBBGR (Sequencing Batch Biofilter Granular Reactor) αυξάνεται στο 60%. Σε εργαστηριακής κλίμακας το σύστημα SBBGR προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης 64%, αποτελέσματα τα οποία προκύπτουν από 4 μηνιαία λειτουργία του έργου. Λίγο καλύτερα αποτελέσματα,

ως προς το ποσοστό απομάκρυνσης, προκύπτουν από την έρευνα των D'Ascenzo et al. (2003), κατά την οποία αναφέρεται ότι ο βαθμός απομάκρυνσης του οιστρογόνου E1 είναι σε ποσοστό 61%. Η θειϊκή μορφή του οιστρογόνου E1 (E1-3S) έχει περίπου τον ίδιο βαθμό απομάκρυνσης, στο 64%, ενώ η γλυκοζιλιωμένη μορφή του οιστρογόνου E1 (E1-3G) έχει μεγαλύτερο βαθμό απομάκρυνσης, στο 84%, όπως προκύπτει από την λειτουργία συστήματος ενεργού ιλύος.

Σε διαμετρικά αντίθετη θέση, σε σχέση με τους παραπάνω ερευνητές, έρχεται η έρευνα των N. Nakada et al. (2007), να αναφέρει ότι για την περίοδο του καλοκαιριού υπάρχει ένας αρνητικός βαθμός απομάκρυνσης από το συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος, δεδομένου ότι η συγκέντρωση στην έξοδο αυτού είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη συγκέντρωση της ουσίας στην είσοδο της εγκατάστασης. Αντίθετα, τη περίοδο του φθινοπώρου προσδιορίζει έναν βαθμό απομάκρυνσης από το συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος, αρκετά χαμηλά, γύρω στο 27%. Σε παλαιότερη έρευνα πάντως, ο βαθμός απομάκρυνσης είχε προσδιοριστεί μεταξύ 82-90% (N. Nakada et al., 2006). Σε συμφωνία έρχεται και η έρευνα των S. Zorita et al. (2009) οι οποίοι προσδιορίζουν αρνητικό βαθμό απομάκρυνσης δεδομένου ότι η συγκέντρωση στην έξοδο είναι μεγαλύτερη από τη συγκέντρωση στην είσοδο της εγκατάστασης κατά 380%. Στο ίδιο αποτέλεσμα βρίσκεται και η έρευνα των M. Carballa et al. (2004), οι οποίοι όμως προσδιορίζουν ως αρνητικό βαθμό απομάκρυνσης κατά -40%.

Σε λίγο παραλλαγμένο σύστημα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων, όπου για πρωτοβάθμια επεξεργασία έχει εγκατασταθεί μία δεξαμενή αερισμού, ο βαθμός απομάκρυνσης σε αυτό το σύστημα για την συγκεκριμένη ουσία είναι σε ποσοστό 75,4% (Y. Nie et al., 2011).

Η έρευνα των Li et al. (2008), σε αντιδραστήρες batch ενεργού ιλύος με αερισμό και προσθήκη γλυκόζης, έδειξε ότι η συγκέντρωση του οιστρογόνου E1 μειώθηκε κατά 60% σε χρόνο 5 λεπτών από την αρχική συγκέντρωση των 10μg/l με συγκέντρωση γλυκόζης 10mg/l. Ανεξάρτητα της συγκέντρωσης της γλυκόζης που χρησιμοποιήθηκε, σε διάστημα 8 ωρών είχε βιοδιασπαστεί όλη η ποσότητα του οιστρογόνου E1.

### Σύστημα ενεργού ιλύος με αντιδραστήρα MBR

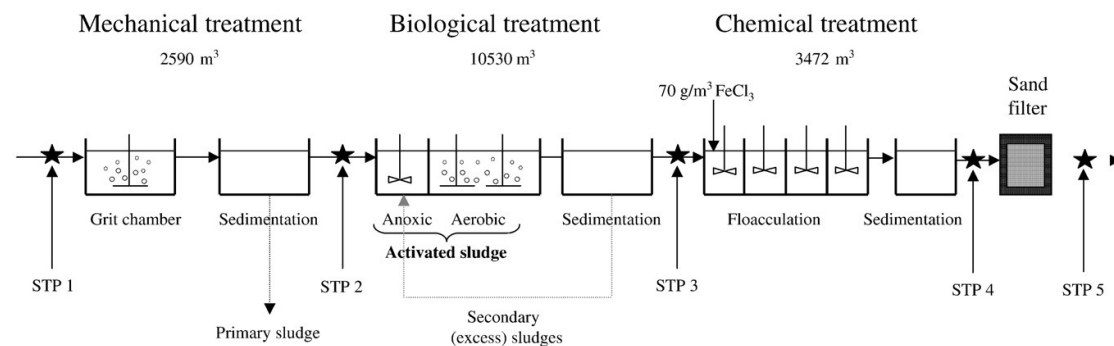
Στην έξοδο του συστήματος με βιομεμβράνες (MBR) η συγκέντρωση του οιστρογόνου E1 κυμαινόταν έως 27,12 ng/l, όταν η είσοδος κυμαινόταν έως 55,57 ng/l (Lee et al., 2008). Ο βαθμός απομάκρυνσης βρίσκεται γύρω στο 64%.

Ως συμπέρασμα προκύπτει ότι οι βιοαντιδραστήρες μεμβρανών (MBR) θεωρούνται καλύτεροι ως προς την απομάκρυνση των οιστρογόνων σε σύγκριση με το συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος (Lee et al., 2008, Terzic et al., 2005, Auriol et al., 2006, Gonzalez et al., 2007). Επίσης ο συνδυασμός των MBR με νανο-διύλιση ή/και αντίστοιχη ώσμωση προσφέρουν ένα καλύτερο βαθμό απομάκρυνσης σε σύγκριση με τα συστήματα MBR μόνα τους (Huang and Sedlak, 2001, Snyder et al., 2007).

### Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Ο βαθμός απομάκρυνσης μετά την δευτεροβάθμια επεξεργασία και μετά τις διεργασίες κροκίδωσης και καθίζησης (σχήμα 1- STP 4), για την συγκεκριμένη ουσία είναι αρνητικός δεδομένου ότι η συγκέντρωση στην έξοδο των παραπάνω διεργασιών είναι μεγαλύτερη από τη συγκέντρωση στην είσοδο της εγκατάστασης κατά 200% (S. Zorita et al., 2009).

Ο βαθμός απομάκρυνσης μετά την δευτεροβάθμια επεξεργασία και μετά τις διεργασίες κροκίδωσης και καθίζησης και αμμοδιύλισης (σχήμα 1- STP 5), για την συγκεκριμένη ουσία είναι γύρω στο 79% (S. Zorita et al., 2009).



**Σχήμα 1.** Σχηματική απεικόνιση διαγράμματος ροής της εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων

Πηγή: S. Zorita et al. (2009)

Ο βαθμός απομάκρυνσης του οιστρογόνου E1 αυξήθηκε κατά 18% με την προσθήκη διεργασίας αμμοδιύλισης στην γραμμή επεξεργασίας του συμβατικού συστήματος ενεργού ιλύος (Gunnarson et al., 2009) και έφτασε συνολικά σε ποσοστό 98%. Σε μικρότερα ποσοστά απομάκρυνσης αναφέρει η έρευνα των N. Nakada et al. (2007), κατά τους οποίους η διεργασία της αμμοδιύλισης ως τριτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων, προσφέρει έναν συνολικό βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας, που κυμαίνεται μεταξύ 43-52%, και το καλοκαίρι βρίσκεται στο μικρότερο ποσοστό ενώ το φθινόπωρο βρίσκεται στο μεγαλύτερο ποσοστό. Η περαιτέρω προσθήκη συστήματος MBBR, στο παραπάνω σύστημα της αμμοδιύλισης, έδωσε πλήρη απομάκρυνση του οιστρογόνου E1.

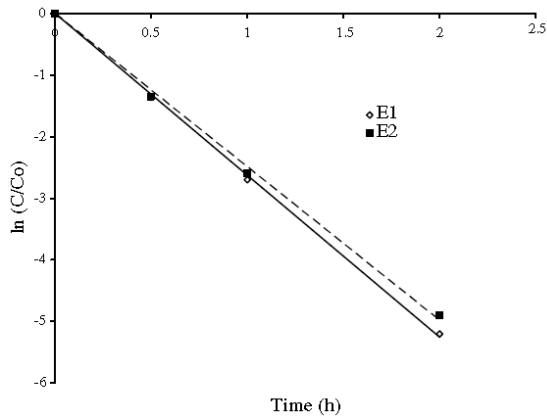
Επιπλέον, η διεργασία της οζόνωσης, ως τριτοβάθμια επεργασία των λυμάτων προσφέρει έναν συνολικό βαθμό απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας σε ποσοστά που κυμαίνονται μεταξύ 84-98%, όπου το καλοκαίρι εμφανίζει το μεγαλύτερο ποσοστό και το φθινόπωρο το μικρότερο (N. Nakada et al., 2007). Στο κατώτερο ποσοστό, από το εύρος που αναφέρεται πριν, προσδιορίζει η έρευνα των Auriol et al. (2006), οι οποίοι αναφέρουν ότι η επίδραση της οζόνωσης στο βαθμό απομάκρυνσης της estrone βρίσκεται στο 80% σε χρόνο αντίδρασης 18 λεπτών και σε δόση 5 mgO<sub>3</sub>/l.

Στην έξοδο του συστήματος νανο-διήθησης σε συνδυασμό με βιομεμβράνες (MBR) η συγκέντρωση του οιστρογόνου E1 ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης, όταν η είσοδος κυμαινόταν έως 55,57 ng/l (Lee et al., 2008). Ο βαθμός απομάκρυνσης είναι μεγαλύτερος από 76%. Επιπρόσθετα, στην έξοδο του συστήματος αντίστροφης ώσμωσης σε συνδυασμό με βιομεμβράνες (MBR) η συγκέντρωση του οιστρογόνου E1 ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης, όταν η είσοδος κυμαινόταν έως 55,57 ng/l (Lee et al., 2008). Ο βαθμός απομάκρυνσης είναι μεγαλύτερος από 76%.

Ακόμα η έρευνα των S.A. Snyder et al. (2007) αναφέρει ότι η επεξεργασία των λυμάτων με μεμβράνες αντίστροφης ώσμωσης προσφέρει ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας μεγαλύτερο του 85%. Η διαδικασία της υπερδιήθησης σε λύματα εξόδου από δευτεροβάθμια επεξεργασία προσφέρει ικανοποιητικά αποτελέσματα στην μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας, εφόσον το ποσοστό απομάκρυνσης είναι στο 90% (S.A. Snyder et al., 2007).

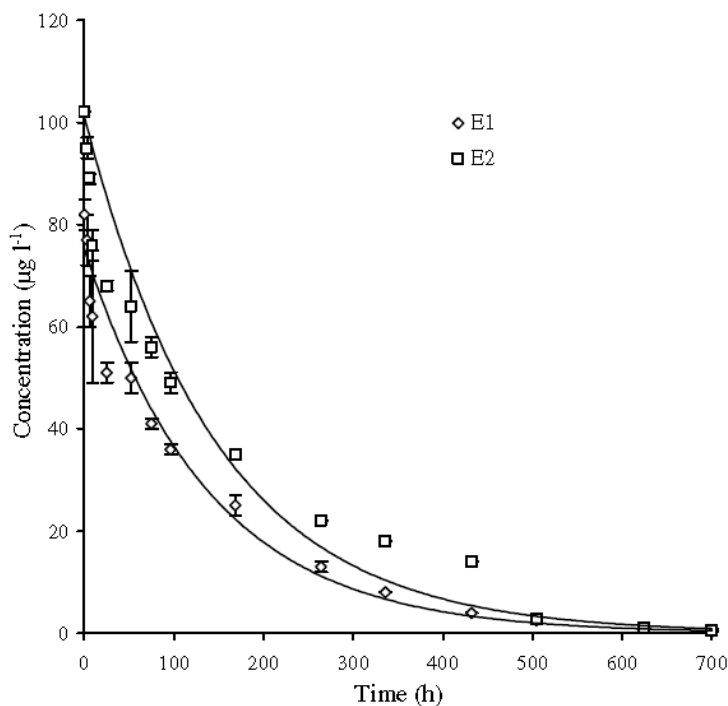


Η επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας στην μείωση της συγκέντρωσης των οιστρογόνων E1 και E2 φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί. Από το σχήμα αυτό παρατηρείται ότι η μείωση ακολουθεί εκθετική σχέση με το χρόνο, ενώ σε διάστημα 5 ωρών έχει επέλθει μείωση 5 τάξεις στην αρχική συγκέντρωση των οιστρογόνων (Y. Zhang, J.L. Zhou, 2008).



**Σχήμα 2.** Φωτοαποδόμηση των οιστρογόνων E1 και E2 κάτω από την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας στα 253 nm και στην παρουσία καταλύτη TiO<sub>2</sub> (1 g/l). Η αρχική συγκέντρωση των οιστρογόνων είναι στα 50 ng/l.

Η μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας με την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας και στην παρουσία του καταλύτη TiO<sub>2</sub> σε συγκέντρωση 1 g/l, πραγματοποιείται σε εκθετική σχέση με το χρόνο, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα (Y. Zhang and J.L. Zhou, 2008).



**Σχήμα 1.** Μείωση της συγκέντρωσης των οιστρογόνων E1 και E2, υπό την επιδραση της ηλιακής ακτινοβολίας και στην παρουσία του καταλύτη TiO<sub>2</sub> (1 g/l).

Από το παραπάνω σχήμα γίνεται εμφανές ότι η πλήρη απομάκρυνση της συγκέντρωσης του E1, υπό την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας και στην παρουσία καταλύτη TiO<sub>2</sub> γίνεται σε 700 ώρες. Από την αρχική συγκέντρωση των 82 µg/l, μειώνεται στη μισή (40-41 µg/l) σε λιγότερο από 100 ώρες.

#### Έργα επεξεργασίας της ιλύος

Σύμφωνα με την έρευνα των Carballa et al. (2007), η ουσία estrone εισέρχεται σε συγκέντρωση στα 0,12 µg/l και ύστερα από μεσοφιλική αναερόβια χώνευση σε εργαστηριακή κλίμακα η συγκέντρωση στην έξοδο του χωνευτή ήταν στα 0,4 µg/l, ενώ η προσρόφηση στην βιομάζα ήταν μικρότερη από τα 0,1 µg/l. Αντίστοιχα, σε θερμοφιλικό αναερόβιο χωνευτή η συγκέντρωση στην υδατική φάση και στη βιομάζα ήταν 0,5 µg/l και μικρότερη από τα 0,1µg/l, αντίστοιχα. Ο συνολικός βαθμός απομάκρυνσης για τη συγκεκριμένη ουσία προσδιορίστηκε στο 88% (E1+E2).

Κατά την προ-οξονισμένη μεσοφιλική χώνευση της ιλύος, ο βαθμός απομάκρυνσης των ουσιών E1 και E2 ήταν μικρότερος από τον αντίστοιχο

βαθμό απομάκρυνσης κατά την συμβατική χώνευση της λύσης κατά 8%, φθάνοντας στο ποσοστό των 80%. Επιπρόσθετα, κατά την θερμοφιλική χώνευση της λύσης, ο βαθμός απομάκρυνσης ήταν ίδιος με τον αντίστοιχο βαθμό απομάκρυνσης κατά την συμβατική χώνευση της λύσης, φθάνοντας στο ποσοστό των 90% (M. Carballa et al., 2007). Η δόση του όζοντος ήταν 20 mg O<sub>3</sub>/g TSS.

Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις ΕΕΛ δίνονται στους πίνακες που ακολουθούν.

**Πίνακας 1α.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
-40	M. Carballa et al. (2004)
32	S. Zorita et al. (2009)

**Πίνακας 1β.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
-380	S. Zorita et al. (2009)
-40	M. Carballa et al. (2004)
Αρνητικός (περίοδος καλοκαιριού)	N. Nakada et al. (2007)
27 (περίοδος φθινοπώρου)	N. Nakada et al. (2007)
-40 (βιολογικός αντιδραστήρας)	M. Carballa et al. (2004)
99 (αερόβια δεξαμενή)	Sonia Suarez et al. (2010)
72 (ανοξικός αντιδραστήρας)	Sonia Suarez et al. (2010)

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
60 (προσθήκη 10 mg/l γλυκόζης)	Li et al. (2008)
53	Balest et al. (2008)
60 (SBBGR)	Balest et al. (2008)
64 (εργαστηριακό SBBGR, 4μηνη λειτουργία)	Balest et al. (2008)
61	D' Ascenzo et al. (2003)
64 (για τη μορφή E1-3S)	D' Ascenzo et al. (2003)
84 (για την μορφή E1-3G)	D' Ascenzo et al. (2003)
3-83	Lishman et al. (2006)
23-83	Auriol et al. (2006)
49-99	Muller et al. (2008), Liu et al. (2009)
78-92	Y. Zhang, J.L. Zhou (2008)
82-90	N. Nakada et al. (2006)
75,4	Y. Nie et al. (2011)
80	Gunnarson et al. (2009)
96	T.A. Ternes et al. (2007)
97,3	R. Kanda and J. Churchley (2008)

**Πίνακας 1γ.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
64	Lee et al. (2008)

**Πίνακας 18.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
-200 (κροκίδωση και καθίζηση)	S. Zorita et al. (2009)
79 (κροκίδωση, καθίζηση και αμμοδιύλιση)	S. Zorita et al. (2009)
98 (αμμοδιύλιση)	Gunnarson et al. (2009)
43-52 (αμμοδιύλιση)	N. Nakada et al. (2007)
100 (αμμοδιύλιση και MBBR)	N. Nakada et al. (2007)
84-98 (οζόνωση)	N. Nakada et al. (2007)
80	Auriol et al. (2006)
> 76 (MBR και νανοδιήθηση)	Lee et al. (2008)
> 76 (MBR και αντίστροφη ώσμωση)	Lee et al. (2008)
> 85 (αντίστροφη ώσμωση)	S.A. Snyder et al. (2007)
90 (υπερδιήθηση)	S.A. Snyder et al. (2007)

### **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού**

#### **Συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού**

Η προχλωρίωση προσφέρει πλήρη απομάκρυνση της συγκεκριμένης ουσίας δεδομένου ότι δεν ανιχνεύεται κάποια συγκέντρωση στην έξοδο της συγκεκριμένης διεργασίας (M. Huerta-Fontela et al., 2011).

Συμπερασματικά, ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας κατά τα στάδια επεξεργασίας μία συμβατικής εγκατάστασης επεξεργασίας νερού, σε σύγκριση με τη συγκέντρωση εισόδου στην εγκατάσταση επεξεργασίας νερού είναι πλήρη (100%) και πραγματοποιείται από τα αρχικά μόλις στάδια

επεξεργασίας και συγκεκριμένα στην προχλωρίωση (M. Huerta-Fontela et al., 2011).

### **Συμπέρασμα**

Η απομείωση της συγκέντρωσης της συγκεκριμένης ουσίας σε μία ΕΕΛ εξασφαλίζεται από την πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια επεξεργασία των λυμάτων κατά το 1/3, στη συνέχεια το επόμενο 1/3 της συγκέντρωσης απομακρύνεται μέσω της αμμοδιύλισης και το υπόλοιπο 1/3 μέσω της οζόνωσης (N. Nakada et al., 2007).

Η έρευνα των Sonia Suarez et al. (2010) αναφέρει ότι κατά την αερόβια επεξεργασία, ο βιολογικός μετασχηματισμός συμβάλλει στην διάσπαση της ουσίας E1 και E2 σε ποσοστό πάνω από 98%, ενώ κατά την ανοξική ζώνη το ποσοστό συμβολής είναι γύρω στο 70% και σε ποσοστό έως 3% οφείλεται στην προσρόφηση στην ιλύ.

Κατά την κατάστροψη ενός ισοζυγίου μάζας για την συγκεκριμένη ουσία κατά το πέρασμά της από τα στάδια μίας δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων έχουμε (Y. Nie et al., 2011).

- Βιοαποδόμηση: 74,2%
- Έξοδος από την ΕΕΛ: 24,6%
- Περίσσεια ιλύος: 1,2%

Κατά τα έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας, έχει παρατηρηθεί, κατά την βιβλιογραφική ανασκόπηση, ότι η συγκέντρωση της συγκεκριμένης ουσίας μειώνεται σε ποσοστά που κυμαίνονται από -40 έως 32%.

Κατά τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας κυμαίνεται από αρνητικά ποσοστά έως 99%, με το μέσο όρο των βαθμών απομάκρυνσης να βρίσκεται πάνω από 50%. Επισημαίνεται ότι η απόδοση στην απομάκρυνση της ουσίας αυξάνεται με την προσθήκη οργανικού υποστρώματος στο 60%. Η επίδραση του βιολογικού αντιδραστήρα στη μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας βρίσκεται από

αρνητικά ποσοστά έως 99%, ενώ η δράση του ανοξικού αντιδραστήρα βρίσκεται σε ποσοστό 72%.

Κατά τα έργα επεξεργασίας λυμάτων με σύστημα βιομεμβρανών (MBR), ο βαθμός απομάκρυνσης βρίσκεται στο 64%, ποσοστό το οποίο είναι μικρότερο από τα αντίστοιχα ποσοστά απομάκρυνσης που επιτυγχάνονται στα συμβατικά συστήματα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων.

Κατά τα έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία εξαρτάται από την εκάστοτε χρησιμοποιούμενη μέθοδο επεξεργασίας αυτών. Πιο συγκεκριμένα, η επεξεργασία με προσθήκη κροκιδωτικού, καθίζηση και αμμοδιύλιση προσφέρει από αρνητικό βαθμό απομάκρυνσης έως 79%, ενώ η αμμοδιύλιση από μόνη, σύμφωνα με άλλους ερευνητές δίνει καλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης που κυμαίνονται στο εύρος 43-98%. Άλλες διεργασίες δίνουν πολύ καλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης (>80%), διεργασίες όπως είναι η οζόνωση, η αντίστροφη ώσμωση, ενώ ο συνδυασμός διεργασιών (οζόνωση και υπεροξείδιο του υδρογόνου ή εναλλακτικά οζόνωση και υπεριώδη ακτινοβολία ή εναλλακτικά MBR και αντίστροφη ώσμωση ή εναλλακτικά MBR και νανοδιύλιση ή εναλλακτικά αμμοδιύλιση και MBBR, προσφέρουν βαθμό απομάκρυνσης από 76% έως 100%.

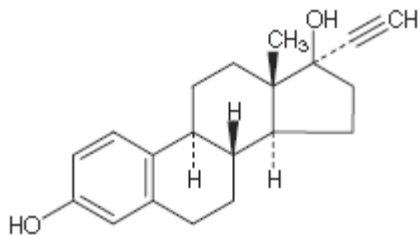




### 10.7.5 Ουσία 17α-ethinylestradiol (EE2)

#### Περιγραφή

Η ουσία 17α-ethinylestradiol ανήκει στην θεραπευτική κατηγορία των οιστρογόνων, ενώ σε συνδυασμό με προγεσταγόνο, χρησιμοποιείται ως αντισυλληπτικό. Ο χημικός τύπος είναι  $C_{20}H_{24}O_2$  και το μοριακό βάρος είναι στα 296,40 g/mol. Η χημική δομή της ουσίας φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί. Η διαλυτότητα της συγκεκριμένης πυσίας στο νερό προσδιορίζεται χαμηλή, στο 0,01 mg/ml (P.K. Jjemba, 2006).



**Εικόνα 1.** Χημική δομή της ουσίας 17α-ethinylestradiol

Πηγή: M. Petrovic and D. Barcelo (2007)

#### Ιδιότητες

Το ποσοστό βιοδιαθεσιμότητας στον ανθρώπινο οργανισμό είναι κατά 97% και μεταβολίζεται στο ήπαρ. Ο χρόνος ημιζωής της ουσίας κυμαίνεται μεταξύ των  $36 \pm 13$  ωρών (<http://en.wikipedia.org/wiki/Ethinylestradiol>).

Η τιμή του μεγέθους  $pK_a$  είναι 10,4 και του μεγέθους  $\log K_{ow}$  είναι 3,67 (M. Petrovic and D. Barcelo, 2007).

#### Χρήσεις

Η ετήσια κατανάλωση της συγκεκριμένης ουσίας στην Ισπανία το 2003, η οποία απαριθμεί 43,2 εκατομμύρια κατοίκους, είναι 12,0 κιλά, δηλαδή 0,30 mg/κάτοικο (M. Carballa et al., 2008).

Στην περίπτωση της Αυστρίας, η κατανάλωση της EE2 το 1997 ήταν 0,50 mg/κάτοικο. Κοντά σε αυτές τις τιμές βρίσκεται η Γερμανία το 2001 (0,58

mg/κάτοικο) και η Ελβετία το 2000 (0,55 mg/κάτοικο). Στην Φινλανδία το 1999 ήταν πολύ χαμηλά στο 0,02 mg/κάτοικο, ενώ στις ενδιάμεσες τιμές βρίσκεται η Πολωνία το 2000 (0,21 mg/κάτοικο) και η Σουηδία το 2005 (0,11 mg/κάτοικο) (M. Carballa et al., 2008).

Η δράση του συνθετικού οιστρογόνου EE2 είναι 11-27 φορές μεγαλύτερη από τη δράση του οιστρογόνου E2 (Thorpe et al., 2003).

### **Τοξικότητα**

Με τη μέθοδο της αναπαραγωγής εξετάστηκε η τοξικότητα της συγκεκριμένης ουσίας και διαπιστώθηκαν τα ακόλουθα. Ο μικροοργανισμός που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο *Daphnia* και ως κριτήριο για τη μέτρηση της οξείας τοξικότητας θεωρήθηκε η τιμή του μεγέθους EC<sub>50</sub>, της συγκέντρωσης δηλαδή, όπου παρατηρήθηκε επίπτωση κατά 50%. Η συγκέντρωση αυτή προσδιορίστηκε στα 105 µg/l (Halling-Sorensen et al., 1998). Επίσης, πραγματοποιήθηκε μέτρηση της χρόνιας τοξικότητας με κριτήριο τον προσδιορισμό της τιμής του μεγέθους NOEC (συγκέντρωση μη παρατήρησης επίπτωσης), η τιμή του οποίου ήταν 10 µg/l (Halling-Sorensen et al., 1998). Το ενδεχόμενο τοξικότητας προσδιορίστηκε στο EP = 500 (EP = 365days/C<sub>περιβάλλον</sub> x (NOEC)).

Κίνδυνος για το υδάτινο περιβάλλον με χρόνια τοξική επίδραση (όπως αναστολή της αναγέννησης της πολύποδας και μειωμένη αναπαραγωγή) συμβαίνει σε συγκεντρώσεις στα 0,01 µg/l (Carlsson et al., 2006).

Σε συγκεντρώσεις έως 68 ng προκαλεί διαφορετικά επίπεδα έκφρασης των ηπατικών γονιδίων στα ψάρια γλυκού νερού (Kolk et al., 2007), ενώ σε συγκεντρώσεις 5-50 ng/l επηρεάζει τον εγκέφαλο και μία ρυθμιστική πρωτεΐνη (νεφρική στερεοειδογενετική), όπως και το κυτόχρωμα P-450 του νέου σολομού (Lyssimachou and Arukwe, 2007).

### **Μεταβολική τύχη στο υδάτινο περιβάλλον**

Η 17α-ethinylestradiol εμφανίζεται στην είσοδο των εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται μεταξύ των 0 – 75,7

ng/l ανάλογα της εποχής του χρόνου (Nie et al., 2011). Σε συμφωνία βρίσκεται η έρευνα των Lee et al. (2008), κατά την οποία αναφέρεται ότι στην είσοδο των ΕΕΛ η συγκέντρωση του οιστρογόνου EE2 βρέθηκε να κυμαίνεται μεταξύ του ορίου ανίχνευσης και των 55,57 ng/l. Σε πολύ χαμηλά επίπεδα βρέθηκε αντίστοιχα από τους Gunnarsson et al. (2009), όπου η συγκέντρωση του οιστρογόνου EE2 φθάνει μόλις τα 1,1 ng/l. Επιπρόσθετα, η έρευνα των Balest et al. (2008) αναφέρει ότι η συγκέντρωση του οιστρογόνου EE2 στην είσοδο των ΕΕΛ είναι στα 17,6 ng/l, ενώ αρκετά πλησίον (στα 25 ng/l) βρίσκεται και η έρευνα των Rojana et al. (2007). Οι τελευταίοι προσδιόρισαν τη συγκέντρωση της εν λόγω χημικής ουσίας σε ζωντανούς οργανισμούς και συγκεκριμένα στο μύδι του είδους *Mytilus galloprovincialis*, στο οποίο ανιχνεύτηκε στα 7,2-38 μg/kg ξηρού βάρους.

Στην είσοδο των ΕΕΝ η μέση συγκέντρωση της συγκεκριμένης ουσίας έχει προσδιοριστεί στα 2,5 ng/l, ενώ η μέγιστη συγκέντρωση βρίσκεται στα 3,4 ng/l (M. Huerta-Fontela et al., 2011).

Σύμφωνα με την έρευνα των A. Pal et al. (2010), η ουσία βρίσκεται σε επιφανειακά νερά σε συγκεντρώσεις στην τάξη των 4,67 ng/l, ενώ σε υπόγεια νερά, η συγκέντρωση της ουσίας δεν έχει ανιχνευτεί σε κάποια συγκέντρωση (M. Huerta-Fontela et al., 2011), όπως και στην περίσσεια ιλύος, δεν ανιχνεύτηκε κάποια ποσότητα της συγκεκριμένης ουσίας, ούτε στην υγρή, ούτε στην στερεή φάση αυτής (Y. Nie et al, 2011).

Η έρευνα των Peng et al. (2008) ξεχωρίζει τα επιφανειακά νερά στις διάφορες ηπείρους και δημιουργεί έτσι μία κατάταξη σε ομάδες χωρών. Πιο συγκεκριμένα στην Κίνα η ουσία ανιχνεύεται σε συγκεντρώσεις έως τα 1 ng/l, στη βόρειο Αμερική σε συγκεντρώσεις έως 831 ng/l και στην Ιαπωνία σε συγκεντρώσεις μικρότερες του 0,2 ng/l. Συγκεντρώσεις του οιστρογόνου E1 σε διάφορες πόλεις από ΕΕΛ δίνονται στον πίνακα 1 (Auriol et al., 2006).

**Πίνακας 1.** Συγκεντρώσεις οιστρογόνου E1 σε διάφορες πόλεις (Auriol et al., 2006) από ΕΕΛ

	Είσοδος (ng/l)	Έξοδος (ng/l)
Παρίσι, Γαλλία	4,9 – 7,1	2,7 – 4,5
Ρώμη, Ιταλία	3 – 4,8	0,6 – 1,4
Γερμανία	-	1 – 12
Βαρκελώνη, Ισπανία	5	5

### **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων**

#### *Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων*

Στην αερόβια δεξαμενή η μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας επιτυγχάνεται σε ποσοστό 87% (Sonia Suarez et al., 2010), ενώ στον ανοξικό αντιδραστήρα η μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας επιτυγχάνεται σε ποσοστό 20% (Sonia Suarez et al., 2010).

Το μικρότερο ποσοστό απομάκρυνσης προσδιορίζεται από τους R. Kanda and J. Churchley (2008) στο 3,2%, ενώ σύμφωνα με την έρευνα των Nie et al. (2011), η απομείωση της συγκέντρωσης του οιστρογόνου EE2 γίνεται αποτελεσματικά από ένα σύστημα ενεργού ιλύος που διαθέτει αναερόβιες / ανοξικές και αερόβιες συνθήκες. Ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας εξαρτάται από την εποχή του χρόνου και κυμαίνεται από 74% έως 100%. Σε χαμηλές σχετικά τιμές προσδιορίζεται ο βαθμός απομάκρυνσης, σύμφωνα με την έρευνα των Gunnarson et al. (2009), κατά την οποία, το ποσοστό απομάκρυνσης του οιστρογόνου EE2 είναι στο 82%, ενώ κυμαίνεται σε διάφορες ΕΕΛ μεταξύ των 69-94% (Muller et al., 2008, Liu et al., 2009). Περίπου στα ίδια όρια του ποσοστού απομάκρυνσης κυμαίνεται και η έρευνα των Auriol et al. (2006), δίνοντας το εύρος των 71-78%, ενώ η έρευνα των T.A. Ternes et al. (2007) αναφέρει στο 67%.

Σε εργαστηριακής κλίμακας σύστημα ενεργού ιλύος με SBBGR προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης του οιστρογόνου EE2 84% (Balest et al., 2008), αποτελέσματα, τα οποία προκύπτουν από 4 μηνια λειτουργία του έργου.

Ο βαθμός απομάκρυνσης κατά την δευτεροβάθμια επεξεργασία για την συγκεκριμένη ουσία, με πρωτοβάθμια επεξεργασία την εγκατάσταση μίας δεξαμενής αερισμού, είναι μεγαλύτερος από 95% (Y. Nie et al., 2011).

#### Σύστημα ενεργού ιλύος με αντιδραστήρα MBR

Στην έξοδο του συστήματος με βιομεμβράνες (MBR) η συγκέντρωση του οιστρογόνου EE2 ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης, όταν η είσοδος ήταν έως 38,60 ng/l (Lee et al., 2008). Ο βαθμός απομάκρυνσης είναι μεγαλύτερος από 71%.

Σύμφωνα με την έρευνα των Gunnarson et al. (2009), το σύστημα MBR έχει ένα χρόνο παραμονής των στερεών στις 87 ημέρες, γεγονός που βοηθάει στην απομάκρυνση των οιστρογόνων, όπως και η αρχή λειτουργίας αυτού του συστήματος, που οδηγεί σε καλύτερη απομάκρυνση του ολικού άνθρακα και των στερεών στην έξοδο των ΕΕΛ.

#### Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Σύμφωνα με την έρευνα των Gunnarson et al. (2009), ο βαθμός απομάκρυνσης του οιστρογόνου EE2 δεν βελτιώθηκε με την προσθήκη της διεργασίας της αμμοδιύλισης στην γραμμή επεξεργασίας του συμβατικού συστήματος ενεργού ιλύος, ενώ για την πλήρη απομάκρυνση του οιστρογόνου EE2 απαιτείται προσθήκη διεργασίας οζόνωσης ή συστήματος MBBR ή συστήματος MBR ή συνδυασμός μεταξύ τους.

Στην έξοδο του συστήματος νανο-διήθησης σε συνδυασμό με βιομεμβράνες (MBR) η συγκέντρωση του οιστρογόνου EE2 ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης, όταν η είσοδος ήταν έως 38,60 ng/l (Lee et al., 2008). Ο βαθμός απομάκρυνσης είναι μεγαλύτερος από 71%.

Η προσθήκη ενεργού άνθρακα σε σκόνη, κατά την βιολογική επεξεργασία των λυμάτων, συμβάλλει στην περαιτέρω απομάκρυνση της ουσίας, δίνοντας ένα συνολικό βαθμό απομάκρυνσης στο 99% με δόση του ενεργού άνθρακα 0,01-0,05 g/l, σε σύγκριση με τον βαθμό απομάκρυνσης χωρίς την προσθήκη ενεργού άνθρακα που είναι 75% (Caroline Säfstöm, 2008).

Η έρευνα των S.A. Snyder et al. (2007) αναφέρουν ότι η επεξεργασία των λυμάτων με μεμβράνες αντίστροφης ώσμωσης προσφέρει ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας μεγαλύτερο του 80%.

Στην έξοδο του συστήματος αντίστροφης ώσμωσης σε συνδυασμό με βιομεμβράνες (MBR) η συγκέντρωση του οιστρογόνου EE2 ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης, όταν η είσοδος ήταν έως 38,60 ng/l (Lee et al., 2008). Ο βαθμός απομάκρυνσης είναι μεγαλύτερος από 71%.

Ως συμπέρασμα προκύπτει ότι οι βιοαντιδραστήρες μεμβρανών (MBR) θεωρούνται καλύτεροι ως προς την απομάκρυνση των οιστρογόνων σε σύγκριση με το συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος (Lee et al, 2008, Terzic et al, 2005, Auriol et al, 2006, Gonzalez et al, 2007). Επίσης ο συνδυασμός των MBR με νανο-διύλιση ή/και αντίστοιχη ώσμωση προσφέρουν ένα καλύτερο βαθμό απομάκρυνσης σε σύγκριση με τα συστήματα MBR μόνα τους (Huang and Sedlak, 2001, Snyder et al, 2007).

Επιπλέον, κατά την προσθήκη του καταλύτη  $MnO_2$ , σε χρόνο αντίδρασης 1,12 ωρών, πραγματοποιήθηκε 81,7% απομάκρυνση της αρχικής συγκέντρωσης της ethinylstradiol (Auriol et al., 2006), ενώ σε δόση όζοντος 2,5 mg/l και σε δόση ελεύθερου χλωρίου 3,5 mg/l επιτυγχάνεται απομάκρυνση μεγαλύτερη από 70% (A. Pal et al., 2010). Επιπρόσθετα, η εφαρμογή της υπεριώδους ακτινοβολίας σε δόση 40 mJ/cm<sup>2</sup> επιφέρει βαθμό απομάκρυνσης μικρότερο από 30% (A. Pal et al., 2010).

Τέλος, η διαδικασία της υπερδιήθησης σε λύματα εξόδου από δευτεροβάθμια επεξεργασία προσφέρει άριστα αποτελέσματα στην μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας, εφόσον το ποσοστό απομάκρυνσης είναι σχεδόν 100% (S.A. Snyder et al., 2007).

Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις ΕΕΛ δίνονται στους πίνακες που ακολουθούν.

**Πίνακας 1α.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
74-100 (αναερόβιες, ανοξικές, αερόβιες συνθήκες)	Nie et al. (2011)
87 (αερόβια δεξαμενή)	Sonia Suarez et al. (2010)
82	Gunnarson et al. (2009)
69-94	Muller et al. (2008), Liu et al. (2009)
71-78	Auriol et al. (2006)
67	T.A. Ternes et al. (2007)
84 (εργαστηριακής SBBGR, 4μηνη λειτουργία)	Balest et al. (2008)
20 (ανοξικός αντιδραστήρας)	Sonia Suarez et al., 2010)
3,2	R. Kanda and J. Churchley (2008)

**Πίνακας 1β.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
100	Gunnarson et al. (2009)
> 71	Lee et al. (2008)

**Πίνακας 1γ.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBBR.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
100 (MBBR)	Gunnarson et al. (2009)

**Πίνακας 1δ.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
Αμετάβλητος (αμμοδιύλιση)	Gunnarson et al. (2009)
100 (οζόνωση)	Gunnarson et al. (2009)
100 (υπερδιήθηση)	S.A. Snyder et al. (2007)
99 (ενεργός άνθρακας)	Caroline Säfström (2008)
81,7 (καταλύτης MnO <sub>2</sub> )	Auriol et al. (2006)
80 (αντίστροφη ώσμωση)	S.A. Snyder et al. (2007)
75	Caroline Säfström (2008)
> 71 (MBR και νανοδιύλιση)	Lee et al. (2008)
> 71 (MBR και αντίστροφη ώσμωση)	Lee et al. (2008)
> 70 (οζόνωση και χλωρίωση)	A. Pal et al. (2010)
< 30 (υπεριώδη ακτινοβολία)	A. Pal et al. (2010)



Έργα επεξεργασίας της ιλύος

Η χώνευση της ιλύος δεν προσφέρει κανένα αποτέλεσμα στην απομείωση της συγκέντρωσης του οιστρογόνου ethinylestradiol (Muller et al., 2010), στοιχεία τα οποία συμφωνούν και με την έρευνα των Andersen et al. (2003). Το τελευταίο ισχύει στην περίπτωση μεγάλης-πραγματικής κλίμακας λειτουργίας μίας ΕΕΛ, ενώ η έρευνα των Carballa et al. (2006), όπου πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των οιστρογόνων μετά από την χώνευση της λάσπης σε εργαστηριακή κλίμακα, προέκυψε το συμπέρασμα της μείωσης της συγκέντρωσης του οιστρογόνου ethinylestradiol κατά 75-85%. Η μεγάλη διαφορά στο αποτέλεσμα των συγκεντρώσεων των οιστρογόνων βασίζεται στην ελεγχόμενες και σταθερές συνθήκες περιβάλλοντος που επικρατούν σε ένα εργαστηριακής κλίμακας πείραμα.

Σύμφωνα με την έρευνα των Carballa et al. (2007), η ουσία 17 $\alpha$ -ethinylestradiol εισέρχεται σε συγκέντρωση στα 0,23  $\mu\text{g/l}$  και ύστερα από μεσοφιλική αναερόβια χώνευση σε εργαστηριακή κλίμακα η συγκέντρωση στην έξοδο του χωνευτή ήταν στα 0,2  $\mu\text{g/l}$ , ενώ η προσρόφηση στην βιομάζα ήταν μικρότερη από 0,2  $\mu\text{g/l}$ . Αντίστοιχα, σε θερμοφιλικό αναερόβιο χωνευτή η συγκέντρωση στην υδατική φάση και στη βιομάζα ήταν 0,4  $\mu\text{g/l}$  και 0,1  $\mu\text{g/l}$ , αντίστοιχα. Ο συνολικός βαθμός απομάκρυνσης για τη συγκεκριμένη ουσία προσδιορίστηκε στο 86%.

Κατά την προ-οζονισμένη μεσοφιλική χώνευση της ιλύος, ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας ήταν μικρότερος από τον αντίστοιχο βαθμό απομάκρυνσης κατά την συμβατική χώνευση της ιλύος κατά 3%, φθάνοντας στο ποσοστό των 83%. Επιπρόσθετα, κατά την θερμοφιλική χώνευση της ιλύος, ο βαθμός απομάκρυνσης ήταν μικρότερος από τον αντίστοιχο βαθμό απομάκρυνσης κατά την συμβατική χώνευση της ιλύος κατά 6%, φθάνοντας στο ποσοστό των 82% (M. Carballa et al., 2007). Η δόση του όζοντος ήταν 20  $\text{mg O}_3/\text{g TSS}$ .

## **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού**

### Συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού

Η προχλωρίωση προσφέρει πλήρη απομάκρυνση της συγκεκριμένης ουσίας δεδομένου ότι δεν ανιχνεύεται κάποια συγκέντρωση στην έξοδο της συγκεκριμένης διεργασίας (M. Huerta-Fontela et al., 2011).

Συμπερασματικά, ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας κατά τα στάδια επεξεργασίας μία συμβατικής εγκατάστασης επεξεργασίας νερού, σε σύγκριση με τη συγκέντρωση εισόδου στην εγκατάσταση επεξεργασίας νερού είναι πλήρη (100%) και πραγματοποιείται από τα αρχικά μόλις στάδια επεξεργασίας και συγκεκριμένα στην προχλωρίωση (M. Huerta-Fontela et al., 2011).

### **Συμπέρασμα**

Σύμφωνα με την έρευνα των Auriol et al. (2006), το 20% της συνολικής ποσότητας εισόδου σε ΕΕ2 απομακρύνεται μέσω της βιοαποδόμησης, ενώ θεωρείται ποσοστό στο 68% που να μπορεί να απορροφηθεί στη βιομάζα (Kozak et al., 2001).

Η έρευνα των Sonia Suarez et al. (2010) αναφέρει ότι κατά την αερόβια επεξεργασία, ο βιολογικός μετασχηματισμός συμβάλλει στην διάσπαση της ουσίας σε ποσοστό 80-90%, ενώ κατά την ανοξική ζώνη το ποσοστό συμβολής είναι στο 15-25% και σε ποσοστό 5% οφείλεται στην προσρόφηση στην ιλύ.

Κατά τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας κυμαίνεται από 3,2% έως 100%, με το μέσο όρο των βαθμών απομάκρυνσης να βρίσκεται πάνω από 70%. Η επίδραση του βιολογικού αντιδραστήρα στη μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας βρίσκεται σε ποσοστά από 74 έως 87%, ενώ η δράση του ανοξικού αντιδραστήρα βρίσκεται σε ποσοστά μεγαλύτερα του 20%.

Κατά τα έργα επεξεργασίας λυμάτων με σύστημα βιομεμβρανών (MBR), ο βαθμός απομάκρυνσης βρίσκεται πάνω από 71%.

Κατά τα έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία εξαρτάται από την εκάστοτε χρησιμοποιούμενη μέθοδο επεξεργασίας αυτών. Πιο συγκεκριμένα, η επεξεργασία με αμμοδιύλιση παραμένει αμετάβλητο το βαθμό απομάκρυνσης, η υπεριώδη ακτινοβολία προσφέρει το μικρότερο βαθμό απομάκρυνσης (< 30%), ενώ οι διεργασίες όπως ο ενεργός άνθρακας, η υπερδιήθηση, η οζόνωση, η αντίστροφη ώσμωση, το σύστημα MBR, το σύστημα MBBR, η προσθήκη καταλύτη  $MnO_2$ , προσφέρουν ποσοστά απομάκρυνσης πάνω από 80%. Επιπρόσθετα, ο συνδυασμός διεργασιών επεξεργασίας (MBR και νανοδιύλιση, MBR και αντίστροφη ώσμωση, οζόνωση και χλωρίωση) προσφέρουν βαθμό απομάκρυνσης πάνω από 70%.



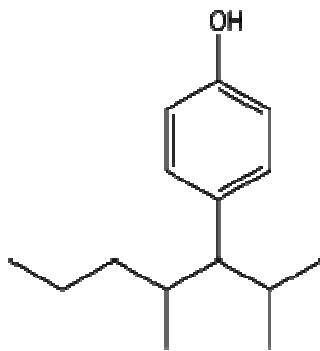
### 10.7.6 Ουσία 4-nonylphenol (NP)

#### Περιγραφή

Η ουσία nonyl-phenol (μτφ. εννεύλοφαινόλη) είναι μία συνθετική ορμόνη, που ανήκει στην κατηγορία των μη-στεροειδών ενδοκρινικών ουσιών (Rojana et al., 2007) και αποτελεί ένα υποσύνολο των αλκυλοφαινόλων. Η εννεύλοφαινόλη διαθέτει πολικές και υδρόφοβες υπομονάδες, τη φαινόλη και την ουρά υδρογονανθράκων, αντίστοιχα (<http://en.wikipedia.org/wiki/Nonylphenol>).

Οι αλκυλοφαινόλες υπόκεινται σε αιθοξυλίωση ώστε να δώσουν αιθοξυλιωμένες αλκυλοφαινόλες (APE), οι οποίες χρησιμοποιούνται ευρέως ως βιομηχανικές επιφανειοδραστικές ουσίες. Οι αιθοξυλικές αλκυλοφαινόλες (APEs) ανήκουν στην κατηγορία των μη ιονικών επιφανειοδραστικών.

Τα παράγωγα της nonyl-phenol είναι το Nonylphenol monoethoxylate carboxylate (NP1EO) και το Nonylphenol diethoxylate (NP2EO) και το NP3EO. Ο χημικός τύπος της ουσίας είναι  $C_{15}H_{24}O$  και το μοριακό βάρος είναι στα 220,35 g/mol. Η χημική δομή της ουσίας φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί.



**Εικόνα 1.** Χημική δομή της ουσίας nonyl-phenol

#### Προέλευση

Προέρχεται από την αποδόμηση των APEO (alkyl phenoethoxylates), τα οποία θεωρούνται πρόδρομοι και έχουν πολύ χαμηλή οιστρογονική δραστηριότητα (Q. Sun et al., 2008).

### Ιδιότητες

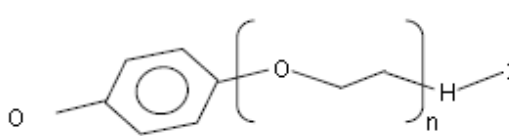
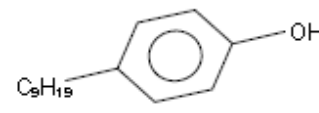
Η εννεϋλοφαινόλη είναι ελάχιστα διαλυτή στο νερό αλλά διαλυτή στο αλκοόλ (<http://en.wikipedia.org/wiki/Nonylphenol>).

Η τιμή του μεγέθους  $EC_{50}$  είναι 620 nM (κατά τους Q. Sun et al., 2008), 175,4 nM (κατά τους Murk et al., 2002) ή 272,4 nM (κατά τους Wang et al., 2004).

Επιπρόσθετα, η τιμή του μεγέθους EEF, σύμφωνα με τον ορισμό του ( $EEF = EC_{50}^{E2} / EC_{50}^i$ ) είναι 6,2 E-4 (κατά τους Q. Sun et al., 2008), 2,5 E-5 (κατά τους Rutishauser et al., 2004) ή 5,7 E-4 (κατά τους Murk et al., 2002).

Στον πίνακα 1 παρουσιάζεται η δομή της αιθοξυλικής εννεοφαινόλης (NPEO) και του μεταβολίτη της (NP) και κάποιες σημαντικές ιδιότητες τους. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των APEs καθορίζουν την συμπεριφορά των ενώσεων αυτών στο περιβάλλον. Η διαλυτότητα τους εξαρτάται από τον αριθμό των πολικών ομάδων που βρίσκονται στο υδροφιλικό τμήμα του μορίου. Οι APEs με λιγότερο από 5 αιθοξυλομάδες συνήθως χαρακτηρίζονται ως πρακτικά αδιάλυτες στο νερό (Ahel and Giger, 1993). Επιπροσθέτως πρέπει να αναφέρουμε ότι οι διαλυτότητες των OPEO είναι σημαντικά μεγαλύτερες (12,6-24,5 mg/l) από αυτές των NPEO (5,43-7,65 mg/l), υποδηλώνοντας τη σημασία του μήκους της υδρόφοβης αλυσίδας στη διαλυτότητα ή μη της ένωσης. Ο λογάριθμος του συντελεστή κατανομής οκτανόλης-νερού ( $\log K_{ow}$ ) για τα APEs είναι της τάξεως του 3,90 με 4,48 και κατά συνέπεια είναι πιθανό οι ουσίες αυτές να ροφούνται στο οργανικό υλικό της λάσπης.

**Πίνακας 1.** Δομή και ιδιότητες της αιθοξυλικής εννεοφαινόλης (NPEO) και της εννεοφαινόλης (NP).

	Μοριακό βάρος	Διαλυτότητα στο νερό (mg/l, θ=20°C)	log $K_{ow}$
Αιθοξυλική εννεοφαινόλη (NPEO) 	264 (n=1) 308 (n=2) 352 (n=3)	3.02 3.38 5.88	4.17 4.21 4.20
Εννεοφαινόλη (NP) 	220	5.43	4.48

### Χρήσεις

Τα APEs χρησιμοποιούνται παγκοσμίως σε απορρυπαντικά, μονωτικά, γαλακτωματοποιητές και διαλυτοποιητές. Επίσης είναι σημαντικά σε ένα μεγάλο αριθμό βιομηχανικών εφαρμογών που περιλαμβάνουν την παρασκευή γεωργικών μικροβιοκτόνων, χαρτοπολτού, υφασμάτων, λιπαντικών, καυσίμων, μετάλλων και πλαστικών (Ying et al., 2002).

Το 2003, η συνολική ετήσια παραγωγή των APEs παγκοσμίως υπολογιζόταν περίπου στους 390.000 τόνους (Lintelman et al., 2003). Οι αλκυλοφαινόλες εκτός από πρώτες ύλες για την κατασκευή των APEs, χρησιμοποιούνται για την παρασκευή ρητινών, πολυμερών, αντιοξειδωτικών και φαρμάκων.

Οι περισσότερο χρησιμοποιούμενες στην παγκόσμια αγορά αιθοξυλικές αλκυλοφαινόλες είναι αυτές που έχουν 8 ή 9 άνθρακες στην αλκυλική αλυσίδα (αιθοξυλική οκτυλφαινόλη (OPEO) και αιθοξυλική εννεοφαινόλη (NPEO) αντίστοιχα).

Τα NPEO καταλαμβάνουν το 80% των συνολικά χρησιμοποιούμενων APEs, 60% των οποίων καταλήγει στο υδάτινο περιβάλλον (Renner., 1997, Sole et al., 2000). Η διάσπαση των ενώσεων αυτών στο περιβάλλον οδηγεί στο σχηματισμό

μικρότερων και ανθεκτικότερων μορίων όπως είναι η οκτυλφαινόλη (OP) και η εννεοφαινόλη (NP). Το ποσοστό χρήσης των οιστρογόνων NP, ως εμπορικά προϊόντα, είναι στο 90%, έναντι των OP, τα οποία χρησιμοποιούνται περίπου στο 10%.

### **Τοξικότητα**

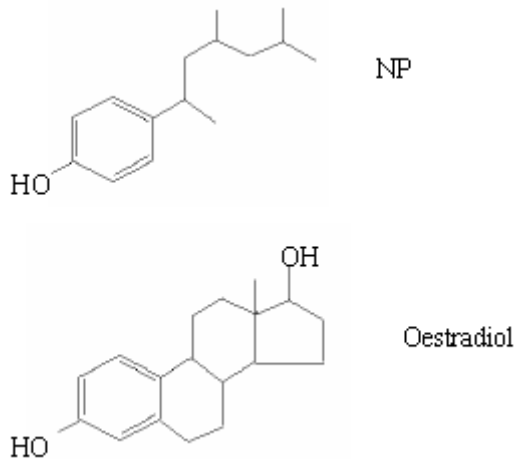
Η εννεϋλοφαινόλη θεωρείται ως ενδοκρινικός διαταράκτης λόγω της ικανότητας να διαταράσσουν τη φυσική ισορροπία των ορμονών στους οργανισμούς ([http:// en.wikipedia.org/wiki/Nonylphenol](http://en.wikipedia.org/wiki/Nonylphenol)).

Από τα μέσα τις δεκαετίας του 90, λόγω της μεγάλης τοξικότητας των μεταβολικών προϊόντων των APEs, καταργήθηκε η χρήση των αιθοξυλικών αλκυλοφαινόλων για την παρασκευή οικιακών καθαριστικών σε κάποιες χώρες της Βόρειας Ευρώπης και στις ΗΠΑ, ενώ από το 2000 απαγορεύτηκε η χρήση τους και σε βιομηχανικά καθαριστικά. Ωστόσο σήμερα, εξακολουθούν να χρησιμοποιούνται για την κατασκευή πολυμερών, υφασμάτων, φωσφορικών εστέρων και διάφορων άλλων υλικών ενώ πολλές άλλες χώρες συνεχίζουν τη χρήση τους χωρίς περιορισμούς.

Οι αιθοξυλικές αλκυλοφαινόλες είναι πολύ τοξικές σε διάφορους υδάτινους μικροοργανισμούς, ενώ πρέπει να σημειωθεί ότι συνήθως τα NP είναι περισσότερο τοξικά από τα NPEO. Έτσι σε μελέτες που έχουν γίνει σε διάφορους υδρόβιους οργανισμούς (σολομούς, οστρακοειδή, μύδια, γαρίδες, βακαλάους και φύκια) έχει αναφερθεί τοξική δράση των NPEO και NP σε επίπεδα συγκεντρώσεων που ξεκινούν από 1,5 mg/l και 0,118 mg/l αντίστοιχα. Η κύρια αιτία της τοξικής δράσης των NPEO και NP οφείλεται στην ικανότητα τους να μιμούνται φυσικές ορμόνες. Για παράδειγμα, η δομή της οιστραδιόλης (Oestradiol) μια ορμόνης που είναι υπεύθυνη για την ανάπτυξη και συντήρηση των θηλυκών χαρακτηριστικών των οργανισμών (Alberts et al., 1983) όπως φαίνεται στο σχήμα 1 μοιάζει πολύ με τη δομή των NP. Γι αυτό το λόγο, οι αλκυλοφαινόλες έχουν χαρακτηριστεί ως ενδοκρινικοί διαταράκτες, και οι επιδράσεις που μπορούν να προκαλέσουν στο περιβάλλον είναι εξαιρετικά επικίνδυνες. Οι Purdom et al., (1994) έδειξαν ότι σε ποτάμι της Αγγλίας που δέχεται απορροές βιολογικών καθαρισμών, οι αρσενικές πέστροφες παρήγαγαν



την πρωτεΐνη vitellogenin, σε ποσότητες 570.000 φορές μεγαλύτερες από το φυσιολογικό. Τα επίπεδα αυτά της πρωτεΐνης εμφανίζονται φυσιολογικά σε θηλυκές πέστροφες μόνο λίγο πριν την γέννηση των αυγών τους.



**Σχήμα 1.** Σύγκριση της δομής των 4-NP με τη δομή της ορμόνης Oestradiol.

Λόγω της ύπαρξης των NP και σε πόσιμα νερά που στις ΗΠΑ αγγίζουν το 1μg/l υπάρχει έντονος προβληματισμός για οιστρογόνα δράση της εννεοφαινόλης και στον ανθρώπινο οργανισμό. Ήδη μελέτες που έχουν γίνει σχετίζουν καρκινογενέσεις και προβλήματα σεξουαλικής ανικανότητας με την παρουσία των NP (Soto et al., 1991, Ginsburg et al., 1994).

Η έρευνα των Stasinakis et al. (2006), έδειξε σε συγκέντρωση 50 mg/l του οιστρογόνου NP ανέστειλε την δράση των αυτοτροφικών μικροοργανισμών, ενώ δεν είχε καμμία επίδραση πάνω στη δράση των ετεροτροφικών μικροοργανισμών.

Ο δείκτης επικινδυνότητας, όπως εκφράζεται μέσω της τιμής του λόγου MEC/PNEC, όπου MEC είναι οι μετρούμενες τιμές των συγκεντρώσεων των ουσιών και PNEC είναι η μέγιστη τιμή της συγκέντρωσης της ουσίας, για την οποία δεν έχει παρατηρηθεί κάποια επίπτωση. Σε τιμές του λόγου MEC/PNEC μεγαλύτερες της μονάδας τίθεται ζήτημα επικινδυνότητας της ουσίας στον αποδέκτη όπου ανιχνεύτηκε. Για την ουσία NP οι τιμές του λόγου MEC/PNEC στην έξοδο των ΕΕΛ κυμαίνονται μεταξύ 0,2-2,7 (A.S. Stasinakis et al., 2008).

Αντίθετα, για τα παράγωγα της ουσίας NP, τα NP1EO και NP2EO οι τιμές στην έξοδο των ΕΕΛ κυμαίνονται σε πολύ υψηλότερα επίπεδα, μεταξύ 1,5-63 και 1,9-158 αντίστοιχα (A.S. Stasinakis et al., 2008).

### **Μεταβολική τύχη της 4-nonylphenol στο υδάτινο περιβάλλον**

Οι αιθοξυλικές αλκυλοφαινόλες εισέρχονται στο φυσικό περιβάλλον κυρίως μέσω των απορροών των μονάδων βιολογικής επεξεργασίας αστικών ή βιομηχανικών λυμάτων αλλά και με απευθείας έκθεση τους σε αυτό, εφόσον χρησιμοποιούνται σε παρασκευές φυτοφαρμάκων. Μελέτες που έχουν γίνει παγκοσμίως απέδειξαν την ύπαρξη APEs στο νερό, στην ατμόσφαιρα, στο έδαφος, σε ιζήματα και στο υπέδαφος. Παρόλο που οι αιθοξυλικές αλκυλοφαινόλες είναι σχετικά εύκολα αποδομήσιμες υπό αερόβιες συνθήκες, οι ουσίες αυτές καθώς και μεταβολίτες τους συχνά ανιχνεύονται στις απορροές των βιολογικών καθαρισμών. Στον πίνακα 2 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις NP στις απορροές και στην ιλύ μονάδων βιολογικών καθαρισμών. Οι συγκεντρώσεις των NP και NPEO που παραμένουν μετά το τέλος της βιολογικής επεξεργασίας διαφέρουν από μονάδα σε μονάδα. Για παράδειγμα σε απορροές στο Michigan των ΗΠΑ, βρέθηκαν συγκεντρώσεις NP από 0,017 έως 37 µg/l (Snyder et al., 1999). Αντίθετα στην βορειοανατολική Ισπανία, μετρήθηκαν τιμές NP μεταξύ 6 και 343 µg/l, ενώ στην Ιταλία οι συγκεντρώσεις των NP στις απορροές μονάδων βιολογικής επεξεργασίας κυμαίνονταν από 0,7 έως 4 µg/l και των NPEO από 2 έως 27 µg/l (Di Corcia and Samperi, 1994). Στο Ηνωμένο Βασίλειο τα επίπεδα των NP που βρέθηκαν ήταν 330 µg/l στην απορροή και μεταξύ 100 και 500 mg/kg στην ιλύ, ενώ σε ιζήματα σε ποτάμι δίπλα στον βιολογικό καθαρισμό, βρέθηκαν συγκεντρώσεις μεταξύ 50 και 200 µg/kg (Sole et al., 2000). επίσης, στο Τορόντο του Καναδά, μετρήθηκαν συγκεντρώσεις από 0,8 έως 30 µg/l στην απορροή και από 137 έως 470 mg/kg στην ιλύ (Lee and Peart., 1995). Σε άλλη μελέτη που έγινε συλλέχθηκαν δείγματα ιλύος από 9 πόλεις του Καναδά και βρέθηκαν συγκεντρώσεις NP2EO μεταξύ 4 και 118 mg/kg (Lee et al., 1997). Τέλος, έρευνα σε 40 μονάδες επεξεργασίας αστικών λυμάτων στην Ιαπωνία έδειξε την παρουσία NPEO στην ιλύ στις 32 από αυτές (Fujita et al., 2000).

**Πίνακας 2.** Συγκεντρώσεις NP στις μονάδες επεξεργασίας αστικών λυμάτων

Περιοχή	Απορροή ( $\mu\text{g/l}$ )	Ιλύς ( $\text{mg/kg}$ ξ.β)	Αναφορά
Ελβετία	5-11	-	Ahel and Giger., 1985
ΗΠΑ	0.17-37	-	Rudel et al., 1998
Ισπανία	-	172-601	Petrovic and Barcelo., 2000
Πορτογαλία	-	234	Petrovic and Barceló., 2000
Καναδάς	0.8-30	137-470	Lee and Peart., 1995
Αγγλία	330	100-500	Sole et al., 2000

Το οιστρογόνο NP βρέθηκε στις ΕΕΛ σε συγκεντρώσεις από 2.500 έως 11.494  $\text{ng/l}$  και ο βαθμός απομάκρυνσής του ποίκιλε από 63% έως 93%, για το χειμώνα και το καλοκαίρι αντίστοιχα (Nie et al., 2011). Σύμφωνα με άλλη έρευνα (Lee et al., 2008), στην είσοδο των ΕΕΛ η συγκέντρωση του οιστρογόνου NP βρέθηκε να κυμαίνεται μεταξύ 410-4.600  $\text{ng/l}$ .

Μεταξύ των ορίων που δίνουν οι παραπάνω ερευνητές, δίνει και η έρευνα των Gunnarsson et al. (2009) με συγκέντρωση του οιστρογόνου NP στην είσοδο των ΕΕΛ στα 3.200  $\text{ng/l}$ . Λίγο μικρότερη συγκέντρωση προσδιορίζεται από την έρευνα των Stasinakis et al. (2008) κατά τους οποίους βρίσκεται έως 1,04  $\mu\text{g/l}$ . Περίπου στην ίδια τάξη συγκέντρωσης βρίσκεται και η έρευνα των Pothitou and Voutsas (2008), κατά την οποία αναφέρεται ότι στην είσοδο των ΕΕΛ το οιστρογόνο NP έχει μέση συγκέντρωση 1.574  $\text{ng/l}$ , ενώ κυμαίνεται μεταξύ 545-3.022  $\text{ng/l}$ .

Από τα παράγωγα της nonyl-phenol που είναι το Nonylphenol monoethoxylate carboxylate (NP1EO) και το Nonylphenol diethoxylate (NP2EO), για τα οποία έχει αναφερθεί ότι η συγκέντρωσή τους στην είσοδο των ΕΕΛ κυμαίνεται από 0,35-20,8  $\mu\text{g/l}$  και 0,71-13,4  $\mu\text{g/l}$ , αντίστοιχα (Stasinakis et al., 2008) σε πλήθος δειγμάτων 30/30. Τα φορτία των συγκεκριμένων ουσιών ανέρχονται στα 2.504  $\text{mg/ 1.000}$  κατοίκους και 1.869  $\text{mg/ 1.000}$  κατοίκους, αντίστοιχα. Η έρευνα των Pothitou and Voutsas (2008) έχει προσδιορίσει τη συγκέντρωση του NP1EO να

κυμαίνεται στα 466-4.025 ng/l και του NP2EO να κυμαίνεται στα 490-2.670 ng/l.

Σε πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις προσδιορίζουν οι έρευνες των Planas et al. (2002), Fauser et al. (2003) και Gonzalez et al. (2007), κατά τους οποίους, στην είσοδο των ΕΕΛ η συγκέντρωση των οιστρογόνων κυμαίνεται στα 58, 150, 230 µg/l για τα NP, NP1EO και NP2EO αντίστοιχα.

Οι έρευνες των Lee et al. (2005), Johnson et al. (2005), Clara et al. (2007) και Tan et al. (2007), αναφέρουν ότι η συγκέντρωση του NP στην έξοδο ΕΕΛ κυμαίνεται μεταξύ 57-3.210 ng/l, του NP1EO κυμαίνεται μεταξύ 69-1.800 ng/l και του NP2EO μεταξύ των 42-830 ng/l.

Η έρευνα των Pothitou and Voutsas (2008), αναφέρει μικρότερες τιμές συγκεντρώσεων και συγκεκριμένα ότι η συγκέντρωση των NP, NP1EO και NP2EO στην έξοδο των ΕΕΛ κυμαίνεται αντίστοιχα 126-1.965 ng/l, 13-573 ng/l, 26-216 ng/l, όταν οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις εισόδου ήταν 545-3.022 ng/l, 466-4.025 ng/l και 490-2.670 ng/l.

Σύμφωνα με έρευνα των Ying et al. (2002), η συγκέντρωση της NP στην έξοδο των ΕΕΛ με συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος, που περιλαμβάνει απομάκρυνση οργανικού άνθρακα και θρεπτικών, σε οχτώ χώρες βρέθηκε να κυμαίνεται μεταξύ του ορίου ανίχνευσης και της συγκέντρωσης των 343 ng/l.

Επιπρόσθετα, τα οιστρογόνα NP, NP1EO και NP2EO έχουν ανιχνευτεί και στην ιλύ των βιολογικών καθαρισμών. Πιο συγκεκριμένα, η μέγιστη συγκέντρωση των οιστρογόνων NP, NP1EO και NP2EO στη λάσπη ανιχνεύτηκε στα 0,45, 41,3 και 24,7 µg/g ξηρού βάρους, αντίστοιχα (Stasinakis et al., 2008). Οι υψηλές συγκεντρώσεις των τριών αυτών οιστρογόνων στη λάσπη, εξηγείται λόγω της προσρόφησης αυτών στην πρωτοβάθμια κυρίως λάσπη (Planas et al., 2002), καθώς και του περαιτέρω μετασχηματισμού άλλων πολυφαινολικών ενώσεων κατά την αναερόβια χώνευση της λάσπης (Ahel et al., 1994). Ακόμα, σύμφωνα με την έρευνα των Kinney C.A. et al. (2006b), η ουσία NP έχει ανιχνευτεί στην ιλύ σε παρόμοιες προς υψηλές τιμές συγκεντρώσεων που κυμαίνονται από 0,793 mg/kg έως στα 89 mg/kg.

Πιο αυξημένη συγκέντρωση του οιστρογόνου NP και αρκετά χαμηλότερη του NP1EO, σε σχέση με τους παραπάνω ερευνητές, ανιχνεύτηκε στη λάσπη, στα

1.089 ng/g για το NP, ενώ του NP1EO ήταν στα 1.080 ng/g (Pothitou and Voutsas, 2008).

Πολύ χαμηλότερη συγκέντρωση του NP ανιχνεύτηκε στη λάσπη από την έρευνα των Lee and Peart (1995), κατά την οποία προσδιορίστηκε στα 20,5-429 ng/g (Αυσταλία), ενώ από την έρευνα των Tan et al. (2007) προσδιορίστηκε στα 137-470 ng/g (Τορόντο). Το κριτήριο για την ασφαλή διάθεση της λάσπης σε γεωργικές δραστηριότητες είναι να μην υπερβαίνει σε οιστρογόνο NP και των παραγώγων του τη συγκέντρωση των 50 mg/kg (Pothitou and Voutsas, 2008).

Η κατανομή των εννεοφαινολικών ενώσεων στην χωνευμένη ιλύ είναι σε ποσοστό 95% για τη NP και 5% για τα NP1EO+NP2EO, εν μέρει λόγω της υδροφοβικής φύσης των NP, και κατά ένα άλλο μέρος επειδή η αναερόβια χώνευση της ιλύος έχει ως αποτέλεσμα και άλλες αλκυλοφαινολικές ενώσεις να μετατρέπονται σε NP (Warhurst, 1995). Οι Giger et al. (1984) έδειξαν ότι οι συγκεντρώσεις των NP στην αναερόβια χωνευμένη ιλύ κυμαίνονται από 0,45 με 2,53 g/kg ξηρού βάρους, ενώ στην αερόβια σταθεροποιημένη ιλύ τα επίπεδα ήταν μικρότερα, από 0,08 έως 0,5 g/kg ξηρού βάρους. Επιπροσθέτως, βρέθηκε ότι η συγκέντρωση των NP στην αστική ιλύ αυξάνει 15 φορές κατά την αναερόβια χώνευση (Giger et al., 1987). Τέλος, σύμφωνα με την έρευνα των Y. Nie et al. (2011), στην περίσσεια ιλύος δεν ανιχνεύτηκε κάποια ποσότητα της συγκεκριμένης ουσίας, ούτε στην υγρή, ούτε στην στερεή φάση αυτής.

Σύμφωνα με την ευρωπαϊκή οδηγία για τη ιλύ των ΕΕΛ, όπου το όριο για τα οιστρογόνα αναφέρεται στα 50 μg/g ξηρού βάρους (EU, 2000), μπορεί κανείς να εκτιμήσει κατά πόσο πληρούνται τα όρια αυτά.

Ακόμα, η συγκέντρωση των οιστρογόνων NP, NP1EO και NP2EO ανιχνεύεται στα στερεά της εισόδου όπου αντίστοιχα ήταν 160 ng/mg, 152 ng/mg και 92 ng/mg (Pothitou and Voutsas, 2008). Σε μεγαλύτερη συγκέντρωση για την ουσία NP στα στερεά εισόδου προσδιορίζεται από την έρευνα των Tan et al. (2007), κατά την οποία αναφέρεται ότι η συγκέντρωση του κυμαίνεται μεταξύ των 839-9.830 ng/mg.

Στην είσοδο της εγκατάστασης, το σύνολο των οιστρογόνων ανιχνεύτηκε στα αιωρούμενα σωματίδια σε ποσοστό 45-50%. Στην έξοδο της εγκατάστασης, το ποσοστό των οιστρογόνων που ανιχνεύτηκε στα αιωρούμενα σωματίδια ήταν

μικρότερο, στα 18-35%. Μέσα σε αυτό το εύρος του ποσοστού έρχεται να συμφωνήσει και η έρευνα των Isobe et al. (2001), οι οποίοι βρήκαν ως αντίστοιχο ποσοστό το 33%. Παρόμοια ποσοστά έχουν αναφερθεί και από τους Patrolecco et al. (2006), γεγονός το οποίο επιβεβαιώνει ότι διεργασίες επιπλέον της απομάκρυνσης των αιωρούμενων σωματιδίων (όπως η διύλιση), θα συνεισφέρει στην περαιτέρω απομάκρυνση αυτών των οιστρογόνων (Stasinakis et al., 2008).

Η ύπαρξη των APEs και των μεταβολιτών τους εκτός από τα αστικά λύματα ανιχνεύεται και σε βιομηχανικά απόβλητα. Μελέτες έδειξαν την παρουσία NP σε απόβλητα επεξεργασίας υφασμάτων και ναυπηγεία (Hale et al., 2000). Ακόμα στον Καναδά, έχουν αναφερθεί συγκεντρώσεις NP της τάξεως των mg/kg σε ιλύ από μονάδα επεξεργασίας ανακυκλωμένου χαρτιού (Hawrelaket al., 1999). Τέλος οι Blackburn et al. (1999) αναφέρουν ποσότητες APEs σε βιομηχανία λιπαντικών στην Αγγλία.

Λόγω της παρουσίας των αιθοξυλικών αλκυλοφαινολών στην απορροή και στην ιλύ των βιολογικών καθαρισμών, είναι επόμενο να συναντάμε τις ουσίες αυτές στο υδάτινο περιβάλλον και στο έδαφος. Μελέτες που έγιναν σε επιφανειακά νερά (ποτάμια, λίμνες και ακτές ) παγκοσμίως αναφέρουν συγκεντρώσεις NP έως 644 μg/l, NP1EO έως 20μg/l και NP2EO μέχρι 21μg/l (Bennie et al. 1997, Ding et al. 1999, Tsuda et al. 2000, Tabata et al. 2001, Ahel et al. 2000, Ying et al. 2002). Λόγω της μεγάλης υδροφοβικότητας τους, οι συγκεντρώσεις που ανιχνεύονται στο έδαφος είναι πολύ μεγαλύτερες. Έτσι, σε ιζήματα ποταμών και ακτών σε Αγγλία, ΗΠΑ, Καναδά και Ιαπωνία, έχουν μετρηθεί συγκεντρώσεις που φθάνουν τα 13.700 μg/ kg για τα NP, 13300 μg/ kg για τα NP1EO και 3.580 μg/ kg για τα NP2EO (Blackburn et al. 1999, Naylor et al. 1992, Ferguson et al. 2001, Bennie et al. 1997, Isobe et al. 2001). Στον πίνακα 3 παρουσιάζεται η συνολική ποσότητα NPEO και NP που καταλήγει στο περιβάλλον στη Μεγάλη Βρετανία (Warhurst., 1995). Όπως βλέπουμε, 14.670 τόνοι NPEO και 5.216 τόνοι NP που αντιστοιχούν στο 83% της συνολικής ποσότητας που χρησιμοποιείται στη Μεγάλη Βρετανία καταλήγουν στο περιβάλλον. Παρόλο που η βιοδιάσπαση των ουσιών μπορεί να συνεχίζεται αργά μετά την εκπομπή τους στο φυσικό περιβάλλον, οι ποσότητες αυτές υποδηλώνουν μια σημαντική μόλυνση του περιβάλλοντος.

**Πίνακας 3.** Τύχη των NPEO, NP στο περιβάλλον της Μεγάλης Βρετανίας (Warhurst, 1995).

Χώρος διάθεσης	Ποσότητα (τόνοι/έτος)	
	NPEO	NP
Ποτάμια	2810	999
Εκβολές ποταμών	1920	683
Θάλασσα	1770	629
<b>Υδάτινο περιβάλλον</b>	<b>6500</b>	<b>2311</b>
ΧΥΤΑ (landfill)	4680	1664
Έδαφος	3490	1241
<b>Συνολικά σε γη</b>	<b>8170</b>	<b>2905</b>
<b>Συνολικά στο περιβάλλον</b>	<b>14670</b>	<b>5216</b>

Προσθέτοντας στα παραπάνω, η ουσία nonylphenol monoethoxylate έχει ανιχνευτεί στα επιφανειακά νερά σε τιμές συγκεντρώσεων που κυμαίνονται έως στα 12 µg/l (Glassmeyer S.T. et al., 2005), ενώ η ουσία nonylphenol diethoxylate έχει ανιχνευτεί σε τιμές συγκεντρώσεων που κυμαίνονται έως στα 15 µg/l (Glassmeyer S.T. et al., 2005). Η έρευνα των Peng et al. (2008) ξεχωρίζει τα επιφανειακά νερά στις διάφορες ηπείρους και δημιουργεί έτσι μία κατάταξη σε ομάδες χωρών. Πιο συγκεκριμένα στην Κίνα η ουσία ανιχνεύεται σε συγκεντρώσεις έως τα 33.231 ng/l, στη βόρειο Αμερική σε συγκεντρώσεις έως 40.000 ng/l, στην Ευρώπη σε συγκεντρώσεις έως 644.000 ng/l και στην Ιαπωνία σε συγκεντρώσεις 51,6-144,1 ng/l.

Σε υπόγεια νερά, η συγκεκριμένη ουσία έχει ανιχνευτεί σε τιμές συγκεντρώσεων που κυμαίνονται έως στα 10 µg/l (Barnes K.K. et al., 2004), ενώ η συγκέντρωση του οιστρογόνου NP στο πόσιμο νερό βρέθηκε να είναι 15-85 ng/l (Soares et al., 2008).

Τα όρια βάση της ευρωπαϊκής επιτροπής, για την ποιότητα των επιφανειακών νερών βρίσκονται στα 0,3 µg/l για το οιστρογόνο NP (EC, 2006, Pothitou and Voutsas, 2008).

Κλείνοντας την ανασκόπηση για την παρουσία των ενώσεων της NP στο υδάτινο περιβάλλον, παρατίθεται και η παρουσία αυτών σε ζωντανούς οργανισμούς και τη δυνατότητα διάθεσή τους στο έδαφος. Πιο συγκεκριμένα, η

έρευνα των Rojana et al. (2007) προσδιόρισε τη συγκέντρωση της εν λόγω χημικής ουσίας σε ζωντανούς οργανισμούς και συγκεκριμένα στο μύδι του είδους *Mytilus galloprovincialis*, στο οποίο ανιχνεύτηκε στα 115-240 ng/g ξηρού βάρους, το οποίο όμως είναι αρκετά χαμηλό από τη συγκέντρωση που προσδιόρισε η έρευνα των Ferrara et al. (2001), η οποία ήταν της τάξης των 2.025-2.208 ng/g ξηρού βάρους.

Επίσης, οι επόμενες έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί για την διερεύνηση της επικινδυνότητας του οιστρογόνου NP στους ζωντανούς οργανισμούς και στο έδαφος, είναι αντικρουόμενες, άρα και αμφιλεγόμενης σημασίας. Η έρευνα των Roberts et al. (2006), αναφέρει ότι η παρουσία του οιστρογόνου NP δεν επιφέρει κάποια αρνητική επίπτωση στην αναπνοή του εδάφους ή στην ανάπτυξη των φυτών, εκτός και εάν βρεθεί σε εξαιρετικά υψηλές συγκεντρώσεις (μεγαλύτερες των 10.000 µg/g εδάφους). Από την άλλη μεριά, η περιβαλλοντική οργάνωση του Καναδά (Environment Canada, 2000), προτείνει το όριο των 0,34 µg/g εδάφους.

### **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων**

#### Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Σε ΕΕΛ όπου για πρωτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων υπάρχει μία δεξαμενή αερισμού (Κίνα, Nie Y. et al., 2011), στην έξοδο αυτής της δεξαμενής προκύπτει μία αύξηση της συγκέντρωσης της NP περίπου κατά 30% (συγκέντρωση εισόδου 4.941,5 ng/l).

Η έρευνα των Isobe et al. (2001), αναφέρει ότι η συγκέντρωση του NP στα στερεά εξόδου πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων, βρίσκεται στα 59,0 ng/mg, ενώ στα στερεά εξόδου δευτεροβάθμιας επεξεργασίας βρίσκεται στα 9,52 ng/mg. Επίσης, η συγκέντρωση της ουσίας NP μειώνεται κατά 10% κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία (Q. Sun et al., 2008) σε σύγκριση με την συγκέντρωση στην είσοδο της εγκατάστασης.



Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων*Μεταβολική τύχη της NP*

Η απομάκρυνση της NP οφείλεται στην απομάκρυνση της σωματιδιακής φάσης και των αιωρούμενων σωματιδίων, που επιτυγχάνεται από την πρωτοβάθμια και την δευτεροβάθμια επεξεργασία των λυμάτων (Stasinakis et al., 2008).

Στην αυστηρά αερόβια βιολογική επεξεργασία, η συγκέντρωση της ουσίας μειώνεται κατά 88%, σε σύγκριση με την συγκέντρωση εισόδου (7,5 µg/l). Αντίθετα, η αυστηρά αναερόβια επεξεργασία προσφέρει αρνητικό ποσοστό απομάκρυνσης εφόσον στην έξοδο της διεργασίας προκύπτει μεγαλύτερη συγκέντρωση της ουσίας σε σύγκριση με τη συγκέντρωση εισόδου κατά 75%, ενώ ο συνδυασμός της αναερόβιας και αερόβιας επεξεργασίας, σύστημα το οποίο τείνει να εξομοιώσει τη λειτουργία ενός συμβατικού συστήματος ενεργού ιλύος, προσφέρει ένα ποσοστό απομάκρυνσης στο 81% (L.H. Leal et al., 2010).

Σε εγκατάσταση με δευτεροβάθμια επεξεργασία των λυμάτων ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας κυμαίνεται μεταξύ 88-89% (M. Clara et al., 2005), ενώ οι Y. Zhang, J.L. Zhou (2008) προσδιορίζουν στο εύρος 59-98%. Σε ΕΕΛ όπου, για πρωτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων υπάρχει μία δεξαμενή αερισμού, στη συνέχεια και μετά την δευτεροβάθμια δεξαμενή καθίζησης η συγκέντρωση της ουσίας μειώνεται πάνω από 90% της συγκέντρωσης εισόδου στην ΕΕΛ (συγκέντρωση εισόδου 4.941,5 ng/l). Παρόλα αυτά όμως η συγκέντρωση στην έξοδο είναι στα 429,5 ng/l. Επισημαίνεται ότι τα αποτελέσματα βαθμού απομάκρυνσης της έρευνας των Nie et al. (2011) αναφέρονται σε καλοκαιρινή περίοδο, γεγονός που υποδεικνύει την ταχύτερη δράση των μικροοργανισμών για την βιοδιάσπαση οργανικών ουσιών.

Στην έξοδο των ΕΕΛ η συγκέντρωση του NP κυμάνθηκε στα 4 µg/l (Vogelsang et al., 2006, Gonzalez et al., 2007), όταν η συγκέντρωση εισόδου ήταν 58 µg/l αντίστοιχα. Ο βαθμός απομάκρυνσης για το οιστρογόνο NP κυμάνθηκε σε ποσοστό 93%, ενώ σύμφωνα με τους R. Kanda and J. Churchley (2008) προσδιορίστηκε σε ποσοστό 94,4%. Αντίστοιχα η έρευνα των Gonzalez et al. (2007), αναφέρουν μικρότερο βαθμό απομάκρυνσης για το οιστρογόνο NP ως 46%.

Πιθανή υψηλή συγκέντρωση του NP στην έξοδο των ΕΕΛ μπορεί να εξηγηθεί, είτε λόγω του υψηλού εισερχόμενου φορτίου σε NP, οπότε και την αδυναμία του συστήματος του ενεργού ιλύος να βιοαποδομήσει την συγκεκριμένη ουσία, είτε λόγω του μετασχηματισμού και της μετατροπής σε απλούστερες ενώσεις των μεγάλης αλυσίδας αιθοξυλιωμένων ενώσεων (Ahel et al., 1994). Το εύρος του βαθμού απομάκρυνσης που προτείνει για το οιστρογόνο NP η έρευνα των Ahel et al. (1994) κυμαίνεται από 9% έως 94%, ενώ η έρευνα των V. Kostakopoulou et al. (2011) προσδιορίζει σε ποσοστό 45,5%.

#### *Μεταβολική τύχη των NP1EO και NP2EO*

Η συγκέντρωση της NP1EO στην έξοδο ΕΕΛ που λειτουργεί με συμβατικό σύστημα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας βρίσκεται έως 84 ng/l, γεγονός που επιβεβαιώνει ένα βαθμό απομάκρυνσης μεγαλύτερο από 98% (M. Clara et al., 2005), ενώ ο βαθμός απομάκρυνσης του NP2EO είναι μεγαλύτερος από 90%.

Η έρευνα των Ahel et al. (1994), αναφέρει ότι το άθροισμα των συγκεντρώσεων των δύο παραγώγων του NP, δηλαδή των NP1EO και NP2EO, έχουν έναν βαθμό απομάκρυνσης από τις ΕΕΛ που κυμαίνεται μεταξύ των -19% έως 80%.

Στην έξοδο των ΕΕΛ η συγκέντρωση των NP1EO και NP2EO κυμάνθηκε στα 53 και 29 μg/l αντίστοιχα (Vogelsang et al., 2006, Gonzalez et al., 2007), όταν οι συγκεντρώσεις εισόδου ήταν 150, 230 μg/l για τα NP1EO και NP2EO αντίστοιχα. Ο βαθμός απομάκρυνσης για τα οιστρογόνα NP1EO και NP2EO κυμάνθηκε σε ποσοστό 65% και 87% αντίστοιχα.

Αντίστοιχα η έρευνα των Gonzalez et al. (2007), αναφέρουν μικρότερο βαθμό απομάκρυνσης για το οιστρογόνο NP1EO και μεγαλύτερο για το οιστρογόνο NP2EO ως 54% και 96%, αντίστοιχα.

#### *Μεταβολική τύχη των NP3EO, NP4EO και NP5EO*

Σύμφωνα με την έρευνα των R. Kanda and J. Churchley (2008), ο βαθμός απομάκρυνσης των NP3EO, NP4EO και NP5EO κυμαίνεται συνολικά σε ποσοστό 97,8%.

*Μεταβολική τύχη των NP1EC και NP2EC*

Από την έρευνα των M. Clara et al. (2005), εξάγεται το συμπέρασμα ότι ο βαθμός απομάκρυνσης του NP1EC είναι αρνητικός, δεδομένου ότι στην έξοδο της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας η συγκέντρωσή του είναι μεγαλύτερη σε σχέση με την συγκέντρωση εισόδου κατά 25-250%. Ο βαθμός απομάκρυνσης του NP2EC είναι επίσης αρνητικός, δεδομένου ότι στην έξοδο της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας η συγκέντρωσή του είναι μεγαλύτερη σε σχέση με την συγκέντρωση εισόδου κατά 170-250%, ενώ υπήρχε και εγκατάσταση κατά την οποία ο βαθμός απομάκρυνσης ήταν θετικός και σε ποσοστό 45%.

*Μεταβολική τύχη των NP, NP1EO και NP2EO*

Οι έρευνες των Planas et al. (2002) και Q. Sun et al. (2008), αναφέρουν έναν ενιαίο βαθμό απομάκρυνσης και για τα τρία είδη οιστρογόνων (NP, NP1EO και NP2EO), μεγαλύτερο του 98%, κατά τη διάρκεια επεξεργασίας λυμάτων σε μία ΕΕΛ.

Η έρευνα των Auriol et al. (2006), αναφέρει ότι ο βαθμός απομάκρυνσης της NP και των παραγώγων NP1EO και NP2EO σε ένα σύστημα που περιλαμβάνει προεπεξεργασία, πρωτοβάθμια επεξεργασία, δεξαμενή αερισμού και δευτεροβάθμια επεξεργασία είναι στο 99%, σε αντίθεση με ένα συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος, στο οποίο βέβαια ο βαθμός απομάκρυνσης προσδιορίζεται πλησίον, στο 90%. Σε σύστημα συμβατικού ενεργού ιλύος με απομάκρυνση θρεπτικών δεν προσφέρεται ιδιαίτερα ικανοποιητικός βαθμός απομάκρυνσης της 4-NP, εφόσον αυτός βρίσκεται μόλις στο 60%.

Η έρευνα των N. Nakada et al. (2007), προσδιορίζει έναν βαθμό απομάκρυνσης από το συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος που κυμαίνεται μεταξύ 64-68%, ενώ σε παλαιότερη έρευνα είναι 60-75% (N. Nakada et al., 2006).

*Βιομηχανικά λύματα*

Η έρευνα των Pothitou and Voutsas (2008), αναφέρει ότι ο βαθμός απομάκρυνσης του NP, σε μία ΕΕΛ κλωστοϋφαντουργίας (textile) κυμαίνεται

μεταξύ του 66-97%, ενώ σε μία ΕΕΛ βυρσοδεψείου (tannery), αναμένεται μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στην έξοδο.

### MBR

#### *Μεταβολική τύχη της NP*

Στην έξοδο του συστήματος με βιομεμβράνες (MBR) η συγκέντρωση του οιστρογόνου NP κυμαινόταν μεταξύ των 0,22-1,68 µg/l, όταν η είσοδος κυμαινόταν 0,41-4,6µg/l (Lee et al., 2008). Ο βαθμός απομάκρυνσης βρίσκεται γύρω στο 55%. Αυξημένος κατά πολύ είναι ο βαθμός απομάκρυνσης του οιστρογόνου NP μέσω της έρευνας των Gunnarsson et al. (2009), οι οποίοι βρήκαν απομάκρυνση κατά 84%, ενώ σύμφωνα με την έρευνα των M. Clara et al. (2005), ο βαθμός απομάκρυνσης της NP, από ένα σύστημα MBR, κυμαίνεται μεταξύ 84-90%.

Σε αντίθεση με τους παραπάνω ερευνητές και σε ένα σύστημα που περιλαμβάνει προεπεξεργασία, πρωτοβάθμια επεξεργασία και βιοφίλτρα, ο βαθμός απομάκρυνσης της NP προσδιορίζεται αρκετά χαμηλά, στο 35% (Auriol et al., 2006).

#### *Μεταβολική τύχη των NP1EO και NP2EO*

Από την έρευνα των M. Clara et al. (2005), εξάγεται το συμπέρασμα ότι ο βαθμός απομάκρυνσης του NP1EO, σε ένα σύστημα MBR, κυμαίνεται μεταξύ 97-99%, ενώ ταυτόχρονα οι συγκεντρώσεις εξόδου από το σύστημα MBR ήταν μεγαλύτερες από τις συγκεντρώσεις εξόδου από το συμβατικό σύστημα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας κατά 45-130%. Ο βαθμός απομάκρυνσης του NP2EO, σε ένα σύστημα MBR, κυμαίνεται μεταξύ 84-94%, ενώ υπήρχαν περιπτώσεις κατά τις οποίες οι συγκεντρώσεις εξόδου από το σύστημα MBR ήταν μεγαλύτερες από τις συγκεντρώσεις εξόδου από το συμβατικό σύστημα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας κατά 44-92%.

*Μεταβολική τύχη των NP1EC και NP2EC*

Από την έρευνα των M. Clara et al. (2005), εξάγεται το συμπέρασμα ότι ο βαθμός απομάκρυνσης του NP1EC είναι αρνητικός, δεδομένου ότι στην έξοδο της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας η συγκέντρωσή του είναι μεγαλύτερη σε σχέση με την συγκέντρωση εισόδου κατά 170-565%. Ο βαθμός απομάκρυνσης του NP2EC είναι επίσης αρνητικός, δεδομένου ότι στην έξοδο της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας η συγκέντρωσή του είναι μεγαλύτερη σε σχέση με την συγκέντρωση εισόδου κατά 62-880%.

*Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων*

Ο βαθμός απομάκρυνσης του οιστρογόνου NP δεν βελτιώθηκε αρκετά με την προσθήκη διεργασίας αμμοδιύλισης στην γραμμή επεξεργασίας του συμβατικού συστήματος ενεργού ιλύος (Gunnarson et al., 2009). Επιπρόσθετα και η έρευνα των Lundstrom et al. (2010), αναφέρει ότι η προσθήκη της διεργασίας της αμμοδιήθησης μετά από το συμβατικό δευτεροβάθμιο σύστημα επεξεργασίας λυμάτων όχι μόνο δεν προσφέρει περαιτέρω απομάκρυνση της συγκεκριμένης ουσίας, αλλά στην έξοδο του συστήματος της αμμοδιήθησης προσδιορίζονται μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, από ότι στο απλό δευτεροβάθμιο σύστημα επεξεργασίας λυμάτων.

Σε διαμετρικά αντίθετη άποψη βρίσκεται η έρευνα των N. Nakada et al. (2007), κατά την οποία η διεργασία της αμμοδιύλισης ως τριτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων, προσφέρει έναν συνολικό βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας, στο 63-87%, ο οποίος το καλοκαίρι είναι ελάχιστα μικρότερος με τον αντίστοιχο βαθμό απομάκρυνσης που ισχύει στην περίπτωση του συμβατικού συστήματος ενεργού ιλύος (64-68%), ενώ το φθινόπωρο είναι αρκετά μεγαλύτερος.

Η προσθήκη MBBR στο παραπάνω σύστημα ενεργού ιλύος με την αμμοδιύλιση, (Gunnarson et al., 2009) θα προσφέρει έναν συνολικό βαθμό απομάκρυνσης του οιστρογόνου NP κατά 92%.

Η προσθήκη επιπλέον της διεργασίας της οζόνωσης στο σύστημα ενεργού ιλύος των παραπάνω ερευνητών (Gunnarson et al., 2009), δηλαδή συμβατικό σύστημα μαζί με αμμοδιύλιση, θα δώσει έναν βαθμό απομάκρυνσης του NP κατά 82% (μικρότερο σε σχέση με την προσθήκη του MBBR). Η έρευνα των N. Nakada et al.

(2007), όμως προσδιορίζει καλύτερα αποτελέσματα από τη διεργασία της οζόνωσης, ως τριτοβάθμια επεργασία των λυμάτων, κατά την οποία προσφέρεται ένας συνολικός βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας στο 82-88%.

Ο συνδυασμός στο συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος των παραπάνω ερευνητών (Gunnarson et al., 2009) επιπλέον της αμμοδιύλισης, της οζόνωσης και του συστήματος MBBR θα δώσει έναν ενδιάμεσο βαθμό απομάκρυνσης της NP κατά 85%.

Εναλλακτικά, ο συνδυασμός των αμμόφιλτρων με μονάδα χλωρίωσης, μετά τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας, προσφέρει έναν συνολικό βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας γύρω στο 88,2% (V. Kostakoroulou et al., 2011).

Κατά την έξοδο του συστήματος νανο-διήθησης σε συνδυασμό με βιομεμβράνες (MBR) η συγκέντρωση του οιστρογόνου NP κυμαινόταν μεταξύ του ορίου ανίχνευσης και των 1,0 µg/l, όταν η είσοδος κυμαινόταν 0,41-4,6µg/l (Lee et al., 2008). Ο βαθμός απομάκρυνσης βρίσκεται γύρω στο 74%.

Ως συμπέρασμα προκύπτει ότι οι βιοαντιδραστήρες μεμβρανών (MBR) θεωρούνται καλύτεροι ως προς την απομάκρυνση των οιστρογόνων σε σύγκριση με το συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος (Lee et al., 2008, Terzic et al., 2005, Auriol et al, 2006, Gonzalez et al., 2007). Επίσης ο συνδυασμός των MBR με νανο-διύλιση ή/και αντίστοιχη ώσμωση προσφέρουν ένα καλύτερο βαθμό απομάκρυνσης σε σύγκριση με τα συστήματα MBR μόνα τους (Huang and Sedlak, 2001, Snyder et al., 2007).

Επιπρόσθετα, στην έξοδο του συστήματος αντίστροφης ώσμωσης σε συνδυασμό με βιομεμβράνες (MBR) η συγκέντρωση του οιστρογόνου NP κυμαινόταν μεταξύ του ορίου ανίχνευσης και των 0,48 µg/l, όταν η είσοδος κυμαινόταν 0,41-4,6µg/l (Lee et al., 2008). Ο βαθμός απομάκρυνσης βρίσκεται γύρω στο 83%.

Τέλος, η έρευνα των Auriol et al. (2006), αναφέρει ότι ο βαθμός απομάκρυνσης της NP σε ένα σύστημα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας με βιολογικό αντιδραστήρα, δεξαμενή καθίζησης και επιπρόσθετη επεξεργασία με ενεργό άνθρακα είναι μεγαλύτερος από 98%. Για την απομάκρυνση της ουσίας σε ποσοστό 90% η δόση του ενεργού άνθρακα σε σκόνη που χρησιμοποιήθηκε

ήταν 16 mg/l, ενώ η δόση του κοκκώδη ενεργού άνθρακα ήταν 8 mg/l, ενώ η αρχική συγκέντρωση της ουσίας ήταν στα 500 ng/l (Z. Yu et al., 2009).

Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις ΕΕΛ δίνονται στους πίνακες που ακολουθούν.

**Πίνακας 1α.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
-30 (δεξαμενή αερισμού)	Nie Y. et al. (2011)
10	Q. Sun et al. (2008)
83 (στα στερεά)	Isobe et al. (2001)

**Πίνακας 1β-1.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - Μεταβολική τύχη της NP</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
88 (αερόβια επεξεργασία)	L.H. Leal et al. (2010)
-75 (αναερόβια επεξεργασία)	L.H. Leal et al. (2010)
81 (αναερόβια και αερόβια επεξεργασία)	L.H. Leal et al. (2010)
88-89	M. Clara et al. (2005)
59-98	Y. Zhang, J.L. Zhou (2008)
> 90	Nie Y. et al. (2011)
46-93	Vogelsang et al. (2006) Gonzalez et al. (2007)

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - Μεταβολική τύχη της NP</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
45,5	V. Kostakopoulou et al. (2011)
64-68	N. Nakada et al. (2007)
60-75	N. Nakada et al. (2006)
94,4	R. Kanda and J. Churchley (2008)
9-94	Ahel et al. (1994)
> 98	Planas et al. (2002) Q. Sun et al. (2008)
60-99	Auriol et al. (2006)

**Πίνακας 1β-2.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - Μεταβολική τύχη των NP1EO και NP2EO</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
98 (NP1EO) > 90 (NP2EO)	M. Clara et al. (2005)
-19 – 80	Ahel et al. (1994)
65 (NP1EO) 87 (NP2EO)	Vogelsang et al. (2006) Gonzalez et al. (2007)
54 (NP1EO) 96 (NP2EO)	Gonzalez et al. (2007)
64-68	N. Nakada et al. (2007)
60-75	N. Nakada et al. (2006)



<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - Μεταβολική τύχη των NP1EO και NP2EO</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
> 98	Planas et al. (2002) Q. Sun et al. (2008)
99	Auriol et al. (2006)

**Πίνακας 1β-3.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - Μεταβολική τύχη των NP3EO, NP4EO και NP5EO</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
97,8	R. Kanda and J. Churchley (2008)

**Πίνακας 1β-4.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - Μεταβολική τύχη των NP1EC και NP2EC</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
Αρνητικός	M. Clara et al. (2005)

**Πίνακας 1γ-1.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων – MBR - Μεταβολική τύχη της NP</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
35	Auriol et al. (2006)
55	Lee et al. (2008)
84	Gunnarsson et al. (2009)
84-90	M. Clara et al. (2005)

**Πίνακας 1γ-2.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων – MBR - Μεταβολική τύχη των NP1EO και NP2EO</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
97-99 (NP1EO)	M. Clara et al. (2005)
84-94 (NP2EO)	

**Πίνακας 1γ-3.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων – MBR - Μεταβολική τύχη των NP1EC και NP2EC</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
Αρνητικός	M. Clara et al. (2005)

**Πίνακας 18.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - Μεταβολική τύχη της NP</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
Αρνητικός (αμμοδιύλιση)	Lundstrom et al. (2010)
Αμελητέος (αμμοδιύλιση)	Gunnarsson et al. (2009)
63-87 (αμμοδιύλιση)	N. Nakada et al. (2007)
82-88 (οζόνωση)	N. Nakada et al. (2007)
92 (αμμοδιύλιση και MBBR)	Gunnarsson et al. (2009)
82 (αμμοδιύλιση και οζόνωση)	Gunnarsson et al. (2009)
85 (αμμοδιύλιση, οζόνωση και MBBR)	Gunnarsson et al. (2009)
88,2 (αμμόφιλτρα και χλωρίωση)	V. Kostakopoulou et al. (2011)
74 (MBR και νανοδιύλιση)	Lee et al. (2008)
83 (MBR και αντίστροφη ώσμωση)	Lee et al. (2008)
> 98 (ενεργός άνθρακας)	Auriol et al. (2006)

### **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων**

#### *Συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού*

Σύμφωνα με την έρευνα των P.E. Stackelberg et al. (2007), η ουσία NP απομακρύνεται από το συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού σε ποσοστό 73%, ενώ η ουσία NP2EO απομακρύνεται σε ποσοστό 84% και τα στερεά μετά τη διύλιση περιείχαν την ουσία NP2EO σε συγκέντρωση 785 μg/kg, ενώ η ουσία NP υπήρχε σε συγκέντρωση 160 μg/kg.

## Συμπέρασμα

Η απομείωση της συγκέντρωσης της συγκεκριμένης ουσίας (NP, NPEO και NPEC) στις ΕΕΛ, καθορίζεται στο μεγαλύτερο ποσοστό λόγω της αποδόμησης/βιομετατροπής από τη βιολογική δράση των υφιστάμενων μικροοργανισμών σε ποσοστό από 40% έως 95% (με μέσο όρο το 80%) του συνολικού βαθμού απομάκρυνσης. Η προσρόφηση της ουσίας στην ιλύ των εγκαταστάσεων συμβαίνει σε ποσοστό από 5-30% με μέσο όρο το 10% (M. Clara et al., 2005).

Σύμφωνα με την έρευνα των J.H. Al-Rifai et al. (2011), η ουσία απομακρύνεται σε ποσοστό πάνω από 80% από ένα συμβατικό σύστημα επεξεργασίας λυμάτων, ενώ σε ποσοστό έως 20% απομακρύνεται μέσω των προχωρημένων μεθόδων επεξεργασίας όπως είναι η μικροδύλιση και η αντίστροφη ώσμωση.

Κατά την κατάστροψη ενός ισοζυγίου μάζας, ώστε να δοθεί μία ολιστική άποψη της μεταβολικής τύχης των οιστρογόνων NP, NP1EO και NP2EO έχουν αναφερθεί τα παρακάτω.

Το ισοζύγιο μάζας της ουσίας NP κατά το πέρασμά της από τα στάδια μίας δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων (Y. Nie et al., 2011).

- Βιοαποδόμηση: 83,3%
- Έξοδος από την ΕΕΛ: 6,8%
- Περίσσεια ιλύος: 9,9%

Το ισοζύγιο μάζας για το οιστρογόνο NP1EO, σύμφωνα με την έρευνα των A.S. Stasinakis et al. (2008), είναι:

- 72% της συνολικής ποσότητας εισόδου μετατροπή/βιοαποδόμηση,
- 26% προσροφάται στην λάσπη
- 2% απομακρύνεται κατά την εκροή, στην έξοδο της ΕΕΛ.

Το ισοζύγιο μάζας για το οιστρογόνο NP2EO, σύμφωνα με την έρευνα των Fauser et al. (2003), είναι:

- 80% της συνολικής ποσότητας εισόδου μετατροπή/βιοαποδόμηση,
- 18% προσροφάται στην λάσπη

- 2% απομακρύνεται κατά την εκροή, στην έξοδο της ΕΕΛ.

Με εμφανή διαφοροποίηση ως προς τα ποσοστά κατά την βιοαποδόμηση και κατά την εκροή, το ισοζύγιο μάζας για το οιστρογόνο NP2EO, σύμφωνα με την έρευνα των A.S. Stasinakis et al. (2008), είναι:

- 70% της συνολικής ποσότητας εισόδου μετατροπή/βιοαποδόμηση,
- 20% προσροφάται στην λάσπη
- 10% απομακρύνεται κατά την εκροή, στην έξοδο της ΕΕΛ.

Κατά τα έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας, έχει παρατηρηθεί, κατά την βιβλιογραφική ανασκόπηση, ότι η συγκέντρωση της συγκεκριμένης ουσίας μειώνεται σε μικρό ποσοστό 10%. Η προσθήκη αντί για πρωτοβάθμια καθίζηση, μίας δεξαμενής αερισμού χειροτερεύει το βαθμό απομάκρυνσης.

Κατά τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας κυμαίνεται από 9 έως 99%, με το μέσο όρο των βαθμών απομάκρυνσης να βρίσκεται πάνω από 73% (για τη NP), πάνω από 75% (για τη NP1EO και NP2EO) και στο 97,8% (για τις NP3EO, NP4EO και NP5EO). Για τις ουσίες NP1EC και NP2EC κατά τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας, δεν επιτυγχάνεται κάποιος βαθμός απομάκρυνσης. Η επίδραση του βιολογικού αντιδραστήρα στη μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας NP βρίσκεται σε ποσοστό 88%, η δράση της αναερόβιας επεξεργασίας βρίσκεται σε αρνητικό ποσοστό, ενώ ο συνδυασμός της αναερόβιας και αερόβιας επεξεργασίας βρίσκεται σε ποσοστό 81%.

Κατά τα έργα επεξεργασίας λυμάτων με σύστημα βιομεμβρανών (MBR), ο βαθμός απομάκρυνσης βρίσκεται σε ποσοστό 70% (για τη NP), 98% (για τη NP1EO), 89% (για τη NP2EO), ενώ για τις ουσίες NP1EC και NP2EC ο βαθμός απομάκρυνσης είναι αρνητικός.

Κατά τα έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία εξαρτάται από την εκάστοτε χρησιμοποιούμενη μέθοδο επεξεργασίας αυτών. Πιο συγκεκριμένα, η επεξεργασία με αμμοδιύλιση προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης από αρνητικά ποσοστά έως 87%, ο ενεργός άνθρακας στο 98%, η οζόνωση στο 85%. Ο

συνδυασμός διεργασιών της αμμοδιύλισης (οζόνωση/ MBBR) προσφέρουν βαθμό απομάκρυνσης πάνω από 82%, τα αμμόφιλτρα με τη χλωρίωση στο 88% και ο συνδυασμός συστήματος MBR με νανοδιύλιση ή αντίστροφη ώσμωση επιτυγχάνει βαθμό απομάκρυνσης στο 74% και 83% αντίστοιχα.

Κατά τα έργα επεξεργασίας στις εγκαταστάσεις του νερού, ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία εξαρτάται από την εκάστοτε χρησιμοποιούμενη μέθοδο επεξεργασίας αυτών. Πιο συγκεκριμένα, η επεξεργασία με το συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης σε ποσοστό 73% της αρχικής συγκέντρωσης της NP και σε ποσοστό 84% της αρχικής συγκέντρωσης της NP2EO. Επισημαίνεται ότι η ουσία NP2EO εμφανίζει μεγαλύτερη τάση από την NP να προσροφηθεί στα στερεά κατά τη διύλιση και ανιχνεύτηκε σε μεγαλύτερη συγκέντρωση, σε σχέση με την NP στα στερεά, κατά 80%.

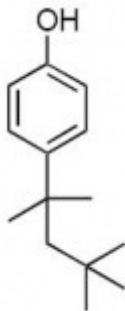
### 10.7.7 Ουσία 4-oktylphenol (OP)

#### Περιγραφή

Η ουσία oktylphenol παράγεται στην ΕΕ (το 2001) σε 23.000 τόνους ετησίως. Οι κύριοι τομείς χρήσης της είναι ως ενδιάμεσο στην παραγωγή ρητινών φαινόλης / φορμαλδεΐδης και στην κατασκευή της εννεύλοφαινόλη οκτυλοφαινόλης (octylphenol ethoxylates) και χρησιμοποιούνται στα ελαστικά, στα χρώματα και στα φυτοφάρμακα. Η oktylphenol φτάνει στο υδατικό περιβάλλον μέσω των αποβλήτων των εργοστασίων. Έχει επίσης αναφερθεί ότι η oktylphenol υπάρχει ως πρόσμειξη στην εννεύλοφαινόλη (nonylphenol) και ότι αυτό μπορεί να εξηγήσει σε κάποιο βαθμό την ανίχνευση της στο περιβάλλον. Λαμβάνοντας υπόψη τη χαμηλή τάση ατμών της oktylphenol και τη τάση της να απορροφάται από τα χρώματα και τα ιζήματα, μπορεί να αναμένεται ότι οι ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις σε αυτήν θα είναι χαμηλές. Κάθε μόριο oktylphenol που απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα είναι πολύ πιθανό να εξουδετερωθεί γρήγορα αντιδρώντας με ρίζες υδροξυλίου. Στο νερό και το έδαφος, ωστόσο η oktylphenol πιστεύεται ότι είναι αρκετά σταθερή. Έχει χαμηλή τάση να βιοσυσσωρεύεται και πρόκειται για μια τοξική ουσία, όπου σε συγκεντρώσεις πάνω από 6,1μg/L μπορεί να έχει ήδη αρνητικές επιπτώσεις για τους θαλάσσιους οργανισμούς. Η υψηλότερη μετρούμενη συγκέντρωση (13μg/L) βρίσκεται στην εκβολές του Αγγλικού ποταμού Tees. Οι συγκεντρώσεις ιζημάτων στις εκβολές του ποταμού Tees θα μπορούσε να φτάσει σε επίπεδα έως και 0,32mg/kg ξηρού βάρους, ενώ οι συγκεντρώσεις σε παράκτια ύδατα είναι συνήθως κάτω των 0,016μg/L. Επιπρόσθετα, οι συγκεντρώσεις στα ψάρια της Βόρειας Θάλασσας είναι κάτω από το όριο ανίχνευσης, που είναι 0,004 mg/kg ξηρού βάρους. Στα θηλαστικά και τα ψάρια μπορεί να προκαλέσει διαταραχές του ενδοκρινικού συστήματος, διότι εμφανίζει συγκεκριμένη οιστρογονική συμπεριφορά. Ο μοριακός τύπος της octylphenol είναι C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O και η χημική δομή φαίνεται στην εικόνα 1 (<http://www.coastalwiki.org/coastalwiki/Octylphenol>).

Το οιστρογόνο OP έχει δύο παράγωγα,

- Octylphenol monoethoxylate carboxylate (OP1EO)
- Octylphenol diethoxylate (OP2EO)



**Εικόνα 1.** Χημική δομή της octylphenol

### Προέλευση

Προέρχεται από την αποδόμηση των APEO (alkyl phenoethoxylates), τα οποία θεωρούνται πρόδρομοι και έχουν πολύ χαμηλή οιστρογονική δραστηριότητα (Q. Sun et al., 2008).

### Ιδιότητες

Η τιμή του μεγέθους  $EC_{50}$  είναι 451 nM (κατά τους Q. Sun et al., 2008) ή  $2,70 \cdot 10^4$  nM (κατά τους Rutishauser et al., 2004).

Επίσης, η τιμή του μεγέθους σύμφωνα με τον ορισμό του ( $EEF = EC_{50}^{E2} / EC_{50}^i$ ) είναι  $8,4 \cdot 10^{-4}$  (κατά τους Q. Sun et al., 2008),  $7,8 \cdot 10^{-6}$  (κατά τους Rutishauser et al., 2004) ή  $8,3 \cdot 10^{-5}$  (κατά τους Nakada et al., 2004).

### Τοξικότητα

Η συγκεκριμένη ουσία παρουσίασε χαμηλή οιστρογονική δραστηριότητα από δείγματα που λήφθηκαν από τις εξόδους ΕΕΛ, η οποία προσδιορίζεται σε χίλιες φορές μικρότερη από την αντίστοιχη οιστρογονική δραστηριότητα του οιστρογόνου estradiol (E2) (Tanaka et al., 2001).



### Μεταβολική τύχη στο υδάτινο περιβάλλον

Η ουσία OP έχει ανιχνευτεί στα επιφανειακά νερά σε τιμές συγκεντρώσεων που κυμαίνονται έως στα 0,29 µg/l (Glassmeyer S.T. et al., 2005), ενώ η ουσία oktylphenol monoethoxylate έχει ανιχνευτεί σε τιμές συγκεντρώσεων που κυμαίνονται έως στα 1,1 µg/l (Haggard B.E. et al., 2006) και η ουσία oktylphenol diethoxylate έχει ανιχνευτεί σε τιμές συγκεντρώσεων που κυμαίνονται έως στα 0,68 µg/l (Haggard B.E. et al., 2006).

Τα όρια βάση της ευρωπαϊκής επιτροπής, για την ποιότητα των επιφανειακών νερών βρίσκονται στα 0,1 µg/l για το οιστρογόνο OP (EC, 2006, Pothitou and Voutsas, 2008).

Επιπρόσθετα, η ουσία oktylphenol monoethoxylate έχει ανιχνευτεί σε υπόγεια νερά σε τιμές συγκεντρώσεων που κυμαίνονται έως στα 1 µg/l (Barnes K.K. et al., 2004), ενώ η ουσία oktylphenol diethoxylate έχει ανιχνευτεί σε υπόγεια νερά σε τιμές συγκεντρώσεων που κυμαίνονται έως στα 0,3 µg/l (Barnes K.K. et al., 2004).

Η συγκέντρωση των οιστρογόνων OP, OP1EO και OP2EO στην έξοδο των ΕΕΛ, σύμφωνα με την έρευνα των Pothitou and Voutsas (2008), κυμαίνεται στα 10-82 ng/l, 5-40 ng/l και 5-69 ng/l για τα OP, OP1EO και OP2EO αντίστοιχα, ενώ η έρευνα των Lee et al. (2005), Johnson et al. (2005), Clara et al. (2007) και Tan et al. (2007), αναφέρουν ότι η συγκέντρωση του OP στην έξοδο κυμαίνεται, σε μεγαλύτερες τιμές, μεταξύ 5-470 ng/l.

Η έρευνα των Isobe et al. (2001), αναφέρει ότι η συγκέντρωση του OP στην έξοδο πρωτοβάθμιας επεξεργασίας βρίσκεται στα 4,36 ng/mg, ενώ στα στερεά εξόδου δευτεροβάθμιας επεξεργασίας βρίσκεται στα 1,11 ng/mg, ενώ η συγκέντρωση του οιστρογόνου OP στη λάσπη ανιχνεύτηκε στα 179 ng/g (Pothitou and Voutsas, 2008).

### **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων**

#### Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Η συγκέντρωση της ουσίας OP αυξάνεται κατά 40% κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία (Q. Sun et al., 2008) σε σύγκριση με την συγκέντρωση στην είσοδο της εγκατάστασης.

#### Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

##### *Μεταβολική τύχη της OP*

Σε σύστημα ενεργού ιλύος με απομάκρυνση θρεπτικών, ο βαθμός απομάκρυνσης της 4-OP είναι αρκετά ικανοποιητικός, εφόσον βρίσκεται στο 60,9% (V. Kostakopoulou et al., 2011), ή στο 64% (Auriol et al., 2006), ενώ καλύτερα αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας προκύπτουν από τις έρευνες των M. Clara et al. (2005) με ποσοστό μεγαλύτερο του 75% και των Q. Sun et al. (2008) κατά την οποία επιτυγχάνεται βαθμός απομάκρυνσης σε ποσοστό μεγαλύτερο του 92% εφόσον από την αρχική συγκέντρωση, στην είσοδο της εγκατάστασης, των 1,4 μg/l μειώθηκε στα 0,11 μg/l στην έξοδο της εγκατάστασης. Επίσης, η έρευνα των Y. Zhang, J.L. Zhou (2008) αναφέρει στο εύρος 80-94%.

Σε χαμηλές τιμές του ποσοστού απομάκρυνσης αποφαίνεται η έρευνα των N. Nakada et al. (2007), κατά την οποία προσδιορίζεται ένας βαθμός απομάκρυνσης από το συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος που κυμαίνεται μεταξύ 38-51%, ενώ σε παλαιότερη έρευνα είναι μεταξύ 30-65% (N. Nakada et al., 2006).

##### *Μεταβολική τύχη των OP1EO και OP2EO*

Από την έρευνα των M. Clara et al. (2005), εξάγεται το συμπέρασμα ότι ο βαθμός απομάκρυνσης του OP1EO, είναι μεγαλύτερος από 90%, ενώ ο βαθμός απομάκρυνσης του OP2EO, είναι πλήρης, τη στιγμή που ο βαθμός απομάκρυνσης από το σύστημα MBR βρίσκεται στο 58%.

MBR*Μεταβολική τύχη της OP*

Στην έξοδο του συστήματος με βιομεμβράνες (MBR) ο βαθμός απομάκρυνσης είναι μεγαλύτερος 65% (M. Clara et al., 2005), ενώ υπήρχε περίπτωση λειτουργίας εγκατάστασης κατά την οποία η συγκέντρωση εξόδου από το σύστημα MBR να είναι μεγαλύτερη από τη συγκέντρωση εξόδου από το συμβατικό σύστημα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας.

*Μεταβολική τύχη των OP1EO και OP2EO*

Από την έρευνα των M. Clara et al. (2005), εξάγεται το συμπέρασμα ότι ο βαθμός απομάκρυνσης του OP1EO, σε ένα σύστημα MBR, είναι μεγαλύτερος από 91%, ενώ ο βαθμός απομάκρυνσης του OP2EO, σε ένα σύστημα MBR, είναι μεγαλύτερος από 58%.

Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Η διεργασία της αμμοδιύλισης ως τριτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων, προσφέρει έναν συνολικό βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας, στο 42-90%, ο οποίος το καλοκαίρι είναι ελάχιστα μεγαλύτερος με τον αντίστοιχο βαθμό απομάκρυνσης που ισχύει στην περίπτωση του συμβατικού συστήματος ενεργού ιλύος (38-51%), ενώ το φθινόπωρο είναι αρκετά μεγαλύτερος (N. Nakada et al., 2007).

Επιπρόσθετα, ο συνδυασμός των αμμόφιλτρων με μονάδα χλωρίωσης, μετά τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας, προσφέρει έναν συνολικό βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας γύρω στο 80,5% (V. Kostakoroulou et al., 2011).

Η διεργασία της οζόνωσης, ως τριτοβάθμια επεργασία των λυμάτων προσφέρει έναν συνολικό βαθμό απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας στο 58-83%, όπου το καλοκαίρι εμφανίζει το μικρότερο ποσοστό, αλλά κατά απόλυτες τιμές η απομάκρυνση είναι μεγαλύτερη το καλοκαίρι και αντίθετα το φθινόπωρο (N. Nakada et al., 2007).

Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις ΕΕΛ δίνονται στους πίνακες που ακολουθούν.

**Πίνακας 1α.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - Μεταβολική τύχη της OP</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
-40	Q. Sun et al. (2008)

**Πίνακας 1β-1.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - Μεταβολική τύχη της OP</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
38-51	N. Nakada et al. (2007)
30-65	N. Nakada et al. (2006)
60,9	V. Kostakopoulou et al. (2011)
64	Auriol et al. (2006)
> 75	M. Clara et al. (2005)
> 92	Q. Sun et al. (2008)
80-94	Y. Zhang, J.L. Zhou (2008)

**Πίνακας 1β-2.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - Μεταβολική τύχη των OP1EO και OP2EO</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
> 90 (OP1EO) 100 (OP2EO)	M. Clara et al. (2005)

**Πίνακας 1γ-1.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR - Μεταβολική τύχη της OP</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
> 65	M. Clara et al. (2005)

**Πίνακας 1γ-2.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR - Μεταβολική τύχη των OP1EO και OP2EO</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
> 91 (OP1EO)	M. Clara et al. (2005)
> 58 (OP2EO)	

**Πίνακας 1δ.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - Μεταβολική τύχη της OP</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
42-90 (αμμοδιύλιση)	N. Nakada et al. (2007)
80,5 (αμμόφιλτρα και χλωρίωση)	V. Kostakopoulou et al. (2011).
58-83 (οζόνωση)	N. Nakada et al. (2007)

## **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού**

### Συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού

Σύμφωνα με την έρευνα των P.E. Stackelberg et al. (2007), η ουσία OP1EO απομακρύνεται από το συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού σε ποσοστό 100%, ενώ η ουσία OP2EO απομακρύνεται σε ποσοστό 74%.

### **Συμπέρασμα**

Η απομείωση της συγκέντρωσης της ουσίας OP πραγματοποιείται κυρίως μέσω της προσρόφησης στην λάσπη, στις κροκίδες των μικροοργανισμών, καθώς και στα αιωρούμενα σωματίδια (Q. Sun et al., 2008).

Σε διαμετρικά αντίθετη άποψη βρίσκεται η έρευνα των M. Clara et al. (2005), κατά την οποία, η απομείωση της συγκέντρωσης της συγκεκριμένης ουσίας (OP και OPEO) στις ΕΕΛ, καθορίζεται στο μεγαλύτερο ποσοστό λόγω της αποδόμησης/βιομετατροπής από τη βιολογική δράση των υφιστάμενων μικροοργανισμών σε ποσοστό 98% του συνολικού βαθμού απομάκρυνσης, ενώ σε ποσοστό μόλις 2% γίνεται απομάκρυνση με προσρόφηση της ουσίας στην ιλύ των εγκαταστάσεων.

Κατά τα έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας, έχει παρατηρηθεί, κατά την βιβλιογραφική ανασκόπηση, ότι η συγκέντρωση της ουσίας OP δεν μειώνεται, αλλά αντίθετα εμφανίζεται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στην έξοδο αυτών.

Κατά τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας OP κυμαίνεται από 38 έως 94%, με το μέσο όρο των βαθμών απομάκρυνσης να βρίσκεται πάνω από 65% (για την OP), στο 90% (για την OP1EO) και στο 100% (για την OP2EO).

Κατά τα έργα επεξεργασίας λυμάτων με σύστημα βιομεμβρανών (MBR), ο βαθμός απομάκρυνσης βρίσκεται σε ποσοστό μεγαλύτερο του 65% (για την OP), μεγαλύτερο του 91 (για την NP1EO) και μεγαλύτερο του 58% (για την NP2EO).

Κατά τα έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης για την ουσία OP εξαρτάται από την εκάστοτε χρησιμοποιούμενη

μέθοδο επεξεργασίας αυτών. Πιο συγκεκριμένα, η επεξεργασία με οζόνωση προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης στο 58-83%, η αμμοδιύλιση στο 42-90% και ο συνδυασμός της αμμοδιύλισης με τη χλωρίωση στο 80,5%.

Κατά τα έργα επεξεργασίας στις εγκαταστάσεις του νερού, ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία εξαρτάται από την εκάστοτε χρησιμοποιούμενη μέθοδο επεξεργασίας αυτών. Πιο συγκεκριμένα, η επεξεργασία με το συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης σε ποσοστό 100% της αρχικής συγκέντρωσης της OP1EO και σε ποσοστό 74% της αρχικής συγκέντρωσης της OP2EO.

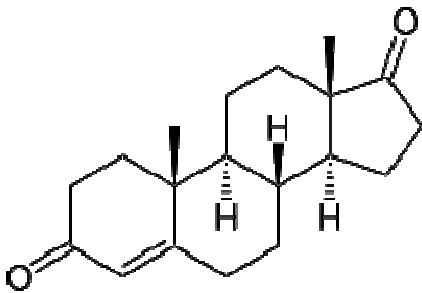




### 10.7.8 Ουσία Androstenedione

#### Περιγραφή

Η androstenedione (επίσης γνωστή ως 4-androstenedione) είναι μία 19 ατόμων άνθρακα φυσική στεροειδής ορμόνη. Ο χημικός μοριακός τύπος της ουσίας είναι  $C_{19}H_{26}O_2$ , το μοριακό βάρος της ουσίας είναι 286,4 g/mol και η χημική δομή της φαίνεται στην εικόνα 1 (<http://en.wikipedia.org/wiki/Androstenedione>).



**Εικόνα 1.** Χημική δομή της ουσίας androstenedione

#### Προέλευση - πηγές

Η androstenedione παράγεται στα επινεφρίδια και τις γονάδες ως ενδιάμεσο βήμα από το βιοχημικό μονοπάτι στο οποίο καταφεύγει το ανδρογόνο τεστοστερόνη (testosterone) και τα οιστρογόνα estrone και estradiol. Η διαδικασία αυτή είναι αμφίδρομη, γεγονός που δείχνει τη παραγωγή τεστροστερόνης ή οιστρογόνων από την κατανάλωση της androstenedione (<http://www.rice.edu/~jenky/sports/andro.html>). Η androstenedione είναι η κοινός πρόδρομος των αρσενικών και θηλυκών ορμονών των δύο φύλων. (<http://en.wikipedia.org/wiki/Androstenedione>).

#### Ιδιότητες

Η androstenedione μεταβολίζεται στο ήπαρ (<http://en.wikipedia.org/wiki/Androstenedione>).

## **Χρήσεις**

Ορμονική θεραπεία και αποκατάσταση. Έχει χρησιμοποιηθεί επίσης ως συμπλήρωμα για την αύξηση της μυϊκής μάζας (<http://nccam.nih.gov/news/alerts/androstenedione/consumeradvisory.htm>). Οι παρενέργειες από τη χρήση της περιλαμβάνουν ακμή, αρσενική φαλάκρα, και μείωση της «καλής» χοληστερόλης, η οποία μπορεί να προδιαθέτουν και καρδιαγγειακή νόσο (<http://www.medterms.com/script/main/art.asp?articlekey=31441>).

## **Μεταβολική τύχη στο υδάτινο περιβάλλον**

Σύμφωνα με την έρευνα των A. Pal et al. (2010), η ουσία βρίσκεται σε επιφανειακά νερά σε συγκεντρώσεις στην τάξη των 44 ng/l.

## **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων**

### Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Στα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας η συγκεκριμένη ουσία απομακρύνεται σε ικανοποιητικό ποσοστό. Πιο συγκεκριμένα, σύμφωνα με την έρευνα των S. D. Kim et al. (2007) ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας από το σύστημα MBR βρίσκεται σε ποσοστό μεγαλύτερο του 92%, δεδομένου ότι η συγκέντρωση στην έξοδο προσδιορίστηκε κάτω του ορίου ανίχνευσης της μεθόδου.

### Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Στα έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας η συγκεκριμένη ουσία απομακρύνεται σε ικανοποιητικό ποσοστό, όπως προκύπτει σύμφωνα με την έρευνα των S. D. Kim et al. (2007), κατά την οποία, ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας από την διεργασία της αντίστροφης ώσμωσης βρίσκεται σε ποσοστό μεγαλύτερο του 99%, εφόσον η συγκέντρωση στην έξοδο προσδιορίστηκε κάτω του ορίου ανίχνευσης. Επομένως, η περαιτέρω προσθήκη της υπερϊώδους ακτινοβολίας, στην διεργασία της αντίστροφης ώσμωσης, δεν μπορεί να αποδείξει την επίδρασή του UV, εφόσον η ουσία ήδη ανιχνεύεται σε συγκεντρώσεις κάτω του ορίου ανίχνευσης της μεθόδου.

Επιπρόσθετα, σύμφωνα με την ίδια έρευνα (S. D. Kim et al., 2007) ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας από την διεργασία της νανοδιύλισης βρίσκεται σε ποσοστό μεγαλύτερο του 99,9%, εφόσον η συγκέντρωση στην έξοδο προσδιορίστηκε κάτω του ορίου ανίχνευσης. Επομένως, η περαιτέρω προσθήκη της υπεριώδους ακτινοβολίας, στην διεργασία της νανοδιύλισης, δεν μπορεί να αποδείξει την επίδρασή του UV, εφόσον η ουσία ήδη ανιχνεύεται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις.

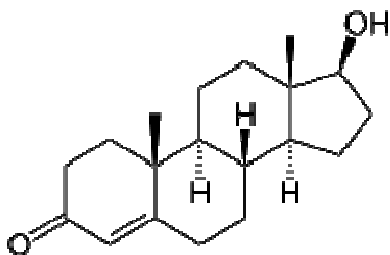


### 10.7.9 Ουσία Testosterone

#### Περιγραφή

Η τεστοστερόνη είναι μια στεροειδής ορμόνη από την ομάδα των ανδρογόνων και βρίσκεται στα θηλαστικά, στα ερπετά, στα πουλιά και άλλα σπονδυλωτά. Αποτελεί την κύρια ανδρική ορμόνη, αλλά και ένα αναβολικό στεροειδές. Στους άνδρες, η τεστοστερόνη παίζει σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη του ανδρικού αναπαραγωγικού ιστού, όπως των όρχεων και του προστάτη καθώς και την πρόωθηση δευτερογενών σεξουαλικών χαρακτηριστικών, όπως η αύξηση των μυών, της οστικής μάζας και της ανάπτυξης των τριχών του σώματος. Επιπλέον, η τεστοστερόνη είναι απαραίτητη για την υγεία και την ευημερία, καθώς και την πρόληψη της οστεοπόρωσης. Κατά μέσο όρο, ένα ενήλικο αρσενικό ανθρώπινο σώμα παράγει περίπου δέκα φορές περισσότερη τεστοστερόνη από ό,τι έναν ενήλικο ανθρώπινο γυναικείο σώμα, αλλά οι γυναίκες είναι πιο ευαίσθητες στην ορμόνη. Η τεστοστερόνη έχει παρατηρηθεί στα περισσότερα σπονδυλωτά. Στα ψάρια υπάρχει μια ελαφρώς διαφορετική μορφή που ονομάζεται 11-ketotestosterone, ενώ η αντίστοιχη ουσία στα έντομα είναι η ecdysone. Αυτά τα στεροειδή δείχνουν ότι οι ορμόνες του φύλου είναι μια αρχαία εξελικτική ιστορία (<http://en.wikipedia.org/wiki/Testosterone>).

Ο χημικός τύπος της ουσίας είναι  $C_{19}H_{28}O_2$  και το μοριακό της βάρος είναι στα 288,42 g/mol. Η χημική δομή της ουσίας φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί.



Η ονομασία κατά IUPAC είναι (8R,9S,10R,13S,14S,17S)- 17-hydroxy-10,13-dimethyl- 1,2,6,7,8,9,11,12,14,15,16,17- dodecahydrocyclopenta[a]phenanthren-3-one

**Εικόνα 1.** Χημική δομή της ουσίας testosterone

### **Προέλευση**

Στα θηλαστικά, η τεστοστερόνη εκκρίνεται κυρίως στους όρχεις των ανδρών και στις ωοθήκες των γυναικών, αν και μικρές ποσότητες εκκρίνονται και από τα επινεφρίδια.

### **Ιδιότητες**

Η ουσία testosterone παρουσιάζει χαμηλό ποσοστό βιοδιαθεσιμότητας στον ανθρώπινο οργανισμό, κατά τη διάρκεια θεραπευτικής χρήσης. Κατά την είσοδο της στον ανθρώπινο οργανισμό μεταβολίζεται στο ήπαρ, ενώ ο χρόνος ημιζωής της κυμαίνεται στις 2-4 ώρες (<http://en.wikipedia.org/wiki/Testosterone>).

### **Μεταβολική τύχη στο υδάτινο περιβάλλον**

Σύμφωνα με την έρευνα των A. Pal et al. (2010), η ουσία βρίσκεται σε επιφανειακά νερά σε συγκεντρώσεις στην τάξη των 30,3 ng/l.

### **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων**

#### Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

##### MBR

Σύμφωνα με την έρευνα των S. D. Kim et al. (2007) ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας από το σύστημα MBR βρίσκεται σε ποσοστό μεγαλύτερο του 83%, δεδομένου ότι η συγκέντρωση στην έξοδο προσδιορίστηκε κάτω του ορίου ανίχνευσης της μεθόδου.

#### Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Σύμφωνα με την έρευνα των S. D. Kim et al. (2007) ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας από την διεργασία της αντίστροφης ώσμωσης βρίσκεται σε ποσοστό μεγαλύτερο του 98%, εφόσον η συγκέντρωση στην έξοδο προσδιορίστηκε κάτω του ορίου ανίχνευσης. Η περαιτέρω εφαρμογή της υπεριώδους ακτινοβολίας στο σύστημα της αντίστροφης ώσμωσης, δεν προσφέρει μεγαλύτερο βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας.

Σύμφωνα με την έρευνα των S. D. Kim et al. (2007) ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας από την διεργασία της νανοδιύλισης βρίσκεται σε ποσοστό μεγαλύτερο του 98%, εφόσον η συγκέντρωση στην έξοδο προσδιορίστηκε κάτω του ορίου ανίχνευσης. Επίσης, η περαιτέρω εφαρμογή της υπεριώδους ακτινοβολίας στο σύστημα της νανοδιύλισης, δεν προσφέρει μεγαλύτερο βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας.

Η διαδικασία της υπερδιήθησης σε λύματα εξόδου από δευτεροβάθμια επεξεργασία προσφέρει ικανοποιητικά αποτελέσματα στην μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας, εφόσον το ποσοστό απομάκρυνσης είναι στο 72% (S.A. Snyder et al., 2007). Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις ΕΕΛ δίνονται στους πίνακες που ακολουθούν.

**Πίνακας 1α.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
> 83	S. D. Kim et al. (2007)

**Πίνακας 1β.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
> 98 (αντίστροφη ώσμωση)	S. D. Kim et al. (2007)
> 98 (αντίστροφη ώσμωση και UV)	S. D. Kim et al. (2007)
> 98 (νανοδιύλιση)	S. D. Kim et al. (2007)
> 98 (νανοδιύλιση και UV)	S. D. Kim et al. (2007)
72 (υπερδιήθηση)	S.A. Snyder et al. (2007)

### **Συμπεράσματα**

Κατά τα έργα επεξεργασίας λυμάτων με σύστημα βιομεμβρανών (MBR), ο βαθμός απομάκρυνσης βρίσκεται κατά μέσο όρο στο 83%.

Κατά τα έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία εξαρτάται από την εκάστοτε χρησιμοποιούμενη μέθοδο επεξεργασίας αυτών. Πιο συγκεκριμένα, η επεξεργασία με τη διεργασία της αντίστροφης ώσμωσης και της νανοδιύλισης επιτυγχάνει βαθμό απομάκρυνσης σε ποσοστό μεγαλύτερο του 98%, ενώ η διεργασία της υπερδιήθησης βρίσκεται στο 72%. Ο συνδυασμός διεργασιών στην αντίστροφη ώσμωση/ νανοδιύλιση και της διεργασίας του UV προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης μεγαλύτερο του 98%.



### 10.7.10 Συνολικά περί ορμονών

#### Ιδιότητες

Τα φυσικά παράγωγα των οιστρογόνων είναι υπεύθυνα για την ορμονολογική διαταραχή που προκαλούν κυρίως σε υδάτινους αποδέκτες, ενώ τα συνθετικά παράγωγα καθίστανται υπεύθυνα για την δράση τους στα ιζήματα (Pojana et al., 2007). Η οιστρογονική δράση του οιστρογόνου E2 είναι 11-27 φορές μικρότερη από τη δράση του συνθετικού οιστρογόνου EE2 (Thorpe et al., 2003). Το οιστρογόνο E3 είναι το πιο υδροφοβικό μεταξύ των τεσσάρων οιστρογόνων (E1, E2, E3, EE2), δεδομένου ότι το μέγεθος Log K<sub>ow</sub> είναι το μικρότερο. Κατά επέκταση, το οιστρογόνο E3 είναι πιο βιοδιασπάσιμο από το οιστρογόνο E1. Στον πίνακα που ακολουθεί (πίνακας 7) παρουσιάζεται ο χρόνος ημιζωής συγκεκριμένων ορμονών ανάλογα με το μέσο στο οποίο βρίσκονται.

**Πίνακας 1.** Χρόνος ημιζωής ορμονών

Ορμόνη	Μέσο ανίχνευσης	Χρόνος ημιζωής (ημέρες)	Πηγή
<b>17β- estradiol</b>	Αναερόβιο έδαφος	24	Ying and Kookana (2005)
	Ποτάμι	0,2 – 9	Jurgens et al. (2002)
<b>Testosterone</b>	compost	43	Hakk et al. (2005)

#### Μεταβολική τύχη στο υδάτινο περιβάλλον

Το εύρος των συγκεντρώσεων που εμφανίζονται το σύνολο των ενδοκρινικών ουσιών στο νερό κυμαίνεται από 2,8 ng/l έως 211 ng/l, ενώ σε ιζήματα η συγκέντρωσή τους κυμαίνεται από 3,1 έως 289 µg/kg ξηρού βάρους (Pojana et al., 2007).

Η παρουσία των ορμονών στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων είναι σε συγκεντρώσεις στην τάξη των 20 ng/l, ενώ στα επιφανειακά νερά ανιχνεύονται στα 3 ng/l (Chang et al., 2009), ενώ σε αρκετά μεγαλύτερη συγκέντρωση ανιχνεύονται από την έρευνα των Kolpin et al. (2002) (πίνακας 2). Η μέγιστη συγκέντρωση της ουσίας testosterone σε επιφανειακά νερά έχει προσδιοριστεί στα 0,214 µg/l, ενώ η μέση τιμή της συγκέντρωσης βρίσκεται στα 0,116 µg/l

(D.W. Kolpin et al., 2002). Σε ζωντανούς οργανισμούς, η συγκέντρωση της 17α-ethinylestradiol και της nonylphenol κυμαίνεται από 7,2 έως 240 ng/g ξηρού βάρους.

**Πίνακας 2.** Συγκεντρώσεις ορμονών σε επιφανειακά νερά

	<b>Μέγιστη συγκέντρωση (µg/L)</b>	<b>Μέση συγκέντρωση (µg/L)</b>
<b>17β- estradiol</b>	0,2	0,16
<b>Estrone</b>	0,112	0,027
<b>Estriol</b>	0,051	0,019
<b>Testosterone</b>	0,214	0,116

Πηγή: Kolpin et al. (2002)

### **Μεταβολική τύχη στις ΕΕΛ**

Τα ανδρογόνα στην είσοδο των ΕΕΛ συνεισφέρουν στο 96% του συνόλου των ορμονών, όπου τα φυσικά ανδρογόνα είναι οι ενώσεις, οι συγκεντρώσεις των οποίων εμφανίζονται ως οι πλέον μεγαλύτερες, ενώ η συνεισφορά των οιστρογόνων είναι μόλις στο 0,3%. Στην έξοδο των ΕΕΛ, από το σύνολο των ορμονών, τα ανδρογόνα συνεισφέρουν στο 60%, ακολουθούν τα προγεσταγόνα στο 24% και τέλος τα οιστρογόνα στο 16% (H. Chang et al., 2011).

Ο διαφορετικός βαθμός απομάκρυνσης των διαφόρων οιστρογόνων από ένα σύστημα συμβατικού ενεργού ιλύος εξαρτάται από (John-son et al, 2005, Tan et al, 2007, Cirja et al., 2008):

- Τα φορτία εισόδου των επιμέρους ουσιών
- Τις τεχνολογίες επεξεργασίας των λυμάτων που διαθέτει η εγκατάσταση
- Τις επικρατούσες περιβαλλοντικές συνθήκες

Οι συγκεντρώσεις των οιστρογόνων στις ΕΕΛ βρίσκονται στην τάξη των pg/l έως μερικών ng/l. Η έρευνα των Pothitou and Voutsas (2008), αναφέρει ότι η συγκέντρωση του στεροειδούς οιστρογόνου E2 ήταν αρκετά χαμηλή και μικρότερη από τα 2 ng/l, όπου στην ίδια τάξη συγκέντρωσης βρίσκονται και οι έρευνες των Ternes et al. (1999a) με συγκέντρωση μικρότερη των 3 ng/l, των Braga et al. (2005) με συγκεντρώσεις μικρότερες των 0,1 ng/l για τα E1+E2, των

Johnson et al. (2005) με συγκέντρωση μεταξύ των 0,7-5,7 ng/l και των Tan et al. (2007) με συγκέντρωση στην έξοδο ΕΕΛ να κυμαίνεται μεταξύ 1-2 ng/l.

Σε δύο ΕΕΛ στην Γερμανία η συνολική ισοδύναμη οιστρογονική δραστηριότητα που προέρχεται από τα οιστρογόνα E1, E2, E3 και EE2 έχει προσδιοριστεί να κυμαίνεται μεταξύ 34,10-65,96 ng/l. Αντίστοιχα, οι συγκεντρώσεις οιστρογονικής δραστηριότητας στο ποταμό Rhine κυμαίνονται μεταξύ 11,81-19,42 ng/l, σε διάφορες θέσεις κατά μήκος αυτού (Pawlowski et al., 2004).

### **Έργα προεπεξεργασίας λυμάτων**

Στην προεπεξεργασία λυμάτων γίνεται έλεγχος στα ανεπεξέργαστα λύματα για την αφαίρεση μεγάλων αντικειμένων και ανόργανων στερεών, επομένως μόνο μια μικρή ποσότητα οργανικών υλικών δύναται να απομακρυνθεί, γεγονός που συνεπάγεται μικρή ή και καθόλου απομάκρυνση των οργανικών μικρορύπων και στεροειδών ορμονών που ανιχνεύονται σε αυτό το στάδιο (T.A. Ternes et al., 1999).

### **Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων**

Η απομάκρυνση των οιστρογόνων και ιδιαίτερα των φυσικών ειδών, δεν είναι τόσο μεγάλη κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων, λόγω της υδροφοβικής φύσης των ουσιών αυτών (Lai et al., 2000 από Zhang and Zhou, 2008), όπως επιβεβαιώνεται από την μικρή τιμή του μεγέθους  $K_{ow}$ . Επιπρόσθετα, μια μελέτη που διεξήχθη από τους Nasu et al. (A.D. Pickering and J.P. Sumpter, 2003) αναφέρει ότι η συγκέντρωση των οιστρογόνων κατά τη διάρκεια της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας δεν μειώνεται σημαντικά.

Ο βαθμός απομάκρυνσης των οργανικών αυτών μικρορύπων, στην πρωτοβάθμια δεξαμενή καθίζησης, εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την υδροφοβικότητα των ορμονών, τη συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών με την επακόλουθη καθίζησή τους, το χρόνο παραμονής και την επιφάνεια φόρτισης. Οι λιπόφιλες ενώσεις, όπως τα λίπη και τα έλαια μπορούν να απορροφήσουν σε σημαντικό βαθμό τις υδρόφοβες ενώσεις, συμπεριλαμβανομένων πολλών ενδοκρινικών διαταρακτών, όπου και απομακρύνονται. Ωστόσο, τα οιστρογόνα είναι πολικά και υδρόφιλα από τη

φύση τους, γεγονός που υποδηλώνει χαμηλό βαθμό προσρόφησης. Το μέγεθος log Kow (αναλογία συγκέντρωσης μιας οργανικής ένωσης σε ισορροπία που τοποθετείται ανάμεσα σε ένα οργανικό υγρό και το νερό) των στεροειδών οιστρογόνων E1, E2, οιστριόλης (E3) και θειϊκής οιστρόνης (E1-3S) είναι 3.4, 3.1, 2.7 και 0.95 αντίστοιχα. Επισημαίνεται ότι αν και η E1-3S δεν έχει ιδιότητες ενδοκρινικής διαταραχής, η διάσπαση της ρίζας της θειϊκής οιστρόνης έχει βρεθεί να δίνει μια σημαντική συμβολή στη συνολική οιστρογονικότητα στα ύδατα.

Συμπερασματικά, αναφέρεται ότι η απομάκρυνση των οιστρογόνων σε αυτό το στάδιο επεξεργασίας λυμάτων δεν είναι σημαντική. Για παράδειγμα, παρατηρήθηκε ότι δεν απομακρύνεται η E1 (E1 και E2) σε μια ΕΕΛ κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία (Νορβηγία ή Καναδά) (Johnson A.C. et al., 2005, Servos M.R. et al., 2005). Στην πραγματικότητα υπήρξε μια αύξηση στην συγκέντρωση του E1 όπου η μόνη προσθήκη χημικών που έγινε ήταν για την απομάκρυνση του φωσφόρου. Ομοίως, μια μελέτη από το Ηνωμένο Βασίλειο δείχνει ότι τα E1 και E2, δεν απομακρύνονται σημαντικά από την πρωτοβάθμια καθίζηση, αλλά μάλλον από το επόμενο στάδιο της πρωτογενούς καθίζησης, δηλαδή της βιολογικής επεξεργασίας (J.Q. Jiang et al., 2005).

### **Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων**

Στην αναερόβια ζώνη των ΕΕΛ παρατηρείται η μεγαλύτερη οιστρογονική δραστηριότητα, η οποία μειώνεται στην ανοξική ζώνη και ακόμα περισσότερο στην αερόβια ζώνη (Q. Sun et al., 2008, Ahel et al., 1994, Coors et al., 2004). Το γεγονός αυτό οφείλεται στην παραγωγή νέων οιστρογονικών ουσιών κατά την αναερόβια ζώνη των εγκαταστάσεων.

Έχει αποδειχθεί ότι η δευτεροβάθμια βιολογική επεξεργασία είναι το κλειδί για την απομάκρυνση των περισσότερων, αν όχι όλων των οιστρογονικών ουσιών (Pickering A.D. and Sumpter J.P., 2003). Ο μετασχηματισμός και η βιοαποικοδόμηση παίζουν σημαντικό ρόλο στην απομάκρυνση των ορμονών δεδομένου ότι ορισμένοι από τους μικροοργανισμούς διαθέτουν τη δυνατότητα να αξιοποιήσουν τα στεροειδή οιστρογόνα, μεταξύ άλλων οργανικών μικρορύπων, ως πηγές άνθρακα για το μεταβολισμό τους. Η πιο γρήγορη και

πλήρη αποδόμηση των ρύπων που πραγματοποιείται στις ΕΕΛ επέρχεται υπό αερόβιες συνθήκες μέσω των καταβολικών οδών που διενεργούν οι μικροοργανισμοί (A. Moharikar et al., 2005).

Η δυναμική του πληθυσμού των εν λόγω μικροοργανισμών εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το είδος της επεξεργασίας, δηλαδή από την διεργασία των βιολογικών φίλτρων, από τους βιοαντιδραστήρες μεμβράνης και την εν γένει ενίσχυση της βιολογικής διεργασίας. Μια πρόσφατη μελέτη στην Αγγλία έδειξε ιδιαίτερα σημαντικά οφέλη από την προσθήκη ενός επιπλέον βιολογικού σταδίου. Απλά προσθέτοντας ένα σύντομο δεύτερο στάδιο αερόβιας επεξεργασίας με λεπτή φυσαλίδα, δημιουργείται μια απότομη και σταθερή αντιστροφή των τάσεων στην εκθήλυνση των ψαριών κατάντη της του σταδίου αυτού (B. McCann, 2004).

Μέσω του προσδιορισμού των συνολικών ισοδύναμων της estradiol, για την καταγραφή της συνολικής οιστρογονικότητας, σύμφωνα με την έρευνα των Q. Sun et al. (2008), η δευτεροβάθμια επεξεργασία δεν προσφέρει ικανοποιητική απομάκρυνση, εφόσον από τα 15,7 ng/l στην είσοδο της εγκατάστασης, μειώνονται στα 10,4 ng/l στην έξοδο αυτής. Πιο συγκεκριμένα, η δευτεροβάθμια επεξεργασία έδωσε έναν βαθμό απομάκρυνσης της οιστρογονικής δραστηριότητα κατά 40% σε σύγκριση με την οιστρογονική δραστηριότητα που προσδιορίστηκε κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία (Q. Sun et al., 2008), αποτελέσματα τα οποία έρχονται σε αντίθεση με πολλούς ερευνητές (Sheahan et al., 2002b, Leusch et al., 2006), κατά τους οποίους η οιστρογονική δραστηριότητα μειώνεται περισσότερο από 90%. Η διαφορά αυτή οφείλεται στην αυξημένη πολική φύση των συγκεκριμένων ουσιών που διατηρούν την οιστρογονική δραστηριότητα στην συγκεκριμένη ΕΕΛ. Επιπρόσθετα, η απομάκρυνση των οιστρογόνων, σύμφωνα με τις έρευνες των Liu et al. (2009) και Stalter et al. (2011) σε ΕΕΛ με δευτεροβάθμια επεξεργασία, γίνεται σε ποσοστό 70-99%. Στις εγκαταστάσεις αυτές, η συγκέντρωση στην είσοδο ήταν της τάξης των 13-23 ng/l (σε ισοδύναμη δράση της 17β-estradiol), ενώ η οιστρογονική δραστηριότητα μειώθηκε τελικά στα 2,0-2,8 ng/l. Επιπλέον, σύμφωνα με την έρευνα των R. Kanda and J. Churchley (2008) η οιστρογονική δραστηριότητα ελαττώνεται σε ποσοστό 98,8% σε 24 ωρη βάση και σε ποσοστό 98,6% σε εβδομαδιαία βάση. Τέλος, οι Ternes et al. (1999b), αποφαίνονται ότι η

απομάκρυνση των E1 και E2 γίνεται σε σύνολο χρόνου πέντε (5) ωρών από την στιγμή εισόδου στην ΕΕΛ, ενώ οι Braga et al. (2005) συμπληρώνουν ότι η απομάκρυνση των στεροειδών οιστρογόνων (E1, E2, E3) γίνεται πλήρους εφόσον προστεθεί στην επεξεργασία των λυμάτων η διεργασία της αντίστροφης όσμωσης ή/και της χλωρίωσης. Η οιστρογονική δραστηριότητα σε διάφορες χώρες, στην είσοδο των ΕΕΛ κυμαίνεται μεταξύ των 32 ng/l (Ολλανδία) έως 135 ng/l (Αυστραλία). Στην έξοδο όμως των εγκαταστάσεων η οιστρογονική δραστηριότητα βρισκόταν σε κάθε περίπτωση κάτω από τα 3 ng/l (Q. Sun et al., 2008).

Κατά την αντίθετη άποψη, ως προς την απομάκρυνση των οιστρογόνων από τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, και συγκεκριμένα στο συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος, το οποίο συνήθως χρησιμοποιείται για τη επεξεργασία οικιακών και βιομηχανικών λυμάτων και για την απομάκρυνση οργανικών ενώσεων, η έρευνα των Zhang and Zhou (2008) αναφέρει ότι σε αυτό το σύστημα κατά την επεξεργασία των λυμάτων δεν προσφέρεται αρκετά ικανοποιητικός βαθμός απομάκρυνσης των οιστρογόνων, εφόσον ανιχνεύονται στην έξοδο των ΕΕΛ σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται 6-50 ng/l και περισσότερο, ανάλογα με τα φορτία και τις συνθήκες λειτουργίας των ΕΕΛ. Επιπρόσθετα, η θειϊκή μορφή του οιστρογόνου E1 (δεσμευμένη μορφή) που αντιπροσωπεύει το 21% της συνολικής μάζας των δεσμευμένων οιστρογόνων (D' Ascenzo et al., 2003), μπορεί να αποδομηθεί μέσα στο σύστημα ενεργού ιλύος των ΕΕΛ, το οποίο όμως θα προκαλέσει την αυξημένη συγκέντρωση της ελεύθερης μορφής της ουσίας αυτής στην έξοδο της ΕΕΛ (Nie et al., 2011).

Ακόμα, μελέτες batch έχουν δείξει ότι τα οιστρογόνα E1 και EE2 δεν απομακρύνονται πλήρως στο σύστημα ενεργού ιλύος (A.C. Johnson and J.P. Sumpter, 2001), όπου η απόδοση απομάκρυνσης για το E1 ποικίλλει, ενώ η απομάκρυνση για τα E2, E3 και EE2 ήταν μεγαλύτερη από το 85% (A.C. Johnson and J.P. Sumpter, 2001). Επίσης, η μελέτη των Baronti et al. (C. Baronti et al., 2000) αναφέρει ότι η μέση απομάκρυνση των E1, E2, E3 και EE2 είναι στα 61%, 86%, 95% και 85% αντίστοιχα, ενώ η μελέτη των Ternes et al. (Ternes T.A. et al., 1999) βρήκε χαμηλή απομάκρυνση του E1 και EE2 (<10%), αλλά περίπου τα δύο τρίτα του E2 απομακρύνθηκε στις ΕΕΛ, γεγονός το οποίο είναι σε συμφωνία με την έρευνα των Komori et al. (2004), κατά την οποία, παρατηρήθηκε ότι

υπήρχε 45% μείωση της συγκέντρωσης του E1, που ήταν όμως σημαντικά μικρότερη από τη μείωση που διαπιστώθηκε για E2 και E3. Η σταθερότητα της EE2 υπό αερόβιες συνθήκες και η ταχεία απομάκρυνση των E1 και E2 βρέθηκαν επίσης σε εργαστηριακά πειράματα που χρησιμοποιούν ύδωρ από ΕΕΛ. Σε δύο πιλοτικής κλίμακας δημοτικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, η αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης για το E1 και EE2 ήταν 60% και 65% αντίστοιχα, ενώ η απομάκρυνση για το E2 ήταν περισσότερο από 94% της συγκέντρωσης που εισέρχεται στην δεξαμενή αερισμού (Esperanza M. et al., 2004). Γενικά, η έρευνα των Balest et al. (2008) αναφέρει ότι στην είσοδο των ΕΕΛ η συγκέντρωση του οιστρογόνου E1 είναι συνήθως μεγαλύτερη της συγκέντρωσης του E2 και κατά επέκταση μεγαλύτερη του EE2 ( $E1 > E2 > EE2$ ). Επίσης το οιστρογόνο BPA είναι μία τάξη παραπάνω σε συγκέντρωση από ότι τα προηγούμενα τρία οιστρογόνα που αναφέρονται.

Στα συστήματα ενεργού ύδωρος, ο χρόνος παραμονής των στερεών φαίνεται να είναι ένας ιδιαίτερα σημαντικός παράγοντας για την απομάκρυνση των ενδοκρινικών διαταρακτών. Πολλοί ερευνητές έχουν διαπιστώσει ότι έχει βελτιωθεί η απομάκρυνση αυτών των ουσιών με την αύξηση του χρόνου παραμονής των στερεών (T.A. Ternes et al., 1999, H. Andersen et al., 2003, R.D. Holbrook et al., 2002), ενώ οι ιδανικές τιμές του χρόνου είναι τουλάχιστον 10 με 12,5 ημέρες, όπως έχει προταθεί ως το χρονικό διάστημα που απαιτείται για την ανάπτυξη των οργανισμών που αποσυντίθουν τα E2 και E1 (H. Saino et al., 2004). Στον πίνακα 3 που ακολουθεί δίνονται οι συγκεντρώσεις ορισμένων οιστρογόνων στην είσοδο και στην έξοδο ΕΕΛ, καθώς και ο βαθμός απομάκρυνσης των επιμέρους οιστρογόνων από τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, κατά τους ερευνητές Nakada et al. (2006), Isobe et al. (2001) και Bennie et al. (1998).

**Πίνακας 3.** Συγκριτικός πίνακας οιστρογόνων με συγκεντρώσεις αυτών στην είσοδο και στην έξοδο ΕΕΛ και βαθμός απομάκρυνσης κατά τους ερευνητές Nakada et al. (2006), Isobe et al. (2001) και Bennie et al. (1998).

Σύστημα ενεργού ιλύος (Nakada et al., 2006)					
Στάδιο	Estradiol (E2), ng/l	Estrone (E1), ng/l	Estriol (E3), ng/l	BPA, ng/l	NP, ng/l
Είσοδος	10-50	50-500	90-500	200-600	500-10.000
Έξοδος	0,7-20	5-100	0,5-1	10-200	100-900
Βαθμός απομάκρυνσης	90%	86%	100%	>92%	61-75%
Βαθμός απομάκρυνσης (Isobe et al., 2001)					93%
Βαθμός απομάκρυνσης (Bennie et al., 1998)					88%

Στον πίνακα 4 που ακολουθεί δίνονται τα ποσοστά απομάκρυνσης των επιμέρους οιστρογόνων από τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων (σύστημα ενεργού ιλύος), κατά τους ερευνητές Nie et al. (2011) και Baronti et al. (2000).

**Πίνακας 4.** Συγκριτικός πίνακας οιστρογόνων. Βαθμός απομάκρυνσης (%) των οιστρογόνων στα αντίστοιχα συστήματα επεξεργασίας λυμάτων.

Ουσία	Estradiol (E1)	17β-estradiol (E2)	17α-ethinylestradiol (EE2)	Estriol (E3)
Συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος με πρωτοβάθμια επεξεργασία δεξαμενή αερισμού (Nie et al., 2011)	75,4%	Όριο ανίχνευσης	Όριο ανίχνευσης	Όριο ανίχνευσης
Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας (Baronti et al., 2000)	61%	85%	87%	95%

Πηγή: Nie et al. (2011), Baronti et al. (2000)



Πιο αναλυτικά, το ποσοστό βιοδιάσπασης, κατά τη βιολογική δράση των μικροοργανισμών, το ποσοστό των οιστρογόνων που εξέρχονται από την εγκαταστάση και το ποσοστό των οιστρογόνων που προσραφάται στην ιλύ, δίνονται στον πίνακα 5 που ακολουθεί.

**Πίνακας 5.** Συγκριτικός πίνακας οιστρογόνων. Αναλογία ροής μάζας (%) των οιστρογόνων στα αντίστοιχα συστήματα επεξεργασίας λυμάτων.

Συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος με πρωτοβάθμια επεξεργασία δεξαμενή αερισμού						
Στάδιο	Estradiol (E1)	17β- estradiol (E2)	17α- ethinylestradiol (EE2)	Estriol (E3)	BPA	NP
Βιοδιάσπαση	74,2	> 86,5	> 92,3	> 99,2	99,2	83,3
Έξοδος ΕΕΛ (εκροή)	24,6	-	-	-	0,4	6,8
Περίσσεια λάσπης	1,2	-	-	-	0,4	9,9

Πηγή: Nie et al. (2011)

Για το οιστρογόνο E1, μπορεί κανείς να παρατηρήσει, από τον παραπάνω πίνακα, ότι έχει το μικρότερο ποσοστό, σε αναλογία μάζας, βιοδιάσπασης σε σύγκριση με τα υπόλοιπα οιστρογόνα, ενώ από την άλλη μεριά έχει το υψηλότερο ποσοστό, σε αναλογία μάζας, που εξέρχεται από την ΕΕΛ (εκροή).

Αντίστοιχα το οιστρογόνο NP κατέχει το υψηλότερο ποσοστό, σε αναλογία μάζας, στην περίσσεια της λάσπης, λόγω του υψηλού βαθμού υδροφοβικότητας που έχει η συγκεκριμένη ουσία ( $\text{LogK}_w = 4,48$ ), καθώς και ένα σχετικά υψηλό ποσοστό στην εκροή (6,8%).

Από την έρευνα των Andersen et al. (2005), και τον προσδιορισμό των συντελεστών συμβολής στερεού-υγρού ( $K_d$ ), προέβησαν στο συμπέρασμα ότι η αναλογία ροής μάζας των οιστρογόνων στην περίσσεια της λάσπης δεν ξεπερνά το 1,8% σε συνθήκες ισορροπίας στην ΕΕΛ. Οι συντελεστές προσρόφησης στην ιλύ ( $\log K_d$ ) για τα οιστρογόνα E1, E2 και EE2 δίνονται στη συνέχεια.

- Ο συντελεστής προσρόφησης στην ιλύ ( $\log K_d$ ) για το στεροειδές οιστρογόνο E1 είναι 2,6 κατά τους Andersen et al. (2005)
- Ο συντελεστής προσρόφησης στην ιλύ ( $\log K_d$ ) για το στεροειδές οιστρογόνο E2 είναι 2,8 κατά τους Andersen et al. (2005) και Clara et al. (2005).
- Ο συντελεστής προσρόφησης στην ιλύ ( $\log K_d$ ) για το στεροειδές οιστρογόνο EE2 κυμαίνεται μεταξύ 2,4-2,8 κατά τους Yi et al. (2006), Ternes et al. (2004), Andersen et al. (2005) και Clara et al. (2005).

### **Απομάκρυνση στεροειδών ορμονών χρησιμοποιώντας βιολογικά φίλτρα**

Τα βιολογικά φίλτρα είναι γενικά λιγότερο αποτελεσματικά από τα συστήματα ενεργού ιλύος στην εξάλειψη της οιστρογονικής δραστηριότητας. Λιγότερο από το ένα τρίτο της συνολικής οιστρογονικότητας απομακρύνθηκε σε σύστημα βιολογικού φίλτρου

(A. Svenson et al., 2003). Αυξημένα επίπεδα των E1, E2 και EE2 βρέθηκαν σε λύματα μετά από επεξεργασία με βιολογικά φίλτρα (T.A. Ternes et al., 1999). Το ίδιο υποστηρίζει και η έρευνα του Turan (A. Turan, 1995), ο οποίος διαπίστωσε ότι τα οιστρογόνα, ιδιαίτερα οι συνθετικές ενώσεις, είναι αρκετά σταθερές για να αντέχουν στις διαδικασίες επεξεργασίας των λυμάτων. Αντίθετα, μια πιο ενισχυμένη επεξεργασία με δύο στάδια βιολογικών φίλτρων και δύο φάσεις καθίζησης είναι σε θέση να επιτύχει την απομάκρυνση του 58% για το E1 και το 82% για το E2, ποσοστά που είναι συγκρίσιμα με αυτά της ενεργού ιλύος (J.Q. Jiang et al., 2005). Δυστυχώς, δεν υπάρχουν πληροφορίες σχετικά με τις παραμέτρους λειτουργίας, δεδομένου ότι μπορεί να συμβάλουν στην σχετικά υψηλή απομάκρυνση που παρέχεται από τα στάδια επεξεργασίας.

### **Απομάκρυνση στεροειδών ορμονών μέσω του συστήματος απομάκρυνσης θρεπτικών**

Οι εγκαταστάσεις βιολογικού καθαρισμού και απομάκρυνσης θρεπτικών, όπως αζώτου και φωσφόρου, παρουσιάζουν σημαντική συνολική απομάκρυνση των οιστρογόνων. Για να επιτευχθεί η βιολογική απομάκρυνση του φωσφόρου, απαιτείται μια αναερόβια ζώνη μεταξύ του συστήματος της ενεργού ιλύος και

εισόδου των λυμάτων. Η βιολογική απομάκρυνση του αζώτου περιλαμβάνει τις αντιδράσεις νιτροποίησης και απονιτροποίησης. Το αποτέλεσμα της νιτροποίησης είναι η μετατροπή του αζώτου από μια ανηγμένη μορφή (αμμωνία) σε οξειδωμένη μορφή (νιτρικά άλατα), η οποία όμως δεν είναι από μόνη της ένας σημαντικός μηχανισμός απομάκρυνσης του αζώτου. Απαιτείται ένας ανοξικός όγκος που πρέπει επίσης να συμπεριληφθεί στην βιολογική απονιτροποίηση για να ολοκληρωθεί ο στόχος της συνολικής απομάκρυνσης του αζώτου (Metcalf and Eddy, 2003).

Ένα σύστημα ενεργούς ιλύος για νιτροποίηση και απονιτροποίηση, συμπεριλαμβανομένης της ανακυκλοφορίας της λάσπης έχει παρατηρηθεί να προσφέρει σημαντική απομάκρυνση στα φυσικά και συνθετικά οιστρογόνα (H. Andersen et al., 2003). Οι συγγραφείς διαπίστωσαν ότι σε μεγάλο βαθμό, οι συγκεντρώσεις των φυσικών οιστρογόνων μειωνόταν στα στάδια της απονιτροποίησης και της αερόβιας νιτροποίησης του συστήματος της ενεργού ιλύος, ενώ η συγκέντρωση του EE2 μειωνόταν μόνο στη δεξαμενή της νιτροποίησης (H. Andersen et al., 2003), γεγονός το οποίο είναι σε συμφωνία με την έρευνα των Vader et al. (J.S. Vader et al., 2000) με το μέγιστο ρυθμό απομάκρυνσης να συμβαίνει υπό αερόβιες συνθήκες. Η οξείδωση του E2 παρατηρήθηκε σε υψηλό ποσοστό κάτω από όλες τις συνθήκες οξειδαναγωγής. Οιστρογονικότητα αυξήθηκε ελαφρά μετά την αρχική επεξεργασία, ενώ στη συνέχεια κατά την δευτεροβάθμια επεξεργασία της ενεργού ιλύος, συμπεριλαμβανομένης της νιτροποίησης / απονιτροποίησης απομάκρυνεται περισσότερο από 95% της οιστρογονικής δραστηριότητας. Στη συνέχεια, η οιστρογονικότητα βρέθηκε να είναι κάτω από τα όρια ανίχνευσης κατά την τριτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων (F.D.L. Leusch et al., 2005). Η παρουσία της αερόβιας, ανοξικής και αναερόβιας ζώνης επιτρέπει την μεγαλύτερη απομάκρυνση, μέσω των διεργασιών της αναερόβιας βιοδιάσπαση, της προσρόφησης, της ανοξικής και αερόβιας βιοαποδόμησης. Επιπρόσθετα, απαιτείται μια μεγάλη ηλικία της ιλύος για την επίτευξη της νιτροποίησης και της απομάκρυνσης των θρεπτικών συστατικών, επειδή τα βακτήρια που συμβάλλουν σε αυτές τις διεργασίες αναπτύσσονται πολύ αργά.

### **Απομάκρυνση στεροειδών ορμονών μέσω του συστήματος βιομεμβρανών (MBR)**

Σε υπάρχουσες ΕΕΛ όπου δεν μπορεί να είναι δυνατό να αυξηθεί επαρκώς ο χρόνος παραμονής των στερεών, λόγω των εξόδων ή περιορισμών στον αποδέκτη, οι βιοαντιδραστήρες μεμβράνης (MBR) μπορούν να προσφέρουν τα πλεονεκτήματα της μεγαλύτερης ευελιξίας ώστε να λειτουργούν σε υψηλότερους χρόνους παραμονής στερεών σε μικρότερο χώρο. Η τεχνολογία MBR θεωρείται συχνά ως μια πολλά υποσχόμενη εξέλιξη στην επεξεργασία των λυμάτων που ενσωματώνει την βιολογική αποδόμηση των αποβλήτων με διήθηση σε μεμβράνη. Αυτά τα συστήματα επεξεργασίας είναι αποτελεσματικά στην απομάκρυνση οργανικών και ανόργανων ενώσεων, καθώς και βιολογικές ουσίες από τα λύματα (N. Cicek et al., 1998). Η απομάκρυνση των στεροειδών γίνεται σε ποσοστό μεγαλύτερο από 90% που έχουν επιτευχθεί σε βιοαντιδραστήρες μεμβράνης με νιτροποίηση και απονιτροποίηση ( $\theta_c$  των 12-15 ημερών) (A. Joss et al., 2004).

Η βιολογική αποδόμηση έχει αναφερθεί ως ο σημαντικός παράγοντας για την απομάκρυνση των οιστρογόνων και άλλων ενδοκρινικών διαταρακτών σε βιοαντιδραστήρα μεμβράνης (T. Urase et al., 2005, T. Wintgens et al., 2004). Αυτό είναι σε συμφωνία με την έρευνα των Ivashechkin et al. (P. Ivashechkin et al., 2004) κατά την οποία η λειτουργία συμβατικών συστημάτων ενεργού ιλύος και πιλοτικών μονάδων MBR παράλληλα, για την απονιτροποίηση σε δύο διαφορετικούς χρόνους παραμονής στερεών (12 και 25 ημερών), και εφαρμόζοντας την ίδια είσοδο λυμάτων και ιλύος, προέκυψε το συμπέρασμα ότι δεν παρουσιάστηκε αισθητή διαφορά στην απομάκρυνση του ΕΕ2 μεταξύ των δύο συστημάτων και συμπεραίνεται ότι η απομάκρυνση των οιστρογόνων οφειλόταν κατά κύριο λόγο στην βιοδιάσπαση από τους μικροοργανισμούς. Επιπρόσθετα, η απομάκρυνση των οιστρογόνων δεν προήλθε από την προσρόφηση στην ιλύ, ούτε προσκολλήθηκαν στην μεμβράνη ή σε βιοφίλμ. Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγει και η έρευνα των Weber et al. (S. Weber et al., 2005) για το οιστρογόνο Ε2, ενώ έχει προταθεί ότι η προσκόλληση των οιστρογόνων στα αιωρούμενα σωματίδια, τα οποία συγκρατούνται από τη μεμβράνη θα προσφέρουν μία περαιτέρω μείωση των συγκεντρώσεων των οιστρογόνων στην έξοδο (T. Wintgens et al., 2004, R.D. Holbrook et al., 2003).

### Έργα επεξεργασίας της ιλύος

Η συγκέντρωση των οιστρογόνων στην στερεή φάση της ιλύος επανακυκλοφορίας των ΕΕΛ, διαφέρει από τη φύση του οιστρογόνου, αλλά και τις περιβαλλοντικές συνθήκες που επικρατούν στην εγκατάσταση. Ορισμένα δεδομένα συγκέντρωσης στην ιλύ, δίνονται στον πίνακα 6, από διάφορους ερευνητές και για συγκεκριμένα οιστρογόνα.

**Πίνακας 6.** Συγκριτικός πίνακας οιστρογόνων. Μέγιστες συγκεντρώσεις των οιστρογόνων στην στερεή φάση της ιλύος επανακυκλοφορίας σε ΕΕΛ.

Συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος με πρωτοβάθμια επεξεργασία δεξαμενή αερισμού						
	<b>Estradiol (E1)</b>	<b>17β-estradiol (E2)</b>	<b>17α-ethinylestradiol (EE2)</b>	<b>Estriol (E3)</b>	<b>BPA</b>	<b>NP</b>
<b>Χειμώνας (Nie et al., 2011)</b>	138,1 ng/g SS				18,9-91,0 ng/g SS	3,6-19,9 μg/g SS
<b>Καλοκαίρι (Nie et al., 2011)</b>		22,0 ng/g SS	28,5 ng/g SS	12,5 ng/g SS		
<b>Χειμώνας - καλοκαίρι (Aparicio et al., 2007)</b>					12,4-143,7 μg/g SS	
<b>Stasinakis et al. (2008)</b>					560-1.750 ng/g SS	

### Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Η έρευνα των Itoh et al. (Itoh S. et al., 2004) αναφέρει ότι η χλωρίωση που πραγματοποιείται σε πολλές ΕΕΛ μειώνει την ατομική οιστρογονική δραστηριότητα. Πρόσφατες μελέτες έδειξαν ότι η οιστρογονική δραστηριότητα συνήθως μειώνεται ως αποτέλεσμα της χλωρίωσης, διεργασία η οποία όμως συνοδεύεται από το σχηματισμό ουσιών με δράση καρκινογένεσης ή / και μεταλλαξιογένεση ή / και οιστρογονική DBP δηλαδή των 4-χλωρο-E2 και 4-χλωρο-EE2. Ως εκ τούτου, είναι σημαντικός ο προσδιορισμός των μεταβολιτών ή των προϊόντων από την αντίδραση των οιστρογόνων με το διαθέσιμο χλώριο

και των συναφών ουσιών που δίνουν αυξημένη οιστρογονική δραστηριότητα (Moriyama K. Et al., 2004, Hu J.Y. et al., 2003).

Η επεξεργασία με ενεργό άνθρακα σε κόκκους (GAC) χρησιμοποιείται ευρέως για το πόσιμο νερό και την επεξεργασία των λυμάτων και της ικανότητάς του να απομακρύνει τα οιστρογόνα (Ifelebuegu A.O. et al., 2006), μέσω προσρόφησης, η αποτελεσματικότητα της οποίας εξαρτάται από τις ιδιότητες τόσο του ροφητικού, όσο και του ρυπαντικού παράγοντα. Ο κυρίαρχος μηχανισμός για την απομάκρυνση των οργανικών μικρορύπων, χρησιμοποιώντας το σύστημα προσρόφησης σε ενεργό άνθρακα, είναι η υδρόφοβη αλληλεπίδραση. Ωστόσο, η αλληλεπίδραση και ανταλλαγή ιόντων μπορεί να συμβάλλει επίσης στην απομάκρυνση των πολικών διαλυτών ουσιών (Crittenden J.C. et al., 1999). Φυσικές οργανικές ύλες (NOM, Natural Organic Matter) στο πόσιμο νερό ή σε ΕΕΛ μπορούν να παρέμβουν και να κλείσουν τους πόρους που διατίθενται για προσρόφηση μειώνοντας έτσι την αποτελεσματικότητα του ενεργού άνθρακα στην απομάκρυνση των μικρορύπων (S. Chang et al., 2005, G. Newcombe et al., 1997, C. Pelekani and V.L. Snoeyink, 1999, G.A. Sorial et al., 1994). Η έρευνα των Fukuhara et al. (T. Fukuhara et al., 2006) διαπίστωσε ότι το ποσό της E2 που προσροφήθηκε μειώθηκε στο ένα χιλιοστό σε νερό ποταμού και στην έξοδο δημοτικών ΕΕΛ από δευτεροβάθμια επεξεργασία λόγω της μεγάλης συγκέντρωσης των NOM που ανταγωνίζονται με το E2 για την προσρόφηση στον ενεργό άνθρακα.

Η επίδραση της οζόνωσης και εν συνεχεία της αμμοδιύλισης στην οιστρογονική δραστηριότητα έχει θετικά αποτελέσματα, εφόσον οδηγεί στην περαιτέρω μείωση αυτής (μείωση κατά 1 τάξη επιπέδων), σε σύγκριση με την παραπάνω μείωση της οιστρογονικής δραστηριότητας κατά τους Stalter et al. (2011) σε ποσοστό 78-91%, σε τελική οιστρογονική δραστηριότητα στα 0,1-0,2 ng/l.

Το όζον (O<sub>3</sub>), έχει χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά ως απολυμαντικό και οξειδωτικό μέσο. Ο οζονισμός μπορεί να οδηγήσει στη μετατροπή των στεροειδών ορμονών μέσω δύο ισχυρών οξειδωτικών: μοριακό O<sub>3</sub> και ρίζες υδροξυλίου (HO·) (von Gunten U., 2003). Η ρίζα υδροξυλίου αντιδρά λιγότερο επιλεκτικά με οργανικούς μικρορύπους ενώ το όζον είναι πιο επιλεκτικό και αντιδρά με φαινόλες, αμίνες και αλειφατικές ενώσεις με διπλούς δεσμούς (W.R.

Haag and C.C.D Yao., 1992). Λόγω του επιλεκτικού χαρακτήρα του όζοντος, μπορεί να συνδυαστεί με άλλες προηγμένες διεργασίες οξειδωσης (AOP, advanced oxidation processes), όπως UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Rosenfeldt E.J. and Linden K.G., 2004), O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Lee J. et al., 2003) ή O<sub>3</sub>/UV (S. Irmak et al., 2005). Πειράματα που χρησιμοποιούν οζονισμό και AOP για την απομάκρυνση των διαφόρων ενδοκρινικών διαταρακτών έχει χρησιμοποιηθεί την τελευταία δεκαετία. Με τη χρήση του O<sub>3</sub>, η απομάκρυνση της οιστρόνης και της οιστραδιόλης κυμαίνεται σε ποσοστό 62 - 98% και 57 - 100% αντίστοιχα σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (T.A. Ternes et al., 2003). Μετά τον οζονισμό, η έρευνα των Nakagawa et al. (S. Nakagawa et al., 2002) βρήκε 0,2 ng/l και μη ανιχνεύσιμες συγκεντρώσεις οιστραδιόλης και οιστρόνης, αντίστοιχα, από την αρχική είσοδο σε συγκεντρώσεις κατά 9,7 - 28 ng/l και 3,0 - 21 ng/l. Η έρευνα των Huber et al. (Huber M.M. et al., 2003) αναφέρει μια ταχεία απομάκρυνση της 17 - α αιθινυλοιστραδιόλη κατά την διεργασία με όζον. Για τις περισσότερες στεροειδής ενώσεις των οιστρογόνων (E1, E2 και EE2), μια επεξεργασία με O<sub>3</sub> σε ρυθμό περίπου 2 x 10<sup>-3</sup> mg min/l θα μπορούσε να επιτύχει 95% απόδοση στην απομάκρυνσή τους (M. Deborde et al., 2005), ενώ σύμφωνα με την έρευνα των Stalter et al. (2011), η δόση του όζοντος που θα επιφέρει απομείωση της οιστρογονικής δραστηριότητας κατά 90% είναι στα 0,4 g O<sub>3</sub>/ g DOC, επιβεβαιώνοντας την ισχυρή επίδραση του όζοντος στις ενεργές οιστρογονικές ουσίες (Huber et al., 2004). Γίνεται επίσης αντιληπτό ότι η δόση του όζοντος επηρεάζει την απομείωση της οιστρογονικής δραστηριότητας σε ανάλογο τρόπο.

Η απομάκρυνση των οιστρογόνων εξαρτάται από τις αρχικές συγκεντρώσεις τους, εάν συνυπάρχουν ενώσεις που αντιδρούν με το όζον και ρίζες OH· (K. Kosaka et al., 2000). Σε όλες τις περιπτώσεις, τα προϊόντα του οζονισμού ή οι μεταβολίτες που σχηματίζονται είναι προς το παρόν άγνωστα και πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η συγκέντρωση των NOMs στα λύματα.

Κατά την επεξεργασία με οξείδιο του μαγγανίου (κόκκων MnO<sub>2</sub>) επιτεύχθηκε απομάκρυνση σε ποσοστό 81,7% του EE2 (J.D. Rudder et al., 2004). Η έρευνα των Rudder et al. κατέληξε στο συμπέρασμα ότι μεγάλη συγκέντρωση του EE2 απομακρύνθηκε λόγω της ικανότητας απορρόφησης του MnO<sub>2</sub> και των καταλυτικών του ιδιοτήτων. Η επεξεργασία αυτή δείχνει ελπιδοφόρα

αποτελέσματα στην απομάκρυνση των παρεμφερών ενώσεων οιστρογόνων λόγω του αυτοδημιουργούμενου κύκλου του  $MnO_2$ . Ως εκ τούτου, αυτή η προηγμένη τεχνική επεξεργασίας θα είναι αποδοτική σε μακροπρόθεσμη βάση.

Οι UV λάμπες έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για τη μικροβιακή απολύμανση του νερού και των λυμάτων. Αρκετές ενδοκρινικοί διαταράκτες έχουν αναφερθεί ότι μπορούν να δεχθούν τη μετατροπή κατά τη διάρκεια της UV επεξεργασίας καθώς έχουν χρωμοφόρα τα οποία ενισχύουν την απορρόφηση του φωτός στα υπεριώδη μήκη κύματος (S.A. Snyder et al., 2003). Η έρευνα των Liu και Liu (B. Liu and X.L. Liu, 2004) εξέτασε την άμεση φωτόλυση των δύο οιστρογόνων E1 και E1 σε υδατικά διαλύματα υπό την ακτινοβολία με λάμπα UV και υψηλής πίεσης λαμπτήρα υδραργύρου (UV-Vis-light). Η φωτόλυση και των δύο οιστρογόνων προκαλεί την θραύση και οξείδωση του (A) δακτυλίου του βενζολίου ώστε να παραχθούν ενώσεις που περιέχουν ομάδες καρβονυλίου (B. Liu and X.L. Liu, 2004). Αυτό είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα από την έρευνα των Mizuguchi et al. (Mizuguchi T. et al., 2005), που βρήκαν τη σταδιακή υποβάθμιση της οιστρονής και του E2, στην υπεριώδη ακτινοβολία, έως και την πλήρη απομάκρυνση σε 6 ώρες. Η απομάκρυνση της E1-3S, ωστόσο, δεν άρχισε μέσα σε 2,5 ώρες, αλλά ολοκληρώθηκε μέσα σε 6 ώρες. Αυτό σημαίνει ότι η ρίζα του σουλφονικού οξέος στην ομάδα του φαινολικού υδροξυλίου παίζει σημαντικό ρόλο στην αποδόμησή της (T. Mizuguchi et al., 2005). Η έρευνα των Ohko et al. (Y. Ohko et al., 2002) αναφέρει τη χρήση του διοξειδίου του τιτανίου ( $TiO_2$ ) για τη φωτοκατάλυση ώστε να απομακρυνθεί η οιστρογονική δραστηριότητα των φυσικών και συνθετικών οιστρογόνων στα λυμάτων.

Επιπρόσθετα, η έρευνα των Irmak et al. έδειξε ότι η επεξεργασία με UV σε συνδυασμό με  $O_3$  είναι πιο αποτελεσματική από τη χρήση του  $O_3$  μόνο (S. Irmak et al., 2005). Ομοίως, η συγκέντρωση των EE2 και E2 μειώθηκε πιο αποτελεσματικά με τη χρήση UV/ $H_2O_2$  (E.J. Rosenfeldt and K.G. Linden, 2004).

Ακόμα, η απομάκρυνση των στεροειδών οιστρογόνων χρησιμοποιώντας γ-ιονίζουσα ακτινοβολία ερευνήθηκε σε μία ιαπωνική ΕΕΛ (Kimura A. et al., 2007), κατά την οποία βρήκαν ότι η δόση γ-ακτινοβολίας στα 200 J/kg ήταν απαραίτητη για την μείωση της οιστρογονικής δραστηριότητας σε επίπεδο χαμηλότερο του 1 ng/l. Ωστόσο, όπως και με τον οζονισμό, η δόση για την



απομάκρυνση της οιστρογικής δραστηριότητας εξαρτάται από την παρουσία του ολικού οργανικού άνθρακα που εμποδίζει την έκθεση των στεροειδών ορμονών στη δέσμη ηλεκτρονίων.

Ο συνδυασμός των διεργασιών κροκίδωσης και αμμοδιύλισης στην έξοδο των ΕΕΛ έδωσε επιπλέον απομείωση της οιστρογονικής δραστηριότητας κατά 60% (Q. Sun et al., 2008).

Η επίδραση του ενεργού άνθρακα μετά την δευτεροβάθμια επεξεργασία των λυμάτων προσφέρει επίσης ικανοποιητικά για την απομείωση της οιστρογονικής δραστηριότητας, φθάνοντας στα 0,4 ng/l σε σύγκριση με την απομένουσα οιστρογονική δραστηριότητα κατά τους Stalter et al. (2011), οι οποίοι δίνουν στα 2,0-2,8 ng/l. Η επεξεργασία της εξόδου των ΕΕΛ, μετά από δευτεροβάθμια επεξεργασία, με κοκκώδη ενεργό άνθρακα (GAC), έδωσε την περαιτέρω μείωση στη συγκέντρωση των στεροειδών οιστρογόνων (E1, E2, EE2) από 43-64% (D.P. Grover et al., 2011).

Σε ένα συμβατικό σύστημα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων, η μείωση της **AhR agonistic** δραστηριότητας είναι σε ποσοστό 81-96%. Η περαιτέρω επεξεργασία με οζόνωση προσφέρει επιπλέον μείωση της δραστηριότητας 80-90%, ενώ η επεξεργασία με ενεργό άνθρακα βρίσκεται στο ίδιο αποτέλεσμα με την οζόνωση (Stalter et al., 2011). Στη συνέχεια εξετάζονται ορισμένοι παράμετροι που επιδρούν στην απομάκρυνση της συγκέντρωσης των οιστρογόνων από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων.

### **Επιδράσεις στην μείωση της συγκέντρωσης των οιστρογόνων**

#### Επίδραση εποχιακής διακύμανσης στη συγκέντρωση των οιστρογόνων

Η έρευνα των Nie et al. (2011) αποδεικνύει ότι οι συγκεντρώσεις των οιστρογόνων στην έξοδο των ΕΕΛ είναι μεγαλύτερες από ότι στη είσοδο, την περίοδο του χειμώνα και της άνοιξης, για την ίδια ΕΕΛ. Για παράδειγμα, η συγκέντρωση του οιστρογόνου E1 στην έξοδο είναι 301,5 ng/l τη στιγμή που στην είσοδο έχει συγκέντρωση 3,5 ng/l.

Αντίθετα, το καλοκαίρι και το φθινόπωρο, οι συγκεντρώσεις των οιστρογόνων στην έξοδο των ΕΕΛ είναι κατά πολύ μικρότερες, έως το σημείο που στην περίπτωση του οιστρογόνου E2 δεν ανιχνεύεται καθόλου.

#### Επίδραση θερμοκρασίας στη συγκέντρωση των οιστρογόνων

Η έρευνα των Koh et al. (2009), αποφαίνεται ότι για πτώση της θερμοκρασίας κατά 6 βαθμούς, θα μειώσει το βαθμό απομάκρυνσης του οιστρογόνου E1 (θειϊκά δεσμευμένου) κατά 20%, σε ένα σύστημα επεξεργασίας λυμάτων που διαθέτει νιτροποίηση/ απονιτροποίηση, λόγω την μικρότερης δραστηριότητας των μικροοργανισμών ή του μικρότερου πληθυσμού των μικροοργανισμών να παράγουν το ένζυμο για τη διάσπαση των θειϊκά δεσμευμένων οιστρογόνων.

#### Απομάκρυνση στεροειδών οιστρογόνων. Επίδραση θερμοκρασίας και βροχόπτωσης

Η θερμοκρασία και η εποχιακή διακύμανση μπορεί να επηρεάσει την απομάκρυνση των οιστρογόνων από τα έργα επεξεργασίας λυμάτων. Σε γενικές γραμμές, η μείωση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μείωση της αποτελεσματικότητας της επεξεργασίας στις ΕΕΛ όπως μείωση του μεταβολικού ρυθμού των μικροοργανισμών στα διάφορα στάδια της επεξεργασίας. Κατά τη διάρκεια του χειμώνα, έχουν παρατηρηθεί αυξημένες συγκεντρώσεις των φυσικών και συνθετικών οιστρογόνων στα λύματα (A.C. Belfroid et al., 1999, C. Desbrow et al., 1998, H.H. Tabak et al., 1981, N. Nakada et al., 2006).

Κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού με έναν χρόνο παραμονής στερεών των 6 ημερών ήταν αποτελεσματικός στη μείωση της συγκέντρωσης του E1. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην υψηλότερη θερμοκρασία του νερού (27 ° C), επιτρέποντας έτσι την ταχεία ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Η αποδοτικότητα απομάκρυνσης είναι υψηλή για το E2 και το χειμώνα (70%) και το καλοκαίρι (87%). Αντίθετα, η συγκέντρωση του E1 αυξήθηκε κατά 740% κατά την περίοδο του ψυχρού χειμώνα και 10% το καλοκαίρι. Οι συγγραφείς, επίσης, παρατήρησαν ότι η απομάκρυνση του ολικού αζώτου ήταν μικρότερη το χειμώνα (26%) από ό,τι το καλοκαίρι (60%), πιθανώς λόγω της επίδρασης χαμηλής θερμοκρασίας κατά τη νιτροποίηση που θα μπορούσε να επηρεάσει την ομάδα των μικροοργανισμών που είναι υπεύθυνοι για την βιοδιάσπαση αυτών των στεροειδών οιστρογόνων (N. Nakada et al., 2006). Άλλα έργα που αποδεικνύουν την επίδραση της θερμοκρασίας στην αποδόμηση των οιστρογόνων περιλαμβάνουν τις μελέτες που διεξάγονται από τους Ternes et al.

(T.A. Ternes et al., 1999) και Baronti et al. (C. Baronti et al., 2000). Οι Ternes et al. (T.A. Ternes et al., 1999), κατά τις οποίες απέδωσαν κακή απομάκρυνση του E2 (64%) σε μια γερμανική ΕΕΛ, σε σύγκριση με μια βραζιλιάνικη ΕΕΛ εξοπλισμένη με παράλληλη ASP και trickling στην οποία επιτυγχάνεται βαθμός απομάκρυνσης 99,9%.

#### Επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας στη συγκέντρωση των οιστρογόνων

Η έρευνα των Zhang and Zhou (2008), αναφέρει ότι η διεργασία με UV οδηγεί σε μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα κατά την αποδόμηση των οιστρογόνων, σε σύγκριση με τη διεργασία της ηλιακής ακτινοβολίας, η οποία παραμένει σαφώς καλύτερη από ένα συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος.

#### **Συμπέρασμα**

Στην κατεύθυνση ενίσχυσης της μείωσης της συγκέντρωσης της estradiol, αλλά και όλων των οιστρογόνων που εισέρχονται στις ΕΕΛ μπορεί να βοηθήσει η προσθήκη χημικών κατά την πρωτοβάθμια κροκίδωση, η συγκέντρωση των MLSS, ο κατάλληλος χρόνος παραμονής των στερεών, όπου σύμφωνα με την έρευνα των Koh et al. (2008), ο χρόνος παραμονής των στερεών 10-12 ημέρες είναι η ελάχιστη συνθήκη για την απομάκρυνση των οιστρογόνων E1 και E2. Επίσης, η επίτευξη της νιτροποίησης και σε συνδυασμό με την ύπαρξη ανοξικών και αερόβιων συνθηκών βοηθάει στην απομάκρυνση αυτών των ουσιών (Nie et al., 2011, Carballa et al., 2004 και Servos et al., 2005).

Η κύρια οιστρογονική δραστηριότητα προέρχεται από την παρουσία των ουσιών BPA, OP και NP (φαινολικά EDCs), η οποία συνεισφέρει στο 3% της συνολικής οιστρογονικής δραστηριότητας, αποδεικνύοντας ότι υπάρχουν και άγνωστες προς το παρόν ουσίες που συμβάλλουν στην αύξηση της οιστρογόνου δράσης στην έξοδο των ΕΕΛ (Q. Sun et al., 2008). Πιο αναλυτικά, στην είσοδο των ΕΕΛ η συνεισφορά των OP, NP και BPA στην συνολική οιστρογονική δραστηριότητα βρίσκεται στο 60%. Μετά την πρωτοβάθμια επεξεργασία, η συνεισφορά των τριών αυτών ουσιών αυξάνεται στο 92%, εξαιτίας της αύξησης της συγκέντρωσής τους. Κατά την διάρκεια της βιολογικής βαθμίδας, η συνεισφορά τους μειώνεται στο 10-11%, η οποία βέβαια δεν είναι απόλυτα

ξεκαθαρισμένο εάν προέρχεται από αυτές τις ουσίες ή τα νεοσχηματισμένα παράγωγά τους. Η δευτεροβάθμια επεξεργασία μειώνει επιπλέον την συνεισφορά αυτών (στο 3%) αλλά και τη συνολική οιστρογονική δραστηριότητα στην έξοδο της εγκατάστασης (Q. Sun et al., 2008). Στο ίδιο συμπέρασμα προκύπτει και η έρευνα των Korner et al. (2000), οι οποίοι αναφέρουν ακόμα ότι η συνεισφορά των φαινολικών οιστρογόνων (xenoestrogens) στην συνολική οιστρογονική δραστηριότητα στην έξοδο ΕΕΛ κυμαίνεται μεταξύ των 0,7 – 4,3%.

## 10.8 Κατηγορία φαρμακευτικών ενώσεων: αντιϊσταμινικά

### 10.8.1 Ουσία *Dihphenhydramin*

#### Περιγραφή

Η διφαινυδραμίνη είναι μια πρώτης γενιάς αντιισταμινικό και κυρίως χρησιμοποιείται για τη θεραπεία των αλλεργιών. Όπως τα περισσότερα πρώτης γενιάς αντιισταμινικά, το φάρμακο έχει επίσης μία ισχυρή υπνωτική επίδραση, και για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται συχνά ως ενίσχυση του ύπνου nonprescription και ως ένα ήπιο αγχολυτικό. Το φάρμακο λειτουργεί επίσης ως ένα αντιεμετικό (<http://www.assistpainrelief.com/dyn/305/Diphenhydramine-Hydrochloride.html>). Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για τη θεραπεία εξωπυραμιδικών παρενεργειών από τα πολλά αντιψυχωσικά φάρμακα, όπως οι σπασμοί που η αλοπεριδόλη μπορεί να προκαλέσει. Επιπλέον, τα ενέσιμα διφαινυδραμίνη μπορεί να χρησιμοποιηθούν για την αναφυλαξία σε αλλεργιογόνα όπως τα τσιμπήματα μέλισσας, τα φυστίκια, ή τα λατέξ και να μην χορηγηθεί επινεφρίνη.

#### Μεταβολική τύχη στο υδάτινο περιβάλλον

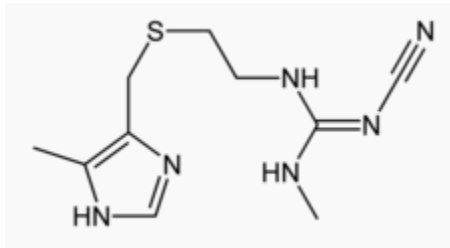
Στην είσοδο των ΕΕΛ η συγκεκριμένη ουσία έχει ανιχνευτεί στα 70 ng/l (I. Ferrer et al., 2010). Επιπρόσθετα, σε επιφανειακά νερά, η συγκεκριμένη ουσία έχει ανιχνευτεί σε συγκεντρώσεις στην τάξη των 15 ng/l (I. Ferrer et al., 2010), ενώ σύμφωνα με την έρευνα των I. Ferrer et al. (2010), η συγκεκριμένη ουσία δεν έχει ανιχνευτεί σε πόσιμο νερό.



### 10.8.2 Ουσία Cimetidine

#### Περιγραφή

Η ουσία cimetidine ανήκει στην κατηγορία των ισταμινών H<sub>2</sub>-υποδοχέων που αναστέλλουν την παραγωγή του οξέος στο στομάχι. Η ουσία αυτή χρησιμοποιείται σε μεγάλο βαθμό για τη θεραπεία του στομαχικού καύσου και των πεπτικών έλκων. Η σιμετιδίνη εγκρίθηκε στο Ηνωμένο Βασίλειο το 1976 και είχε εγκριθεί στις ΗΠΑ από την Υπηρεσία Τροφίμων και Φαρμάκων για συνταγές από την 1<sup>η</sup> του Γενάρη το 1979 (<http://en.wikipedia.org/wiki/Cimetidine>). Η χημική δομή της ουσίας φαίνεται στην εικόνα 1. Ο χημικός τύπος της ουσίας είναι C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>6</sub>S και το μοριακό της βάρος στα 252,34 g/mol.



**Εικόνα 1.** Χημική δομή της ουσίας cimetidine

#### Ιδιότητες

Η ουσία cimetidine έχει ποσοστό βιοδιαθεσιμότητας στον ανθρώπινο οργανισμό κατά 60-70%, μεταβολίζεται στο ήπαρ και ο χρόνος ημιζωής της είναι στις 2 ώρες (<http://en.wikipedia.org/wiki/Cimetidine>).

#### Μεταβολική τύχη στο υδάτινο περιβάλλον

Η μέγιστη συγκέντρωση έχει καταγραφεί σε επιφανειακά νερά στα 220 ng/l τη στιγμή που η μέση τιμή, κατά τους ίδιους ερευνητές κυμαίνεται έως τα 98 ng/l (B. Kasprzyk-Hordern et al., 2008). Σε μεγαλύτερες τιμές συγκεντρώσεων αναφέρει η έρευνα των Glassmeyer S.T. et al. (2005), που κυμαίνονται έως στα 0,35 μg/l.

## Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων

### Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας

Η έρευνα των Jelic et al. (2011), αναφέρει ότι ο βαθμός απομάκρυνσης του cimetidine δεν είναι σταθερός και μεταβάλλεται, ανάλογα την εγκατάσταση και τις συνθήκες λειτουργίας της. Αντίθετα, σύμφωνα με την έρευνα των B. Kasprzyk-Hordern et al. (2009), ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας από ένα δευτεροβάθμιο σύστημα ενεργού ιλύος είναι στο 70%, ενώ από ένα δευτεροβάθμιο σύστημα βιολογικών φίλτρων είναι στο 12%.

Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις ΕΕΛ δίνονται στον πίνακα που ακολουθεί.

**Πίνακας 1.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
Μεταβάλλεται ανάλογα την εγκατάσταση	Jelic et al. (2011)
70	B. Kasprzyk-Hordern et al. (2009)
12 (βιολογικά φίλτρα)	B. Kasprzyk-Hordern et al. (2009)

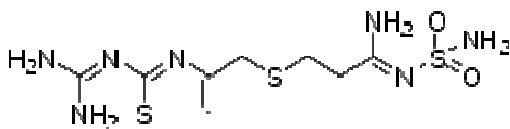
Εν γένει, οι αναφορές σχετικά με την απομάκρυνση των histamine H<sub>2</sub>- receptor antagonists ποικίλλουν από πολύ μικρές (Radjenovic et al., 2009b από Jelic et al., 2011), έως αρκετά υψηλές, που φθάνουν το 86% (Kasprzyk-Hordern et al., 2009).



### 10.8.3 Ουσία Famotidine

#### Περιγραφή

Η ουσία famotidine είναι ένας αναστολέας ισταμίνης H<sub>2</sub>-υποδοχέων (histamine H<sub>2</sub>-receptor antagonist) που αναστέλλει την παραγωγή οξέων στο στομάχι και συνήθως χρησιμοποιείται στη θεραπεία του πεπτικού έλκους και της γαστροοισοφαγικής παλινδρόμησης. Βρίσκεται στο εμπόριο από την Johnson & Johnson / Merck με τα εμπορικά ονόματα Pepcidine και Pepcid και από την Astellas υπό την εμπορική ονομασία Gaster. Σε αντίθεση με την σιμετιδίνη (cimetidine), η φαμοτιδίνη (famotidine) δεν έχει καμία επίδραση στο κυτόχρωμα P450 του ενζυμικού συστήματος, και δεν φαίνεται να αλληλεπιδρά με άλλα φάρμακα ([http:// en.wikipedia.org/wiki/Famotidine](http://en.wikipedia.org/wiki/Famotidine)). Ο χημικός τύπος της ουσίας C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>N<sub>7</sub>O<sub>2</sub>S<sub>3</sub> και το μοριακό βάρος στα 337,45 g/mol. Η χημική δομή της ουσίας φαίνεται στην εικόνα 1 (<http://en.wikipedia.org/wiki/Famotidine>).



**Εικόνα 1.** Χημική δομή της ουσίας famotidine

#### Ιδιότητες

Το ποσοστό βιοδιαθεσιμότητας στον ανθρώπινο οργανισμό κυμαίνεται στο 20-66%. Η ουσία αυτή μεταβολίζεται στο ήπαρ σε ποσοστό μικρότερο του 30% και ο χρόνος ημιζωής κυμαίνεται στις 2,5-4 ώρες, ενώ σε κλινικές μετρήσεις κυμαίνεται στις 8-12 ώρες (<http://en.wikipedia.org/wiki/Famotidine>).

#### Μεταβολική τύχη τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων

##### Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Η έρευνα των Jelic et al. (2011), αναφέρει ότι ο βαθμός απομάκρυνσης του famotidine δεν είναι σταθερός και μεταβάλλεται, ανάλογα την εγκατάσταση και τις συνθήκες λειτουργίας της. Επιπρόσθετα, η έρευνα των J. Sipma et al. (2010)

και Radjenovic et al. (2009), προσδιόρισαν έναν βαθμό απομάκρυνσης, κατά μέσο όρο, της συγκεκριμένης ουσίας από ένα συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος στο 60% και 60,1% αντίστοιχα.

### MBR

Σε σύστημα βιομεμβρανών, ο βαθμός απομάκρυνσης δεν είναι καλύτερος, σε σύγκριση με το συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος, όπως επιβεβαιώνεται για την συγκεκριμένη ουσία, επειδή οι ερευνητές J. Sirma et al. (2010), δίνουν ένα βαθμό απομάκρυνσης στο 56% κατά μέσο όρο, σε σύστημα MBR, ο οποίος είναι μικρότερος από τον αντίστοιχο βαθμό του ενεργού ιλύος κατά 7%. Σε καλύτερη άποψη, ως προς την απομάκρυνση της ουσίας, βρίσκεται η έρευνα των Radjenovic et al. (2009) κατά τους οποίους ο βαθμός απομάκρυνσης από ένα σύστημα MBR κυμαίνεται μεταξύ 47,7-64,6%.

Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις ΕΕΛ δίνονται στους πίνακες που ακολουθούν.

**Πίνακας 1α.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
60	Jelic et al. (2011)
60,1	Radjenovic et al. (2009)

**Πίνακας 1β.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
56	J. Sipma et al. (2010)
47,7-64,6	Radjenovic et al. (2009)

### **Συμπέρασμα**

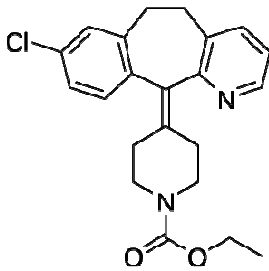
Κατά τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας βρίσκεται στο 60%, ενώ κατά τα έργα επεξεργασίας λυμάτων με σύστημα βιομεμβρανών (MBR), ο βαθμός απομάκρυνσης κυμαίνεται στο διάστημα από 47,7 έως 64,6%.



### 10.8.4 Ουσία Loratidine

#### Περιγραφή

Η ουσία loratidine είναι ένα δεύτερης γενιάς φάρμακο αναστολέας ισταμίνης H<sub>1</sub>, το οποίο χρησιμοποιείται για τη θεραπεία των αλλεργιών. Δομικά, είναι στενά συνδεδεμένο με τα τρικυκλικά αντικαταθλιπτικά, όπως η ιμιπραμίνη, ενώ έχει πολύ μικρή σχέση με τα άτυπα αντιψυχωσικά κουετιαπίνης. Διατίθεται στην αγορά από την Schering-Plough υπό πολλές εμπορικές επωνυμίες όπως Claritin, και από την Shionogi στην Ιαπωνία (<http://en.wikipedia.org/wiki/Loratadine>). Ο χημικός τύπος της είναι C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> και το μοριακό βάρος είναι στα 382,88 g/mol. Η χημική δομή της ουσίας φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί.



**Εικόνα 1.** Χημική δομή της ουσίας loratidine

#### Ιδιότητες

Το ποσοστό βιοδιαθεσιμότητας της ουσίας στον ανθρώπινο οργανισμό βρίσκεται σχεδόν στο 100%, μεταβολίζεται στο ήπαρ και ο χρόνος ημιζωής είναι στις 8 ώρες, ενώ ο χρόνος ημιζωής του μεταβολίτη desloratadine είναι στις 28 ώρες (<http://en.wikipedia.org/wiki/Loratadine>).

#### Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων

##### Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Σύμφωνα με την έρευνα των Radjenovic et al. (2009), ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας είναι στο 15%, όπως και η έρευνα των J. Sirma et al. (2010) κατά την οποία προσδιορίζεται το ίδιο ποσοστό.

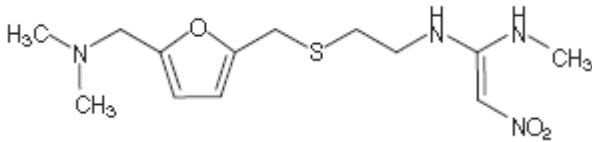
MBR

Σύμφωνα με την έρευνα των Radjenovic et al. (2009), ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας είναι στο 33,5%, ενώ η έρευνα των J. Sipma et al. (2010) προσδιορίζει σε μέσο ποσοστό 17%.

### 10.8.5 Ουσία Ranitidine

#### Περιγραφή

Η ουσία ranitidine είναι ένα αναστολέας ισταμίνης H<sub>2</sub> που αναστέλλει την παραγωγή οξέων στο στομάχι (<http://en.wikipedia.org/wiki/Ranitidine>). Ανήκει στην θεραπευτική κατηγορία των αντιόξινων, αντιελκωτικών. Ο χημικός τύπος της ουσίας είναι C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>S και το μοριακό της βάρος είναι στα 314,41 g/mol. Η χημική δομή της ουσίας φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί.



**Εικόνα 1.** Χημική δομή της ουσίας ranitidine

Πηγή: M. Petrovic and D. Barcelo (2007)

#### Ιδιότητες

Η ουσία ranitidine παρουσιάζει ποσοστό βιοδιαθεσιμότητας στον ανθρώπινο οργανισμό, κατά τη διάρκεια θεραπευτικής χρήσης, κατά 39-88%. Κατά την είσοδο της στον ανθρώπινο οργανισμό μεταβολίζεται στο ήπαρ, ενώ ο χρόνος ημιζωής της κυμαίνεται μεταξύ 2-3 ώρες (<http://en.wikipedia.org/wiki/Ranitidine>).

Η τιμή του μεγέθους pK<sub>a</sub> είναι 2,4 και του μεγέθους logK<sub>ow</sub> είναι 0,27 (M. Petrovic and D. Barcelo, 2007). Η διαλυτότητα της συγκεκριμένης ουσίας στο νερό προσδιορίζεται πολύ υψηλή, στο 1.000 mg/ml (P.K. Jjemba, 2006).

#### Χρήσεις

Η ουσία ranitidine χρησιμοποιείται συνήθως στη θεραπεία του πεπτικού έλκους και της γαστροοισοφαγικής παλινδρόμησης. Αντιμετωπίζει, επίσης, συνθήκες στις οποίες το στομάχι παράγει πάρα πολύ οξύ, όπως το σύνδρομο Zollinger-Ellison (<http://www.drugs.com/ranitidine.html>), καθώς επίσης μπορεί να

χρησιμοποιηθεί παράλληλα με την fexofenadine και άλλα αντισταμινικά για τη θεραπεία των δερματικών παθήσεων, όπως η κνίδωση. Για την ranitidine είναι επίσης γνωστό ότι μπορεί να δώσει ψευδώς θετικά αποτελέσματα για ανίχνευση μεθαμφεταμίνης σε δοκιμές φαρμάκων (<http://en.wikipedia.org/wiki/Ranitidine>).

### **Μεταβολική τύχη στο υδάτινο περιβάλλον**

Η συγκεκριμένη ουσία έχει ανιχνευτεί σε επιφανειακά νερά σε συγκεντρώσεις της τάξης των 50 ng/l (M. Gros et al., 2010), ενώ η μέγιστη συγκέντρωση έχει καταγραφεί στα 73 ng/l τη στιγμή που η μέση τιμή, κατά τους ίδιους ερευνητές κυμαίνεται έως τα 31 ng/l (B. Kasprzyk-Hordern et al., 2008). Σε μεγαλύτερες τιμές συγκεντρώσεων αποφαίνεται η έρευνα των Glassmeyer S.T. et al. (2005) κατά τους οποίους η συγκεκριμένη ουσία έχει ανιχνευτεί σε τιμές συγκεντρώσεων που κυμαίνονται έως στα 0,16 µg/l.

### **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων**

#### Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Η έρευνα των Jelic et al. (2011), αναφέρει ότι ο βαθμός απομάκρυνσης του ranitidine δεν είναι σταθερός και μεταβάλλεται, ανάλογα την εγκατάσταση και τις συνθήκες λειτουργίας της, ενώ η έρευνα των Radjenovic et al. (2009) προσδιόρισε έναν βαθμό απομάκρυνσης στο 24,7%, η έρευνα των M.D. Hernando et al. (2007) στο 29%, ενώ οι J. Sipma et al. (2010), προσδιόρισαν έναν βαθμό απομάκρυνσης, κατά μέσο όρο, της συγκεκριμένης ουσίας από ένα συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος στο 34%. Η μέγιστη τιμή βαθμού απομάκρυνσης προσδιορίστηκε στο 42,2%. Ακόμα καλύτερα αποτελέσματα, ως προς το βαθμό απομάκρυνσης, προκύπτουν από την έρευνα των Lundstrom et al. (2010) και Laven et al. (2009) κατά τους οποίους η δευτεροβάθμια επεργασία προσφέρει έναν βαθμό απομάκρυνσης σε ποσοστό 81%. Σε ποσοστό 90% αναφέρεται ότι απομακρύνεται η συγκεκριμένη ουσία από την έρευνα των B. Kasprzyk-Hordern et al. (2009), ενώ από ένα δευτεροβάθμιο σύστημα



προσκολλημένης βιομάζας (βιολογικά φίλτρα) οι ίδιοι αναφέρουν ότι βρίσκεται στο 38%.

### MBR

Σε σύστημα βιομεμβρανών, ο βαθμός απομάκρυνσης είναι καλύτερος, σε σύγκριση με το συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος, όπως επιβεβαιώνουν και οι ερευνητές J. Sirma et al. (2010), δίνοντας ένα βαθμό απομάκρυνσης στο 56% κατά μέσο όρο, ο οποίος είναι μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο βαθμό του ενεργού ιλύος κατά 22%. Ακόμα καλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης προκύπτει από την έρευνα των Lundstrom et al. (2010) και Laven et al. (2009) κατά τους οποίους το σύστημα MBR προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης μεγαλύτερο από 79%, ενώ η έρευνα των Radjenovic et al. (2009) δίνει ποσοστό που κυμαίνεται μεταξύ 29,5-44,2%.

### Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Σε συνδυασμό με την αμμοδιήθηση, ο βαθμός απομάκρυνσης είναι μικρότερος σε σύγκριση με το απλό δευτεροβάθμιο σύστημα επεξεργασίας, στο 50% (Lundstrom et al., 2010, Laven et al., 2009). Επιπρόσθετα, η αμμοδιήθηση σε συνέχεια με σύστημα MBBR προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης 75% (Lundstrom et al., 2010, Laven et al., 2009), ενώ η αμμοδιήθηση σε συνέχεια με οζόνωση προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης μεγαλύτερο από 49% (Lundstrom et al., 2010, Laven et al., 2009). Ακόμα, η αμμοδιήθηση σε συνέχεια με οζόνωση και σύστημα MBBR προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης μεγαλύτερο από 97% (Lundstrom et al., 2010, Laven et al., 2009).

Επίσης, σύμφωνα με την έρευνα των Rosal et al. (2008), η επεξεργασία με οζόνωση και υπεροξείδιο του υδρογόνου ( $H_2O_2$ ), προσέφερε έναν βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας σε ποσοστό 48% και σε διάρκεια μόλις 5 λεπτών, ενώ η επεξεργασία με αλκαλική οζόνωση είχε απόδοση 31% στον ίδιο χρόνο.

Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις ΕΕΑ δίνονται στους πίνακες που ακολουθούν.

**Πίνακας 1α.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
Μεταβαλλόμενος	Jelic et al. (2011)
24,7	Radjenovic et al. (2009)
29	M.D. Hernando et al. (2007)
34 (μέση τιμή)	J. Sipma et al. (2010)
38 (βιολογικά φίλτρα)	Kasprzyk-Hordern et al. (2009)
81	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)
90	Kasprzyk-Hordern et al. (2009)

**Πίνακας 1β.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
29,5-44,2	Radjenovic et al. (2009)
56 (μέση τιμή)	J. Sipma et al. (2010)
> 79	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)

**Πίνακας 1γ.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
50 (αμμοδιύλιση)	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)
75 (αμμοδιύλιση και MBBR)	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)
> 49 (αμμοδιύλιση και οζόνωση)	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)
> 97 (αμμοδιύλιση, οζόνωση και MBBR)	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)
48 (οζόνωση και υπεροξείδιο του υδρογόνου)	Rosal et al. (2008)
31 (αλκαλική οζόνωση)	Rosal et al. (2008)

### **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού**

#### Προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού

Η συγκεκριμένη ουσία στο νερό πριν την εγκατάσταση επεξεργασίας νερού βρίσκεται σε συγκέντρωση που κυμαίνεται μεταξύ 1,8-4,9 ng/l, όπου μετά από την επεξεργασία με προχλωρίωση, κροκίδωση/συσσωμάτωση/καθίζηση, αμμοδιύλιση, οζόνωση, ενεργός άνθρακας και διύλιση επιτυγχάνεται ένας βαθμός απομάκρυνσης γύρω στο 95% (Boleda et al., 2011).

Η περαιτέρω επεξεργασία που περιλαμβάνει υπερδιήθηση, αντίστροφη ώσμωση και επαναμετάλλωση (στο παραπάνω σύστημα) οδηγεί στην επίτευξη ενός συνολικού βαθμού απομάκρυνσης γύρω στο 99% (Boleda et al., 2011).

Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις EEN δίνονται στον πίνακα που ακολουθεί.

**Πίνακας 2.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού. Προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού.

<b>Προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
95 (οζόνωση, ενεργός άνθρακας και διύλιση)	Boleda et al. (2011)
99 (οζόνωση, ενεργός άνθρακας, διύλιση, υπερδιήθηση, αντίστροφη ώσμωση και επαναμετάλλωση)	Boleda et al. (2011)

### **Συμπεράσματα**

Κατά τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας κυμαίνεται από 24,7 έως 90%, με το μέσο όρο των βαθμών απομάκρυνσης να βρίσκεται πάνω από 51%.

Κατά τα έργα επεξεργασίας λυμάτων με σύστημα βιομεμβρανών (MBR), ο βαθμός απομάκρυνσης κυμαίνεται στο διάστημα από 29,5 έως 79%, με το μέσο όρο των βαθμών απομάκρυνσης να βρίσκεται πάνω από 52%.

Κατά τα έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία εξαρτάται από την εκάστοτε χρησιμοποιούμενη μέθοδο επεξεργασίας αυτών. Πιο συγκεκριμένα, η επεξεργασία με αλκαλική οζόνωση προσφέρει το μικρότερο βαθμό απομάκρυνσης (31%), ενώ η αμμοδιύλιση βρίσκεται στο 50%. Ο συνδυασμός διεργασιών της αμμοδιύλισης με οζόνωση και/ή σύστημα MBBR επιφέρει μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης, έως μεγαλύτερο του 97%. Τέλος, η οζόνωση και το υπεροξείδιο του υδρογόνου προσφέρουν βαθμό απομάκρυνσης στο 48%.

Κατά τα έργα επεξεργασίας στις εγκαταστάσεις του νερού, ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία εξαρτάται από την εκάστοτε

χρησιμοποιούμενη μέθοδο επεξεργασίας αυτών. Πιο συγκεκριμένα, οι προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού δίνουν ποσοστά απομάκρυνσης (> 95%), με διεργασίες όπως είναι η οζόνωση, ενεργός άνθρακας και διύλιση και σε συνδυασμό με υπερδιήθηση, αντίστροφη ώσμωση και επαναμετάλλωση.



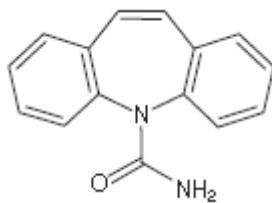
## 10.9 Κατηγορία φαρμακευτικών ενώσεων: ψυχιατρικά φάρμακα

### 10.9.1 Ουσία Carbamazepine

#### Περιγραφή

Η ουσία carbamazepine (CBZ) είναι ένα αντισπασμωδικό και αντιεπιληπτικό φάρμακο που χρησιμοποιείται κυρίως για τη θεραπεία της επιληψίας και της διπολικής διαταραχής, καθώς και της νευραλγίας τριδύμου (<http://en.wikipedia.org/wiki/Carbamazepine>).

Η ουσία carbamazepine έχει χημικό τύπο  $C_{15}H_{12}N_2O$  και μοριακό βάρος 236,3g/mol. Η συγκεκριμένη ουσία έχει προσδιοριστεί σε τάξεις συγκεντρώσεων γύρω στο 1 μg/l (Heberer, 2002b, Ferrari et al., 2003), ενώ απομακρύνεται αποτελεσματικά μέσω ενεργού άνθρακα, τη στιγμή που η ελάχιστη επεξεργασία που απαιτείται είναι η κροκίδωση με τριχλωριούχο σίδηρο (Ternes et al., 2002). Η χημική δομή της ουσίας φαίνεται στην εικόνα 1.



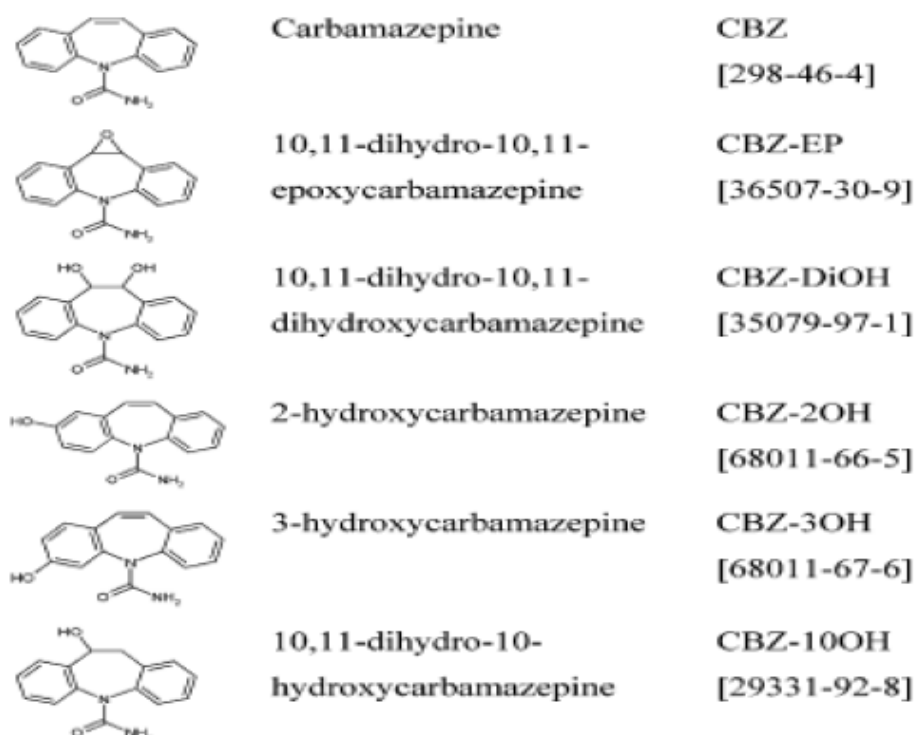
**Εικόνα 1.** Χημική δομή της ουσίας carbamazepine

Η ουσία έχει μικρή αποδόμηση κατά την έκθεσή της στον ήλιο, ενώ ο χρόνος υποδιπλασιασμού είναι στις 84-2.100 ώρες (A. Pal et al., 2010).

#### Ιδιότητες

Η ουσία carbamazepine παρουσιάζει ποσοστό βιοδιαθεσιμότητας στον ανθρώπινο οργανισμό, κατά τη διάρκεια θεραπευτικής χρήσης, κατά 80% (60-85 κατά τους Liu and Delgado (1994)). Κατά την είσοδο της στον ανθρώπινο οργανισμό μεταβολίζεται σε μεγάλο βαθμό στο ήπαρ, ενώ μόνο 2-3% της χορηγούμενης δόσης εκκρίνεται στην αρχική της μορφή κατά την ούρηση

(Mamoli et al., 2002, Ternes, 1998, <http://en.wikipedia.org/wiki/Carbamazepine>). Ο χρόνος ημιζωής της κυμαίνεται μεταξύ 25-65 ώρες. Η διαλυτότητα της συγκεκριμένης ουσίας στο νερό προσδιορίζεται χαμηλή, στο 0,01 mg/ml (P.K. Jjemba, 2006). Το μέγεθος  $K_{ow}$  είναι 2,93 (Jjemba, 2006), 2,45 (M. Petrovic and D. Barcelo, 2007) και το μέγεθος  $pK_a$  είναι 7 (13,9 κατά τους M. Petrovic and D. Barcelo, 2007). Ο χρόνος υποδιπλασιασμού της ουσίας στις ΕΕΛ κατά την βιοαποδόμηση είναι στις 3.000-5.600 ώρες (A. Pal et al., 2010). Οι μεταβολίτες της συγκεκριμένης ουσίας φαίνονται στην παρακάτω εικόνα.



**Εικόνα 2.** Μεταβολίτες της ουσίας carbamazepine

Πηγή: Miao (2005), Els Schuman (2008)

### Χρήσεις

Η καρμαμαζεπίνη είναι ένα από τα σημαντικότερα χρησιμοποιούμενα φάρμακα για την θεραπεία της επιληψίας καθώς και για νευραλγίες του προσώπου (νευροπαθητικοί πόνοι). Επιπροσθέτως χρησιμοποιείται για την αποκατάσταση της διπολικής κατάθλιψης (bipolar depression) (Clara et al., 2003) και μαζί με αντιψυχωσικά φάρμακα στη θεραπεία της σχιζοφρένειας



(<http://en.wikipedia.org/wiki/Carbamazepine>). Χρησιμοποιείται επίσης για τη θεραπεία της ελλειμματικής προσοχής και υπερκινητικότητας (ADHD), της σχιζοφρένειας, του σύνθετου περιφερειακού σύνδρομου πόνου, της παροξυσμικής ακραίας διαταραχής πόνου, της νευρομυοτονίας, της διαλείπουσας εκρηκτικής διαταραχής, της διαταραχής προσωπικότητας και μετα-διαταραχής μετατραυματικού στρες.

Στην περίπτωση της Αυστραλίας, η κατανάλωση της carbamazepine το 1998 ήταν 506,3 mg/κάτοικο, ενώ στην Αυστρία το 1997 ήταν 791,8 mg/κάτοικο (6.5 τόνους ετησίως (Sattelberger, 1999)). Κοντά σε αυτές τις τιμές βρίσκεται και η Γαλλία το 1998 (601,7 mg/κάτοικο), η Σουηδία το 2005 (820,2 mg/κάτοικο) και η Ελβετία το 2000 (556,8 mg/κάτοικο). Στην Φινλανδία το 1999 ήταν πιο μεγάλη η κατανάλωση, στα 1.019,2 mg/κάτοικο, όπου ακολουθεί η Πολωνία το 2000 (1.071,5 mg/κάτοικο). Αρκετά υψηλή βρίσκεται και η κατανάλωση στην Γερμανία το 2001 (946,6 mg/κάτοικο). Στην Ισπανία υπάρχει η μικρότερη κατανάλωση από τις αναφερθέντες χώρες, όπου το 2003 ήταν 463 mg/κάτοικο (M. Carballa et al., 2008).

### **Τοξικότητα**

Με τη μέθοδο του βιοφωτισμού εξετάστηκε η τοξικότητα της συγκεκριμένης ουσίας και διαπιστώθηκαν τα ακόλουθα. Ο μικροοργανισμός που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο *V. fisheri* και ως κριτήριο για τη μέτρηση της οξείας τοξικότητας θεωρήθηκε η τιμή του μεγέθους EC<sub>50</sub>, της συγκέντρωσης δηλαδή, όπου παρατηρήθηκε επίπτωση κατά 50%. Η συγκέντρωση αυτή προσδιορίστηκε στα 81.000 μg/l σε διάρκεια μισής ώρας (Ferrari et al., 2003).

Στη συνέχεια εξετάστηκε η τοξικότητα της συγκεκριμένης ουσίας με τη μέθοδο της αναστολής της κινητικότητας και διαπιστώθηκαν τα ακόλουθα. Ο μικροοργανισμός που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο *C. dubia* και ως κριτήριο για τη μέτρηση της οξείας τοξικότητας θεωρήθηκε η τιμή του μεγέθους EC<sub>50</sub>, η οποία προσδιορίστηκε στα 77.700 μg/l σε διάρκεια 48 ωρών (Ferrari et al., 2003). Επίσης, πραγματοποιήθηκε μέτρηση της χρόνιας τοξικότητας με κριτήριο τον προσδιορισμό της τιμής του μεγέθους LOEC (συγκέντρωση ελάχιστης παρατήρησης επίπτωσης) και NOEC (συγκέντρωση μη παρατήρησης

επίπτωσης). Οι τιμές των δύο παραπάνω μεγεθών ήταν 100 µg/l και 25 µg/l αντίστοιχα σε διάρκεια 7 ημερών (Ferrari et al, 2003). Το ενδεχόμενο τοξικότητας προσδιορίστηκε στο  $EP = 15,7$  ( $EP = 365days/C_{\text{περιβάλλον}} \times (NOEC)$ ).

Τέλος εξετάστηκε η τοξικότητα της συγκεκριμένης ουσίας με τη μέθοδο της επώασης και θνησιμότητας των προνυμφών και διαπιστώθηκαν τα ακόλουθα. Ο μικροοργανισμός που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο *D. rerio* και ως κριτήριο για τη μέτρηση της χρόνιας τοξικότητας θεωρήθηκε η τιμή των μεγεθών LOEC και NOEC, οι οποίες προσδιορίστηκαν στα 50.000 µg/l και 25.000 µg/l αντίστοιχα, σε διάρκεια 10 ημερών (Ferrari et al., 2003). Το ενδεχόμενο τοξικότητας προσδιορίστηκε στο  $EP = 0,02$ .

Πρόσφατες έρευνες έχουν συνδέσει γενετικές ανωμαλίες με την παρουσία της καρμπαμαζεπίνης (Samren et al, 1999) ενώ είναι τοξική σε φύκια και πρωτόζωα (Ferrari et al, 2003).

#### Δείκτης επικινδυνότητας

Ο δείκτης επικινδυνότητας ορίζεται ως το λόγο των μετρήσιμων τιμών των συγκεντρώσεων της ουσίας που εξετάζεται προς την εκτιμώμενη τιμή συγκέντρωσης της ουσίας που δεν προκαλεί κάποια επίπτωση. Η εκτιμώμενη τιμή προκύπτει από βιβλιογραφικά δεοδμένα κυρίως δεδομένα για την επίδραση της ουσίας σε μικροοργανισμούς. Η μετρήσιμη τιμή της συγκέντρωσης για λόγους ασφαλείας μπορεί να ληφθεί η μέγιστη τιμή της συγκέντρωσης που προσδιορίζεται. Εναλλακτικά, ως μετρούμενη τιμή συγκέντρωσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί και η εκτιμώμενη τιμή της συγκέντρωσης στον συγκεκριμένο αποδέκτη (M. Gros et al., 2010). Για τιμές του λόγου μικρότερες της μονάδας δε προκύπτει σοβαρός λόγος για την τοξικότητα της ουσίας που εξετάζεται. Σε τιμές του λόγου μεγαλύτερες της μονάδας, τότε είναι πιθανό να προκληθούν οικολογικές ή/ και τοξικές επιδράσεις στον συγκεκριμένο αποδέκτη (M. Gros et al., 2010).

Για την ουσία Carbamazepine έχει προσδιοριστεί η τιμή του δείκτη επικινδυνότητας ίση με 0,01, για την έξοδο ΕΕΛ, ενώ σε επιφανειακά νερά η τιμή μειώνεται στο 0,003 (M. Gros et al., 2010).

### Μεταβολική τύχη στο υδάτινο περιβάλλον

Συγκεντρώσεις της ουσίας της τάξεως των  $\mu\text{g/l}$  έχουν αναφερθεί σε διάφορες μονάδες επεξεργασίας αστικών λυμάτων και σε επιφανειακά νερά. Στις απορροές βιολογικών καθαρισμών στη Γερμανία ανιχνεύθηκε η καρμπαμαζεπίνη με μέση συγκέντρωση  $2,1 \mu\text{g/l}$  ενώ η μέγιστη τιμή ήταν  $6,3 \mu\text{g/l}$  (Ternes, 1998). Επίσης μετρήσεις που έγιναν σε απορροές μονάδων βιολογικής επεξεργασίας σε Ελλάδα, Γαλλία, Ιταλία, Σουηδία μετρήθηκαν συγκεντρώσεις μεταξύ  $0,3$  και  $1,2 \mu\text{g/l}$ . Η καρμπαμαζεπίνη έχει βρεθεί και σε επιφανειακά νερά στο Βερολίνο σε τιμές πάνω από  $1 \mu\text{g/l}$ . Ανάλογα αποτελέσματα για την ύπαρξη της ουσίας έχουν γίνει και σε υπόγεια (Seiler et al., 1999) και πόσιμα νερά (Webb et al., 2003). Οι Clara et al. (2004) έδειξαν ότι η καρμπαμαζεπίνη δεν αποδομείται ή συγκρατείται στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων. Από την άλλη μεριά η ουσία φωτοδιασπάται σε επιφανειακά νερά (Andreozzi et al., 2001) και μεταβολίζεται σε μικρότερου μοριακού βάρους ενώσεις μετά από οζονισμό (Andreozzi et al., 2002). Επίσης, σύμφωνα με την έρευνα των O.A. H. Jones et al. (2001) η ουσία ανιχνεύτηκε στις εξόδους των ΕΕΛ σε τιμές συγκεντρώσεων στην τάξη των  $6.300 \text{ ng/l}$ .

Επιπρόσθετα, στην είσοδο των ΕΕΝ η μέση συγκέντρωση της συγκεκριμένης ουσίας έχει προσδιοριστεί στα  $13 \text{ ng/l}$ , ενώ η μέγιστη βρίσκεται στα  $54 \text{ ng/l}$  (M. Huerta-Fontela et al., 2011). Σύμφωνα με την έρευνα των Kleywegt et al. (2011), η ουσία Carbamazepine εμφανίστηκε σε επεξεργασμένο πόσιμο νερό σε μέγιστη συγκέντρωση στα  $601 \text{ ng/l}$ . Επίσης το 95% του συνόλου των ανιχνεύσιμων περιπτώσεων για την ουσία αυτή βρέθηκε στα  $37 \text{ ng/l}$ . Παρόλα αυτά η μέση τιμή της συγκέντρωσης είναι στα  $0,21 \text{ ng/l}$ . Αρκετά μικρότερη μέγιστη συγκέντρωση προσδιορίζεται από τους Servos et al (2007), στα  $24 \text{ ng/l}$ , καθώς και από τους Stackelberg et al. (2004) στα  $258 \text{ ng/l}$ . Ακόμα, η συγκεκριμένη ουσία έχει βρεθεί σε μέγιστες συγκεντρώσεων στο πόσιμο νερό βρύσης στην τάξη των  $5 \text{ ng/l}$  (I. Ferrer et al., 2010) στο Κολοράντο και στα  $24 \text{ ng/l}$  στον Καναδά (Jones et al., 2005),  $258 \text{ ng/l}$  στην Αμερική,  $43,2 \text{ ng/l}$  στη Γαλλία και  $60 \text{ ng/l}$  στη Γερμανία (S. Mompelat et al., 2009). Η έρευνα των Kinney C.A. et al. (2006) έχει ανιχνεύσει τη συγκεκριμένη ουσία σε πόσιμο νερό σε τιμές συγκεντρώσεων που κυμαίνονται έως στα  $0,065 \mu\text{g/l}$ , ενώ τα στερεά μετά τη διύλιση του νερού περιείχαν την ουσία σε συγκέντρωση  $359 \mu\text{g/kg}$ .

Σε υπόγεια νερά, η συγκέντρωση της ουσίας έχει ανιχνευτεί σε μέση συγκέντρωση στα 9 ng/l, ενώ η μέγιστη συγκέντρωση προσδιορίζεται στα 44 ng/l (M. Huerta-Fontela et al., 2011). Αρκετά μεγαλύτερη συγκέντρωση στα 0,071 μg/l έχει προσδιοριστεί από τους Bruchet et al. (2005), ενώ η έρευνα των M.S. Fram and K. Belitz (2011) προσδιόρισε την ουσία σε μέση συγκέντρωση 0,04 μg/l και μέγιστη τα 0,42 μg/l.

Σε επιφανειακά νερά, η συγκεκριμένη ουσία έχει ανιχνευτεί σε συγκεντρώσεις της τάξης των 58 ng/l (M. Gros et al., 2010). Μεγαλύτερη τιμή συγκέντρωσης έχει προσδιοριστεί στα 356 ng/l τη στιγμή που η μέση τιμή κυμαίνεται έως τα 157 ng/l (B. Kasprzyk-Hordern et al., 2008 και A. Pal et al., 2010) ή στα 147 ng/l κατά τους I. Ferrer et al. (2010). Σε ενδιάμεσες, των παραπάνω, τιμές συγκεντρώσεων έχει ανιχνευτεί στα 0,093 μg/l από τους Kinney C.A. et al. (2006).

Τέλος, η συγκεκριμένη ουσία έχει ανιχνευτεί στην ιλύ σε τιμές συγκεντρώσεων που κυμαίνονται από 0,015 mg/kg (Kinney C.A. et al., 2006b) έως στα 69,6 mg/kg (Miao et al., 2005).

## **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων**

### Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας

Κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία, ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας είναι 11% (Q. Sui et al., 2010).

Κατά την καθίζηση των στερεών στην πρωτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων, με μικρό περιεχόμενο σε λίπη (60 mg/l), ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας είναι στο 21% το χειμώνα (12°C) και στο 19% το καλοκαίρι (25°C). Στην περίπτωση του υψηλού περιεχομένου σε λίπη (150 mg/l), ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας ανέρχεται στο 35% το χειμώνα και στο 35,5% το καλοκαίρι (M. Carballa et al., 2005).

Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας

Στα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων, η απομάκρυνση της ουσίας δεν παρουσιάζει σε γενικές γραμμές ικανοποιητικό ποσοστό απομάκρυνσης, το οποίο εξαρτάται από την προσθήκη επιπλέον τεχνικών, όπως η προσθήκη αμμωνίας ή οργανικού υποστρώματος. Παρόλα αυτά υπάρχουν ορισμένοι ερευνητές που προσβλέπουν σε πολύ καλά ποσοστά, έως και πλήρη απομάκρυνση της ουσίας.

Στην αερόβια δεξαμενή η μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας επιτυγχάνεται σε ποσοστό 6% (Sonia Suarez et al., 2010), ενώ στον ανοξικό αντιδραστήρα η μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας επιτυγχάνεται σε ποσοστό 1% (Sonia Suarez et al., 2010).

Η διεργασία της νιτροποίησης συμβάλλει στην απομάκρυνση της ουσίας με ανάλογο τρόπο. Για παράδειγμα σε αρχική συγκέντρωση αμμωνίας 20 mg/l, το ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας βρίσκεται στο 8,5%. Καθώς αυξάνεται συγκέντρωση της αμμωνίας στα 100 mg/l, το ποσοστό απομάκρυνσης αυξάνεται στο 40%. Η επιβεβαίωση της δράσης των νιτροποιητών στην απομάκρυνση της ουσίας επέρχεται με την προσθήκη αναστολέων των αυτοτροφικών βακτηρίων, κατά την οποία εξάγεται το αποτέλεσμα ότι η προσθήκη της allylthiourea (ATU) μειώνει το ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας στο 12%, σε σύγκριση με το ποσοστό που επιτυγχάνεται χωρίς την προσθήκη που είναι στο 38%, ενώ με την προσθήκη του αναστολέα  $\text{NaN}_3$ , το ποσοστό απομάκρυνσης μειώνεται στο 5%. Επιπρόσθετα, πειράματα που έγιναν σε συμβατικά συστήματα ενεργού ιλύος και σε συστήματα επεξεργασίας λυμάτων με ενισχυμένη τη διεργασία της νιτροποίησης (30mg  $\text{NH}_4\text{-N/gMLVSS/h}$ ), έδειξαν ότι στο τελευταίο σύστημα το ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας είναι στο 38%, σε σύγκριση με το αντίστοιχο ποσοστό απομάκρυνσης που επιτυγχάνεται από το συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος που είναι στο 8% (N.H. Tran et al., 2009).

Σε παρόμοιο αποτέλεσμα προκύπτει και η προσθήκη οργανικού υποστρώματος στον βιολογικό αντιδραστήρα μίας ΕΕΛ. Όπως αναφέρεται χωρίς την επιπλέον προσθήκη οξικού υποστρώματος, ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας βρίσκεται

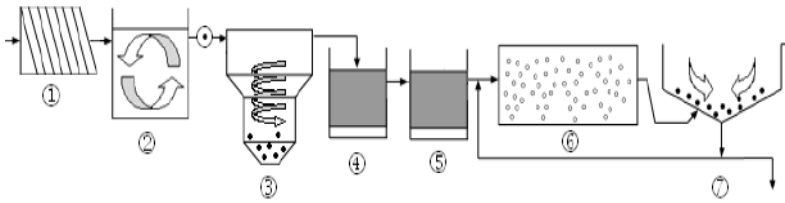
στο 10%. Με την περαιτέρω προσθήκη οξικού σε συγκέντρωση 100 mg/l, το ποσοστό απομάκρυνσης αυξάνεται στο 25% (N.H. Tran et al., 2009).

Κατά την δευτεροβάθμια επεξεργασία των λυμάτων, η συγκεκριμένη ουσία δεν εμφάνισε απομείωση της συγκέντρωσής της, αντίθετα, στην έξοδο της εγκατάστασης είχε μεγαλύτερη συγκέντρωση από την είσοδο κατά 60% (M. Gros et al., 2010) ή κατά 10% σύμφωνα με τους Q. Sui et al. (2010) ή στο 8% σύμφωνα με τους J. Sirma et al. (2010) ή στο εύρος 0-7% κατά τους Whelehan et al. (2010), ενώ σύμφωνα με την έρευνα των N.Vieno et al. (2007) ο αρνητικός βαθμός απομάκρυνσης βρίσκεται στο -105%. Στο συμπέρασμα αυτό καταλήγουν και οι έρευνες των Jelic et al. (2011), M. Clara et al. (2005), Radjenovic et al. (2009), T.A. Ternes et al. (2007), όπως και από την έρευνα των B. Kasprzyk-Hordern et al. (2009), οι οποίοι εν συνεχεία αναφέρουν αρνητικό βαθμό απομάκρυνσης και από ένα δευτεροβάθμιο σύστημα βιολογικών φίλτρων.

Σε αντίθεση με τους προηγούμενους ερευνητές, άλλες έρευνες δείχνουν ότι υφίσταται βαθμός απομάκρυνσης σε ποσοστό 52% (Lundstrom et al., 2010, Laven et al., 2009). Κοντά στο ίδιο ποσοστό (43%) προσδιορίζει και η έρευνα των N. Nakada et al. (2007), με ευρύ όρια από παλαιότερη μελέτη μεταξύ 0-78% (N. Nakada et al., 2006), ενώ σύμφωνα με την έρευνα των Besse and Garric (2007) το ποσοστό βρίσκεται μόλις στο 19%. Επίσης, παρόλο τον αρνητικό βαθμό απομάκρυνσης που προσδιορίστηκε από την έρευνα των Jelic et al. (2011), υπήρχαν περιπτώσεις όπου η απομάκρυνση της ουσίας επιτεύχθηκε σε ποσοστό έως 58%. Ακόμα υψηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης προσδιορίζονται από την έρευνα των V. Kostakoroulou et al. (2011) στην πόλη του Αγρινίου, όπου φτάνει το 88%.

Σύμφωνα με την έρευνα των V. Matamoros et al. (2009) σε 16 μικρής κλίμακας οικιακές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας είναι πλήρης.

Από εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων που λειτουργεί στο Αγρίνιο, το ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας βρίσκεται κατά μέσο όρο στο 35%, από ένα σύστημα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων (εικόνα 2- σημείο 7) (Stamatis et al., 2011).



**Εικόνα 2.** Διάγραμμα ροής της μονάδας επεξεργασίας λυμάτων της πόλης του Αγρινίου: 1. Σχάρες, 2. Δεξαμενή εξισορρόπησης ροής, 3. Δεξαμενή απομάκρυνσης αιωρούμενων στερεών, 4. Προανοξική δεξαμενή, 5. Δεξαμενή απομάκρυνσης φωσφόρου, 6. Δεξαμενή δευτεροβάθμιας επεξεργασίας, 7. Δευτεροβάθμια καθίζηση.®Σημεία δειγματοληψίας.

### MBR

Σε σύστημα βιομεμβρανών, ο βαθμός απομάκρυνσης δεν είναι καλύτερος, σε σύγκριση με το συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος, το οποίο επιβεβαιώνεται για την συγκεκριμένη ουσία, επειδή οι ερευνητές Radjenovic et al. (2009) και J. Sirma et al. (2010), δίνουν ένα βαθμό απομάκρυνσης στο 0% κατά μέσο όρο, ενώ η μέγιστη τιμή προσδιορίστηκε από τους τελευταίους στο ποσοστό 23%, το οποίο όμως είναι μικρότερο από τον αντίστοιχο μέγιστο βαθμό απομάκρυνσης του συστήματος της ενεργού ιλύος κατά 150%. Επιπρόσθετα, η έρευνα των W. Gebhardt and H. Fr. Schroder (2007) προσδιόρισε έναν βαθμό απομάκρυνσης στο 21%, ενώ οι S.A. Snyder et al. (2007) προσδιορίζουν σε ποσοστό μεγαλύτερο του 96%.

Σε μεγαλύτερο βαθμό απομάκρυνσης, μέσω της χρησιμοποίησης του συστήματος MBR, μεγαλύτερο από 50%, επιβεβαιώνει η έρευνα των Lundstrom et al. (2010) και Laven et al. (2009).

Σύμφωνα με την έρευνα των M. Clara et al. (2005), ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία από ένα σύστημα MBR κυμαίνεται μεταξύ 4,5-12,5%, ενώ υπήρχε και περίπτωση κατά την οποία, στην έξοδο της ΕΕΛ η συγκέντρωση της ουσίας ήταν σε μεγαλύτερη συγκέντρωση σε σχέση με αυτής της εισόδου, είτε στο σύστημα που λειτουργούσε με MBR (κατά 9% σύμφωνα με τους Kim et al. (2007)), είτε σε ΕΕΛ που λειτουργούσε με συμβατικό σύστημα

δευτεροβάθμιας επεξεργασίας. Επίσης, η συγκέντρωση είχε μεγαλύτερη τιμή στο σύστημα του MBR σε σύγκριση με την ΕΕΛ που λειτουργούσε με συμβατικό σύστημα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας κατά 1,5%. Εν γένει στις εξεταζόμενες εγκαταστάσεις ο βαθμός απομάκρυνσης είχε καλύτερα αποτελέσματα σε σύγκριση με την δευτεροβάθμια επεξεργασία ενός συμβατικού συστήματος ΕΕΛ.

### SBR

Η απομάκρυνση της ουσίας σε ένα σύστημα SBR (Sequencing Batch Reactors) εξαρτάται από τη αρχική συγκέντρωση της ουσίας που υπάρχει μέσα στη δεξαμενή. Για παράδειγμα, με προσθήκη 0,1  $\mu\text{M}$  της ουσίας επιτυγχάνεται απομάκρυνση σε ποσοστό 8,3%, με προσθήκη 1  $\mu\text{M}$  της ουσίας επιτυγχάνεται απομάκρυνση 7,6% και με προσθήκη 10  $\mu\text{M}$  της ουσίας επιτυγχάνεται απομάκρυνση 12,9% (S. Wang and C.K. Gunsch, 2011).

### Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας

Κατά τα έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας, ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας κυμαίνεται σε ποσοστά 59 – 98% της αρχικής συγκέντρωσης εισόδου της ουσίας στην εγκατάσταση.

Η διαδικασία της υπερδιήθησης σε λύματα εξόδου από δευτεροβάθμια επεξεργασία προσφέρει ικανοποιητικά αποτελέσματα στην μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας, εφόσον το ποσοστό απομάκρυνσης είναι στο 71% (S.A. Snyder et al., 2007).

Η διεργασία της οζόνωσης, ως τριτοβάθμια επεργασία των λυμάτων προσφέρει έναν συνολικό βαθμό απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας στο 59% (N. Nakada et al., 2007). Σε αρκετά μεγαλύτερο ποσοστό, πάνω από 90% αναφέρει η έρευνα των Q. Sui et al. (2010), ενώ στο 96% προσδιορίζει η έρευνα των W. Gebhardt and H. Fr. Schroder (2007).

Κατά την οζόνωση σε δόση όζοντος 0,2-0,4 mg  $\text{O}_3/\text{mg}$  TOC επιτυγχάνεται μείωση της συγκέντρωσης κάτω του ορίου ανίχνευσης της μεθόδου (A. Pal et al., 2010). Επιπρόσθετα, σε δόση όζοντος 2,5 mg/l επιτυγχάνεται απομάκρυνση



περισσότερο από 70%, ενώ σε δόση ελεύθερου χλωρίου 3,5 mg/l επιτυγχάνεται απομάκρυνση λιγότερο από 30% (A. Pal et al., 2010).

Σύμφωνα με την έρευνα των Rosal et al. (2008), η επεξεργασία με οζόνωση και υπεροξειδίου του υδρογόνου ( $H_2O_2$ ), προσέφερε έναν βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας σε ποσοστό 98% και σε διάρκεια μόλις 10 λεπτών. Επιπρόσθετα, η επεξεργασία με αλκαλική οζόνωση είχε την ίδια απόδοση και στον ίδιο χρόνο. Επιπρόσθετα, σύμφωνα με την έρευνα των W. Gebhardt and H. Fr. Schroder (2007), ο συνδυασμός της οζόνωσης και της υπεριώδους ακτινοβολίας επιφέρει έναν συνολικό βαθμό απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας στο 92%. Επιπρόσθετα, σύμφωνα με την ίδια έρευνα (W. Gebhardt and H. Fr. Schroder, 2007), ο συνδυασμός του συστήματος MBR με την οζόνωση επιφέρει έναν συνολικό βαθμό απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας στο 99%. Η περαιτέρω προσθήκη της υπεριώδους ακτινοβολίας, στο σύστημα του MBR με την οζόνωση, δεν μπορεί να αποδείξει την επίδρασή του UV, εφόσον η ουσία ήδη ανιχνεύεται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις.

Εναλλακτικά, ο συνδυασμός του συστήματος MBR με το υπεροξειδίου του υδρογόνου και την υπεριώδη ακτινοβολία επιφέρει έναν συνολικό βαθμό απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας στο 99% (W. Gebhardt and H. Fr. Schroder, 2007).

Η εφαρμογή της υπεριώδους ακτινοβολίας σε δόση 40 mJ/cm<sup>2</sup> επιφέρει βαθμό απομάκρυνσης μικρότερο από 30% (A. Pal et al., 2010). Ο χρόνος ημι-ζωής κατά την φωτοδιάσπαση (photodegradation) για την συγκεκριμένη ουσία φτάνει τις 100 ημέρες σε χειμερινή περίοδο και σε γεωγραφικό πλάτος 50°. Η παρουσία νιτρικών σε συγκέντρωση 5-15 mg/l έχει ως αποτέλεσμα την περαιτέρω μείωση του χρόνου ημιζωής. Επιπρόσθετα, η παρουσία χουμικών οξέων σε συγκέντρωση 5 mg/l ενεργούν ως εσωτερικά φίλτρα κατά τη διάρκεια της φωτοδιάσπασης της ουσίας (R. Andreozzi et al., 2003). Ακόμα, σύμφωνα με την έρευνα των W. Gebhardt and H. Fr. Schroder (2007), ο συνδυασμός του υπεροξειδίου του υδρογόνου και της υπεριώδους ακτινοβολίας επιφέρει έναν συνολικό βαθμό απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας στο 92%.

Η επεξεργασία της εξόδου των ΕΕΛ, μετά από δευτεροβάθμια επεξεργασία, με κοκκώδη ενεργό άνθρακα (GAC), έδωσε την περαιτέρω μείωση στη

συγκέντρωση της carbamazepine κατά 23% (D.P. Grover et al., 2011). Για την απομάκρυνση της ουσίας σε ποσοστό 90% η δόση του ενεργού άνθρακα σε σκόνη που χρησιμοποιήθηκε ήταν 11 mg/l, ενώ η δόση του κοκκώδη ενεργού άνθρακα ήταν 14 mg/l, ενώ η αρχική συγκέντρωση της ουσίας ήταν στα 500 ng/l (Z. Yu et al., 2009).

Η επεξεργασία των λυμάτων μετά τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας με την μέθοδο της αμμοδιήθησης, προσφέρει έναν βαθμό απομάκρυνσης, ο οποίος είναι μικρότερος σε σύγκριση με το απλό δευτεροβάθμιο σύστημα επεξεργασίας (43%) (Lundstrom et al., 2010, Laven et al., 2009). Μεγαλύτερο ποσοστό, στο 56%, δίνει η έρευνα των N. Nakada et al. (2007). Η περαιτέρω επεξεργασία, μετά την αμμοδιύλιση, με το σύστημα MBBR προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης 58% (Lundstrom et al., 2010, Laven et al., 2009). Εναλλακτικά, η αμμοδιήθηση σε συνέχεια με οζόνωση προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης μεγαλύτερο από 84% (Lundstrom et al., 2010, Laven et al., 2009). Τέλος, η αμμοδιύλιση, σε συνέχεια με οζόνωση και το σύστημα MBBR προσφέρουν βαθμό απομάκρυνσης μεγαλύτερο από 99% (Lundstrom et al., 2010, Laven et al., 2009).

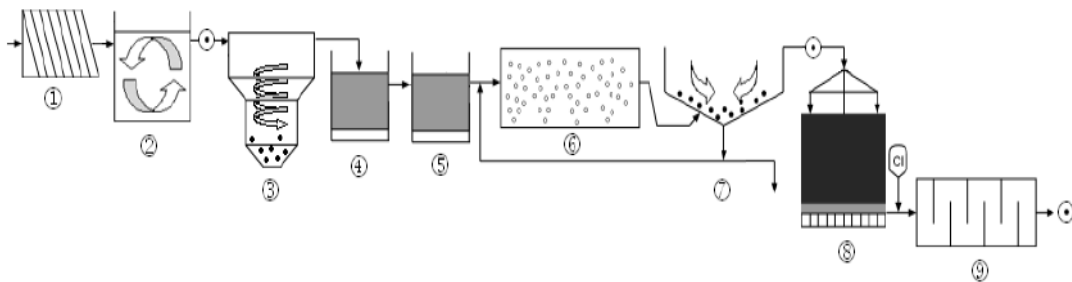
Επιπρόσθετα, ο συνδυασμός των αμμόφιλτρων με μονάδα χλωρίωσης, μετά τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας, προσφέρει έναν συνολικό βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας γύρω στο 92% (V. Kostakoroulou et al., 2011).

Σύμφωνα με την έρευνα των S. D. Kim et al. (2007) ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας από την διεργασία της αντίστροφης ώσμωσης βρίσκεται σε ποσοστό μεγαλύτερο του 97%, εφόσον η συγκέντρωση στην έξοδο προσδιορίστηκε κάτω του ορίου ανίχνευσης. Η περαιτέρω προσθήκη της υπεριώδους ακτινοβολίας, στην διεργασία της αντίστροφης ώσμωσης, δεν μπορεί να αποδείξει την επίδρασή του UV, εφόσον η ουσία ήδη ανιχνεύεται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις.

Ακόμα, σύμφωνα με την ίδια έρευνα (S. D. Kim et al., 2007) ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας από την διεργασία της νανοδιύλισης βρίσκεται σε ποσοστό μεγαλύτερο του 97%, εφόσον η συγκέντρωση στην έξοδο προσδιορίστηκε κάτω του ορίου ανίχνευσης. Η περαιτέρω προσθήκη της υπεριώδους ακτινοβολίας, στην διεργασία της νανοδιύλισης, δεν μπορεί να

αποδείξει την επίδρασή του UV, εφόσον η ουσία ήδη ανιχνεύεται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις.

Από εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων που λειτουργεί στο Αγρίνιο, το συνολικό ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας βρίσκεται κατά μέσο όρο στο 50%, από ένα σύστημα τριτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων (εικόνα 3-σημείο 9) που περιλαμβάνει αμμόφιλτρα και μονάδα χλωρίωσης (Stamatis et al., 2011).



**Εικόνα 3.** Διάγραμμα ροής της μονάδας επεξεργασίας λυμάτων της πόλης του Αγρινίου: 1. Σχάρες, 2. Δεξαμενή εξισορρόπησης ροής, 3. Δεξαμενή απομάκρυνσης αιωρούμενων στερεών, 4. Προανοξική δεξαμενή, 5. Δεξαμενή απομάκρυνσης φωσφόρου, 6. Δεξαμενή δευτεροβάθμιας επεξεργασίας, 7. Δευτεροβάθμια καθίζηση, 8. Αμμόφιλτρα, 9. Μονάδα χλωρίωσης.®Σημεία δειγματοληψίας.

Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις ΕΕΛ δίνονται στους πίνακες που ακολουθούν.

**Πίνακας 1α.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων	
Βαθμός απομάκρυνσης (%)	Αναφορά
11	Q. Sui et al. (2010)
35 (υψηλό περιεχόμενο σε λίπη, χειμώνας)	M. Carballa et al. (2005)

<b>Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
19 (χαμηλό περιεχόμενο σε λίπη, χειμώνας)	M. Carballa et al. (2005)
35,5 (υψηλό περιεχόμενο σε λίπη, καλοκαίρι)	M. Carballa et al. (2005)
21 (χαμηλό περιεχόμενο σε λίπη, καλοκαίρι)	M. Carballa et al. (2005)

**Πίνακας 1β.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
-9	Kim et al. (2007)
0 (μέγιστη τιμή 23)	Radjenovic et al. (2009) J. Sipma et al. (2010)
4,5-12,5	M. Clara et al. (2005)
21	W. Gebhardt and H. Fr. Schroder (2007)
50	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)
96	S.A. Snyder et al. (2007)

**Πίνακας 1γ.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
100	V. Matamoros et al. (2009)
88	V. Kostakopoulou et al. (2011)
0-78	N. Nakada et al. (2006)
52	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)
43	N. Nakada et al. (2007)
35	Stamatis et al. (2011)
19	Besse and Garric (2007)
6 (αερόβια δεξαμενή)	Sonia Suarez et al. (2010)
1 (ανοξικός αντιδραστήρας)	Sonia Suarez et al. (2010)
8,5 (20 mg/l αμμωνία)	N.H. Tran et al. (2009)
40 (100 mg/l αμμωνία)	N.H. Tran et al. (2009)
12 (προσθήκη allylthiourea)	N.H. Tran et al. (2009)
5 (προσθήκη NaN <sub>3</sub> )	N.H. Tran et al. (2009)
8 (τυπική τιμή NH <sub>4</sub> -N/gMLVSS/h)	N.H. Tran et al. (2009)
38 (30mg NH <sub>4</sub> -N/gMLVSS/h)	N.H. Tran et al. (2009)
10 (χωρίς προσθήκη οργανικού υποστρώματος)	N.H. Tran et al. (2009)
25 (100mg οργανικό υπόστρωμα)	N.H. Tran et al. (2009)
0-7	Whelehan et al. (2010)
-105	N.Vieno et al. (2007)
-60	M. Gros et al. (2010)
-10	Q. Sui et al. (2010)

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
-8	J. Sipma et al. (2010), Jelic et al. (2011), M. Clara et al. (2005), Radjenovic et al. (2009), T.A. Ternes et al. (2007), B. Kasprzyk-Hordern et al. (2009)

**Πίνακας 1δ.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
71 (υπερδιήθηση)	S.A. Snyder et al. (2007)
59 (οζόνωση)	N. Nakada et al. (2007)
> 90 (οζόνωση)	Q. Sui et al. (2010)
96 (οζόνωση)	W. Gebhardt and H. Fr. Schroder (2007)
70-100 (οζόνωση)	A. Pal et al. (2010)
98 (οζόνωση και υπεροξείδιο του υδρογόνου)	Rosal et al. (2008)
92 (οζόνωση και υπεριώδη ακτινοβολία)	W. Gebhardt and H. Fr. Schroder (2007)
> 99 (MBR και οζόνωση)	W. Gebhardt and H. Fr. Schroder (2007)
> 99 (MBR, οζόνωση και UV)	W. Gebhardt and H. Fr. Schroder (2007)
> 99 (MBR, υπεροξείδιο του υδρογόνου και UV)	W. Gebhardt and H. Fr. Schroder (2007)

<b>Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
92 (υπεροξειδίου του υδρογόνου και UV)	W. Gebhardt and H. Fr. Schroder (2007)
98 (αλκαλική οζόνωση)	Rosal et al. (2008)
< 30 (χλωρίωση)	A. Pal et al. (2010)
< 30 (υπεριώδη ακτινοβολία)	A. Pal et al. (2010)
23-90 (ενεργός άνθρακας)	D.P. Grover et al. (2011)
43 (αμμοδιύλιση)	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)
56 (αμμοδιύλιση)	N. Nakada et al. (2007)
58 (αμμοδιύλιση και MBBR)	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)
84 (αμμοδιύλιση και οζόνωση)	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)
> 99 (αμμοδιύλιση, οζόνωση και MBBR)	Lundstrom et al. (2010), Laven et al. (2009)
92 (αμμοδιύλιση και χλωρίωση)	V. Kostakopoulou et al. (2011)
50 (αμμοδιύλιση και χλωρίωση)	Stamatis et al. (2011)
> 97 (αντίστροφη ώσμωση)	S. D. Kim et al. (2007)
> 97 (αντίστροφη ώσμωση και UV)	S. D. Kim et al. (2007)
> 97 (νανοδιύλιση)	S. D. Kim et al. (2007)
> 97 (νανοδιύλιση και UV)	S. D. Kim et al. (2007)

### Έργα επεξεργασίας της ιλύος

Σύμφωνα με την έρευνα των Carballa et al. (2007), η ουσία Carbamazepine εισέρχεται σε συγκέντρωση στα 0,5 µg/l και ύστερα από μεσοφιλική αναερόβια χώνευση σε εργαστηριακή κλίμακα η συγκέντρωση στην έξοδο του χωνευτή ήταν στα 15,2 µg/l, ενώ η προσρόφηση στην βιομάζα ήταν στα 0,3 µg/l. Αντίστοιχα, σε θερμοφιλικό αναερόβιο χωνευτή η συγκέντρωση στην υδατική φάση και στη βιομάζα ήταν 12,9 µg/l και 0,2 µg/l, αντίστοιχα. Δεν υφίσταται επομένως να προσδιοριστεί ο βαθμός απομάκρυνσης για τη συγκεκριμένη ουσία.

Κατά την προ-οζονισμένη μεσοφιλική χώνευση της ιλύος, ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας ξεπέρασε το 15%. Επιπρόσθετα, κατά την θερμοφιλική χώνευση της ιλύος, ο βαθμός απομάκρυνσης έφτασε στο ποσοστό των 68% (M. Carballa et al., 2007). Η δόση του όζοντος ήταν 20 mg O<sub>3</sub>/g TSS.

### **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού**

#### Συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού

Η προχλωρίωση προσφέρει απομάκρυνση της συγκεκριμένης ουσίας όπου η μέση συγκέντρωση μειώνεται κατά 23% σε μέσες τιμές συγκεντρώσεων και κατά 9% σε μέγιστες τιμές συγκεντρώσεων (M. Huerta-Fontela et al., 2011).

Η κροκίδωση επιτυγχάνει έναν βαθμό απομάκρυνσης για την ουσία σε ποσοστό μικρότερο από 10% (Y. Zhang and S.-U. Geiben, 2010).

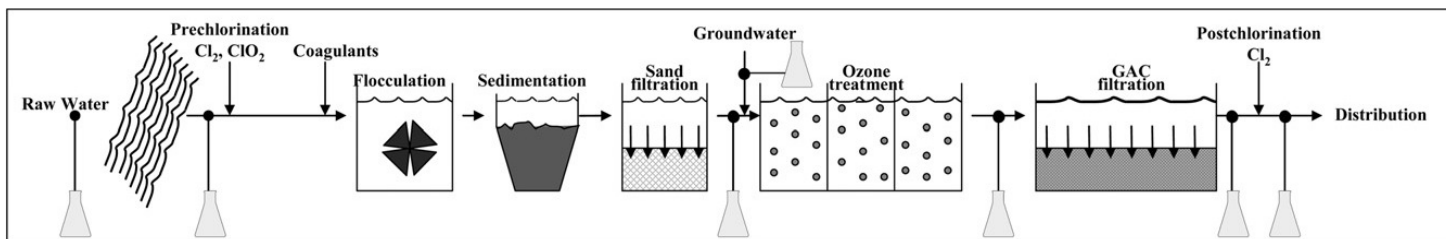
Επιπρόσθετα, ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας κατά την διεργασία του αμμοδιωλιστηρίου, σε σύγκριση με τη συγκέντρωση εισόδου στην εγκατάσταση επεξεργασίας νερού υπολογίζεται κατά 46%, βάσει των μέσων τιμών και 31% βάσει των μέγιστων τιμών συγκέντρωσης (M. Huerta-Fontela et al., 2011).

Τέλος, σύμφωνα με την έρευνα των P.E. Stackelberg et al. (2007), η ουσία απομακρύνεται από το συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού σε ποσοστό 85%.



Προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού

Ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας κατά τα στάδια επεξεργασίας μίας εγκατάστασης επεξεργασίας νερού που περιλαμβάνει τα στάδια της προχλωρίωσης, κροκίδωση/συσσωμάτωση, καθίζηση, αμμοδιύλιση, οζόνωση, ενεργό άνθρακα και μετά-χλωρίωση (σχήμα 1), σε σύγκριση με τη συγκέντρωση εισόδου στην εγκατάσταση επεξεργασίας νερού, είναι πλήρη (100%) και πραγματοποιείται κατά το στάδιο της οζόνωσης (M. Huerta-Fontela et al., 2011).



**Σχήμα 1.** Στάδια επεξεργασίας του πόσιμου νερού κατά την έρευνα των M. Huerta-Fontela et al. (2011)

Εναλλακτικά, η επεξεργασία με ενεργό άνθρακα μειώνει τη συγκέντρωση της ουσίας σε ποσοστό μεγαλύτερο του 90% (Y. Zhang and S.-U. Geiben, 2010).

Ακόμα, ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας κατά την διεργασία της οζόνωσης, σε σύγκριση με τη συγκέντρωση εισόδου στην εγκατάσταση επεξεργασίας νερού είναι πλήρης (100%), δεδομένου ότι δεν ανιχνεύεται κάποια συγκέντρωση στην έξοδο της διεργασίας (M. Huerta-Fontela et al., 2011), ενώ η έρευνα των Y. Zhang and S.-U. Geiben (2010) προσδιορίζει ποσοστό μεγαλύτερο του 90%.

Επιπρόσθετα, η εφαρμογή της νανοδιύλισης προσέδωσε έναν βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας σε ποσοστό μεγαλύτερο του 97%, ενώ η διεργασία της αντίστροφης ώσμωσης προσέδωσε έναν βαθμό απομάκρυνσης σε ποσοστό μεγαλύτερο του 98% (Radjenovic et al., 2008). Τέλος, σύμφωνα με την έρευνα των Hua et al. (2006) η διεργασία της οζόνωσης, σε δόση όζοντος 1,5-2,0 mg/l, επέφερε μείωση στη συγκέντρωση της ουσίας σε ποσοστό που κυμαίνεται από 82% έως πλήρης απομάκρυνσης της.

Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις EEN δίνονται στους πίνακες που ακολουθούν.

**Πίνακας 2α.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού. Συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού.

<b>Συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
23 (προχλωρίωση)	M. Huerta-Fontela et al. (2011)
10 (κροκίδωση)	Y. Zhang and S.-U. Geiben (2010)
46 (αμμοδιύλιση)	M. Huerta-Fontela et al. (2011)
85	P.E. Stackelberg et al. (2007)

**Πίνακας 2β.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού. Προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού.

<b>Προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
90 (ενεργός άνθρακας)	Y. Zhang and S.-U. Geiben (2010)
> 97 (νανοδιύλιση)	Radjenovic et al. (2008)
> 98 (αντίστροφη ώσμωση)	Radjenovic et al. (2008)
82-100 (οζόνωση)	Hua et al. (2006)
> 90 (οζόνωση)	Zhang and S.-U. Geiben (2010)
100 (οζόνωση)	M. Huerta-Fontela et al. (2011)
100 (οζόνωση και ενεργός άνθρακας)	M. Huerta-Fontela et al. (2011)

## Συμπέρασμα

Ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας Carbamazepine δεν εξαρτάται από το pH του διαλύματος εφόσον αυξανόμενου του pH από το 5 στο 9, παρατηρείται σταθερός βαθμός απομάκρυνσης της φαρμακευτικής ουσίας στο 98% (J.R. Dominguez et al., 2011).

Η απομείωση της συγκέντρωσης της συγκεκριμένης ουσίας σε μία ΕΕΛ εξασφαλίζεται από την πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια επεξεργασία των λυμάτων κατά τα 2/3 και στη συνέχεια το υπόλοιπο 1/3 της συγκέντρωσης απομακρύνεται μέσω της αμμοδιύλισης και της οζόνωσης (τριτοβάθμια επεξεργασία λυμάτων) (N. Nakada et al., 2007). Σε διαμετρικά αντίθετη άποψη βρίσκεται η έρευνα των Sui et al. (2010), οι οποίοι αναφέρουν ότι η απομείωση της συγκέντρωσης της ουσίας εξασφαλίζεται από την τριτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων σε ποσοστό πάνω από 90% της συνολικής απομάκρυνσης, ενώ δίνει μικρό βάρος κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία.

Σύμφωνα με την έρευνα των J.H. Al-Rifai et al. (2011), η ουσία απομακρύνεται σε ποσοστό πάνω από 70% από ένα συμβατικό σύστημα επεξεργασίας λυμάτων, ενώ σε ποσοστό έως 30% απομακρύνεται μέσω των προχωρημένων μεθόδων επεξεργασίας όπως είναι η μικροδιύλιση και η αντίστροφη ώσμωση (τριτοβάθμια επεξεργασία).

Η καρβαμαζεπίνη είναι μία μέτρια υδρόφιλη χημική ένωση και απομακρύνεται μερικών λόγω της προσρόφησής της πάνω στα στερεά σωματίδια κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας των λυμάτων, ενώ είναι ανθεκτική στην βιοδιάσπαση. Η μέση ποσοστιαία απομάκρυνσή της μετά την τριτοβάθμια επεξεργασία υπολογίστηκε 50,7% (Stamatis et al., 2011) και είναι παρόμοια με αναφορές άλλων ερευνητών (Fent K. et al., 2006, Lin A.C. et al., 2009), ενώ η μέση ποσοστιαία απομάκρυνσή της μετά την δευτεροβάθμια επεξεργασία υπολογίστηκε σε ποσοστό 40% (Stamatis et al., 2011). Άλλες αναφορές εντούτοις εμφανίζουν χαμηλότερες τιμές απομάκρυνσης για την καρβαμαζεπίνη (Kasprzyk-Hordern et al., 2009, Gomez M.J. et al., 2007).

Επιπρόσθετα, σύμφωνα με την έρευνα των Longli Bo et al. (2009), η απομάκρυνση της συγκέντρωσης της ουσίας πραγματοποιείται σε πολύ μεγάλο ποσοστό από την προσρόφιση στην ιλύ, δεδομένου ότι ενώ η συγκέντρωση της

ουσίας στην υγρή φάση προσδιορίστηκε στα 101,492 µg/l, η συγκέντρωσή της στην ιλύ από ένα σύστημα MBR προσδιορίστηκε στα 65,074 µg/g MLSS.

Ως προς την κατάστροψη ενός ισοζυγίου μάζας, η έρευνα των S. Wang and C.K. Gunsch (2011), αποφαίνεται ότι από την συνολική συγκέντρωση της ουσίας, σε ένα σύστημα SBR αρχικής συγκέντρωσης 10 µM, σε ποσοστό 88% παραμένει στην υδατική φάση, ένα ποσοστό 5% βιοαποδομείται από τους μικροοργανισμούς, ενώ το υπόλοιπο 7% της συγκέντρωσης της ουσίας προσροφείται στην ιλύ. Επιπρόσθετα, σε batch πειράματα έχει αποδειχτεί ότι η συγκέντρωση της ουσίας που παραμένει στην υδατική φάση βρίσκεται σε ποσοστό 90%, ενώ η βιοαποδόμηση βρίσκεται στο 2% και η προσρόφηση στην ιλύ σε ποσοστό 8%.

Κατά τα έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας, έχει παρατηρηθεί, κατά την βιβλιογραφική ανασκόπηση, ότι η συγκέντρωση της συγκεκριμένης ουσίας μειώνεται σε σχετικά μικρό ποσοστό (11%), ενώ η απομάκρυνση εξαρτάται από το περιεχόμενο των λυμάτων σε λίπη, καθώς και από τις επικρατούσες περιβαλλοντικές συνθήκες. Πιο συγκεκριμένα, σε υψηλό περιεχόμενο σε λίπη, η απομάκρυνση της ουσίας προσδιορίζεται σε ποσοστό 35%, ενώ σε χαμηλό περιεχόμενο σε λίπη, η απομάκρυνση της ουσίας, κατά τα έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας βρίσκεται σε ποσοστό 19-21%, με την υψηλότερη τιμή του εύρους να συναντάται το καλοκαίρι.

Κατά τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας κυμαίνεται από αρνητικά ποσοστά έως 100%, με το μέσο όρο των βαθμών απομάκρυνσης να βρίσκεται πάνω από 40%. Επισημαίνεται ότι η απόδοση στην απομάκρυνση της ουσίας αυξάνεται με τη ενίσχυση της δράσης των αυτοτροφικών βακτηρίων, προσθέτοντας αμμωνία, ενώ αντίστοιχα ο βαθμός απομάκρυνσης μειώνεται προσθέτοντας διάφορους αναστολείς της δράσης των αυτοτροφικών βακτηρίων (allylthiourea,  $\text{NaN}_3$ ). Επιπρόσθετα, η προσθήκη οργανικού υποστρώματος αυξάνει την απόδοση στην απομάκρυνση της ουσίας, αλλά σε μικρότερο βαθμό σε σύγκριση με την προσθήκη αμμωνίας.

Κατά τα έργα επεξεργασίας λυμάτων με σύστημα βιομεμβρανών (MBR), ο βαθμός απομάκρυνσης κυμαίνεται στο διάστημα από αρνητικές τιμές έως 96%, με το μέσο όρο των βαθμών απομάκρυνσης να βρίσκεται πάνω από 30%.

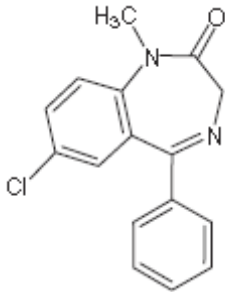
Κατά τα έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία εξαρτάται από την εκάστοτε χρησιμοποιούμενη μέθοδο επεξεργασίας αυτών. Πιο συγκεκριμένα, η επεξεργασία με χλωρίωση ή εναλλακτικά με υπεριώδη ακτινοβολία προσφέρουν το μικρότερο βαθμό απομάκρυνσης (< 30%), η αμμοδιύλιση βρίσκεται στο διάστημα 43-56%, ο ενεργός άνθρακας στο 23-90, η υπερδιήθηση στο 71%, η οζόνωση στο 59-100%, η αλκαλική οζόνωση στο 98%, ενώ ο συνδυασμός αυτών (οζόνωση και υπεροξείδιο του υδρογόνου ή εναλλακτικά οζόνωση και υπεριώδη ακτινοβολία ή εναλλακτικά MBR και οζόνωση ή εναλλακτικά αμμοδιύλιση και χλωρίωση ή εναλλακτικά αντίστροφη ώσμωση και UV) προσφέρουν βαθμό απομάκρυνσης πάνω από 92%.



### 10.9.2 Ουσία Diazepam

#### Περιγραφή

Η ουσία Diazepam είναι κατασταλτικό, αγχολυτικό και μυοχαλαρωτικό με χημικό τύπο  $C_{16}H_{13}ClN_2O$  και μοριακό βάρος 284,7g/mol. Η ουσία αυτή ανήκει σε μια ομάδα φαρμάκων που καλούνται βενζοδιαζεπίνες και επηρεάζει τις χημικές ουσίες στον εγκέφαλο που μπορούν να προκαλούν άγχος. Η χημική δομή της ουσίας φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί.



**Εικόνα 1.** Χημική δομή της ουσίας diazepam

#### Ιδιότητες

Το μέγεθος  $K_{ow}$  είναι 2,98 (Jjemba, 2006), το  $pK_a$  είναι 3,4 και το ποσοστό βιοδιαθεσιμότητας σε ανθρώπινο οργανισμό κατά τη διάρκεια θεραπευτικής χρήσης είναι στο 85-100 (Jjemba, 2006) και μεταβολίζεται από το ήπαρ (<http://en.wikipedia.org/wiki/Diazepam>). Το ποσοστό το οποίο απεκκρίνεται προσδιορίζεται στο 1% (Smith-Kielland et al., 2001), ενώ ο χρόνος ημιζωής της κυμαίνεται στις 20-100 ώρες (<http://en.wikipedia.org/wiki/Diazepam>). Η συγκεκριμένη ουσία έχει προσδιοριστεί ότι μπορεί να περιέχει μεταβολίτες της σε ποσοστό 22-43% της λαμβανόμενης δόσης (Smith-Kielland et al., 2001), ενώ η φύση της είναι ισχυρά λιποφιλική.

## **Χρήσεις**

Η ουσία diazepam χρησιμοποιείται συνήθως για τη θεραπεία του άγχους, της αϋπνίας, των επιληπτικών κρίσεων, συμπεριλαμβανομένων των επιληπτικών καταστάσεων, των μυϊκών σπασμών (όπως στις περιπτώσεις του τετάνου), στο σύνδρομο ανήσυχων ποδιών, στη στέρησης αλκοόλ, στη νόσος του Meniere, στο σύνδρομο stiff-man, στη μυϊκή υπερτονία ή σπαστικότητα, σε μυϊκές συσπάσεις τοπικής αιτιολογίας και σε βλάβες του ανώτερου κινητικού νευρώνα (<http://eof1.eof.gr/Syntagologio/Chapter10.htm#102>). Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί πριν από ορισμένες ιατρικές διαδικασίες (όπως οι ενδοσκοπήσεις) για να μειωθεί η ένταση και το άγχος και σε ορισμένες χειρουργικές επεμβάσεις για την πρόκληση αμνησίας. (<http://en.wikipedia.org/wiki/Diazepam>).

Στην περίπτωση της Αυστραλίας, η κατανάλωση του Diazepam το 1998 ήταν 371,7 mg/κάτοικο, ενώ στην Αυστρία το 1997 ήταν αρκετά χαμηλότερα, στα 15,6 mg/κάτοικο. Κοντά σε αυτές τις τιμές βρίσκεται η Ισπανία το 2003 (20,8 mg/κάτοικο), η Σουηδία το 2005 (19,8 mg/κάτοικο) και η Πολωνία το 2000 (12,9 mg/κάτοικο). Στην Φινλανδία το 1999 ήταν πιο μεγάλη η κατανάλωση, στα 38,5 mg/κάτοικο, ενώ την μικρότερη κατανάλωση εμφανίζουν η Γαλλία το 1998 (6,8 mg/κάτοικο), η Γερμανία το 2001 (5,3 mg/κάτοικο) και η Ελβετία το 2000 (5,5 mg/κάτοικο) (M. Carballa et al., 2008).

## **Μεταβολική τύχη στο υδάτινο περιβάλλον**

Στην είσοδο των EEN η μέση συγκέντρωση της συγκεκριμένης ουσίας έχει προσδιοριστεί στα 3 ng/l, ενώ η μέγιστη βρίσκεται στα 12 ng/l (M. Huerta-Fontela et al., 2011). Επιπρόσθετα, σε υπόγεια νερά, η συγκέντρωση της ουσίας δεν έχει ανιχνευτεί σε κάποια συγκέντρωση (M. Huerta-Fontela et al., 2011), ενώ αντίθετα, σε επιφανειακά νερά η ουσία αυτή έχει ανιχνευτεί σε συγκεντρώσεις της τάξης των 2 ng/l (M. Gros et al., 2010). Σε μεγαλύτερες τιμές συγκεντρώσεων έχει προσδιοριστεί από την έρευνα των Moldovan Z. (2006), σε τιμές που κυμαίνονται έως τα 0,034 μg/l.



Ακόμα, η συγκεκριμένη ουσία έχει βρεθεί σε μέγιστες συγκεντρώσεις στο πόσιμο νερό βρύσης στην τάξη των 10 ng/l στην Αγγλία (Jones et al., 2005) και 23,5 ng/l στην Ιταλία (S. Mompelat et al., 2009).

### **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων**

#### Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας

Κατά τα έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων, η απομάκρυνση της ουσίας πραγματοποιείται σε ποσοστό 19-25% κατά την προσθήκη κροκιδωτικών, ενώ κατά την καθίζηση σε υψηλό περιεχόμενο σε λίπη, ο βαθμός απομάκρυνσης ανέρχεται σε ποσοστό 49-52%.

Πιο συγκεκριμένα, η συσσωμάτωση/ κροκίδωση κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων επιφέρει ένα βαθμό απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας από την υδατική φάση. Η προσθήκη του κροκιδωτικού  $\text{FeCl}_3$  προσφέρει έναν βαθμό απομάκρυνσης κατά 25%, ενώ η προσθήκη του κροκιδωτικού  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  προσφέρει έναν βαθμό απομάκρυνσης κατά 19%. Εναλλακτικά, η προσθήκη του κροκιδωτικού PAX προσφέρει έναν βαθμό απομάκρυνσης κατά 5% (M. Carballa et al., 2005).

Κατά την καθίζηση των στερεών στην πρωτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων, με μικρό περιεχόμενο σε λίπη (60 mg/l), ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας είναι στο 39% το χειμώνα (12°C) και στο 43% το καλοκαίρι (25°C). Στην περίπτωση του υψηλού περιεχομένου σε λίπη (150 mg/l), ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας ανέρχεται στο 52% το χειμώνα και στο 49% το καλοκαίρι (M. Carballa et al., 2005).

#### Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας

Στην αερόβια δεξαμενή η μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας επιτυγχάνεται σε ποσοστό 17% (Sonia Suarez et al., 2010), ενώ στον ανοξικό αντιδραστήρα η μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας επιτυγχάνεται σε ποσοστό 16% (Sonia Suarez et al., 2010).

### Έργα επεξεργασίας της ιλύος

Σύμφωνα με την έρευνα των Carballa et al. (2007), η ουσία Diazepam εισέρχεται σε συγκέντρωση που βρίσκεται κάτω από το όριο ανίχνευσης και ύστερα από μεσοφιλική αναερόβια χώνευση σε εργαστηριακή κλίμακα η συγκέντρωση στην έξοδο του χωνευτή ήταν στα 7,4 µg/l, ενώ η προσρόφηση στην βιομάζα ήταν αμελητέα. Αντίστοιχα, σε θερμοφιλικό αναερόβιο χωνευτή η συγκέντρωση στην υδατική φάση ήταν 6,8 µg/l. Ο συνολικός βαθμός απομάκρυνσης για τη συγκεκριμένη ουσία προσδιορίστηκε στο 50%.

Κατά την προ-οζονισμένη μεσοφιλική χώνευση της ιλύος, ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας ήταν μικρότερος από τον αντίστοιχο βαθμό απομάκρυνσης κατά την συμβατική χώνευση της ιλύος κατά 7%, φθάνοντας στο ποσοστό των 43%. Αντίθετα, κατά την θερμοφιλική χώνευση της ιλύος, ο βαθμός απομάκρυνσης ήταν μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο βαθμό απομάκρυνσης κατά την συμβατική χώνευση της ιλύος κατά 12%, φθάνοντας στο ποσοστό των 51% (M. Carballa et al., 2007). Η δόση του όζοντος ήταν 20 mg O<sub>3</sub>/g TSS.

### Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας

Η διεργασία της οζόνωσης, ως τριτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων προσφέρει έναν συνολικό βαθμό απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας στο 53% (W. Gebhardt and H. Fr. Schroder, 2007). Η περαιτέρω προσθήκη της διεργασίας της υπεριώδους ακτινοβολίας, στο παραπάνω σύστημα της οζόνωσης συνεισφέρει περισσότερο στην απομάκρυνση της ουσίας δίνοντας ένα συνολικό ποσοστό στο 77%. Επιπρόσθετα, σύμφωνα με την ίδια έρευνα (W. Gebhardt and H. Fr. Schroder, 2007), ο συνδυασμός του υπεροξειδίου του υδρογόνου και της υπεριώδους ακτινοβολίας επιφέρει έναν συνολικό βαθμό απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας στο 61%. Ακόμα, σύμφωνα με την έρευνα των W. Gebhardt and H. Fr. Schroder (2007), ο συνδυασμός του συστήματος MBR με την οζόνωση επιφέρει έναν συνολικό βαθμό απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας στο 65%. Η περαιτέρω προσθήκη της διεργασίας της υπεριώδους ακτινοβολίας, στο παραπάνω σύστημα (MBR και οζόνωση) συνεισφέρει περισσότερο στην απομάκρυνση της ουσίας και δίνει ένα ποσοστό

88%. Επίσης, σύμφωνα με την ίδια έρευνα (W. Gebhardt and H. Fr. Schroder, 2007), ο συνδυασμός του συστήματος MBR με το υπεροξείδιο του υδρογόνου και την υπεριώδη ακτινοβολία επιφέρει έναν συνολικό βαθμό απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας στο 73%.

Η διαδικασία της υπερδιήθησης σε λύματα εξόδου από δευτεροβάθμια επεξεργασία προσφέρει ικανοποιητικά αποτελέσματα στην μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας, εφόσον το ποσοστό απομάκρυνσης είναι στο 84% (S.A. Snyder et al., 2007).

**Πίνακας 1α.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
25 (προσθήκη κροκιδωτικού FeCl <sub>3</sub> )	M. Carballa et al. (2005)
19 (προσθήκη κροκιδωτικού Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> )	M. Carballa et al. (2005)
5 (προσθήκη κροκιδωτικού PAX)	M. Carballa et al. (2005)
39 (χαμηλό περιεχόμενο σε λίπη, χειμώνας)	M. Carballa et al. (2005)
43 (χαμηλό περιεχόμενο σε λίπη, καλοκαίρι)	M. Carballa et al. (2005)
52 (υψηλό περιεχόμενο σε λίπη, χειμώνας)	M. Carballa et al. (2005)
49 (υψηλό περιεχόμενο σε λίπη, καλοκαίρι)	M. Carballa et al. (2005)

**Πίνακας 1β.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
17 (αερόβια δεξαμενή)	Sonia Suarez et al. (2010)
16 (ανοξικός αντιδραστήρας)	Sonia Suarez et al. (2010)

**Πίνακας 1δ.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
53 (οζόνωση)	W. Gebhardt and H. Fr. Schroder (2007)
77 (οζόνωση και υπεριώδη ακτινοβολία)	W. Gebhardt and H. Fr. Schroder (2007)
61 (υπεροξειδίου του υδρογόνου και UV)	W. Gebhardt and H. Fr. Schroder (2007)
65 (MBR και οζόνωση)	W. Gebhardt and H. Fr. Schroder (2007)
73 (MBR, υπεροξειδίου του υδρογόνου και UV)	W. Gebhardt and H. Fr. Schroder (2007)
88 (MBR, οζόνωση και UV)	W. Gebhardt and H. Fr. Schroder (2007)
84 (υπερδιήθηση)	S.A. Snyder et al. (2007)

## Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού

### Συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού

Η προχλωρίωση προσφέρει απομάκρυνση της συγκεκριμένης ουσίας δεδομένου ότι η μέση συγκέντρωση μειώνεται κατά 66% σε μέσες τιμές συγκεντρώσεων και κατά 50% σε μέγιστες τιμές συγκεντρώσεων (M. Huerta-Fontela et al., 2011).

Ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας κατά την διεργασία του αμμοδιυλιστηρίου, σε σύγκριση με τη συγκέντρωση εισόδου στην εγκατάσταση επεξεργασίας νερού δεν προσφέρει ιδιαίτερα αποτελέσματα και υπολογίζεται απομείωση της συγκέντρωσης κατά 66% (καμμία αλλαγή μετά την προχλωρίωση), βάσει των μέσων τιμών και 58% βάσει των μέγιστων τιμών συγκέντρωσης (ελάχιστη απομάκρυνση μετά την προχλωρίωση) (M. Huerta-Fontela et al., 2011).

### Προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού

Ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας κατά την διεργασία της οζόνωσης, σε σύγκριση με τη συγκέντρωση εισόδου στην εγκατάσταση επεξεργασίας νερού είναι κατά 83% βάσει των μέσων τιμών και 95% βάσει των μέγιστων τιμών συγκέντρωσης (M. Huerta-Fontela et al., 2011).

Ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας κατά την διεργασία διήθησης μέσω ενεργού άνθρακα, σε σύγκριση με τη συγκέντρωση εισόδου στην εγκατάσταση επεξεργασίας νερού είναι πλήρης (100%), δεδομένου ότι δεν ανιχνεύεται κάποια συγκέντρωση στην έξοδο της διεργασίας (M. Huerta-Fontela et al., 2011).

Συμπερασματικά, ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας κατά τα στάδια επεξεργασίας μία εγκατάστασης επεξεργασίας νερού με προχωρημένες μεθόδους, σε σύγκριση με τη συγκέντρωση εισόδου στην εγκατάσταση επεξεργασίας νερού είναι πλήρη (100%) και πραγματοποιείται κατά το στάδιο διήθησης μέσω ενεργού άνθρακα (M. Huerta-Fontela et al., 2011).

Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις EEN δίνονται στους πίνακες που ακολουθούν.

**Πίνακας 2α.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού. Συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού.

<b>Συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
66 (προχλωρίωση)	M. Huerta-Fontela et al. (2011)
66 (αμμοδιύλιση)	M. Huerta-Fontela et al. (2011)

**Πίνακας 2β.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού. Προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού.

<b>Προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
83 (οζόνωση)	M. Huerta-Fontela et al. (2011)
100 (ενεργός άνθρακας)	M. Huerta-Fontela et al. (2011)

### **Συμπέρασμα**

Κατά τα έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας, έχει παρατηρηθεί, κατά την βιβλιογραφική ανασκόπηση, ότι η απομάκρυνση της συγκεκριμένης ουσίας εξαρτάται από το περιεχόμενο των λυμάτων σε λίπη, την προσθήκη κροκιδωτικού, καθώς και από τις επικρατούσες περιβαλλοντικές συνθήκες. Πιο συγκεκριμένα, σε υψηλό περιεχόμενο σε λίπη, η απομάκρυνση της ουσίας προσδιορίζεται σε ποσοστό 52% το χειμώνα και 49% το καλοκαίρι, ενώ σε χαμηλό περιεχόμενο σε λίπη, η απομάκρυνση της ουσίας, κατά τα έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας βρίσκεται σε ποσοστό 39-43%, με την υψηλότερη

τιμή του εύρους να συναντάται το καλοκαίρι. Η προσθήκη κροκιδωτικού προσφέρει σχετικά μικρό ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας που κυμαίνεται 5-25%, ανάλογα με το είδος του κροκιδωτικού που προστίθεται. Για παράδειγμα, η καλύτερη απομάκρυνση (19-25%) πραγματοποιείται κατά την προσθήκη είτε του  $\text{FeCl}_3$  είτε του  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , ενώ κατά την προσθήκη του PAX το ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας μειώνεται στο 5%.

Κατά τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα και συγκεκριμένα βρίσκεται στο 16-17% για κάθε επιμέρους στάδιο, όπως είναι ο ανοξικός αντιδραστήρας ή η αερόβια δεξαμενή.

Κατά τα έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία εξαρτάται από την εκάστοτε χρησιμοποιούμενη μέθοδο επεξεργασίας αυτών. Πιο συγκεκριμένα, η επεξεργασία με οζόνωση προσφέρει το μικρότερο βαθμό απομάκρυνσης σε ποσοστό 53%, ενώ η υπερδιήθηση δίνει πολύ ικανοποιητικό ποσοστό στο 84%. Συνδυασμός διεργασιών όπως η οζόνωση και υπεριώδη ακτινοβολία ή εναλλακτικά υπεροξείδιο του υδρογόνου και υπεριώδη ακτινοβολία ή εναλλακτικά MBR και οζόνωση ή εναλλακτικά MBR και υπεροξείδιο του υδρογόνου ή οζόνωση και UV, προσφέρουν βαθμό απομάκρυνσης που κυμαίνεται μεταξύ 61-88%.

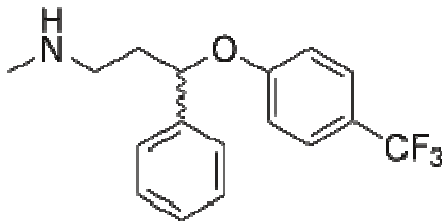




### 10.9.3 Ουσία Fluoxetine

#### Περιγραφή

Η ουσία fluoxetine είναι ένα αντικαταθλιπτικό φάρμακο της κατηγορίας των αναστολέων επαναπρόσληψης σεροτονίνης (<http://en.wikipedia.org/wiki/Fluoxetine>). Το norfluoxetine είναι παράγωγο της fluoxetine (S. Zorita et al., 2009). Ο χημικός τύπος της ουσίας  $C_{17}H_{18}F_3NO$  και το μοριακό βάρος στα 309,33 g/mol. Η χημική δομή της ουσίας φαίνεται στην εικόνα 1 (<http://en.wikipedia.org/wiki/Fluoxetine>).



**Εικόνα 1.** Χημική δομή της ουσίας fluoxetine

#### Ιδιότητες

Το ποσοστό βιοδιαθεσιμότητας στον ανθρώπινο οργανισμό είναι στο 72%, φθάνοντας το μέγιστο ποσοστό σε 6-8 ώρες. Η ουσία αυτή μεταβολίζεται στο ήπαρ και ο χρόνος ημιζωής κυμαίνεται στις 1-3 ημέρες σε οξύ επεισόδια και στις 4-6 ημέρες σε χρόνιες καταστάσεις (<http://en.wikipedia.org/wiki/Fluoxetine>).

#### Χρήσεις

Η φλουοξετίνη χρησιμοποιείται συχνά για τη θεραπεία της μείζονος κατάθλιψης, της διπολικής διαταραχής, της ιδεοψυχαναγκαστικής διαταραχής, της νευρικής βουλμίας, της διαταραχής πανικού και της προεμμηνορροϊκής δυσφορικής διαταραχής. Έχει επίσης χρησιμοποιηθεί για την καταπληξία, την παχυσαρκία, την εξάρτηση από το αλκοόλ, καθώς και της ευκαιριακής άμετρης διατροφικής διαταραχής (<http://en.wikipedia.org/wiki/Fluoxetine>).

Η φλουοξετίνη έχει εγκριθεί για τη θεραπεία της μείζονος κατάθλιψης (συμπεριλαμβανομένης της παιδιατρικής κατάθλιψη), ψυχαναγκαστική-καταναγκαστική διαταραχή (ενήλικων και παιδιατρικών πληθυσμών), η νευρική βουλιμία, διαταραχή πανικού και προεμμηνορροϊκό δυσφορική διαταραχή (<http://en.wikipedia.org/wiki/Fluoxetine>).

### **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων**

#### Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Ο βαθμός απομάκρυνσης κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία για το fluoxetine μπορεί να θεωρηθεί πλήρης εφόσον από την συγκέντρωση εισόδου στην εγκατάσταση μειώνεται σε συγκέντρωση κάτω του ορίου ανίχνευσης της μεθόδου στην έξοδο της πρωτοβάθμιας καθίζησης. Για το παράγωγο του, το norfluoxetine, ισχύουν ακριβώς τα ίδια συμπεράσματα (S. Zorita et al, 2009).

#### Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Στην αερόβια δεξαμενή η μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας επιτυγχάνεται σε ποσοστό 92% (Sonia Suarez et al., 2010), ενώ στον ανοξικό αντιδραστήρα η μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας επιτυγχάνεται σε ποσοστό 84% (Sonia Suarez et al., 2010).

Σύμφωνα με την έρευνα των Radjenovic et al. (2009), ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας είναι στο 33,1%, ενώ η έρευνα των J. Sipma et al. (2010) προσδιορίζει σε ποσοστό 33%. Επιπρόσθετα, ο βαθμός απομάκρυνσης κατά την δευτεροβάθμια επεξεργασία για την συγκεκριμένη ουσία μπορεί να θεωρηθεί πλήρης εφόσον από την συγκέντρωση εισόδου στην εγκατάσταση μειώνεται σε συγκέντρωση κάτω του ορίου ανίχνευσης της μεθόδου στην έξοδο της δευτεροβάθμιας καθίζησης (S. Zorita et al, 2009).

MBR

Σύμφωνα με την έρευνα των Radjenovic et al. (2009), ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας είναι στο 98%, όπως και η έρευνα των J. Sipma et al. (2010) κατά την οποία προσδιορίζεται το ίδιο ποσοστό.

Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Σύμφωνα με την έρευνα των Rosal et al. (2008), η επεξεργασία με οζόνωση και υπεροξείδιο του υδρογόνου (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), προσέφερε έναν βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας σε ποσοστό 94% και σε διάρκεια μόλις 10 λεπτών. Επιπρόσθετα, η επεξεργασία με αλκαλική οζόνωση είχε απόδοση 97% και σε χρόνο 5 λεπτών.

Η τριτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων, και συγκεκριμένα η κροκίδωση ή/και η αμμοδιύλιση φαίνεται να μην προσφέρει και ιδιαίτερα αποτελέσματα στην απομάκρυνση της fluoxetine δεδομένου του γεγονότος ότι από την πρωτοβάθμια κιόλας επεξεργασία των λυμάτων η συγκέντρωση της ουσίας βρίσκεται κάτω του ορίου ανίχνευσης της μεθόδου (S. Zorita et al, 2009).

Τέλος, η διαδικασία της υπερδιήθησης σε λύματα εξόδου από δευτεροβάθμια επεξεργασία προσφέρει ικανοποιητικά αποτελέσματα στην μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας, εφόσον το ποσοστό απομάκρυνσης είναι στο 69% (S.A. Snyder et al., 2007).

Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις ΕΕΛ δίνονται στους πίνακες που ακολουθούν.

**Πίνακας 1α.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
100	S. Zorita et al. (2009)

**Πίνακας 1β.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
100	S. Zorita et al. (2009)
92 (αερόβια δεξαμενή)	Sonia Suarez et al. (2010)
84 (ανοξικός αντιδραστήρας)	Sonia Suarez et al. (2010)
33,1	Radjenovic et al. (2009)
33	J. Sipma et al. (2010)

**Πίνακας 1γ.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
98	Radjenovic et al. (2009)
98	J. Sipma et al. (2010)

**Πίνακας 1δ.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
94 (υπεροξειδίου του υδρογόνου και οζόνωση)	Rosal et al. (2008)
69 (υπερδιήθηση)	S.A. Snyder et al. (2007)
Αμετάβλητος (κροκίδωση ή/και αμμοδιύλιση)	S. Zorita et al. (2009)

## Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού

Τα στερεά μετά τη διύλιση περιείχαν την ουσία σε συγκέντρωση 58,6 μg/kg.

### Συμπέρασμα

Η έρευνα των Sonia Suarez et al. (2010) αναφέρει ότι κατά την αερόβια επεξεργασία, ο βιολογικός μετασχηματισμός συμβάλλει στην διάσπαση της ουσίας σε ποσοστό πάνω από 90%, ενώ κατά την ανοξική ζώνη το ποσοστό συμβολής είναι στο 80-90%.

Κατά τα έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας, έχει παρατηρηθεί, κατά την βιβλιογραφική ανασκόπηση, ότι η συγκέντρωση της συγκεκριμένης ουσίας μειώνεται σε πλήρη ποσοστό (100%).

Κατά τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας κυμαίνεται από 33% έως 100%, με το μέσο όρο των βαθμών απομάκρυνσης να βρίσκεται πάνω από 55%. Η επίδραση του βιολογικού αντιδραστήρα στη μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας βρίσκεται σε ποσοστό 92%, ενώ η δράση του ανοξικού αντιδραστήρα βρίσκεται σε ποσοστό 84%.

Κατά τα έργα επεξεργασίας λυμάτων με σύστημα βιομεμβρανών (MBR), ο βαθμός απομάκρυνσης βρίσκεται στο 98%.

Κατά τα έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία εξαρτάται από την εκάστοτε χρησιμοποιούμενη μέθοδο επεξεργασίας αυτών. Πιο συγκεκριμένα, η επεξεργασία με κροκίδωση ή/και αμμοδιύλιση προσφέρουν μηδενικό βαθμό απομάκρυνσης, ενώ διεργασίες όπως η υπερδιήθηση και ο συνδυασμός του υπεροξειδίου του υδρογόνου με την οζόνωση προσφέρουν βαθμό απομάκρυνσης 69% και 94% αντίστοιχα.



### **10.9.4 Ουσία Lorazepam**

#### **Περιγραφή**

Η ουσία lorazepam ανήκει στην κατηγορία των αγχολυτικών (C.M. Coetsier et al., 2009).

#### **Μεταβολική τύχη στο υδάτινο περιβάλλον**

Η συγκεκριμένη ουσία έχει ανιχνευτεί σε επιφανειακά νερά σε συγκεντρώσεις της τάξης των 40 ng/l (M. Gros et al., 2010).

#### **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων**

##### Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Σύμφωνα με την έρευνα των Jelic et al. (2011), το αντιβιοτικό lorazepam, δεν είχε τόσο καλό βαθμό απομάκρυνσης, εφόσον έφτανε το 30%. Σύμφωνη είναι και η γνώμη των ερευνητών Bendz et al. (2005), Gobel et al. (2007) και Kasprzyk-Hordern et al. (2009).





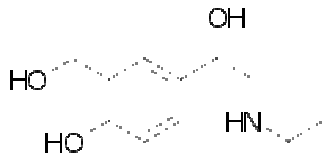
## 10.10 Κατηγορία φαρμακευτικών ενώσεων: βήτα- παρεμποδιστές

### 10.10.1 Ουσία Salbutamol (*albuterol*)

#### Περιγραφή

Η ουσία salbutamol ή albuterol είναι ένας αναστολέας βραχείας δράσης αδρενεργικών υποδοχέων-β2. Βρίσκεται στην αγορά, μεταξύ άλλων εμπορικών ονομάτων, ως Ventolin (<http://en.wikipedia.org/wiki/Salbutamol>).

Η ουσία αυτή ανήκει στην οικογένεια των φαρμάκων που είναι γνωστά ως αδρενεργικά βρογχοδιασταλτικά, τα οποία εισπνέονται μέσω του στόματος για το άνοιγμα του βρόγχων (αεραγωγοί) στους πνεύμονες (<http://www.drugs.com/cons/salbutamol.html>). Ο χημικός τύπος της ουσίας είναι  $C_{13}H_{21}NO_3$  και το μοριακό της βάρος είναι στα 239,31 g/mol. Η χημική δομή της ουσίας φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί.



Η ονομασία κατά IUPAC είναι (RS)-4-[2-(tert-butylamino)-1-hydroxyethyl]-2-(hydroxymethyl)phenol.

**Εικόνα 1.** Χημική δομή της ουσίας salbutamol

#### Ιδιότητες

Η ουσία salbutamol κατά την είσοδο της στον ανθρώπινο οργανισμό μεταβολίζεται στο ήπαρ και ο χρόνος ημιζωής της βρίσκεται στις 1,6 ώρες (<http://en.wikipedia.org/wiki/Salbutamol>).

## **Χρήσεις**

Η ουσία salbutamol χρησιμοποιείται για τη θεραπεία ή την πρόληψη του βρογχόσπασμου σε ασθενείς με άσθμα, βρογχίτιδα, εμφύσημα, και άλλες ασθένειες των πνευμόνων, συμπεριλαμβανομένης και της χρόνιας αποφρακτικής πνευμονοπάθειας. Η ουσία αυτή προσφέρει ανακούφιση από το βήχα, το συριγμό, τη δύσπνοια και τη ταραγμένη αναπνοή, αυξάνοντας τη ροή του αέρα μέσω των βρόγχων (<http://www.drugs.com/cons/salbutamol.html>).

## **Μεταβολική τύχη στο υδάτινο περιβάλλον**

Στην είσοδο των ΕΕΝ η μέση συγκέντρωση της συγκεκριμένης ουσίας έχει προσδιοριστεί στα 27 ng/l, ενώ η μέγιστη συγκέντρωση βρίσκεται στα 86 ng/l (M. Huerta-Fontela et al., 2011). Επιπλέον, η συγκέντρωση της ουσίας έχει ανιχνευτεί σε υπόγεια νερά σε μέση συγκέντρωση στα 2 ng/l, ενώ η μέγιστη συγκέντρωση προσδιορίζεται στα 9 ng/l (M. Huerta-Fontela et al., 2011).

Τέλος, η μέγιστη συγκέντρωση στα επιφανειακά νερά έχει καταγραφεί στα 4 ng/l τη στιγμή που η μέση τιμή, κατά τους ίδιους ερευνητές κυμαίνεται έως τα 0,5 ng/l (B. Kasprzyk-Hordern et al., 2008).

## **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων**

### Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Η έρευνα των Jelic et al. (2011), αναφέρει ότι ο βαθμός απομάκρυνσης του salbutamol δεν είναι σταθερός και μεταβάλλεται, ανάλογα την εγκατάσταση και τις συνθήκες λειτουργίας της. Για παράδειγμα η έρευνα των Castiglioni et al. (2006), αναφέρει πολύ χαμηλή ή μηδενική απομάκρυνση της συγκεκριμένης ουσίας, ενώ η έρευνα των Kasprzyk-Hordern et al. (2009), αναφέρει υψηλότερους βαθμούς απομάκρυνσης, μεγαλύτερους από 70%. Επίσης, η έρευνα των Jones et al. (2007) προσδιορίζει σε ποσοστό 95%.

Επιπρόσθετα, σύμφωνα με την έρευνα των B. Kasprzyk-Hordern et al. (2009) ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας από ένα δευτεροβάθμιο σύστημα ενεργού

λύος είναι στο 90%, ενώ από ένα δευτεροβάθμιο σύστημα προσκολλημένης βιομάζας (βιολογικά φίλτρα) είναι στο 65%.

Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Σύμφωνα με την έρευνα των Rosal et al. (2008), η επεξεργασία με οζόνωση και υπεροξείδιο του υδρογόνου (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), προσέφερε έναν βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας σε ποσοστό 33% και σε διάρκεια μόλις 5 λεπτών, ενώ η επεξεργασία με αλκαλική οζόνωση είχε απόδοση 20% στον ίδιο χρόνο.

Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις ΕΕΛ δίνονται στους πίνακες που ακολουθούν.

**Πίνακας 1α.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
Μεταβαλλόμενος	Jelic et al. (2011)
Πολύ χαμηλή ή μηδενικός	Castiglioni et al. (2006)
65 (βιολογικά φίλτρα)	Kasprzyk-Hordern et al. (2009)
> 70 (μέγιστη τιμή 90)	Kasprzyk-Hordern et al. (2009)
95	Jones et al. (2007)

**Πίνακας 1β.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
33 (οζόνωση και υπεροξείδιο του υδρογόνου)	Rosal et al. (2008)
20 (αλκαλική οζόνωση)	Rosal et al. (2008)

### **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού**

#### Συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού

Η προχλωρίωση δεν προσφέρει απομάκρυνση της συγκεκριμένης ουσίας, αντίθετα, στην έξοδο αυτής η συγκέντρωση της προσδιορίζεται σε υψηλότερα επίπεδα κατά 37% των τιμών των συγκεντρώσεων κατά την είσοδο της ουσίας στην εγκατάσταση (M. Huerta-Fontela et al., 2011).

Το αμμοδιυλιστήριο επίσης δεν προσφέρει απομάκρυνση της συγκεκριμένης ουσίας, αντίθετα, στην έξοδο αυτού η συγκέντρωση της προσδιορίζεται σε υψηλότερα επίπεδα κατά 18% των τιμών των συγκεντρώσεων κατά την είσοδο της ουσίας στην εγκατάσταση (M. Huerta-Fontela et al., 2011).

#### Προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού

Ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας κατά τα στάδια επεξεργασίας μία εγκατάστασης επεξεργασίας νερού με προχωρημένες μεθόδους επεξεργασίας του, σε σύγκριση με τη συγκέντρωση εισόδου στην εγκατάσταση, είναι πλήρη (100%) και πραγματοποιείται κατά το στάδιο της οζόνωσης (M. Huerta-Fontela et al., 2011).

Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις ΕΕΝ δίνονται στους πίνακες που ακολουθούν.

**Πίνακας 2α.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού. Συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού.

<b>Συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
-37 (προχλωρίωση)	M. Huerta-Fontela et al. (2011)
-18 (αμμοδιυλιστήριο)	M. Huerta-Fontela et al. (2011)

**Πίνακας 2β.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού. Προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού.

<b>Προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
100 (οζόνωση)	M. Huerta-Fontela et al. (2011)

### **Συμπεράσματα**

Κατά τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας κυμαίνεται από μηδενικά ποσοστά έως 95%, με το μέσο όρο των βαθμών απομάκρυνσης να βρίσκεται πάνω από 70%.

Κατά τα έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία εξαρτάται από την εκάστοτε χρησιμοποιούμενη μέθοδο επεξεργασίας αυτών. Πιο συγκεκριμένα, η επεξεργασία με αλκαλική οζόνωση προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας κατά 20%, ενώ η επεξεργασία με οζόνωση και υπεροξείδιο του υδρογόνου επιτυγχάνει βαθμό απομάκρυνσης κατά 33%.

Κατά τα έργα επεξεργασίας στις εγκαταστάσεις του νερού, ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία εξαρτάται από την εκάστοτε χρησιμοποιούμενη μέθοδο επεξεργασίας αυτών. Πιο συγκεκριμένα, η

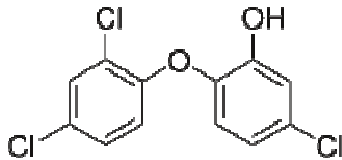
επεξεργασία με το συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού και συγκεκριμένα κατά την προχλωρίωση και την αμμοδιύλιση δεν επιτυγχάνεται κάποιος βαθμός απομάκρυνσης της αρχικής συγκέντρωσης. Άλλες προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας νερού δίνουν πολύ καλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης (έως και πλήρη), με διεργασίες όπως είναι η οζόνωση.

## 10.11 Κατηγορία φαρμακευτικών ενώσεων: αντισηπτικά

### 10.11.1 Ουσία Triclosan

#### Περιγραφή

Η ουσία triclosan έχει αντιβακτηριακή και αντιμυκητιακή δράση. Πρόκειται για μία πολυχλωρο-φαινοξυοξέα-φαινόλη. Ο χημικός τύπος της ουσίας είναι  $C_{12}H_7Cl_3O_2$  και το μοριακό της βάρος είναι στα 289,54 g/mol. Η χημική δομή της ουσίας φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί.



Η ονομασία κατά IUPAC είναι 5-chloro-2-(2,4-dichlorophenoxy)phenol

**Εικόνα 1.** Χημική δομή της ουσίας triclosan

#### Ιδιότητες

Η ουσία triclosan έχει την ικανότητα να απορροφάει ηλιακό φως και κατά συνέπεια είναι δυνατόν να φωτοδιασπάται (Pillonel et al., 1999), αντιθέτως είναι πολύ δύσκολα υδρολύσιμη (Ciba Specialty Holding Inc., 1998) ενώ κατά το στάδιο της αερόβιας βιολογικής επεξεργασίας διασπάται σε ποσοστό 79% (Singer et al., 2002).

#### Χρήσεις

Η ουσία triclosan χρησιμοποιείται ως συντηρητικό ή αντισηπτικό μέσο σε διάφορα φαρμακευτικά προϊόντα όπως αντιμικροβιακά σαπούνια, κρέμες προσώπου, στοματικά διαλύματα και οδοντόπαστες (πρόληψη ουλίτιτιδας). Η συνεχώς αυξανόμενη επιθυμία της αγοράς για προϊόντα υγιεινής έχει επεκτείνει

τη χρήση της τριχλωζάνης στη βιομηχανία υφασμάτων για την παρασκευή αθλητικών ειδών, χαλιών, παπουτσιών και στρωμάτων. Στην Ευρώπη χρησιμοποιούνται περίπου 350 τόνοι της ουσίας αυτής με την εμπορική ονομασία Irgasan DP 300 ή Irgacare MP σαν αντιμικροβιακό συστατικό σε ένα πλήθος προϊόντων. Η συγκεκριμένη ουσία επιπρόσθετα, βρίσκεται υπό αναθεώρηση από το FDA Υγείας του Καναδά (<http://en.wikipedia.org/wiki/Triclosan>).

### **Τοξικότητα**

Η τοξική δράση της triclosan σε είδη άλγεων έχει μελετηθεί πρόσφατα και για παράδειγμα έχει υπολογιστεί ότι η συγκέντρωση ασφαλείας της ουσίας για να μην επιδράσει πάνω στο είδος *Scenedesmus subspicatus* είναι 50 ng/l (Ciba Specialty Holding Inc., 1998). Επιπρόσθετα, η ουσία triclosan είναι τοξική για τους υδρόβιους μικροοργανισμούς σε επίπεδα συγκεντρώσεων όπως βρίσκονται στο περιβάλλον. Η ουσία αυτή αναστέλλει τη φωτοσύνθεση στα φύκια τα οποία είναι υπεύθυνα για ένα μεγάλο μέρος της φωτοσύνθεσης στη Γη (<http://en.wikipedia.org/wiki/Triclosan>).

Η έρευνα των Stasinakis et al. (2006), έδειξε σε συγκέντρωση 500 µg/l του οιστρογόνου TCS ανέστειλε την δράση των αυτοτροφικών μικροοργανισμών, ενώ δεν είχε καμμία επίδραση πάνω στη δράση των ετεροτροφικών μικροοργανισμών και στην απομάκρυνση του COD.

Ο δείκτης επικινδυνότητας, όπως εκφράζεται μέσω της τιμής του λόγου MEC/PNEC, όπου MEC είναι οι μετρούμενες τιμές των συγκεντρώσεων των ουσιών και PNEC είναι η μέγιστη τιμή της συγκέντρωσης της ουσίας, για την οποία δεν έχει παρατηρηθεί κάποια επίπτωση. Σε τιμές του λόγου MEC/PNEC μεγαλύτερες της μονάδας τίθεται ζήτημα επικινδυνότητας της ουσίας στον αποδέκτη όπου ανιχνεύτηκε. Για την ουσία TCS οι τιμές του λόγου MEC/PNEC στην έξοδο των ΕΕΛ κυμαίνονται σε αρκετά υψηλά επίπεδα, μεταξύ 23-138 (A.S. Stasinakis et al., 2008).

Μια μελέτη του 2006 κατέληξε στο συμπέρασμα ότι σε χαμηλές συγκεντρώσεις, η ουσία triclosan ενεργεί ως ενδοκρινικός διαταράκτης στο βάτραχο της Βόρειας Αμερικής. Η προτεινόμενη υπόθεση είναι ότι η ουσία αυτή μπλοκάρει το



μεταβολισμό των θυρεοειδικών ορμονών, επειδή μιμείται τη χημική δομή των ορμονών του θυρεοειδούς. Στη συνέχεια συνδέεται με τις θέσεις των ορμονικών υποδοχέων, μπλοκάροντας τις κανονικές, φυσιολογικές ορμόνες, με αποτέλεσμα οι τελευταίες να μην μπορούν να χρησιμοποιηθούν.

Μια μελέτη μεταξύ 2003 και 2006 κατέληξε στο συμπέρασμα ότι η ουσία triclosan επηρεάζει το ανοσοποιητικό σύστημα και έδειξε θετική συσχέτιση με τη διάγνωση πυρετού εκ χόρτου ή της αλλεργίας.

Μια άλλη μελέτη του 2000 προσφέρει το αποτέλεσμα ότι η χαμηλή συγκέντρωση της triclosan μπορεί να απορροφηθεί από το δέρμα και μπορεί να εισέλθει στην κυκλοφορία του αίματος.

Τέλος, η ουσία triclosan έχει βρεθεί στα ψάρια που ζουν από την εκροή των ΕΕΛ, στο ανθρώπινο γάλα, σε δελφίνια κοντά στην Νότια Καρολίνα και Φλόριντα, σε συγκεντρώσεις που είναι γνωστό ότι διαταράσσουν τις ορμόνες και την ανάπτυξη άλλων ζώων. Οι αρνητικές συνέπειες του triclosan στο περιβάλλον και την αμφισβητήσιμη αποτελεσματικότητά της σε οδοντόκρεμες οδήγησαν στη σουηδική Συνομοσπονδία Επαγγελματιών να προτείνει να μην χρησιμοποιείται η triclosan σε οδοντόκρεμες. Μια άλλη μελέτη του 2009 έδειξε ότι η έκθεση στην triclosan επηρεάζει τις θυρεοειδικές ορμόνες των αρσενικών νεαρών αρουραίων. (<http://en.wikipedia.org/wiki/Triclosan>).

### **Μεταβολική τύχη της triclosan στο υδάτινο περιβάλλον**

Η παρουσία της triclosan σε ένα τόσο ευρύ φάσμα καταναλωτικών προϊόντων έχει ως αποτέλεσμα να καταλήγει σημαντική ποσότητα από αυτήν στις μονάδες βιολογικής επεξεργασίας αποβλήτων και κατά συνέπεια, εφόσον δεν βιοαποδομείται, στο φυσικό περιβάλλον. Έχει βρεθεί σε λύματα σε συγκεντρώσεις μεταξύ 0,07 και 14.000 µg/l (Junglaus et al., 1978, McAvoy et al., 2002, Lindstrom et al., 2002, Lopez et al., 1980). Επίσης έρευνες έχουν πιστοποιήσει την ύπαρξη της σε ποτάμια και θάλασσες σε συγκεντρώσεις από 50 έως 2300 ng/l (Kolpin et al., 2002, Okumura et al., 1996). Μελέτη που έγινε σε 7 μονάδες επεξεργασίας αστικών λυμάτων στην Ελβετία έδειξε την παρουσία της τριχλωζάνης στην απορροή σε τιμές που κυμαινόταν μεταξύ 42 και 213 ng/l

που αντιστοιχούσαν σε διαφυγή από τους βιολογικούς καθαρισμούς συνολικής ποσότητας από 0,2 έως 3,2 g την ημέρα (Singer et al., 2002).

Η συγκεκριμένη ουσία έχει προσδιοριστεί σε εξόδους ΕΕΛ μόνο την περίοδο της Άνοιξης, σε τιμές συγκεντρώσεων γύρω στα 45 ng/l, ενώ δεν έχει προσδιοριστεί καθόλου σε εξόδους ΕΕΛ την περίοδο του Φθινοπώρου. Επιπλέον, σε επιφανειακά νερά έχει ανιχνευτεί σε συγκεντρώσεις γύρω στα 45 ng/l και μόνο την περίοδο τη Άνοιξης (M. Kuster et al., 2008).

Η συγκέντρωση της ουσίας triclosan στην είσοδο των ΕΕΛ κυμαίνεται από 0,17-23,9 µg/l (Stasinakis et al., 2008) σε πλήθος δειγμάτων 30/30. Άλλες έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί, έχουν δείξει ότι η συγκέντρωση του συγκεκριμένου οιστρογόνου, στην είσοδο ΕΕΛ, κυμαίνεται μεταξύ 0,39-26,8 µg/l (Mc Anoy et al., 2002, Waltman et al., 2006, Gomez et al., 2007), ενώ η έρευνα των Lee et al (2005), αναφέρει ότι η συγκέντρωση του TCS στην είσοδο των ΕΕΛ κυμαίνεται μεταξύ των 870-1.830 ng/l (Pothitou and Voutsas, 2008).

Τα φορτία της συγκεκριμένης ουσίας ανέρχεται στα 3.285 mg/ 1.000 κατοίκους, ενώ σύμφωνα με την έρευνα των Mc Anoy et al. (2002) είναι στα 3.000-5.000 mg/1.000 κατοίκους, όπως και στα 1.068-3.918 mg/1.000 κατοίκους σύμφωνα με την έρευνα των Heidler and Halden (2007).

Στα στερεά της εξόδου των ΕΕΛ, η συγκέντρωση του οιστρογόνου TCS ήταν 0,112 ng/mg, όταν στα στερεά της εισόδου ήταν 26,8 ng/mg (Pothitou and Voutsas, 2008). Επίσης, η συγκεκριμένη ουσία έχει ανιχνευτεί στην ιλύ σε τιμές συγκεντρώσεων που κυμαίνονται από 1,17 mg/kg έως στα 32,9 mg/kg (Kinney C.A. et al., 2006b). Επιπρόσθετα, η συγκέντρωση του οιστρογόνου triclosan στη λάσπη ανιχνεύτηκε σε μέγιστη τιμή στα 9,85 µg/g ξηρού βάρους (Stasinakis et al., 2008), όπου στην υπόλοιπη βιβλιογραφία αναφέρονται συγκεντρώσεις μεταξύ των 0,09-55 µg/g ξηρού βάρους (Heidler and Halden, 2007, Ying and Kookana, 2007). Εν συνεχεία, ερευνητές, όπως οι Mc Anoy et al. (2002), αναφέρουν ότι το οιστρογόνο TCS απομακρύνεται κατά την πρωτοβάθμια λάσπη σε ποσοστό 48%, επομένως, μειώνεται κατά πολύ η διαθέσιμη ποσότητα για βιοαποδόμηση. Κατά επέκταση, τίθεται θέμα επεξεργασίας της λάσπης, πριν τη διάθεσή της στο έδαφος.

Σύμφωνα με την έρευνα των Pothitou and Voutsas (2008), η συγκέντρωση του οιστρογόνου TCS στη λάσπη ανιχνεύτηκε μόλις στα 461 ng/g, ενώ αρκετά μεγαλύτερη προσδοριζεται από την έρευνα των Ying and Kookana (2007) και Stasinakis et al. (2008), κατά τους οποίους η συγκέντρωση του TCS στη λάσπη κυμαίνεται μεταξύ 0,09-16,79 μg/g.

Ακόμα, η συγκεκριμένη ουσία έχει ανιχνευτεί στα επιφανειακά νερά σε τιμές συγκεντρώσεων που κυμαίνονται έως στα 0,25 μg/l (Haggard B.E. et al., 2006). Η έρευνα των Peng et al. (2008) ξεχωρίζει τα επιφανειακά νερά στις διάφορες ηπείρους και δημιουργεί έτσι μία κατάταξη σε ομάδες χωρών. Πιο συγκεκριμένα στην Κίνα η ουσία ανιχνεύεται σε συγκεντρώσεις έως τα 1.023 ng/l, ενώ στη βόρειο Αμερική ανιχνεύεται σε συγκεντρώσεις έως 2.300 ng/l.

Τέλος, στο πόσιμο νερό, η συγκεκριμένη ουσία έχει βρεθεί σε μέγιστες συγκεντρώσεις βρύσης στην τάξη των 734 ng/l στην Αμερική (Lorraine and Pettigrove, 2006), ενώ προσδιορίζεται χαμηλότερα στα 0,049 μg/l σε μέσες τιμές, κατά τους Lorraine G.A. and Pettigrove M.E. (2006). Επιπρόσθετα, η συγκεκριμένη ουσία έχει ανιχνευτεί σε υπόγεια νερά σε τιμές συγκεντρώσεων που κυμαίνονται έως στα 0,21 μg/l (Barnes K.K. et al., 2004).

### **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων**

#### *Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων*

Στην αυστηρά αερόβια βιολογική επεξεργασία, η συγκέντρωση της ουσίας μειώνεται κατά 97,7%, σε σύγκριση με την συγκέντρωση εισόδου (15,6 μg/l). Αντίθετα, η αυστηρά αναερόβια επεξεργασία προσφέρει χαμηλότερο ποσοστό απομάκρυνσης στο 65%, ενώ ο συνδυασμός της αναερόβιας και αερόβιας επεξεργασίας, σύστημα το οποίο τείνει να εξομοιώσει τη λειτουργία ενός συμβατικού συστήματος ενεργού ιλύος, προσφέρει ένα ποσοστό απομάκρυνσης στο 92% (L.H. Leal et al., 2010).

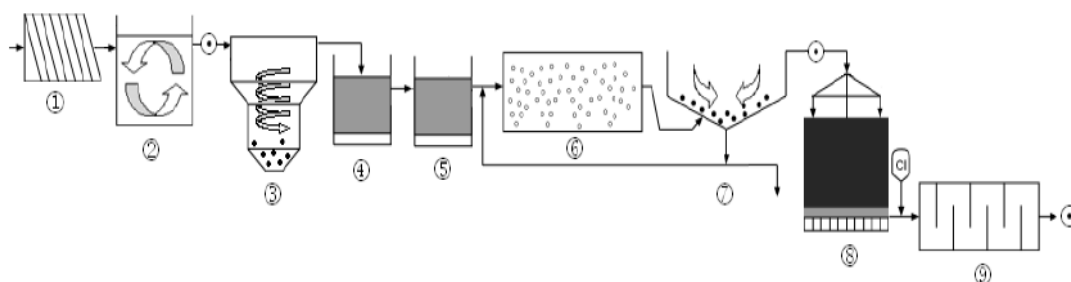
Η μέγιστη συγκέντρωση της triclosan στην έξοδο ΕΕΛ που λειτουργεί με συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος βρίσκεται στα 6,88 μg/l, γεγονός που επιβεβαιώνει ένα βαθμό απομάκρυνσης κατά 91% (Stasinakis et al., 2008), ενώ

άλλες έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί, έχουν δείξει ότι η συγκέντρωση του συγκεκριμένου οιστρογόνου, στην έξοδο ΕΕΛ, βρίσκεται στα 2,7 µg/l (Mc Avoy et al., 2002, Waltman et al., 2006, Gomez et al., 2007).

Σε συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας σύμφωνα με την έρευνα των Lishman et al. (2006) κυμαίνεται μεταξύ 74-98% με μέσο όρο το 93%. Κοντά στο κάτω όριο (71-75%) προσδιορίζουν και οι B. Kasprzyk-Hordern et al. (2009). Στο ποσοστό 69% προσδιορίζει η έρευνα των J.T. Yu et al. (2006), ενώ σε πιο χαμηλά όρια βρίσκεται και η έρευνα των N. Nakada et al. (2007), κατά την οποία, ο βαθμός απομάκρυνσης κατά το σύστημα ενεργού ιλύος κυμαίνεται 59-69%, ενώ σε παλαιότερη έρευνα έχει προσδιοριστεί μεγαλύτερο εύρος μεταξύ 45-92% (N. Nakada et al., 2006).

Επίσης, η έρευνα των V. Kostakorouli et al. (2011) προσδιορίζει σε ποσοστό 46,3%, ενώ η έρευνα των Lee et al. (2005), αναφέρει ότι η συγκέντρωση του TCS στην έξοδο των ΕΕΛ κυμαίνεται μεταξύ των 50-360 ng/l (Pothitou and Voutsas, 2008), όταν οι συγκεντρώσεις στην είσοδο κυμαίνονται μεταξύ των 870-1.830 ng/l. Στην ίδια τάξη των συγκεντρώσεων εξόδου αναφέρουν και οι Ying and Kookana (2007) και συγκεκριμένα μεταξύ 23-434 ng/l.

Τέλος, από εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων που λειτουργεί στο Αγρίνιο, το ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας βρίσκεται κατά μέσο όρο στο 56%, από ένα σύστημα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων (εικόνα 2- σημείο 7) (Stamatis et al., 2011).



**Εικόνα 2.** Διάγραμμα ροής της μονάδας επεξεργασίας λυμάτων της πόλης του Αγρινίου: 1. Σχάρες, 2. Δεξαμενή εξισορρόπησης ροής, 3. Δεξαμενή απομάκρυνσης αιωρούμενων στερεών, 4. Προανοξική δεξαμενή, 5. Δεξαμενή απομάκρυνσης φωσφόρου, 6. Δεξαμενή δευτεροβάθμιας επεξεργασίας, 7. Δευτεροβάθμια καθίζηση.®Σημεία δειγματοληψίας.

MBR

Σύμφωνα με την έρευνα των S. D. Kim et al. (2007) ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας από το σύστημα MBR βρίσκεται σε ποσοστό μόλις 73%, ενώ οι S.A. Snyder et al. (2007) προσδιορίζουν σε ποσοστό μεγαλύτερο του 41%.

Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

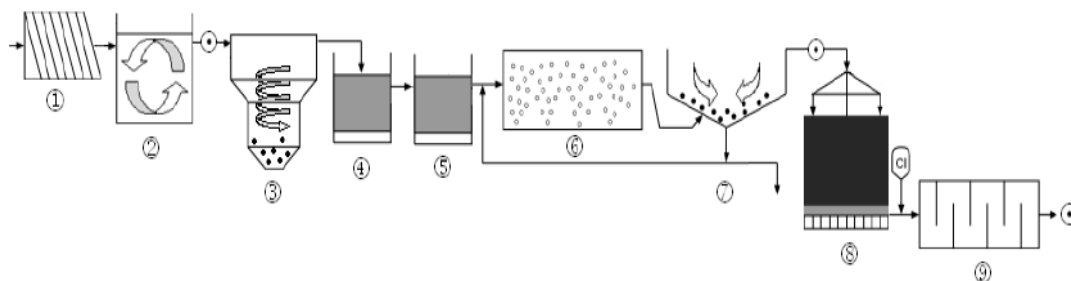
Σε συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος, το οποίο ακολουθείται από αμμοδιύλιση, ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας προσδιορίστηκε στο 95% (Lishman et al., 2006), ενώ πιο χαμηλά στο 62-84% προσδιορίζεται από τους N. Nakada et al. (2007). Η έρευνα των Lundstrom et al. (2010) αναφέρει όμως ότι, η προσθήκη της διεργασίας της αμμοδιήθησης μετά από το συμβατικό δευτεροβάθμιο σύστημα επεξεργασίας λυμάτων δεν προσφέρει κάποιο περαιτέρω πλεονέκτημα ως προς την απομάκρυνση της συγκεκριμένης ουσίας.

Επιπρόσθετα, ο συνδυασμός των αμμόφιλτρων με μονάδα χλωρίωσης, μετά τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας, προσφέρει έναν συνολικό βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας γύρω στο 80,1% (V. Kostakoroulou et al., 2011), ενώ κατά την διεργασία της οζόνωσης προσδιορίζεται συνολικά στο 99% (N. Nakada et al., 2007).

Επιπλέον, σύμφωνα με την έρευνα των S. D. Kim et al. (2007) ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας από την διεργασία της αντίστροφης ώσμωσης βρίσκεται σε ποσοστό μεγαλύτερο του 98%, εφόσον η συγκέντρωση στην έξοδο προσδιορίστηκε κάτω του ορίου ανίχνευσης, ενώ η έρευνα των S.A. Snyder et al. (2007) αναφέρουν ότι η επεξεργασία των λυμάτων με μεμβράνες αντίστροφης ώσμωσης προσφέρει ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας μεγαλύτερο του 90%. Η περαιτέρω εφαρμογή της υπεριώδους ακτινοβολίας στο σύστημα της αντίστροφης ώσμωσης, δεν προσφέρει μεγαλύτερο βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας. Επιπρόσθετα, σύμφωνα με την ίδια έρευνα, ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας από την διεργασία της νανοδιύλισης βρίσκεται σε ποσοστό μεγαλύτερο του 98%, εφόσον η συγκέντρωση στην έξοδο προσδιορίστηκε κάτω του ορίου ανίχνευσης. Επίσης, η περαιτέρω εφαρμογή της υπεριώδους ακτινοβολίας στο σύστημα της νανοδιύλισης, δεν προσφέρει μεγαλύτερο βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας.

Η διαδικασία της υπερδιήθησης σε λύματα εξόδου από δευτεροβάθμια επεξεργασία προσφέρει ικανοποιητικά αποτελέσματα στην μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας, εφόσον το ποσοστό απομάκρυνσης είναι στο 87,5% (S.A. Snyder et al., 2007).

Τέλος, από εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων που λειτουργεί στο Αγρίνιο, το συνολικό ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας βρίσκεται κατά μέσο όρο στο 64%, από ένα σύστημα τριτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων (εικόνα 3-σημείο 9) που περιλαμβάνει αμμόφιλτρα και μονάδα χλωρίωσης (Stamatis et al., 2011).



**Εικόνα 3.** Διάγραμμα ροής της μονάδας επεξεργασίας λυμάτων της πόλης του Αγρινίου: 1. Σχάρες, 2. Δεξαμενή εξισορρόπησης ροής, 3. Δεξαμενή απομάκρυνσης αιωρούμενων στερεών, 4. Προανοξική δεξαμενή, 5. Δεξαμενή απομάκρυνσης φωσφόρου, 6. Δεξαμενή δευτεροβάθμιας επεξεργασίας, 7. Δευτεροβάθμια καθίζηση, 8. Αμμόφιλτρα, 9. Μονάδα χλωρίωσης.®Σημεία δειγματοληψίας.

Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις ΕΕΛ δίνονται στους πίνακες που ακολουθούν.

**Πίνακας 1α.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
97,7 (αερόβια επεξεργασία)	L.H. Leal et al. (2010)
65 (αναερόβια επεξεργασία)	L.H. Leal et al. (2010)
92 (αναερόβια και αερόβια επεξεργασία)	L.H. Leal et al. (2010)
91	Stasinakis et al. (2008)
74-98 (μέση τιμή 93)	Lishman et al. (2006)
71-75	B. Kasprzyk-Hordern et al. (2009)
69	J.T. Yu et al. (2006)
59-69	N. Nakada et al. (2007)
56	Stamatis et al. (2011)
45-92	N. Nakada et al. (2006)
46,3	V. Kostakopoulou et al. (2011)

**Πίνακας 1β.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
73	S. D. Kim et al. (2007)
41	S.A. Snyder et al. (2007)

**Πίνακας 1γ.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
95 (αμμοδιύλιση)	Lishman et al. (2006)
62-84 (αμμοδιύλιση)	N. Nakada et al. (2007)
Αμελητέος (αμμοδιύλιση)	Lundstrom et al. (2010)
80,1 (αμμόφιльтра και χλωρίωση)	V. Kostakopoulou et al., 2011)
64 (αμμόφιльтра και χλωρίωση)	Stamatis et al. (2011)
99 (οζόνωση)	N. Nakada et al. (2007)
> 98 (αντίστροφη ώσμωση)	S. D. Kim et al. (2007)
> 90 (αντίστροφη ώσμωση)	S.A. Snyder et al. (2007)
> 98 (αντίστροφη ώσμωση και UV)	S. D. Kim et al. (2007)
> 98 (νανοδιύλιση)	S. D. Kim et al. (2007)
> 98 (νανοδιύλιση και UV)	S. D. Kim et al. (2007)
87,5 (υπερδιήθηση)	S.A. Snyder et al. (2007)

### **Συμπέρασμα**

Η απομείωση της συγκέντρωσης της συγκεκριμένης ουσίας σε μία ΕΕΛ εξασφαλίζεται από την πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια επεξεργασία των λυμάτων κατά το 1/2 και στη συνέχεια το υπόλοιπο 1/2 της συγκέντρωσης απομακρύνεται μέσω της οζόνωσης και της αμμοδιύλισης (N. Nakada et al., 2007).

Κατά την κατάστροφη ενός ισοζυγίου μάζας, ώστε να δοθεί μία ολιστική άποψη της μεταβολικής τύχης της triclosan έχουν αναφερθεί τα παρακάτω.



Το ισοζύγιο μάζας για το οιστρογόνο triclosan, σύμφωνα με την έρευνα των Stasinakis et al. (2008), για το οποίο είναι σύμφωνη και η έρευνα των Heidler and Halden (2007), είναι:

- 46% της συνολικής ποσότητας εισόδου μετατροπή/βιοαποδόμηση,
- 45% προσροφάται στην λάσπη
- 9% απομακρύνεται κατά την εκροή, στην έξοδο της ΕΕΛ.

Αντίστοιχο ισοζύγιο μάζας, έχει προσδώσει και ο Bester (2003), με μικρότερο ποσοστό απορρόφησης στην λάσπη (22-43%) και μικρότερο ποσοστό απομάκρυνσης μέσω της εκροής (5%).

Κατά τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας κυμαίνεται από 45% έως 98%, με το μέσο όρο των βαθμών απομάκρυνσης να βρίσκεται πάνω από 70%. Η επίδραση του βιολογικού αντιδραστήρα στη μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας βρίσκεται σε ποσοστό 97,7%, η δράση της αναερόβιας επεξεργασίας βρίσκεται σε ποσοστό 65%, ενώ ο συνδυασμός της αναερόβιας και αερόβιας επεξεργασίας προσφέρει ποσοστό απομάκρυνσης κατά 92%.

Κατά τα έργα επεξεργασίας λυμάτων με σύστημα βιομεμβρανών (MBR), ο βαθμός απομάκρυνσης βρίσκεται κατά μέσο όρο στο 57% με τη μικρότερη τιμή να βρίσκεται στο 41%.

Κατά τα έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία εξαρτάται από την εκάστοτε χρησιμοποιούμενη μέθοδο επεξεργασίας αυτών. Πιο συγκεκριμένα, η επεξεργασία με υπερδιήθηση προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας κατά 87,5%, η επεξεργασία κατά την αμμοδιύλιση δίνει ποσοστό απομάκρυνσης στο διάστημα 62-95%, η διεργασία της αντίστροφης ώσμωσης και της νανοδιύλιση σε ποσοστό μεγαλύτερο του 90%, ενώ η διεργασία της οζόνωσης στο 99%. Ο συνδυασμός διεργασιών όπως τα αμμόφιλτρα και η χλωρίωση δίνουν ποσοστό απομάκρυνσης στο διάστημα 64-80%, ενώ ο συνδυασμός στην αντίστροφη ώσμωση/ νανοδιύλιση και της διεργασίας του UV προσφέρει βαθμό απομάκρυνσης μεγαλύτερο του 98%.



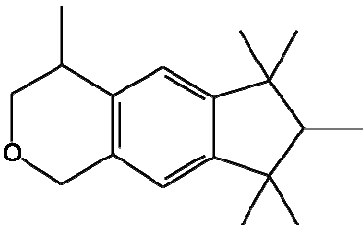
## 10.12 Κατηγορία φαρμακευτικών ενώσεων: καλλυντικά

### 10.12.1 Ουσία Galaxolide

#### Περιγραφή

Η ουσία galaxolide είναι μία τεχνητή καλλυντική ουσία που περιέχει περισσότερους από έναν δακτύλιους στη μοριακή δομή της (πολυκυκλικές ενώσεις). Οι ουσίες αυτές έγιναν δημοφιλής μετά τον Δεύτερο Παγκόσμιο Πόλεμο και σιγά-σιγά εκτόπισαν τις νιτρο-καλλυντικές ουσίες σε δημοτικότητα λόγω της τοξικότητάς των τελευταίων, αλλά και της μοριακής αστάθειας σε αλκαλικό περιβάλλον ([http:// en.wikipedia.org/wiki/Synthetic\\_musk](http://en.wikipedia.org/wiki/Synthetic_musk)).

Ωστόσο τη δεκαετία του 1990 ανακαλύφθηκε ότι οι πολυκυκλικές αυτές ενώσεις είναι επίσης δυνητικά επιβλαβείς, επειδή μελέτες δείχνουν ότι η έκθεση σε πολυκυκλικές ενώσεις μπορεί να σπάσει την άμυνα του οργανισμού έναντι των άλλων τοξικών επιθέσεων, ενώ ταυτόχρονα αυτές οι χημικές ουσίες συνδέονται με τον αυξημένο κίνδυνο καρκίνου του μαστού και πρόκληση ορμονικής διαταραχής. Πολλές από αυτές τις ενώσεις χρησιμοποιούνται σε μεγάλες ποσότητες σε απορρυπαντικά πλυντηρίων, επομένως, τα επίπεδα αυτών των ενώσεων στο ανθρώπινο σώμα φαίνεται να σχετίζεται με τη συχνότητα χρήσης των αρωμάτων προϊόντων. Οι πολυκυκλικές ενώσεις έχουν ανιχνευθεί στο αίμα, το μητρικό γάλα, και τα νεογνά. Η ουσία galaxolide έχει χημικό τύπο  $C_{18}H_{26}O$  και μοριακό βάρος 258,4g/mol. Η χημική δομή της ουσίας φαίνεται στην εικόνα 1.



**Εικόνα 1.** Χημική δομή της ουσίας galaxolide

## **Χρήσεις**

Η ετήσια κατανάλωση της συγκεκριμένης ουσίας στην Ευρώπη των 15 μελών – κρατών, η οποία απαριθμεί  $3,77 \times 10^8$  κατοίκους, είναι 1.427 τόνους, δηλαδή 3.785mg/κάτοικο (M. Carballa et al., 2008). Στην περίπτωση της Ισπανίας, η κατανάλωση, το 2003, ήταν στους 163,5 τόνους ετησίως, με πληθυσμό 43,2 εκατομμύρια κατοίκους.

## **Μεταβολική τύχη στο υδάτινο περιβάλλον**

Η συγκεκριμένη ουσία στην έξοδο εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων έχει προσδιοριστεί σε τάξεις συγκεντρώσεων γύρω στα 0,7 µg/l (Ternes et al., 2003).

Σε επιφανειακά νερά, η συγκεκριμένη ουσία έχει ανιχνευτεί σε τιμές συγκεντρώσεων που κυμαίνονται έως στα 2,1 µg/l (Glassmeyer S.T. et al., 2005), ενώ σε υπόγεια νερά έχει ανιχνευτεί σε τιμές συγκεντρώσεων που κυμαίνονται έως στα 0,17 µg/l (Kreuzinger N. et al., 2004). Επιπρόσθετα, σε πόσιμο νερό, η συγκεκριμένη ουσία έχει ανιχνευτεί σε τιμές συγκεντρώσεων που κυμαίνονται έως στα 0,49 µg/l (Stackelberg P.E. et al., 2004).

Στην ιλύ, η συγκεκριμένη ουσία έχει ανιχνευτεί σε τιμές συγκεντρώσεων που κυμαίνονται από 7,84 mg/kg (Buyuksonmez F. and Sekeroglu S., 2005) έως στα 1.340 mg/kg (Kinney C.A. et al., 2006b).

## **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων**

### Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία είναι στο 42% (M. Carballa et al., 2004).

Η συσσωμάτωση/ κροκίδωση κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων επιφέρει ένα βαθμό απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας από την υδατική φάση. Επομένως, η προσθήκη του κροκιδωτικού  $\text{FeCl}_3$  προσφέρει έναν βαθμό απομάκρυνσης κατά 55%, ενώ η προσθήκη του κροκιδωτικού  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  προσφέρει έναν βαθμό απομάκρυνσης κατά 48%. Εναλλακτικά, η προσθήκη του

κροκιδωτικού PAX προσφέρει έναν βαθμό παομάκρυνσης κατά 62% (M. Carballa et al., 2005).

Κατά την καθίζηση των στερεών στην πρωτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων, με μικρό περιεχόμενο σε λίπη (60 mg/l), ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας είναι στο 38% το χειμώνα (12°C) και στο 45% το καλοκαίρι (25°C). Στην περίπτωση του υψηλού περιεχομένου σε λίπη (150 mg/l), ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας ανέρχεται στο 62% το χειμώνα και στο 59% το καλοκαίρι (M. Carballa et al., 2005).

#### Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας κατά τον βιολογικό αντιδραστήρα είναι στο 38% (M. Carballa et al., 2004).

Επιπρόσθετα, σύμφωνα με την έρευνα των Sonia Suarez et al. (2010), στην αερόβια δεξαμενή η μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας επιτυγχάνεται σε ποσοστό 92%, ενώ στον ανοξικό αντιδραστήρα η μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας επιτυγχάνεται σε ποσοστό 86% (Sonia Suarez et al., 2010).

Επιπλέον, στην αυστηρά αερόβια βιολογική επεξεργασία, η συγκέντρωση της ουσίας μειώνεται κατά 80%, σε σύγκριση με την συγκέντρωση εισόδου (10,7 μg/l). Αντίθετα, η αυστηρά αναερόβια επεξεργασία προσφέρεται πολύ χαμηλό ποσοστό απομάκρυνσης, μόλις στο 6,8%, ενώ ο συνδυασμός της αναερόβιας και αερόβιας επεξεργασίας, σύστημα το οποίο τείνει να εξομοιώσει τη λειτουργία ενός συμβατικού συστήματος ενεργού ιλύος, προσφέρει ένα ποσοστό απομάκρυνσης στο 82% (L.H. Leal et al., 2010).

Σε συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας κυμαίνεται από 9-67% με μέσο όρο το 43% (Lishman et al., 2006), ενώ η έρευνα των T.A. Ternes et al. (2007) προσδιορίζει στο 44%. Πιο αυξημένο βαθμό απομάκρυνσης προσδιορίζεται από την έρευνα των M. Carballa et al. (2004) κατά την οποία, αναφέρεται ότι ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας κατά την δευτεροβάθμια επεξεργασία είναι συνολικά στο 80%.

Τέλος, σύμφωνα με την έρευνα των M. Clara et al. (2005), ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία από ένα σύστημα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας κυμαίνεται μεταξύ 80-86%.

### MBR

Σύμφωνα με την έρευνα των M. Clara et al. (2005), ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία από ένα σύστημα MBR κυμαίνεται μεταξύ 84-92%, ενώ υπήρχε και περίπτωση κατά την οποία, στην έξοδο της ΕΕΛ που λειτουργούσε με σύστημα MBR η συγκέντρωση να έχει μεγαλύτερη τιμή σε σχέση με την συγκέντρωση εξόδου από ένα συμβατικό σύστημα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας κατά 1%. Εν γένει στις εξεταζόμενες εγκαταστάσεις ο βαθμός απομάκρυνσης είχε καλύτερα αποτελέσματα σε σύγκριση με την δευτεροβάθμια επεξεργασία ενός συμβατικού συστήματος ΕΕΛ.

### Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Σε συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος, το οποίο ακολουθείται από διύλιση, ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας προσδιορίστηκε στο 31% (Lishman et al., 2006), ενώ υπήρξαν εγκαταστάσεις όπου στην έξοδο αυτών η ουσία ανιχνεύτηκε σε μεγαλύτερη συγκέντρωση.

Επιπλέον, η διαδικασία της υπερδιήθησης σε λύματα εξόδου από δευτεροβάθμια επεξεργασία δεν προσφέρει ικανοποιητικά αποτελέσματα στην μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας, εφόσον το ποσοστό απομάκρυνσης είναι αρνητικό, διότι προκύπτει μεγαλύτερη συγκέντρωση στην έξοδο, σε σύγκριση με την συγκέντρωση εισόδου της ουσίας στην διαδικασία της υπερδιήθησης κατά 7% (S.A. Snyder et al., 2007).

Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις ΕΕΛ δίνονται στους πίνακες που ακολουθούν.

**Πίνακας 1α.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
42	M. Carballa et al. (2004)
55 (προσθήκη κροκιδωτικού FeCl <sub>3</sub> )	M. Carballa et al. (2005)
48 (προσθήκη κροκιδωτικού Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> )	M. Carballa et al. (2005)
62 (προσθήκη κροκιδωτικού PAX)	M. Carballa et al. (2005)
38 (χαμηλό περιεχόμενο σε λίπη, χειμώνας)	M. Carballa et al. (2005)
45 (χαμηλό περιεχόμενο σε λίπη, καλοκαίρι)	M. Carballa et al. (2005)
62 (υψηλό περιεχόμενο σε λίπη, χειμώνας)	M. Carballa et al. (2005)
59 (υψηλό περιεχόμενο σε λίπη, καλοκαίρι)	M. Carballa et al. (2005)

**Πίνακας 1β.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
38 (βιολογικός αντιδραστήρας)	M. Carballa et al. (2004)
92 (αερόβια δεξαμενή)	Sonia Suarez et al. (2010)
86 (ανοξικός αντιδραστήρας)	Sonia Suarez et al. (2010)
80 (αερόβια επεξεργασία)	L.H. Leal et al. (2010)

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
6,8 (αναερόβια επεξεργασία)	L.H. Leal et al. (2010)
82 (αναερόβια και αερόβια επεξεργασία)	L.H. Leal et al. (2010)
9-67 (μέση τιμή 43)	Lishman et al. (2006)
44	T.A. Ternes et al. (2007)
80	M. Carballa et al. (2004)
80-86	M. Clara et al. (2005)

**Πίνακας 1γ.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
84-92	M. Clara et al. (2005)

**Πίνακας 1δ.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
-7 (υπερδιήθηση)	S.A. Snyder et al. (2007)
31 (διύλιση)	Lishman et al. (2006)



Έργα επεξεργασίας της ιλύος

Σύμφωνα με την έρευνα των Carballa et al. (2007), η ουσία Galaxolide εισέρχεται σε συγκέντρωση στα 1.286 μg/l και ύστερα από μεσοφιλική αναερόβια χώνευση σε εργαστηριακή κλίμακα η συγκέντρωση στην έξοδο του χωνευτή ήταν στα 1,9 μg/l, ενώ η προσρόφηση στην βιομάζα ήταν στα 22,8 μg/l. Αντίστοιχα, σε θερμοφιλικό αναερόβιο χωνευτή η συγκέντρωση στην υδατική φάση και στη βιομάζα ήταν 2,4 μg/l και 16,2 μg/l, αντίστοιχα. Ο συνολικός βαθμός απομάκρυνσης για τη συγκεκριμένη ουσία προσδιορίστηκε στο 69%.

Κατά την προ-οζονισμένη μεσοφιλική χώνευση της ιλύος, ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας ξεπέρασε το 85%. Αντίθετα, κατά την θερμοφιλική χώνευση της ιλύος, ο βαθμός απομάκρυνσης ήταν μικρότερος από τον αντίστοιχο βαθμό απομάκρυνσης κατά την συμβατική χώνευση της ιλύος κατά 7%, φθάνοντας στο ποσοστό των 68% (M. Carballa et al., 2007). Η δόση του όζοντος ήταν 20 mg O<sub>3</sub>/g TSS.

**Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού**Συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού

Σύμφωνα με την έρευνα των P.E. Stackelberg et al. (2007), η ουσία απομακρύνεται από το συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού σε ποσοστό 100%. Επιπρόσθετα, τα στερεά μετά τη διύλιση περιείχαν την ουσία σε συγκέντρωση 39 μg/kg.

**Συμπέρασμα**

Η απομείωση της συγκέντρωσης της συγκεκριμένης ουσίας στις ΕΕΛ, καθορίζεται στο μεγαλύτερο ποσοστό λόγω της αποδόμησης-βιομετατροπής από τη βιολογική δράση των υφιστάμενων μικροοργανισμών σε ποσοστό από 15% έως 95% (με μέσο όρο το 93%) του συνολικού βαθμού απομάκρυνσης. Η προσρόφηση της ουσίας στην ιλύ των εγκαταστάσεων συμβαίνει σε ποσοστό από 2-40% με μέσο όρο το 5% (M. Clara et al., 2005).

Η έρευνα των Sonia Suarez et al. (2010) αναφέρει ότι κατά την αερόβια επεξεργασία, ο βιολογικός μετασχηματισμός συμβάλλει στην διάσπαση της ουσίας σε ποσοστό 80-100%, ενώ κατά την ανοξική ζώνη το ποσοστό συμβολής είναι στο 67-83% και σε ποσοστό έως 16% οφείλεται στην προσρόφηση στην ιλύ.

Κατά τα έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας, έχει παρατηρηθεί, κατά την βιβλιογραφική ανασκόπηση, ότι η συγκέντρωση της συγκεκριμένης ουσίας μειώνεται σε ποσοστό 42%, ενώ η απομάκρυνση εξαρτάται από το περιεχόμενο των λυμάτων σε λίπη, την προσθήκη κροκιδωτικού, καθώς και από τις επικρατούσες περιβαλλοντικές συνθήκες. Πιο συγκεκριμένα, σε υψηλό περιεχόμενο σε λίπη, η απομάκρυνση της ουσίας προσδιορίζεται σε ποσοστό 62% το χειμώνα και 59% το καλοκαίρι, ενώ σε χαμηλό περιεχόμενο σε λίπη, η απομάκρυνση της ουσίας, κατά τα έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας βρίσκεται σε ποσοστό 38-45%, με την υψηλότερη τιμή του εύρους να συναντάται το καλοκαίρι. Η προσθήκη κροκιδωτικού ενισχύει την απομάκρυνση της ουσίας σε ποσοστό που κυμαίνεται 48-62%, ανάλογα με το είδος του κροκιδωτικού που προστίθεται. Για παράδειγμα, η καλύτερη απομάκρυνση (62%) πραγματοποιείται κατά την προσθήκη του PAX, ενώ κατά την προσθήκη του  $Al_2(SO_4)_3$  ή του  $FeCl_3$  το ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας μειώνεται στο 48% και στο 55% αντίστοιχα.

Κατά τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας κυμαίνεται από 9 έως 86%, με το μέσο όρο των βαθμών απομάκρυνσης να βρίσκεται πάνω από 66%. Η επίδραση του βιολογικού αντιδραστήρα στη μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας βρίσκεται σε ποσοστά έως 38-92%, ενώ η δράση του ανοξικού αντιδραστήρα βρίσκεται σε ποσοστό 86%. Επιπρόσθετα, κατά την αναερόβια επεξεργασία μειώνεται τη συγκέντρωση της ουσίας σε ποσοστό 6,8%, ενώ ο συνδυασμός της αναερόβιας και αερόβιας επεξεργασίας μειώνει τη συγκέντρωση σε ποσοστό 82%.

Κατά τα έργα επεξεργασίας λυμάτων με σύστημα βιομεμβρανών (MBR), ο βαθμός απομάκρυνσης κυμαίνεται στο 84-92%.

Κατά τα έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία εξαρτάται από την εκάστοτε

χρησιμοποιούμενη μέθοδο επεξεργασίας αυτών. Πιο συγκεκριμένα, η επεξεργασία κατά την αμμοδιύλιση προσφέρει ένα βαθμό απομάκρυνσης της ουσίας στο 31%, ενώ η διεργασία της υπερδιήθησης δεν συνεισφέρει καθόλου στην απομάκρυνσή της.

Κατά τα έργα επεξεργασίας στις εγκαταστάσεις του νερού, ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία εξαρτάται από την εκάστοτε χρησιμοποιούμενη μέθοδο επεξεργασίας αυτών. Πιο συγκεκριμένα, η επεξεργασία κατά το συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού η ουσία απομακρύνεται σε ποσοστό 100%.



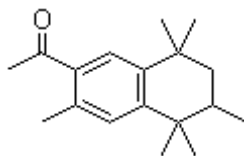
### 10.12.2 Ουσία Tonalide

#### Περιγραφή

Η ουσία tonalide είναι μία τεχνητή καλλυντική ουσία που περιέχει περισσότερους από έναν δακτύλιους στη μοριακή δομή της (πολυκυκλικές ενώσεις). Οι ουσίες αυτές έγιναν δημοφιλείς μετά τον Δεύτερο Παγκόσμιο Πόλεμο και σιγά-σιγά εκτόπισαν τις νιτρο-καλλυντικές ουσίες σε δημοτικότητα λόγω της τοξικότητας των τελευταίων, αλλά και της μοριακής αστάθειας σε αλκαλικό περιβάλλον ([http://en.wikipedia.org/wiki/Synthetic\\_musk](http://en.wikipedia.org/wiki/Synthetic_musk)).

Ωστόσο τη δεκαετία του 1990 ανακαλύφθηκε ότι οι πολυκυκλικές αυτές ενώσεις είναι επίσης δυνητικά επιβλαβείς, επειδή μελέτες δείχνουν ότι η έκθεση σε πολυκυκλικές ενώσεις μπορεί να σπάσει την άμυνα του οργανισμού έναντι των άλλων τοξικών επιθέσεων, ενώ ταυτόχρονα αυτές οι χημικές ουσίες συνδέονται με τον αυξημένο κίνδυνο καρκίνου του μαστού και πρόκληση ορμονικής διαταραχής. Πολλές από αυτές τις ενώσεις χρησιμοποιούνται σε μεγάλες ποσότητες σε απορρυπαντικά πλυντηρίων, επομένως, τα επίπεδα αυτών των ενώσεων στο ανθρώπινο σώμα φαίνεται να σχετίζεται με τη συχνότητα χρήσης των αρωμάτων προϊόντων. Οι πολυκυκλικές ενώσεις έχουν ανιχνευθεί στο αίμα, στο μητρικό γάλα, και στα νεογνά.

Ο χημικός μοριακός τύπος της ουσίας είναι  $C_{18}H_{26}O$  και το μοριακό βάρος 258,40 g/mol. Η χημική δομή της ουσίας φαίνεται στην εικόνα 1 (<http://www.chemblink.com/products/21145-77-7.htm>).



Η ονομασία κατά IUPAC είναι 1-(5,6,7,8-Tetrahydro-3,5,5,6,8,8-hexamethyl-2-naphthalenyl)ethanone.

**Εικόνα 1.** Χημική δομή της ουσίας tonalide

### **Ιδιότητες**

Η συγκεκριμένη ουσία μπορεί να επηρεάσει το ανθρώπινο ορμονικό σύστημα, ενώ έχει παρατηρηθεί ότι μπορεί να βιοσυσσωρευτεί (<http://www.ewg.org/chemindex/chemicals/23307>).

### **Χρήσεις**

Η συγκεκριμένη ουσία είναι μία συνθετική ένωση που χρησιμοποιείται σε καλλυντικά, απορρυπαντικά, είδη προσωπικής υγιεινής, τσιγάρα κ.ά.

Η ετήσια κατανάλωση της συγκεκριμένης ουσίας στην Ευρώπη των 15 μελών – κρατών, η οποία απαριθμεί  $3,77 \times 10^8$  κατοίκους, είναι 343 τόνους, δηλαδή 910mg/κάτοικο (M. Carballa et al., 2008). Στην περίπτωση της Ισπανίας, η κατανάλωση, το 2003, ήταν στους 39,3 τόνους ετησίως, με πληθυσμό 43,2 εκατομμύρια κατοίκους.

### **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων**

#### Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας

Στα έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας η συγκεκριμένη ουσία απομακρύνεται σε ικανοποιητικό ποσοστό, το οποίο μπορεί να προσαυξηθεί εφόσον χρησιμοποιηθούν ταυτόχρονα και επιπλέον τεχνικές, όπως είναι η συσσωμάτωση/κροκίδωση και καθίζηση. Η συσσωμάτωση/ κροκίδωση κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων επιφέρει ένα βαθμό απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας από την υδατική φάση.

Ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία είναι στο 39% (M. Carballa et al., 2004). Η προσθήκη του κροκιδωτικού  $\text{FeCl}_3$  προσφέρει έναν συνολικό βαθμό απομάκρυνσης κατά 52%, ενώ η προσθήκη του κροκιδωτικού  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  προσφέρει έναν συνολικό βαθμό απομάκρυνσης κατά 53%. Εναλλακτικά, η προσθήκη του κροκιδωτικού PAX προσφέρει έναν συνολικό βαθμό απομάκρυνσης κατά 71% (M. Carballa et al., 2005).

Κατά την καθίζηση των στερεών στην πρωτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων, με μικρό περιεχόμενο σε λίπη (60 mg/l), ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας είναι στο 35% το χειμώνα (12°C) και στο 49% το καλοκαίρι (25°C). Στην περίπτωση του υψηλού περιεχομένου σε λίπη (150 mg/l), ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας ανέρχεται στο 62% το χειμώνα και στο 59% το καλοκαίρι (M. Carballa et al., 2005).

#### Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας

Κατά τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας, ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας κυμαίνεται από αρνητικά ποσοστά έως στο 88% της αρχικής συγκέντρωσης εισόδου της ουσίας στην εγκατάσταση. Ο μέσος όρος πάντως των ερευνών καταδεικνύουν ένα ποσοστό 70% για την απομάκρυνση της ουσίας tonalide από τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων.

Στον ανοξικό αντιδραστήρα η μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας επιτυγχάνεται σε ποσοστό 82%, ενώ στην αερόβια δεξαμενή η μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας επιτυγχάνεται σε ποσοστό 90% (Sonia Suarez et al., 2010). Σύμφωνα όμως με την έρευνα των M. Carballa et al. (2004), ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας κατά τον βιολογικό αντιδραστήρα είναι μόλις στο 49%.

Στην αυστηρά αερόβια βιολογική επεξεργασία, η συγκέντρωση της ουσίας μειώνεται κατά 32%, σε σύγκριση με την συγκέντρωση εισόδου (2,2 μg/l). Αντίθετα, η αυστηρά αναερόβια επεξεργασία προσφέρει χαμηλότερο ποσοστό απομάκρυνσης, στο 26%, ενώ ο συνδυασμός της αναερόβιας και αερόβιας επεξεργασίας, σύστημα το οποίο τείνει να εξομοιώσει τη λειτουργία ενός συμβατικού συστήματος ενεργού ιλύος, προσφέρει ένα ποσοστό απομάκρυνσης στο 55% (L.H. Leal et al., 2010). Σε εύρος ποσοστών -1 – 70%, με μέση τιμή το 37% προσδιορίζει η έρευνα των L. Lishman et al. (2006) όσον αφορά στο σύνολο των έργων δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων.

Επιπρόσθετα, σύμφωνα με την έρευνα των M. Clara et al. (2005), ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία από ένα σύστημα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας κυμαίνεται μεταξύ 82 – 87%, όπου στην έρευνα των M. Carballa et

al. (2004) προσδιορίζεται στο 88%, ενώ η έρευνα των T.A. Ternes et al. (2007) προσδιορίζει στο 70%.

### MBR

Σύμφωνα με την έρευνα των M. Clara et al. (2005), ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία από ένα σύστημα MBR κυμαίνεται μεταξύ 85-90%, ενώ υπήρχε και περίπτωση κατά την οποία, στην έξοδο της ΕΕΛ που λειτουργούσε με σύστημα MBR η συγκέντρωση να έχει μεγαλύτερη τιμή σε σχέση με την συγκέντρωση εξόδου από ένα συμβατικό σύστημα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας κατά 12%. Εν γένει στις εξεταζόμενες εγκαταστάσεις ο βαθμός απομάκρυνσης είχε καλύτερα αποτελέσματα σε σύγκριση με την δευτεροβάθμια επεξεργασία ενός συμβατικού συστήματος ΕΕΛ.

### Έργα επεξεργασίας ιλύος

Σύμφωνα με την έρευνα των Carballa et al. (2007), η ουσία tonalide εισέρχεται σε συγκέντρωση στα 449 µg/l και ύστερα από μεσοφιλική αναερόβια χώνευση σε εργαστηριακή κλίμακα η συγκέντρωση στην έξοδο του χωνευτή ήταν στα 0,8 µg/l, ενώ η προσρόφηση στην βιομάζα ήταν στα 9,1 µg/l. Αντίστοιχα, σε θερμοφιλικό αναερόβιο χωνευτή η συγκέντρωση στην υδατική φάση και στη βιομάζα ήταν 0,8 µg/l και 8,3 µg/l, αντίστοιχα. Ο συνολικός βαθμός απομάκρυνσης για τη συγκεκριμένη ουσία προσδιορίστηκε στο 63%.

Κατά την προ-οζονισμένη μεσοφιλική χώνευση της ιλύος, ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας ξεπέρασε το 82%, ενώ κατά την συμβατική χώνευση βρισκόταν σε ποσοστό 60%. Επιπρόσθετα, κατά την θερμοφιλική χώνευση της ιλύος, ο βαθμός απομάκρυνσης ήταν μικρότερος από τον αντίστοιχο βαθμό απομάκρυνσης κατά την συμβατική χώνευση της ιλύος κατά 49%, φθάνοντας στο ποσοστό του 32% (M. Carballa et al., 2007). Η δόση του όζοντος ήταν 20 mg O<sub>3</sub>/g TSS.



Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας

Σε σύστημα επεξεργασίας λυμάτων που περιλαμβάνει το συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος και συνέχεια σε αμμοδιύλιση, το ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας κυμαίνεται σε εύρος από -67% έως 70%, με μέση τιμή το 12%, όπως προσδιορίζει η έρευνα των L. Lishman et al. (2006), ποσοστά τα οποία είναι αρκετά χαμηλότερα σε σχέση με το βαθμό απομάκρυνσης που επιτυγχάνεται από το συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος (έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας) κατά 200%.

Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις ΕΕΛ δίνονται στους πίνακες που ακολουθούν.

**Πίνακας 1α.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
39	M. Carballa et al. (2004)
52 (κροκίδωση με FeCl <sub>3</sub> )	M. Carballa et al. (2005)
53 (κροκίδωση με Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> )	M. Carballa et al. (2005)
71 (κροκίδωση με PAX)	M. Carballa et al. (2005)
35 (καθίζηση με μικρό περιεχόμενο σε λίπη, χειμώνας)	M. Carballa et al. (2005)
49 (καθίζηση με μικρό περιεχόμενο σε λίπη, καλοκαίρι)	M. Carballa et al. (2005)
62 (καθίζηση με υψηλό περιεχόμενο σε λίπη, χειμώνας)	M. Carballa et al. (2005)
59 (καθίζηση με υψηλό περιεχόμενο σε λίπη, καλοκαίρι)	M. Carballa et al. (2005)

**Πίνακας 1β.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
82 (ανοξικός αντιδραστήρας)	Sonia Suarez et al. (2010)
90 (αερόβια δεξαμενή)	Sonia Suarez et al. (2010)
49 (βιολογικός αντιδραστήρας)	M. Carballa et al. (2004)
32 (αερόβια δεξαμενή)	L.H. Leal et al. (2010)
26 (αναερόβια δεξαμενή)	L.H. Leal et al. (2010)
55 (αερόβια και αναερόβια δεξαμενή)	L.H. Leal et al. (2010)
-1 - 70	L. Lishman et al. (2006)
82-87	M. Clara et al. (2005)
88	M. Carballa et al. (2004)
70	T.A. Ternes et al. (2007)

**Πίνακας 1γ.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
85-90	M. Clara et al. (2005)

**Πίνακας 18.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων	
Βαθμός απομάκρυνσης (%)	Αναφορά
-67 – 70 (αμμοδιύλιση)	L. Lishman et al. (2006)

### Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού

#### Συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού

Σύμφωνα με την έρευνα των P.E. Stackelberg et al. (2007), η ουσία απομακρύνεται από το συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού σε ποσοστό 71%, ενώ τα στερεά μετά τη διύλιση περιείχαν την ουσία σε συγκέντρωση 83 µg/kg.

#### Συμπέρασμα

Κατά τα έργα πρωτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας κυμαίνεται μεταξύ των ποσοστών 35-62% και επηρεάζεται από τις επικρατούσες συνθήκες του περιβάλλοντος (μικρότερος βαθμός απομάκρυνσης το χειμώνα και υψηλότερος το καλοκαίρι), από το περιεχόμενο σε λίπη (όπου το μικρό περιεχόμενο σε λίπη προσδίδει μικρότερους βαθμούς απομάκρυνσης) , καθώς και από την προσθήκη κροκιδωτικού και το είδος που προστίθεται.

Κατά την αερόβια δεξαμενή, το ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας κυμαίνεται μεταξύ 32-90%, στον ανοξικό αντιδραστήρα το ποσοστό βρίσκεται στο 82%, ενώ στην αναερόβια δεξαμενή το ποσοστό είναι μόλις στο 26%.

Κατά τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας κυμαίνεται σε ποσοστά, από 70-88%, στην

πλειονότητα των ερευνητών, ενώ υφίσταται και μικρότερος βαθμός, στο διάστημα -1 έως 70% από μία έρευνα.

Κατά τα έργα επεξεργασίας λυμάτων με σύστημα βιομεμβρανών (MBR), ο βαθμός απομάκρυνσης κυμαίνεται στο διάστημα από 85-90%.

Κατά τα έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία έχει προσδιοριστεί μόνο για τη μέθοδο της αμμοδιύλισης και υπολογίζεται στο διάστημα από -67 έως 70%.

Η απομείωση της συγκέντρωσης της συγκεκριμένης ουσίας στις ΕΕΛ, καθορίζεται στο μεγαλύτερο ποσοστό λόγω της αποδόμησης/βιομετατροπής από τη βιολογική δράση των υφιστάμενων μικροοργανισμών σε ποσοστό από 15% έως 95% (με μέσο όρο το 93%) του συνολικού βαθμού απομάκρυνσης. Η προσρόφηση της ουσίας στην ιλύ των εγκαταστάσεων συμβαίνει σε ποσοστό από 2-40% με μέσο όρο το 5% (M. Clara et al., 2005).

Η έρευνα των Sonia Suarez et al. (2010) αναφέρει ότι κατά την αερόβια επεξεργασία, ο βιολογικός μετασχηματισμός συμβάλλει στην διάσπαση της ουσίας σε ποσοστό 78-98%, ενώ κατά την ανοξική ζώνη το ποσοστό συμβολής είναι στο 63-78% και σε ποσοστό έως 17% οφείλεται στην προσρόφηση στην ιλύ.

## 10.13 Κατηγορία φαρμακευτικών ενώσεων: φαρμακευτικά

### 10.13.1 Ουσία Caffeine

#### Περιγραφή

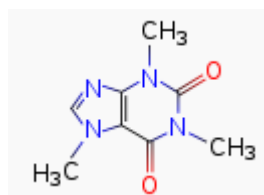
Η καφεΐνη είναι μια πικρή, λευκή κρυσταλλική ουσία, αλκαλοειδές της ξανθίνης που δρα ως διεγερτική ουσία. Η καφεΐνη βρίσκεται σε ποσότητες στους σπόρους, φύλλα και στους καρπούς ορισμένων φυτών, όπου ενεργεί ως ένα φυσικό φυτοφάρμακο που παραλύει και σκοτώνει ορισμένα έντομα που τρέφονται με τα φυτά αυτά. Συχνά καταναλώνεται από τους ανθρώπους στην εγχύσεις που προέρχονται από τον κόκκο του καφέ και τα φύλλα του τσαγιού, καθώς και από διάφορα τρόφιμα και ποτά που περιέχουν αυτήν την ουσία. Τέτοια τρόφιμα είναι το guarana, τα μούρα, το guayusa, ενώ τα ποτά που περιέχουν καφεΐνη είναι ο καφές, το τσάι, τα αναψυκτικά και τα ενεργειακά ποτά.

Στους ανθρώπους, η καφεΐνη δρα ως διεγερτικό του κεντρικού νευρικού συστήματος, προσωρινά, αποτρέπει την υπνηλία και οδηγεί στην αποκατάσταση της εγρήγορης. Η καφεΐνη έχει τη μεγαλύτερη κατανάλωση στον κόσμο, αλλά, σε αντίθεση με πολλές άλλες ψυχοτρόπες ουσίες, είναι νομικά ασφαλής και χρησιμοποιείται σε μεγάλες ποσότητες σχεδόν σε όλα τα μέρη του κόσμου.

Η Αμερικανική Υπηρεσία Τροφίμων και Φαρμάκων κατατάσσει την καφεΐνη ως «πολλαπλώς γενικά αναγνωρισμένες και ασφαλείς ουσίες στα τρόφιμα» (US, 2009). Είναι τοξική σε υψηλές δόσεις, αλλά λόγω της συνηθισμένης κατανάλωσης δεν δημιουργεί ιδιαίτερους κινδύνους για την υγεία, ακόμα και όταν καταναλώνεται εδώ και χρόνια. Ακόμα μπορεί να έχει μια μέτρια προστατευτική δράση εναντίον ορισμένων ασθενειών, συμπεριλαμβανομένων ορισμένων μορφών καρκίνου, ενώ η επίδραση της καφεΐνης στον ύπνο είναι ιδιαίτερα σημαντική σε ορισμένα άτομα. Η καφεΐνη έχει διουρητικές ιδιότητες, όταν χορηγείται σε άτομα που δεν έχουν συνηθίσει σε αυτήν, ενώ παράλληλα διάφορες μελέτες έχουν αποτύχει να υποστηρίξουν ότι η τακτική κατανάλωση

καφεϊνούχων ποτών συμβάλλει σημαντικά στην αφυδάτωση (<http://en.wikipedia.org/wiki/Caffeine>).

Ο χημικός μοριακός τύπος της ουσίας είναι  $C_8H_{10}N_4O_2$  και το μοριακό της βάρος στα 194,19 g/mol. Η χημική δομή της ουσίας φαίνεται στην εικόνα 1 (<http://en.wikipedia.org/wiki/Caffeine>).



**Εικόνα 1.** Χημική δομή της ουσίας caffeine

### Προέλευση – πηγές

Η καφεΐνη συντίθενται στα φυτά από τα νουκλεοτίδια πουρίνης AMP, GMP, και IMP. Αυτά με τη σειρά τους μετατρέπονται σε ξανθοσίνες (xanthosine) και στη συνέχεια θεοβρωμίνη (theobromine), που είναι ο πρόδρομο της καφεΐνης. Η καφεΐνη συντίθεται και χημικά από διμεθυλουρία και μηλονικό οξύ ([http://en.wikipedia.org/wiki/Caffeine#Sources\\_and\\_consumption](http://en.wikipedia.org/wiki/Caffeine#Sources_and_consumption)).

### Ιδιότητες

Η ουσία caffeine έχει ποσοστό βιοδιαθεσιμότητας στον ανθρώπινο οργανισμό σε ποσοστό 99%. Μεταβολίζεται μέσω της απομεθυλίωσης με χρόνο ημιζωής στις 5 ώρες και εξέρχεται από το σώμα μέσω της ούρησης (<http://en.wikipedia.org/wiki/Caffeine>).

Η καφεΐνη είναι ένα μόριο χωρίς στερεοϊσομερή. Οι δύο ομάδες αμιδίου της καφεΐνης υπάρχουν κατά κύριο λόγο ως δομές συντονισμού όπου τα άτομα αζώτου και του άνθρακα είναι διπλά συνδεδεμένα μεταξύ τους, έτσι ώστε τα δύο αυτά άτομα αζώτου να σχηματίζουν ουσιαστικά επίπεδη επιφάνεια.

Η καθαρή άνυδρη καφεΐνη είναι μια λευκή σκόνη, άχρωμη, με σημείο τήξεως 227-228° C. Η καφεΐνη είναι μέτρια διαλυτή στο νερό (2 g/100 ml) και πολύ

διαλυτή στην αιθανόλη (15 g/100 ml) και είναι ασθενώς βασική ( $pK_a = \sim 0,6$ ) ([http:// en.wikipedia. org/wiki/Caffeine#Sources\\_and\\_consumption](http://en.wikipedia.org/wiki/Caffeine#Sources_and_consumption)).

### Μεταβολική τύχη στο υδάτινο περιβάλλον

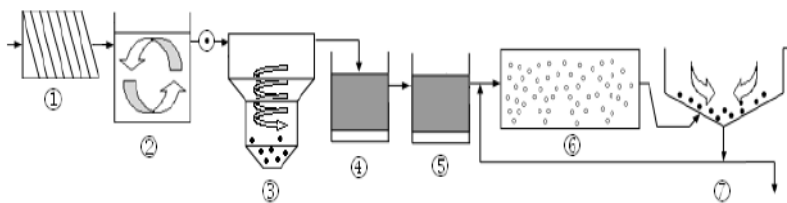
Η έρευνα των M.S. Fram and K. Belitz (2011) προσδιόρισε την ουσία στα υπόγεια νερά σε μέση συγκέντρωση 0,17  $\mu\text{g/l}$  και μέγιστη τα 0,29  $\mu\text{g/l}$ .

### Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων

#### Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας

Σύμφωνα με την έρευνα των V. Matamoros et al. (2009) σε 16 μικρής κλίμακας οικιακές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας βρίσκεται σε ποσοστό 99%.

Από εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων που λειτουργεί στο Αγρίνιο, το ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας βρίσκεται κατά μέσο όρο στο 96%, από ένα σύστημα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων (εικόνα 2- σημείο 7) (Stamatis et al., 2011).



**Εικόνα 2.** Διάγραμμα ροής της μονάδας επεξεργασίας λυμάτων της πόλης του Αγρινίου: 1. Σχάρες, 2. Δεξαμενή εξισορρόπησης ροής, 3. Δεξαμενή απομάκρυνσης αιωρούμενων στερεών, 4. Προανοξική δεξαμενή, 5. Δεξαμενή απομάκρυνσης φωσφόρου, 6. Δεξαμενή δευτεροβάθμιας επεξεργασίας, 7. Δευτεροβάθμια καθίζηση.®Σημεία δειγματοληψίας.

### MBR

Σύμφωνα με την έρευνα των S. D. Kim et al. (2007) ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας από το σύστημα MBR βρίσκεται σε ποσοστό μεγαλύτερο του 98%, ενώ οι S.A. Snyder et al. (2007) προσδιορίζουν σε ποσοστό μεγαλύτερο του 85%.

### Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας

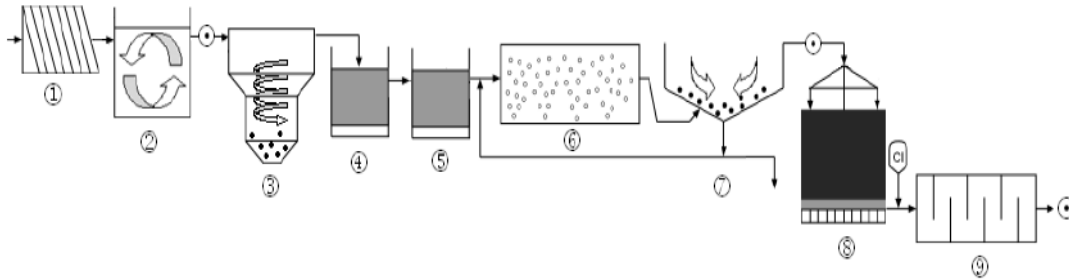
Από τις διάφορες τεχνικές εφαρμογής κατά την τριτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης για την ουσία κυμαίνεται σε ποσοστό μεγαλύτερο του 99%. Ο μικρότερος όμως βαθμός απομάκρυνσης επιτυγχάνεται κατά την εφαρμογή της μεθόδου της υπερδιήθησης σε λύματα εξόδου από δευτεροβάθμια επεξεργασία, κατά την οποία, δεν προσφέρονται ικανοποιητικά αποτελέσματα ως προς τη μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας, εφόσον το ποσοστό απομάκρυνσης είναι μόλις στο 7% (S.A. Snyder et al., 2007).

Σύμφωνα με την έρευνα των S. D. Kim et al. (2007) ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας από την διεργασία της αντίστροφης ώσμωσης βρίσκεται σε ποσοστό μεγαλύτερο του 99%, εφόσον η συγκέντρωση στην έξοδο προσδιορίστηκε κάτω του ορίου ανίχνευσης, ενώ οι S.A. Snyder et al. (2007) προσδιορίζουν σε ποσοστό μεγαλύτερο του 83%. Η περαιτέρω επεξεργασία, της αντίστροφης ώσμωσης, με τη διεργασία της υπεριώδους ακτινοβολίας δεν μπορεί να αποδείξει την επίδρασή του UV, εφόσον η ουσία ήδη ανιχνεύεται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις, κάτω του ορίου ανίχνευσης, κατά την ήδη επεξεργασία με αυτή της αντίστροφης ώσμωσης.

Επιπρόσθετα, σύμφωνα με την έρευνα των S. D. Kim et al. (2007) ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας από την διεργασία της νανοδιύλισης βρίσκεται σε ποσοστό μεγαλύτερο του 99%, εφόσον η συγκέντρωση στην έξοδο προσδιορίστηκε κάτω του ορίου ανίχνευσης. Αντίστοιχα, η περαιτέρω επεξεργασία, της νανοδιύλισης, με τη διεργασία της υπεριώδους ακτινοβολίας δεν μπορεί να αποδείξει την επίδρασή του UV, εφόσον η ουσία ήδη ανιχνεύεται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις, κάτω του ορίου ανίχνευσης, κατά την ήδη επεξεργασία με αυτή της νανοδιύλισης.



Από εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων που λειτουργεί στο Αγρίνιο, το συνολικό ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας βρίσκεται κατά μέσο όρο στο 97%, από ένα σύστημα τριτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων (εικόνα 3-σημείο 9) που περιλαμβάνει αμμόφιλτρα και μονάδα χλωρίωσης (Stamatis et al., 2011).



**Εικόνα 3.** Διάγραμμα ροής της μονάδας επεξεργασίας λυμάτων της πόλης του Αγρινίου: 1. Σχάρες, 2. Δεξαμενή εξισορρόπησης ροής, 3. Δεξαμενή απομάκρυνσης αιωρούμενων στερεών, 4. Προανοξική δεξαμενή, 5. Δεξαμενή απομάκρυνσης φωσφόρου, 6. Δεξαμενή δευτεροβάθμιας επεξεργασίας, 7. Δευτεροβάθμια καθίζηση, 8. Αμμόφιλτρα, 9. Μονάδα χλωρίωσης.®Σημεία δειγματοληψίας.

Συνοπτικά, τα παραπάνω αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας στις ΕΕΛ δίνονται στους πίνακες που ακολουθούν.

**Πίνακας 1α.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων	
Βαθμός απομάκρυνσης (%)	Αναφορά
99	V. Matamoros et al. (2009)
96	Stamatis et al. (2011)

**Πίνακας 1β.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR.

<b>Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων - MBR</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
> 98	S. D. Kim et al. (2007)
> 85	S.A. Snyder et al. (2007)

**Πίνακας 1γ.** Συνοπτικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της ουσίας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων.

<b>Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων</b>	
<b>Βαθμός απομάκρυνσης (%)</b>	<b>Αναφορά</b>
7 (υπερδιήθηση)	S.A. Snyder et al. (2007)
> 83 (αντίστροφη ώσμωση)	S.A. Snyder et al. (2007)
97 (αμμόφιльтра και χλωρίωση)	Stamatis et al. (2011)
> 99 (αντίστροφη ώσμωση)	S. D. Kim et al. (2007)
> 99 (αντίστροφη ώσμωση και UV)	S. D. Kim et al. (2007)
> 99 (νανοδιύλιση)	S. D. Kim et al. (2007)
> 99 (νανοδιύλιση και UV)	S. D. Kim et al. (2007)

### **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού**

#### Συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού

Σύμφωνα με την έρευνα των P.E. Stackelberg et al. (2007), η ουσία απομακρύνεται από το συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού σε ποσοστό 88%.

## Συμπέρασμα

Κατά τα έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης της ουσίας κυμαίνεται σε ποσοστά από 96 έως 99%. Κατά τα έργα επεξεργασίας λυμάτων με σύστημα βιομεμβρανών (MBR), ο βαθμός απομάκρυνσης βρίσκεται σε ποσοστό πάνω από 85%.

Κατά τα έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη ουσία εξαρτάται από την εκάστοτε χρησιμοποιούμενη μέθοδο επεξεργασίας αυτών. Πιο συγκεκριμένα, η υπερδιήθηση προσφέρει το μικρότερο βαθμό απομάκρυνσης (7%), η αντίστροφη ώσμωση πάνω από 83%, ενώ ο συνδυασμός τεχνικών επεξεργασίας όπως τα αμμόφιλτρα με τη χλωρίωση ή εναλλακτικά η αντίστροφη ώσμωση και η υπεριώδη ακτινοβολία, προσφέρουν βαθμό απομάκρυνσης πάνω από 97%.

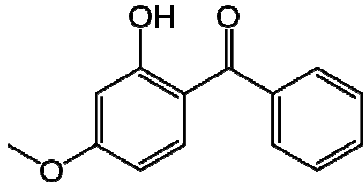
Τέλος, στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού, η ουσία απομακρύνεται από το συμβατικό σύστημα επεξεργασίας νερού σε ποσοστό 88%.



### 10.13.1 Ουσία Oxybenzone

#### Περιγραφή

Η ουσία oxybenzone (εμπορικές ονομασίες Eusolex 4360, Escalol 567) είναι μια οργανική ένωση που χρησιμοποιείται στα αντηλιακά. Είναι άχρωμοι κρύσταλλοι που είναι ευδιάλυτοι στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες. Μια μελέτη του 2008 από το Αμερικανικό Κέντρο Ελέγχου και Πρόληψης Νοσημάτων βρίσκεται ότι η ένωση είναι παρούσα σε 96,8% των ανθρώπινων δειγμάτων ούρων που αναλύθηκαν στο πλαίσιο της έρευνας Εθνικής Υγείας και Διατροφής. Το FDA που διέπει τους οργανισμούς στον Καναδά και την ΕΕ έχουν εγκρίνει τη χρήση του oxybenzone ως ένα ασφαλές και αποτελεσματικό συστατικό αντηλιακών. Ο χημικός τύπος της ουσίας είναι  $C_{14}H_{12}O_3$  και το μοριακό βάρος είναι στα 228,24 g/mol. Η χημική δομή της ουσίας φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί (<http://en.wikipedia.org/wiki/Oxybenzone>).



**Εικόνα 1.** Χημική δομή της ουσίας oxybenzone

#### Χρήσεις

Η ουσία oxybenzone χρησιμοποιείται ως συστατικό στα αντηλιακά και άλλα καλλυντικά, για να προσφέρει αυξημένη προστασία, διότι απορροφά τις υπεριώδεις ακτίνες UVB και UVA (<http://en.wikipedia.org/wiki/Oxybenzone>).

## **Μεταβολική τύχη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων**

### Έργα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Σύμφωνα με την έρευνα των V. Matamoros et al. (2009) σε 16 μικρής κλίμακας οικιακές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας είναι πλήρης.

### MBR

Σύμφωνα με την έρευνα των S. D. Kim et al. (2007) ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας από το σύστημα MBR βρίσκεται σε ποσοστό 50%.

### Έργα τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων

Σύμφωνα με την έρευνα των S. D. Kim et al. (2007) ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας από την διεργασία της αντίστροφης ώσμωσης βρίσκεται σε ποσοστό μεγαλύτερο του 97%, εφόσον η συγκέντρωση στην έξοδο προσδιορίστηκε κάτω του ορίου ανίχνευσης. Η περαιτέρω προσθήκη της υπεριώδους ακτινοβολίας, στην διεργασία της αντίστροφης ώσμωσης, δεν μπορεί να αποδείξει την επίδρασή του UV, εφόσον η ουσία ήδη ανιχνεύεται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις.

Σύμφωνα με την έρευνα των S. D. Kim et al. (2007) ο βαθμός απομάκρυνσης της συγκεκριμένης ουσίας από την διεργασία της νανοδιύλισης βρίσκεται σε ποσοστό μεγαλύτερο του 97%, εφόσον η συγκέντρωση στην έξοδο προσδιορίστηκε κάτω του ορίου ανίχνευσης. Επιπρόσθετα, η περαιτέρω προσθήκη της υπεριώδους ακτινοβολίας, στην διεργασία της νανοδιύλισης, δεν μπορεί να αποδείξει την επίδρασή του UV, εφόσον η ουσία ήδη ανιχνεύεται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις.

**11. Παράρτημα Β**

Για αποφυγή προβολής εμπορικών σκευασμάτων, η αντιστοιχία των εμπορικά διαθέσιμων σκευασμάτων με την κωδικοποίηση που χρησιμοποιήθηκε στους πίνακες κατανάλωσης των επιμέρους δραστικών ουσιών δίνονται στους πίνακες που ακολουθούν.

**Πίνακας Α.** Κωδικοποιημένα ονόματα για το φαρμακευτικό σκεύασμα ibuprofen

Advil 200mg x 20 tabl.	Ibuprofen 1
Algofren 100mg x 150mL = 3.000mg	Ibuprofen 2
Algofren 500mg x 12 tabl.	Ibuprofen 3
Algofren 200mg x 20 tabl.	Ibuprofen 4
Algofren 400mg x 20 tabl.	Ibuprofen 5
Algofren 600mg x 20 tabl.	Ibuprofen 6
Brufen 200mg x 30 tabl.	Ibuprofen 7
Brufen 400mg x 24 tabl.	Ibuprofen 8
Brufen 600mg x 24 tabl.	Ibuprofen 9
Nurofen 200mg x 16 tabl.	Ibuprofen 10

Nurofen 200mg x 24 tabl.	Ibuprofen 11
Nurofen 256mg x 24 tabl.	Ibuprofen 12

Πηγή: ΠΡΟΣΥΦΑΠΕ

**Πίνακας Β.** Κωδικοποιημένα ονόματα για το φαρμακευτικό σκεύασμα naproxen

Αναπροχ 550mg x 20 tabl.	Naproxen 1
Naprosyn 50gr x 10% gel = 5.000mg	Naproxen 2
Naprosyn 250mg x 6 supp	Naproxen 3
Naprosyn 500mg x 6 supp	Naproxen 4
Naprosyn 250mg x 28 tabl.	Naproxen 5
Naprosyn 500mg x 28 tabl.	Naproxen 6
Naprosyn 250mg x 30 tabl.	Naproxen 7
Naprosyn 500mg x 30 tabl.	Naproxen 8

Πηγή: ΠΡΟΣΥΦΑΠΕ



**Πίνακας Γ.** Κωδικοποιημένα ονόματα για το φαρμακευτικό σκεύασμα ketoprofen

Farbovil 100mg x 5 amp.	Ketoprofen 1
Farbovil 200mg x 30 caps.	Ketoprofen 2
Farbovil retard 200mg x 14 caps.	Ketoprofen 3
Menaril 2.5% gel 120gr	Ketoprofen 4
Oruvail 200mg x 14 caps.	Ketoprofen 5
Solu-ket mouthwash 1,6% sol. 150mL = 2.400mg	Ketoprofen 6

Πηγή: ΠΡΟΣΥΦΑΠΕ