



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ – ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

«ΕΠΙΣΤΗΜΗ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ»

**ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΤΥΧΗΣ ΕΝΔΟΚΡΙΝΙΚΩΝ  
ΔΙΑΤΑΡΑΚΤΩΝ & ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ  
ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ  
ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΣΕ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΑ  
ΑΣΤΙΚΑ ΛΥΜΑΤΑ**

Επιμέλεια εργασίας: *Δέσποινα Κοκκινίδου*

Επιβλέπων: Λέκτορας Κ. Νουτσόπουλος

«ΕΠΙΣΤΗΜΗ &  
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ  
ΥΔΑΤΙΚΩΝ  
ΠΟΡΩΝ»

Αθήνα, Ιούλιος 2012

## *ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ*

Μετά την ολοκλήρωση της παρούσας μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω όσους με βοήθησαν κατά τη διάρκεια εκπόνησής της.

Πρωτίστως, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα Λέκτορα κ. Κωνσταντίνο Νουτσόπουλο, που μου εμπιστεύτηκε την ανάληψη της συγκεκριμένης εργασίας. Η επιστημονική του καθοδήγηση και η διάθεσή του για συνεργασία συνέβαλαν καταλυτικά στην ολοκλήρωσή της.

Εξαιρετικά σημαντική ήταν η βοήθεια που μου προσέφεραν οι εργαζόμενοι στο εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας Κουρής Νικόλαος και Μαντζιάρας Ιωάννης χωρίς τη βοήθεια των οποίων, η διεκπεραίωση της παρούσας εργασίας θα ήταν ιδιαίτερα δύσκολη. Επιπρόσθετα, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους υπόλοιπους εργαζόμενους στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας για το κλίμα συνεργασίας αλλά και την άμεση βοήθειά τους, σε κάθε δυσκολία που αντιμετώπισα.

Τέλος, οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια μου και στους φίλους μου, για τη συμπαράσταση και την κατανόηση που έδειξαν καθ' όλη τη διάρκεια του χρόνου που απαιτήθηκε ώστε να ολοκληρώσω το Δ.Π.Μ.Σ. «Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων».

Δέσποινα Κοκκινίδου

Ιούλιος, 2012

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....</b>	<b>i</b>
<b>ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....</b>	<b>iii</b>
<b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....</b>	<b>xvii</b>
<b>EXTENDED ABSTRACT.....</b>	<b>xix</b>
i. Introduction.....	xix
ii. Pharmaceuticals and endocrine disrupting chemicals.....	xix
iii. Wastewater treatment methods.....	xxi
iv. Results.....	xxii
v. Toxicity.....	xxiv
vi. Conclusions.....	xxiv
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1</b>	
<b><i>ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....</i></b>	<b>2</b>
1.1 Αντικείμενο της εργασίας.....	3
1.2 Διάρθρωση της εργασίας.....	3
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2</b>	
<b><i>ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....</i></b>	<b>6</b>
2.1 Ενδοκρινικοί διαταράκτες (EDC's).....	6
2.1.1 Φυτικοχημικές ιδιότητες των EDC's.....	6
2.1.2 Επιπτώσεις των EDC's .....	7
2.2 Φαρμακευτικές ενώσεις.....	10
2.2.1 Φυτικοχημικές ιδιότητες των φαρμακευτικών ενώσεων.....	10
2.2.2 Μεταβολισμός φαρμακευτικών ενώσεων.....	11
2.2.3 Διαδρομές φαρμακευτικών ενώσεων στο περιβάλλον.....	11
2.2.4 Επιπτώσεις των φαρμακευτικών ουσιών.....	14
2.3 Οι υπό εξέταση χημικές ενώσεις της παρούσας εργασίας.....	16

2.3.1	Triclosan (TCS).....	17
2.3.1.1	Φυσικοχημικές ιδιότητες.....	17
2.3.1.2	Πηγές και χρήσεις.....	18
2.3.1.3	Τοξικότητα.....	18
2.3.1.4	Τύχη της TCS κατά την επεξεργασία των λυμάτων.....	19
2.3.1.5	Απομάκρυνση της TCS με τη χρήση ενεργού άνθρακα.....	20
2.3.1.6	Επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) στη TCS.....	21
2.3.1.7	Επίδραση της UV σε συνδυασμό με H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> στη TCS.....	23
2.3.2	Bisphenol – A (BPA).....	26
2.3.2.1	Φυσικοχημικές ιδιότητες.....	26
2.3.2.2	Πηγές και χρήσεις.....	27
2.3.2.3	Τοξικότητα.....	27
2.3.2.4	Τύχη της BPA κατά την επεξεργασία των λυμάτων.....	27
2.3.2.5	Απομάκρυνση της BPA με τη χρήση ενεργού άνθρακα.....	28
2.3.2.6	Επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) στη BPA.....	29
2.3.2.7	Επίδραση της UV σε συνδυασμό με H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> στη BPA.....	30
2.3.3	Nonylphenol (NP), Nonylphenol ethoxylates (NP <sub>1</sub> EO, NP <sub>2</sub> EO).....	32
2.3.3.1	Φυσικοχημικές ιδιότητες.....	32
2.3.3.2	Πηγές και χρήσεις.....	33
2.3.3.3	Τοξικότητα.....	33
2.3.3.4	Τύχη των NP, NPEs κατά την επεξεργασία των λυμάτων.....	34
2.3.3.5	Απομάκρυνση των NP, NPEs με τη χρήση ενεργού άνθρακα.....	35
2.3.3.6	Επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) στις NP,NPEs.....	36
2.3.3.7	Επίδραση της UV σε συνδυασμό με H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> στις NP, NPEs.....	36
2.3.4	Diclofenac (DCF).....	38
2.3.4.1	Φυσικοχημικές ιδιότητες.....	38
2.3.4.2	Πηγές και χρήσεις.....	38
2.3.4.3	Τοξικότητα.....	39
2.3.4.4	Τύχη της DCF κατά την επεξεργασία των λυμάτων.....	39
2.3.4.5	Απομάκρυνση της DCF με τη χρήση ενεργού άνθρακα.....	40
2.3.4.6	Επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) στη DCF.....	42
2.3.4.7	Επίδραση της UV σε συνδυασμό με H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> στη DCF.....	43
2.3.5	Naproxen (NPX).....	45
2.3.5.1	Φυσικοχημικές ιδιότητες.....	45

2.3.5.2	Πηγές και χρήσεις.....	45
2.3.5.3	Τοξικότητα.....	46
2.3.5.4	Τύχη της NPX κατά την επεξεργασία των λυμάτων.....	46
2.3.5.5	Απομάκρυνση της NPX με τη χρήση ενεργού άνθρακα.....	47
2.3.5.6	Επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) στη NPX.....	48
2.3.5.7	Επίδραση της UV σε συνδυασμό με H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> στη NPX.....	50
2.3.6	<b>Ibuprofen (IBP)</b> .....	53
2.3.6.1	Φυσικοχημικές ιδιότητες.....	53
2.3.6.2	Πηγές και χρήσεις.....	53
2.3.6.3	Τοξικότητα.....	54
2.3.6.4	Τύχη της IBP κατά την επεξεργασία των λυμάτων.....	54
2.3.6.5	Απομάκρυνση της IBP με τη χρήση ενεργού άνθρακα.....	55
2.3.6.6	Επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) στη IBP.....	56
2.3.6.7	Επίδραση της UV σε συνδυασμό με H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> στη IBP.....	56
2.3.7	<b>Ketoprofen (KTP)</b> .....	58
2.3.7.1	Φυσικοχημικές ιδιότητες.....	58
2.3.7.2	Πηγές και χρήσεις.....	58
2.3.7.3	Τοξικότητα.....	59
2.3.7.4	Τύχη της KTP κατά την επεξεργασία των λυμάτων.....	59
2.3.7.5	Απομάκρυνση της KTP με τη χρήση ενεργού άνθρακα.....	60
2.3.7.6	Επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) στη KTP.....	61
2.3.7.7	Επίδραση της UV σε συνδυασμό με H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> στη KTP.....	62

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3**

### ***ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ***..... **66**

3.1	Απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών και φαρμακευτικών ουσιών με την εφαρμογή υπεριώδους ακτινοβολίας (UV).....	66
3.1.1	Περιγραφή της πειραματικής συσκευής.....	66
3.1.2	Περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας.....	68
3.2	Απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών και φαρμακευτικών ουσιών με την εφαρμογή υπεριώδους ακτινοβολίας σε συνδυασμό με υπεροξείδιο του υδρογόνου (UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ).....	71
3.2.1	Προηγμένες διεργασίες οξείδωσης – Advanced Oxidation Processes (AOPs).....	71

3.3	Απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών και φαρμακευτικών ουσιών με τη χρήση ενεργού άνθρακα σε σκόνη (PAC).....	74
3.3.1	Εισαγωγή.....	74
3.3.2	Προέλευση – παρασκευή ενεργού άνθρακα.....	74
3.3.3	Μηχανισμοί προσρόφησης.....	75
3.3.4	Αλλαγή ενεργού άνθρακα.....	76
3.3.5	Μαθηματική προσομοίωση προσρόφησης.....	77
3.3.6	Προετοιμασία.....	79
3.3.7	Διαδικασία πειράματος.....	79
3.4	Μέτρηση τοξικότητας (με τη μέθοδο της βιοφωταύγειας).....	81
3.4.1	Αρχή της μεθόδου.....	81
3.4.2	Παρεμβολές.....	81
3.4.3	Αντιδραστήρια.....	82
3.4.4	Τρόποι προσδιορισμού τοξικότητας και έκφρασή της.....	83
3.4.5	Προσδιορισμός της τοξικότητας με το όργανο LUMIStox 300.....	86
3.4.6	Προσδιορισμός της αναχαιτίσης.....	90
3.5	Προσδιορισμός διαπερατότητας.....	92
3.6	Προσδιορισμός θολότητας.....	92
3.6.1	Εισαγωγή.....	93
3.6.2	Μέθοδος μέτρησης θολότητας.....	93
3.6.3	Προσδιορισμός θολότητας με τη νεφελομετρική μέθοδο.....	93
3.7	Προσδιορισμός pH.....	94
3.8	Προσδιορισμός στερεών.....	95
3.8.1	Εισαγωγή.....	95
3.8.2	Προσδιορισμός ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS).....	96
3.8.3	Προσδιορισμός αιωρούμενων οργανικών στερεών (VSS).....	96
3.9	Ανάλυση φαρμακευτικών ουσιών και ενδοκρινικών διαταρακτών με αέριο χρωματογράφο μάζας.....	98
3.9.1	Προεπεξεργασία.....	98
3.9.2	Παραγωγοποίηση.....	99
3.9.3	Ανάλυση με Αέρια Χρωματογραφία - Φασματομετρία Μάζας.....	100

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

<b>ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....</b>	<b>104</b>
4.1 Απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών και φαρμακευτικών ουσιών με τη εφαρμογή UV σε δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα.....	104
4.2 Απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών και φαρμακευτικών ουσιών με την εφαρμογή συνδυασμένης χρήσης UV & H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> σε δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα.....	114
4.3 Απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών και φαρμακευτικών ουσιών με τη χρήση ενεργού άνθρακα σε σκόνη (PAC) σε τριτοβάθμια επεξεργασμένα λύματα.....	126
4.4 Επίδραση των μεθόδων UV και UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> στη τοξικότητα του βακτηρίου <i>Vibrio fischeri</i> .....	144
4.4.1 Εισαγωγή.....	144
4.4.2 Εφαρμογή της μεθόδου UV σε υπερκάθαρο νερό.....	144
4.4.3 Εφαρμογή της μεθόδου UV σε δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα.....	145
4.4.4 Σύγκριση αποτελεσμάτων μεθόδου UV ως προς τη τοξικότητα μεταξύ υπερκάθαρου νερού και δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων.....	146
4.4.5 Εφαρμογή της μεθόδου UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> σε υπερκάθαρο νερό.....	147
4.4.6 Εφαρμογή της μεθόδου UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> σε δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα.....	149
4.4.7 Σύγκριση αποτελεσμάτων μεθόδου UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ως προς τη τοξικότητα μεταξύ υπερκάθαρου νερού και δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων.....	151
4.4.8 Προσδιορισμός της τοξικότητας της NP και της BPA στη φωτοβόλο ιδιότητα του <i>Vibrio fischeri</i> .....	152
4.4.9 Σύγκριση μεθόδων απολύμανσης (χλωρίωση, UV, UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) ως προς την τοξικότητα με τη μέθοδο βιοφωταύγειας του <i>Vibrio fischeri</i> .....	153

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

<b>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....</b>	<b>157</b>
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>	<b>161</b>

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

<b>Εικόνα 2.1</b>	Χημική δομή της TCS.....	17
<b>Εικόνα 2.2</b>	Χημική δομή της BPA.....	26
<b>Εικόνα 2.3</b>	Χημική δομή των NP, NP <sub>1</sub> EO, NP <sub>2</sub> EO.....	32
<b>Εικόνα 2.4</b>	Χημική δομή της DCF.....	38
<b>Εικόνα 2.5</b>	Χημική δομή της NPX.....	45
<b>Εικόνα 2.6</b>	Χημική δομή της IBU.....	53
<b>Εικόνα 2.7</b>	Χημική δομή της KTP.....	58
<b>Εικόνα 2.8</b>	Τοξική επίδραση φαρμακευτικών ουσιών στα βακτήρια.....	59
<b>Εικόνα 2.9</b>	Πειραματική διάταξη UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	62
<b>Εικόνα 3.1</b>	Πειραματική συσκευή TROJAN SYSTEM UV 4000.....	66
<b>Εικόνα 3.2</b>	Σχηματικό διάγραμμα της συσκευής εκπομπής UV ακτινοβολίας...	67
<b>Εικόνα 3.3</b>	Ραδιόμετρο IL 17000.....	69
<b>Εικόνα 3.4</b>	Διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30 %).....	72
<b>Εικόνα 3.5</b>	Κονιοποιημένος ενεργός άνθρακας.....	75
<b>Εικόνα 3.6</b>	Διάλυμα ενεργού άνθρακα σε σκόνη (PAC).....	80
<b>Εικόνα 3.7</b>	LUMI Stox 300, εταιρείας Dr Lange, Γερμανίας.....	81
<b>Εικόνα 3.8</b>	Βακτήριο <i>Vibrio fischeri</i> .....	82
<b>Εικόνα 3.9</b>	Σχηματική απεικόνιση του τρόπου παρασκευής εννέα σταδιακών αραιώσεων χωρίς G1 μέτρηση.....	85
<b>Εικόνα 3.10</b>	Πορεία ενεργοποίησης του <i>Virio fischeri</i> .....	86
<b>Εικόνα 3.11</b>	Διαδικασία για μέτρηση με G1 και χωρίς G1.....	87
<b>Εικόνα 3.12</b>	Πρώτη φόρμα κατά την έναρξη ενός νέου τεστ.....	88
<b>Εικόνα 3.13</b>	Κανόνες διεξαγωγής των μετρήσεων.....	89
<b>Εικόνα 3.14</b>	Εισαγωγή παραμέτρων των δειγμάτων.....	89
<b>Εικόνα 3.15</b>	Παράθυρο που εμφανίζεται κατά την διάρκεια του τεστ.....	90
<b>Εικόνα 3.16</b>	Φασματοφωτόμετρο για τη μέτρηση της % διαπερατότητας.....	92
<b>Εικόνα 3.17</b>	Θολόμετρο Hach Turbidity meter.....	94
<b>Εικόνα 3.18</b>	Φορητό pHμετρο τύπου 315i της WTW.....	94
<b>Εικόνα 3.19</b>	Φούρνοι για τον προσδιορισμό ολικών (αριστερά) και οργανικών (δεξιά) στερεών.....	97
<b>Εικόνα 3.20</b>	Ξηραντήρας φίλτρων.....	97



<b>Εικόνα 3.21</b>	Διαδικασία εκχύλισης δειγμάτων.....	101
<b>Εικόνα 3.22</b>	Αέριος χρωματογράφος τύπου Agilent 7890A συζευγμένος με φασματογράφο μάζας Agilent 5975C .....	102

## **ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ**

<b>Σχήμα 2.1</b>	Μεταβολισμός φαρμακευτικών ενώσεων.....	11
<b>Σχήμα 2.2</b>	Διαδρομή φαρμακευτικών ενώσεων από τον άνθρωπο στο περιβάλλον.....	12
<b>Σχήμα 2.3</b>	Διαδρομή φαρμακευτικών ενώσεων από τα ζώα στο περιβάλλον...	13

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

<b>Πίνακας 2.1</b>	Φυσικοχημικές ιδιότητες των EDC's.....	7
<b>Πίνακας 2.2</b>	Επιπτώσεις των EDC's στη πανίδα.....	8
<b>Πίνακας 2.3</b>	Τοξικότητα φαρμακευτικών ουσιών στους οργανισμούς.....	16
<b>Πίνακας 2.4</b>	Διάκριση εξεταζόμενων ουσιών της παρούσας εργασίας.....	16
<b>Πίνακας 2.5</b>	Φυσικοχημικές ιδιότητες της TCS.....	17
<b>Πίνακας 2.6</b>	Τοξικότητα της TCS.....	19
<b>Πίνακας 2.7</b>	Συγκεντρώσεις της TCS σε αποδέκτες.....	20
<b>Πίνακας 2.8</b>	Αποτελέσματα πειραμάτων UV σε εξαιρετικά καθαρό νερό μόνο με TCS ( $C_0 = 250 \mu\text{g/L}$ ).....	23
<b>Πίνακας 2.9</b>	Αποτελέσματα πειραμάτων UV σε πόσιμο νερό με όλες τις ουσίες συμπεριλαμβανομένης της TCS ( $C_0 = 450 - 1500 \text{ ng/L}$ ).....	23
<b>Πίνακας 2.10</b>	Αποτελέσματα πειραμάτων UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> σε εξαιρετικά καθαρό νερό μόνο με TCS ( $C_0 = 250 \mu\text{g/L}$ ).....	24
<b>Πίνακας 2.11</b>	Αποτελέσματα πειραμάτων UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> σε εξαιρετικά καθαρό νερό με όλες τις ουσίες συμπεριλαμβανομένης της TCS ( $C_0 = 250 \mu\text{g/L}$ ).....	24
<b>Πίνακας 2.12</b>	Αποτελέσματα πειραμάτων UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> σε εξαιρετικά καθαρό νερό με όλες τις ουσίες μαζί με τη TCS ( $C_0 = 450 - 1500 \text{ ng/L}$ ).....	25
<b>Πίνακας 2.13</b>	Αποτελέσματα πειραμάτων UV/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> σε πόσιμο νερό με όλες τις ουσίες συμπεριλαμβανομένης της TCS ( $C_0 = 450 - 1500 \text{ ng/L}$ ).....	25
<b>Πίνακας 2.14</b>	Φυσικοχημικές ιδιότητες της BPA.....	26
<b>Πίνακας 2.15</b>	Απομάκρυνση της BPA από μονάδες επεξεργασίας λυμάτων.....	28
<b>Πίνακας 2.16</b>	Συγκεντρώσεις της BPA σε αποδέκτες.....	28
<b>Πίνακας 2.17</b>	Απαιτούμενη ένταση UV με τη μέθοδο UV/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> για να επιτευχθεί 90% απομάκρυνση της BPA.....	31
<b>Πίνακας 2.18</b>	Φυσικοχημικές ιδιότητες των NP, NPEs.....	32
<b>Πίνακας 2.19</b>	Συγκεντρώσεις NPEs σε είδη καθημερινής κατανάλωσης.....	33
<b>Πίνακας 2.20</b>	Συγκεντρώσεις των NPEs σε έξι Κ.Ε.Λ.....	34
<b>Πίνακας 2.21</b>	Απομάκρυνση της NP με τη μέθοδο UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	37
<b>Πίνακας 2.22</b>	Φυσικοχημικές ιδιότητες της DCF.....	38

<b>Πίνακας 2.23</b>	Συγκεντρώσεις DCF στα Κ.Ε.Λ.....	40
<b>Πίνακας 2.24</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης DCF με την εφαρμογή UV.....	43
<b>Πίνακας 2.25</b>	Φυσικοχημικές ιδιότητες της NPX.....	45
<b>Πίνακας 2.26</b>	Συγκεντρώσεις της NPX σε δείγματα.....	46
<b>Πίνακας 2.27</b>	Απομάκρυνση της NPX από επιφανειακό νερό με UV.....	49
<b>Πίνακας 2.28</b>	Απαιτούμενη ένταση UV για την απομάκρυνση της NPX από επιφανειακό νερό.....	49
<b>Πίνακας 2.29</b>	Συνδυασμός δόσης UV και H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> για την απομάκρυνση της NPX...	51
<b>Πίνακας 2.30</b>	Απομάκρυνση της NPX από επιφανειακό νερό με UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	51
<b>Πίνακας 2.31</b>	Απαιτούμενη ένταση UV σε συνδυασμό με 10 mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> για την απομάκρυνση της NPX από επιφανειακό νερό.....	52
<b>Πίνακας 2.32</b>	Φυσικοχημικές ιδιότητες της IBP.....	53
<b>Πίνακας 2.33</b>	Συγκεντρώσεις της IBP σε δείγματα νερού.....	54
<b>Πίνακας 2.34</b>	Συγκεντρώσεις IBP στα Κ.Ε.Λ.....	54
<b>Πίνακας 2.35</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης IBP σε συνδυασμούς δόσης UV και H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	57
<b>Πίνακας 2.36</b>	Φυσικοχημικές ιδιότητες της KTP.....	58
<b>Πίνακας 2.37</b>	Συγκεντρώσεις IBP στα Κ.Ε.Λ.....	60
<b>Πίνακας 2.38</b>	Ποσοστά απομάκρυνσης της KTP από διάφορα στάδια στα Κ.Ε.Λ.	61
<b>Πίνακας 2.39</b>	Απαιτούμενη ένταση UV για την απομάκρυνση της KTP από επιφανειακό νερό.....	62
<b>Πίνακας 3.1</b>	Εντάσεις UV ακτινοβολίας που εφαρμόστηκαν στην παρούσα εργασία.....	70
<b>Πίνακας 3.2</b>	Εντάσεις UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> που εφαρμόστηκαν στην παρούσα εργασία.....	73
<b>Πίνακας 3.3</b>	Χαρακτηριστικά του PAC WP7.....	80
<b>Πίνακας 4.1</b>	Χρόνος έκθεσης δειγμάτων σε σχέση με τη δόση UV κατά το 1 <sup>ο</sup> πείραμα UV.....	104
<b>Πίνακας 4.2</b>	Χαρακτηριστικά λυμάτων κατά το 1 <sup>ο</sup> πείραμα UV.....	105
<b>Πίνακας 4.3</b>	Χρόνος έκθεσης δειγμάτων σε σχέση με τη δόση UV κατά το 2 <sup>ο</sup> πείραμα UV.....	106
<b>Πίνακας 4.4</b>	Χαρακτηριστικά λυμάτων κατά το 2 <sup>ο</sup> πείραμα UV.....	106
<b>Πίνακας 4.5</b>	Συγκεντρωτικά αποτελέσματα πειραμάτων με τη μέθοδο UV.....	113
<b>Πίνακας 4.6</b>	Συνδυασμοί UV και H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> που εφαρμόστηκαν στα δείγματα κατά το 1 <sup>ο</sup> πείραμα UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	114

<b>Πίνακας 4.7</b>	Χρόνος έκθεσης δειγμάτων σε σχέση με τη δόση UV κατά το 1 <sup>ο</sup> πείραμα UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	115
<b>Πίνακας 4.8</b>	Χαρακτηριστικά λυμάτων κατά το 1 <sup>ο</sup> πείραμα UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	115
<b>Πίνακας 4.9</b>	Συνδυασμοί UV και H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> που εφαρμόστηκαν στα δείγματα κατά το 2 <sup>ο</sup> πείραμα UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	116
<b>Πίνακας 4.10</b>	Χρόνος έκθεσης δειγμάτων σε σχέση με τη δόση UV κατά το 2 <sup>ο</sup> πείραμα UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	116
<b>Πίνακας 4.11</b>	Χαρακτηριστικά λυμάτων κατά το 2 <sup>ο</sup> πείραμα UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	117
<b>Πίνακας 4.12</b>	Συγκεντρωτικά αποτελέσματα πειραμάτων με τη μέθοδο UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	125
<b>Πίνακας 4.13</b>	Παράμετροι ισόθερμων κατά Freundlich και Langmuir για την TCS.....	127
<b>Πίνακας 4.14</b>	Παράμετροι ισόθερμων κατά Freundlich και Langmuir για τη BPA.....	129
<b>Πίνακας 4.15</b>	Παράμετροι ισόθερμων κατά Freundlich και Langmuir για την NP.....	131
<b>Πίνακας 4.16</b>	Παράμετροι ισόθερμων κατά Freundlich και Langmuir για την NP <sub>1</sub> EO.....	132
<b>Πίνακας 4.17</b>	Παράμετροι ισόθερμων κατά Freundlich και Langmuir για την NP <sub>2</sub> EO.....	134
<b>Πίνακας 4.18</b>	Παράμετροι ισόθερμων κατά Freundlich και Langmuir για την DCF.....	135
<b>Πίνακας 4.19</b>	Παράμετροι ισόθερμων κατά Freundlich και Langmuir για την NPX.....	136
<b>Πίνακας 4.20</b>	Παράμετροι ισόθερμων κατά Freundlich και Langmuir για την IBF.....	138
<b>Πίνακας 4.21</b>	Παράμετροι ισόθερμων κατά Freundlich και Langmuir για την KTP.....	140
<b>Πίνακας 4.22</b>	Παράμετροι υπολογισμού συγκέντρωσης PAC.....	142
<b>Πίνακας 4.23</b>	Αποτελέσματα τοξικότητας με τη μέθοδο UV σε υπερκάθαρο νερό.....	145
<b>Πίνακας 4.24</b>	Αποτελέσματα τοξικότητας με τη μέθοδο UV σε δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα.....	146

<b>Πίνακας 4.25</b> Αποτελέσματα τοξικότητας με τη μέθοδο UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> σε υπερκάθαρο νερό.....	148
<b>Πίνακας 4.26</b> Αποτελέσματα τοξικότητας με τη μέθοδο UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> σε δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα.....	149
<b>Πίνακας 4.27</b> Σύγκριση αποτελεσμάτων προσδιορισμού τοξικότητας με τη μέθοδο UV/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> μεταξύ υπερκάθαρου νερού και δευτεροβάθμιων επεξεργασμένων λυμάτων.....	152
<b>Πίνακας 4.28</b> Αποτελέσματα προσδιορισμού τοξικότητας των NP και BPA με τη μέθοδο βιοφωταύγειας του <i>Vibrio fischeri</i> .....	153
<b>Πίνακας 4.29</b> Συγκριτικός πίνακας ως προς τη τοξικότητα τριών μεθόδων απολύμανσης.....	154

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

<b>Διάγραμμα 4.1</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης της TCS σε διάφορες δόσεις UV..	107
<b>Διάγραμμα 4.2</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης της BPA σε διάφορες δόσεις UV..	108
<b>Διάγραμμα 4.3</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης της NP σε διάφορες δόσεις UV....	108
<b>Διάγραμμα 4.4</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης της NP <sub>1</sub> EO σε διάφορες δόσεις UV.....	109
<b>Διάγραμμα 4.5</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης της NP <sub>2</sub> EO σε διάφορες δόσεις UV.....	109
<b>Διάγραμμα 4.6</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης της DCF σε διάφορες δόσεις UV..	110
<b>Διάγραμμα 4.7</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης της NPX σε διάφορες δόσεις UV..	111
<b>Διάγραμμα 4.8</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης της IBP σε διάφορες δόσεις UV...	112
<b>Διάγραμμα 4.9</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης της KTP σε διάφορες δόσεις UV..	112
<b>Διάγραμμα 4.10</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης της TCS σε διάφορες δόσεις UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	118
<b>Διάγραμμα 4.11</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης της BPA σε διάφορες δόσεις UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	119
<b>Διάγραμμα 4.12</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης της NP σε διάφορες δόσεις UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	119
<b>Διάγραμμα 4.13</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης της NP <sub>1</sub> EO σε διάφορες δόσεις UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	120
<b>Διάγραμμα 4.14</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης της NP <sub>2</sub> EO σε διάφορες δόσεις UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	121
<b>Διάγραμμα 4.15</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης της DCF σε διάφορες δόσεις UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	121
<b>Διάγραμμα 4.16</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης της NPX σε διάφορες δόσεις UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	122
<b>Διάγραμμα 4.17</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης της IBF σε διάφορες δόσεις UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	123
<b>Διάγραμμα 4.18</b>	Ποσοστό απομάκρυνσης της KTP σε διάφορες δόσεις UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	124
<b>Διάγραμμα 4.19</b>	Ισόθερμη Freundlich για την TCS.....	127

<b>Διάγραμμα 4.20</b>	Μεταβολή του ποσοστού απομάκρυνσης της TCS, ως προς την αρχική συγκέντρωση της, για 3 συγκεντρώσεις ενεργού άνθρακα.....	128
<b>Διάγραμμα 4.21</b>	Ισόθερμη Freundlich για την BPA.....	129
<b>Διάγραμμα 4.22</b>	Μεταβολή του ποσοστού απομάκρυνσης της BPA, ως προς την αρχική συγκέντρωση της, για 3 συγκεντρώσεις ενεργού άνθρακα.....	130
<b>Διάγραμμα 4.23</b>	Ισόθερμη Langmuir για την NP.....	131
<b>Διάγραμμα 4.24</b>	Μεταβολή του ποσοστού απομάκρυνσης της NP, ως προς την αρχική συγκέντρωση της, για 3 συγκεντρώσεις ενεργού άνθρακα.....	132
<b>Διάγραμμα 4.25</b>	Μεταβολή του ποσοστού απομάκρυνσης της NP <sub>1</sub> EO, ως προς την αρχική συγκέντρωση της, για 3 συγκεντρώσεις ενεργού άνθρακα.....	133
<b>Διάγραμμα 4.26</b>	Μεταβολή του ποσοστού απομάκρυνσης της NP <sub>2</sub> EO, ως προς την αρχική συγκέντρωση της, για 3 συγκεντρώσεις ενεργού άνθρακα.....	134
<b>Διάγραμμα 4.27</b>	Μεταβολή του ποσοστού απομάκρυνσης της DCF, ως προς την αρχική συγκέντρωση της, για 3 συγκεντρώσεις ενεργού άνθρακα.....	135
<b>Διάγραμμα 4.28</b>	Ισόθερμη Freundlich για την NPX.....	137
<b>Διάγραμμα 4.29</b>	Μεταβολή του ποσοστού απομάκρυνσης της NPX, ως προς την αρχική συγκέντρωση της, για 3 συγκεντρώσεις ενεργού άνθρακα.....	137
<b>Διάγραμμα 4.30</b>	Ισόθερμη Freundlich για την IBF.....	139
<b>Διάγραμμα 4.31</b>	Μεταβολή του ποσοστού απομάκρυνσης της IBF, ως προς την αρχική συγκέντρωση της, για 3 συγκεντρώσεις ενεργού άνθρακα.....	139
<b>Διάγραμμα 4.32</b>	Ισόθερμη Freundlich για την KTP.....	140
<b>Διάγραμμα 4.33</b>	Μεταβολή του ποσοστού απομάκρυνσης της KTP, ως προς την αρχική συγκέντρωση της, για 3 συγκεντρώσεις ενεργού άνθρακα.....	141

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας είναι η διερεύνηση της τύχης ενδοκρινικών διαταρακτών (*TCS*, *BPA*, *NP*, *NP<sub>1</sub>EO*, *NP<sub>2</sub>EO*) και φαρμακευτικών ουσιών (*DCF*, *NPX*, *IBU*, *KTP*) κατά την εφαρμογή υπεριώδους ακτινοβολίας σε επεξεργασμένα αστικά λύματα. Η εργασία αυτή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Σε πρώτο στάδιο πραγματοποιείται βιβλιογραφική ανασκόπηση για αυτές τις δύο ομάδες ενώσεων, ενώ σε επόμενο στάδιο γίνεται εκτενής ανάλυση ξεχωριστά για κάθε μία από τις 9 συνολικά ουσίες που μελετήθηκαν στη παρούσα εργασία. Στη συνέχεια γίνεται αναφορά στις μεθόδους και στα πειραματικά πρωτόκολλα που ακολουθήθηκαν για τη διεξαγωγή των εργαστηριακών πειραμάτων.

Αρχικά μελετήθηκε η εφαρμογή της υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) σε δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα από το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων Ψυτάλλειας, στα οποία είχαν προστεθεί οι εξεταζόμενες ενώσεις σε επίπεδα συγκεντρώσεων παρόμοια με αυτά που ανιχνεύονται σε μονάδες επεξεργασίας αστικών λυμάτων. Στη παρούσα εργασία εφαρμόστηκαν κυρίως εντάσεις UV ακτινοβολίας αντίστοιχες με αυτές που εφαρμόζονται κατά την απολύμανση, ωστόσο έγιναν δοκιμές και σε μεγαλύτερες. Τελικά αποδείχτηκε ότι η μέθοδος UV από μόνη της δεν επαρκεί για να επιτευχθεί ικανοποιητική απομάκρυνση της πλειοψηφίας των εξεταζόμενων ουσιών παρά μόνο σε πολύ υψηλές εντάσεις UV ακτινοβολίας.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν πειράματα με σκοπό να μελετηθεί η αποτελεσματικότητα ως προς την απομάκρυνση των ίδιων ουσιών (που εξετάστηκαν με τη μέθοδο UV) από δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα, με τη μέθοδο UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Αυτή η μέθοδος επεξεργασίας ανήκει στις προηγμένες διεργασίες οξειδωσης. Από τα πειραματικά αποτελέσματα προέκυψε ότι η προσθήκη του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> σε συνδυασμό με εντάσεις UV ακτινοβολίας αντίστοιχες με αυτές που εφαρμόζονται κατά την απολύμανση, βελτίωσε τα ποσοστά απομάκρυνσης των περισσότερων ουσιών που εξετάστηκαν σε σχέση με εκείνα που προέκυψαν με τη μέθοδο UV. Ωστόσο και σε αυτή τη περίπτωση τα ποσοστά απομάκρυνσης που επιτεύχθηκαν για τις περισσότερες ουσίες ήταν χαμηλά.

Επιπλέον στα πλαίσια αυτής της εργασίας μελετήθηκε η απομάκρυνση αυτών των ουσιών από τριτοβάθμια επεξεργασμένα λύματα μέσω της προσρόφησης σε ενεργό άνθρακα σε σκόνη (PAC). Κατά τη διάρκεια του πειράματος αυτού μελετήθηκε η



επίδραση στην απομάκρυνση παραμέτρων, όπως η συγκέντρωση του ενεργού άνθρακα και η τιμή της αρχικής συγκέντρωσης των ουσιών. Από τα αποτελέσματα προέκυψε πως η μέθοδος αυτή μπορεί να δώσει ικανοποιητικά ποσοστά απομάκρυνσης για την πλειοψηφία των εξεταζόμενων ουσιών, στη περίπτωση όμως που προστίθενται υψηλές συγκεντρώσεις ενεργού άνθρακα σε σκόνη.

Ακόμη ακολούθησαν πειράματα στα οποία προσδιορίστηκε η τοξικότητα, με τη μέθοδο της βιοφωταύγειας του *Vibrio fischeri*, των συγκεκριμένων ενώσεων μετά από την επεξεργασία με μεθόδους στις οποίες εφαρμόζεται υπεριώδης ακτινοβολία (UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) σε υπερκάθαρο νερό και σε δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα. Από τα πειραματικά αποτελέσματα με τη μέθοδο UV και στις δύο περιπτώσεις δεν παρατηρήθηκε τοξικότητα. Αντίθετα στη περίπτωση που εφαρμόστηκε η μέθοδος UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> παρατηρήθηκε μικρή τοξικότητα και στα λύματα και στο υπερκάθαρο νερό.

Τέλος πραγματοποιήθηκε μία σύγκριση μεταξύ μεθόδων που εφαρμόζονται κατά την απολύμανση των λυμάτων (χλωρίωση, UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Το κριτήριο με το οποίο συγκρίθηκαν ήταν η τοξικότητα που προκαλείται με τη παρουσία των εξεταζόμενων ουσιών σε υπερκάθαρο νερό, η οποία προσδιορίστηκε με τη μέθοδο της βιοφωταύγειας του *Vibrio fischeri*. Επίσης συγκρίθηκαν δύο μέθοδοι απολύμανσης (χλωρίωση, UV) εξετάζοντας μεμονωμένα δύο συγκεκριμένες ουσίες που περιέχονταν σε υπερκάθαρο νερό ως προς τη τοξικότητα που προκλήθηκε με την ίδια μέθοδο προσδιορισμού.

Η εργασία αυτή ολοκληρώνεται με μια σύνοψη των κυριοτέρων συμπερασμάτων που προέκυψαν από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στο πλαίσιο της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας.

## EXTENDED ABSTRACT

### i. Introduction

During the last decade, pharmaceuticals (PhACs) and endocrine disrupting chemicals (EDCs) have been classified as the most frequently detected organic pollutants in the environment. Among them, the acidic non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs), diclofenac (DFC), naproxen (NPX), ibuprofen (IBF) and ketoprofen (KFN), and the phenolic EDCs, triclosan (TCS), bisphenol (BPA), nonylphenol (NP), nonylphenol monoethoxylate (NP<sub>1</sub>EO) and nonylphenol diethoxylate (NP<sub>2</sub>EO), receive great research interest, and review articles rank them as priority emerging pollutants due to their worldwide high consumption and their reported toxic effects on aquatic organisms.

The scope of this master thesis study, was to investigate the fate of endocrine disruptors and pharmaceuticals compounds during UV process, at treatment municipal wastewater. As part of this thesis examined and other methods in order to remove such substances from wastewater. The study was conducted at the Sanitary Engineering Laboratory of the School of Civil Engineering, at the National Technical University of Athens.

### ii. Pharmaceuticals and endocrine disrupting chemicals

Pharmaceuticals constitute a large group of human and veterinary medicinal compounds which have long been used throughout the world. Therefore, over the past few years they are considered to be an emerging environmental problem. There are several potential sources and mechanisms through which these compounds reach the environment. These chemicals used by humans, as well as their metabolites, enter the Sewage Treatment Plants (STP's) through discharges from production facilities, hospitals and private household effluents. Although the amount of these pharmaceuticals in the aquatic environment is low, its continuous input may constitute in the long – term a potential risk for aquatic and terrestrial organisms. Also, it is presently unclear whether there would be increased toxic effects or synergistic effects through exposure to multiple compounds, even at very low levels.

Endocrine disrupting compounds (EDCs) are chemicals with the potential to elicit negative effects on the endocrine systems of humans and wildlife. An endocrine disruptor by definition is an exogenous agent that interferes with the synthesis, secretion, transport, binding, action and elimination of natural hormones in the body, which are responsible for the maintenance of homeostasis, reproduction, development and behavior. EDCs have been attributed as a cause of reproductive disturbance in humans and wildlife. Human exposure to these chemicals in the environment is a critical concern with unknown long – term impacts. Natural and synthetic EDCs are released into the environment by humans, animals and industries mainly through sewage treatment systems that end up into the receiving bodies (soil, surface water, sediment and ground water).

Concluding pharmaceuticals and endocrine disrupting chemicals are used in many consumer products such as cosmetics, detergents, pharmaceuticals, plastics etc. Also these chemicals exist in extremely low concentration ( $\mu\text{g/L}$  or  $\text{ng/L}$ ), that means that highly sensitive measurement of EDCs is necessary, including chemical monitoring, such as gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC – MS). EDCs and pharmaceuticals main distribution in the environment is illustrated in Fig. 1.

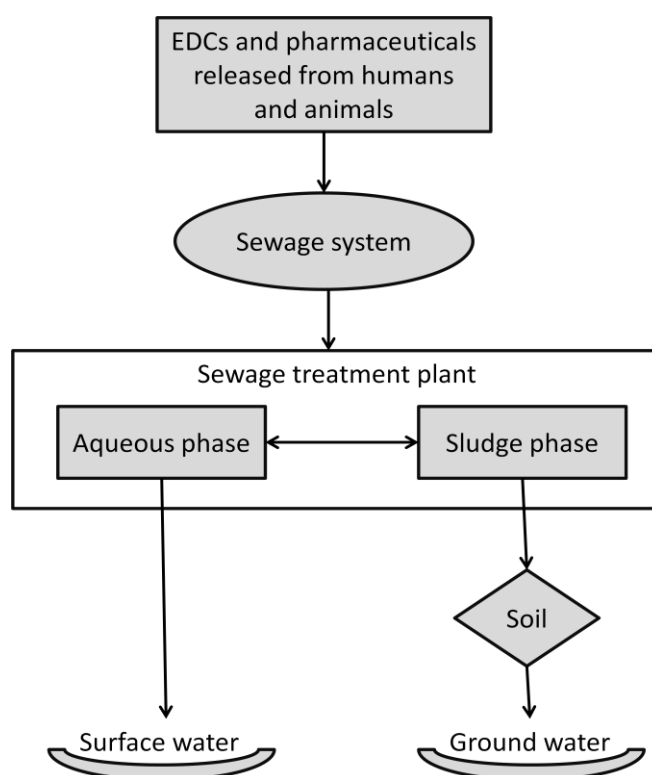


Fig. 1 EDCs and pharmaceuticals main distribution in the environment

### iii. Wastewater treatment methods

The scope of this work was to determine the removal of the tested compounds, from biological treated wastewater, in order to achieve the limits of regulations for safe water supply and make them acceptable for reuse.

It is well known that these compounds are only partially removed through conventional biological wastewater treatment thus being detected in secondary effluents. Disinfection of biologically treated wastewater is the minimum additional treatment stage required in order to provide for safe wastewater reuse. As the primary goal of disinfection is to reduce wastewater microbiological content, the effectiveness of such methods to reduce pharmaceuticals is unclear.

In view of the above the aim of this study was to examine whether disinfection and other treatment methods, employed to provide for safe wastewater reuse, can lead to effective removal of EDCs and pharmaceuticals from wastewater.

More specifically, this thesis paper details an investigation of the removal of selected compounds using three different processes:

1. UV irradiation alone
2. an advanced oxidation process (AOP), specifically UV combined with hydrogen peroxide (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)
3. adsorption on powder activated carbon (PAC)

UV treatment was carried out using 3 L biologically treated water (i.e., effluent from secondary sedimentation tanks from a municipal wastewater treatment plant of Psitallia, Greece). The selected PhACs and EDCs were spiked in the biologically treated water in a concentration of 1000 ng/L. The UV reactor that used in the batch experiments was TROJAN SYSTEM UV 4000 (Fig. 2).

The source of ultraviolet radiation was a low-pressure UV lamp (LP lamp) that emits at 254 nm. The spiked water samples were placed under an automated shutter in an open dish (100 mL) containing a small stir bar to provide constant mixing to the 5.7 cm depth sample. Also the UV batch experiments were conducted at pH 8 and at room temperature.

Before and after exposing the spiked samples to UV light, a calibrated radiometer (IL1700 SED 240) was placed under the UV source at the same height as the water level in the dish, to obtain incident irradiance measurements. The UV fluences applied

were 40, 80, 100, 150, 1000  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ . Then a pretreatment of the samples was followed for the quantification of the selected compounds with GC – MS.

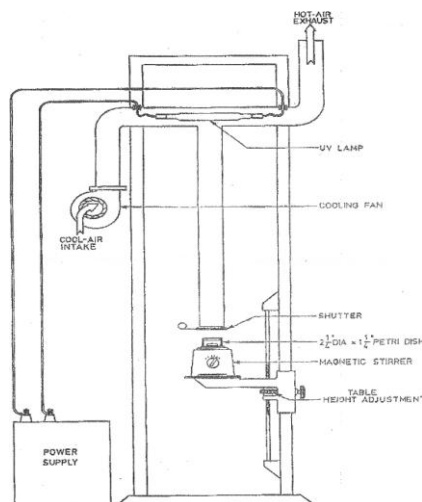


Fig. 2 UV reactor

In the UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  oxidation batch experiments before the exposure hydrogen peroxide 30 % was added to the samples. Initial  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentrations were 6, 12 and 20  $\text{mg}/\text{L}$  for each UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  experiment. The UV fluences applied were 80, 150, 1000  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ . After exposure, a solution of  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  was used to quench the residual hydrogen peroxide. Then the same procedure with UV treatment was followed for the quantification of the selected compounds with GC – MS.

Finally, experiments carried out, in order to determine the efficiency to the removal of the examined compounds, by adsorption on activated carbon. As samples, were used tertiary treated effluents, at which examined compounds were spiked to concentrations of 300, 500, 1000  $\text{ng}/\text{L}$ . Also coal carbon (WPM7) in powder form was added at concentrations 15, 50, 100  $\text{mg}/\text{L}$ . During this experiment, were studied the effects on removal, of parameters such as concentration of activated carbon and the initial concentration of the compounds. Similar other processes the samples pretreated for quantification of the examined compounds with GC – MS.

#### iv. Results

UV disinfection at UV doses in the order of 40 – 150  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  is not effective to remove EDCs and pharmaceuticals, except TCS and KFN. From the target compounds tested TCS,  $\text{NP}_2\text{EO}$ , DCF and KFN exhibited appreciable removal

between 80 – 90 % only at higher UV doses (1000 mJ/cm<sup>2</sup>). The removal rates of target compounds at typical UV doses for disinfection are shown at Fig. 3.

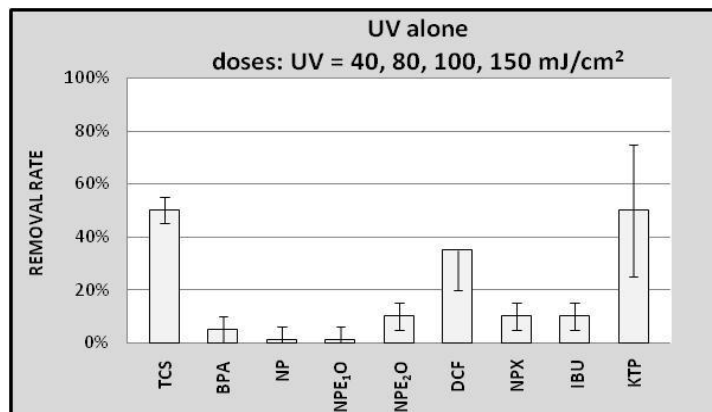


Fig. 3 Removal rates of target compounds during UV process

For the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process the experimental results showed that the addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in combination with UV radiation intensities similar to those applied in the disinfection, improved removal rates of most substances tested compared to those obtained with the method of UV alone. KFN is only presented significant removal. However in this case the removal rates achieved for most substances were low. The removal rates of target compounds at typical UV doses for disinfection are shown at Fig. 4.

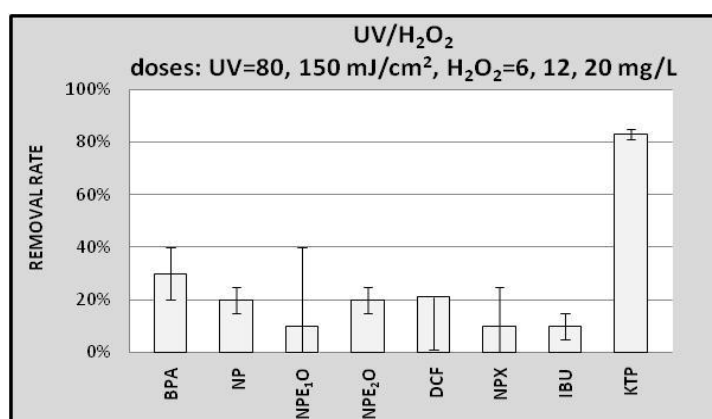


Fig. 4 Removal rates of target compounds during UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process

Results from the experiments on activated carbon showed that only TCS, BPA, NPX, IBP, KTP can be correlated with the empirical relationship of Freundlich. Overall it seemed that for low concentrations of PAC (15 mg/L) the removal of target

compounds averaged 10 - 35%. Exception was BPA, which had satisfactory removal (60%). In contrast to higher concentrations of PAC (50 - 100 mg/L) better results achieved. In particular for the majority of substances removal rates were high and ranged from 50 - 90%. The exceptions were the two endocrine disruptors (NP<sub>1</sub>EO NP<sub>2</sub>EO), whose removal was negligible (10 - 18%). It was also shown that pharmaceutical compounds (excluding IBP) showed similar behavior to the adsorption on activated carbon, which on endocrine disruptors not. Finally for TCS and NP experimental data showed that the initial concentration of the substances affected the adsorption on the active carbon.

#### v. Toxicity

Also, experiments took place in order to investigate the toxicity of endocrine disruptors and pharmaceutical compounds in biologically treated water and ultra pure water, after UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes, by applying the method of bioluminescence, using the bacterium *Vibrio fischeri*. This bacterium is an aquatic microorganism that displays significantly greater sensitivity of the microorganisms present in wastewater treatment plants. It was found that after the exposure of selected compounds to UV radiation wasn't detected toxicity. In contrary after the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment it was found that parent compounds shown small levels of toxicity both in biologically treated water and ultra pure water. This is probably due to the presence of organic compounds in wastewater reacted with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> to form toxic compounds. Additional cases of toxicity examined for two substances separately (NP, BPA) in ultra pure water after exposure to UV radiation. Also in this case no toxicity was detected.

#### vi. Conclusions

The experiments of this thesis showed that by applying UV radiation intensities similar to those at wastewater treatment plants is not possible to effectively remove pharmaceuticals and endocrine disrupting chemicals from wastewater.

The method UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> showed that the addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in typical UV radiation intensity improved removal rates of more drugs than the method of UV.

Wastewater treatment with the use of powder activated carbon yielded very satisfactory results. Using high concentrations of activated carbon (50 - 100 mg/L) for the most relevant substances removal by tertiary treated effluents was up to 90 %.

*«Όλες οι ενώσεις είναι τοξικές. Δεν υπάρχει καμία ένωση που να μην είναι τοξική. Η δόση είναι αυτή που κάνει μια ένωση να μην είναι τοξική»*

*Παράκελσος*



# *ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1*

*Εισαγωγή*

## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η μεγάλη πρόοδος της τεχνολογίας και τις βιομηχανίας ειδικά τις τελευταίες δεκαετίες έχει βελτιώσει σημαντικά τις συνθήκες ζωής καθώς και τις διάφορες δραστηριότητες του ανθρώπου με την πληθώρα προϊόντων που έχουν δημιουργηθεί. Παράλληλα όμως με τη δημιουργία προϊόντων δημιουργούνται και απόβλητα, τα οποία καταλήγουν στα αποχετευτικά συστήματα είτε μέσω της απευθείας εισαγωγής είτε μέσω του ανθρώπινου μεταβολισμού. Στη συνέχεια τα απόβλητα καταλήγουν στο περιβάλλον μέσω της διοχέτευσης των επεξεργασμένων λυμάτων σε υδάτινα σώματα. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη διαταραχή των οικοσυστημάτων στα οποία καταλήγουν τα λύματα και έτσι την υποβάθμιση του περιβάλλοντος. Όμως ο άνθρωπος είναι άμεσα εξαρτημένος από το περιβάλλον καθώς αποτελεί μέρος του και εξαρτάται η επιβίωση του από αυτό, έτσι οποιαδήποτε μεταβολή προκληθεί θα έχει είτε άμεσες είτε έμμεσες συνέπειες στην υγεία του.

Ένας από τους παράγοντες που συμβάλλουν στην υποβάθμιση του περιβάλλοντος είναι η ανεξέλεγκτη χρήση χημικών από τις διάφορες ανθρώπινες δραστηριότητες. Ειδικά τη τελευταία δεκαετία υπάρχει μεγάλο επιστημονικό ενδιαφέρον για κάποιες ομάδες χημικών ουσιών που καταλήγουν στο περιβάλλον όπως είναι οι ενδοκρινικοί διαταράκτες (EDC's) και οι φαρμακευτικές ενώσεις. Τέτοιες ουσίες χρησιμοποιούνται σε πληθώρα καταναλωτικών προϊόντων όπως καλλυντικά, απορρυπαντικά, φάρμακα, πλαστικά κ.τ.λ. Σημαντικά χαρακτηριστικά της πλειοψηφίας αυτών των ουσιών είναι η ανθεκτικότητα τους και ότι δεν αποικοδομούνται εύκολα.

Γενικά οι μονάδες επεξεργασίας λυμάτων αποτελούν τις κύριες πηγές απόρριψης τέτοιων ουσιών στο περιβάλλον. Έχει ερευνηθεί ότι από τις συμβατικές μονάδες επεξεργασίας λυμάτων παρατηρείται ελάχιστη απομάκρυνση των ουσιών αυτών και γι' αυτό η ύπαρξη τους στις εκροές είναι συχνή. Στη συνέχεια με την επαναχρησιμοποίηση των υδάτων των εκροών αυτών δημιουργείται συσσώρευση των ανθεκτικών αυτών ουσιών σε μεγαλύτερες ακόμη συγκεντρώσεις. Άλλες πηγές είναι οι κοπριές που χρησιμοποιούνται ως λίπασμα σε καλλιέργειες, καθώς περιέχουν φαρμακευτικές ενώσεις που έχουν χορηγηθεί σε ζώα. Η παρουσία αυτών των ουσιών σε υδάτινα και χερσαία οικοσυστήματα έχει συνδεθεί με διάφορες επιπτώσεις στην υγεία των οργανισμών και του ανθρώπου.

Αν και οι συγκεντρώσεις που απελευθερώνονται στο περιβάλλον είναι ιδιαίτερα χαμηλές της τάξης των νάνο έως μικρο – γραμμαρίων στο λίτρο, ωστόσο η εισαγωγή τους στο περιβάλλον είναι συνεχής και ακόμα δεν υπάρχουν σαφείς μελέτες που να προσδιορίζουν την τοξικότητα τους.

### 1.1 Αντικείμενο της εργασίας

Στο πλαίσιο του ενδιαφέροντος που έχει δημιουργηθεί για τους ενδοκρινικούς διαταράκτες και τις φαρμακευτικές ενώσεις, εκπονήθηκε η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία στο εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Κύριο αντικείμενο της είναι η διερεύνηση της τύχης ενδοκρινικών διαταρακτών & φαρμακευτικών ουσιών κατά την εφαρμογή υπεριώδους ακτινοβολίας σε επεξεργασμένα αστικά λύματα. Επιπλέον στα πλαίσια αυτής της εργασίας μελετήθηκε:

- η εφαρμογή προηγμένων διεργασιών οξειδωσης,
- η επίδραση της χρήσης ενεργού άνθρακα σε σκόνη (PAC),
- ο προσδιορισμός της τοξικότητας των συγκεκριμένων ενώσεων μετά από την επεξεργασία με μεθόδους στις οποίες εφαρμόζεται υπεριώδης ακτινοβολία.

### 1.2 Διάρθρωση της εργασίας

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία αποτελείται από συνολικά πέντε κεφάλαια. Στο πρώτο κεφάλαιο περιλαμβάνεται η εισαγωγή και η διάρθρωση της εργασίας.

Το δεύτερο κεφάλαιο αποτελεί το θεωρητικό μέρος της εργασίας, όπου αρχικά γίνεται βιβλιογραφική ανασκόπηση για αυτές τις δύο ομάδες ενώσεων. Στη συνέχεια αναλύεται κάθε μια ένωση που έχει μελετηθεί στη παρούσα εργασία ως προς τα χαρακτηριστικά, τη προέλευση, τις χρήσεις και τη τοξικότητα της. Επιπλέον αναφέρονται βιβλιογραφικά δεδομένα για τις τρεις μεθόδους επεξεργασίας που έχουν εφαρμοστεί στη παρούσα εργασία (προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα σε σκόνη, υπεριώδης ακτινοβολία, υπεριώδης ακτινοβολία σε συνδυασμό με υπεροξειδίο του υδρογόνου)

Το τρίτο κεφάλαιο αποτελεί το πειραματικό μέρος της εργασίας. Συγκεκριμένα γίνεται αναφορά στις μεθόδους και στα πειραματικά πρωτόκολλα που ακολουθήθηκαν για τη διεξαγωγή των εργαστηριακών πειραμάτων.

Στο τέταρτο κεφάλαιο παρουσιάζονται για κάθε μία ένωση ξεχωριστά και σχολιάζονται όλα τα αποτελέσματα των πειραμάτων που έχουν διεξαχθεί. Ακόμη γίνεται σύγκριση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από τα πειράματα με τη βιβλιογραφία.

Τέλος στο πέμπτο κεφάλαιο αναφέρονται τα κυριότερα συμπεράσματα που έχουν προκύψει από την ανάλυση των αποτελεσμάτων της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας.

# *ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2*

*Θεωρητικό μέρος*

## 2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 2.1 Ενδοκρινικοί διαταράκτες (EDCs)

Ως ενδοκρινικοί διαταράκτες χαρακτηρίζονται οι εξωγενείς ενώσεις ή μίγματα ενώσεων που μπορούν να προκαλέσουν δυσμενείς επιδράσεις στην υγεία ενός οργανισμού ή στους απογόνους του, διότι έχουν την ικανότητα να μιμούνται, να παρεμποδίζουν ή κατά κάποιο τρόπο μεταβάλλουν τη δράση των ενδογενών ορμονών που υπάρχουν σ' έναν οργανισμό. Αναλυτικότερα οι ενώσεις αυτές μπορούν να επηρεάσουν τη σύνθεση, έκκριση, μεταφορά, προσκόλληση, δράση, απενεργοποίηση ή εξάλειψη των φυσικών ορμονών στο σώμα.

Από τις πρώτες εργασίες που αναφέρθηκαν στον όρο «ενδοκρινική διαταραχή» ήταν του Theo Colborn το 1993. (Colborn *et al.*, 1993)

Οι πρώτες επιπτώσεις των ενδοκρινικών διαταρακτών στην υγεία του ανθρώπου (κυρίως προβλήματα αναπαραγωγής) προήλθαν από την ευρεία χρήση του παρασιτοκτόνου DDT. Έτσι το 1996 η Ευρωπαϊκή Ένωση χαρακτήρισε αυτές τις ουσίες ως «εξωγενείς» ουσίες. Στην επιστημονική κοινότητα υπάρχει κάποια διαφωνία γύρω από τον ισχυρισμό ότι αυτές οι χημικές ουσίες (EDCs) πραγματικά διαταράσσουν το ενδοκρινικό σύστημα. Πολλοί πιστεύουν ότι ο βαθμός έκθεσης του ανθρώπου σ' αυτές τις ουσίες δεν είναι τόσο μεγάλος για να προκαλέσει ανησυχία, δεδομένου ότι πολλές από αυτές τις ενώσεις είναι σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις στο περιβάλλον. Από την άλλη μεριά επιστήμονες υποστηρίζουν ότι ο μεγαλύτερος κίνδυνος είναι για τα έμβρυα, τα βρέφη και για τα παιδιά μικρής ηλικίας που επειδή βρίσκονται σε κρίσιμο αναπτυξιακό στάδιο πιθανότατα να αποκτήσουν μόνιμη αλλαγή του ενδοκρινικού τους συστήματος.

#### 2.1.1 *Φυσικοχημικές ιδιότητες των EDCs*

Πρόκειται για ενώσεις με μικρή πτητικότητα, η οποία οφείλεται στο μεγάλο μοριακό τους βάρος. Η προσρόφηση αυτών των ουσιών σε στερεά ή σε μικροοργανισμούς εξαρτάται από την διαλυτότητα και τους συντελεστές προσρόφησης. Έτσι για να είναι εφικτή η προσρόφηση των EDCs είναι απαραίτητη η χαμηλή διαλυτότητα και ο υψηλός συντελεστής κατανομής οκτανόλης/νερού ( $K_{ow}$ ) ή οργανικού άνθρακα ( $K_{oc}$ ). (Birkett and Lester 2003)

Πίνακας 2.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες των EDCs Πηγή: (Birkett and Lester, 2003)

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΗ ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΠΙΘΑΝΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ	ΧΑΜΗΛΗ	ΜΕΣΗ	ΥΨΗΛΗ
Υδατοδιαλυτότητα	Διάλυση (mg/L)	<1	-	1000
Σταθερά Henry	Εξάτμιση (atm*m <sup>3</sup> /mol)	>10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-2</sup> – 10 <sup>-7</sup>	< 10 <sup>-7</sup>
K <sub>oc</sub>	Προσρόφηση (log K <sub>oc</sub> )	< 3	-	> 3
K <sub>ow</sub>	Βιοσυσώρευση (log K <sub>ow</sub> )	< 2,5	2,5 – 4	> 4

### 2.1.2 Επιπτώσεις των EDCs

Γενικότερα η υποβάθμιση του περιβάλλοντος έχει ποικίλες επιπτώσεις στη υγεία του ανθρώπου. Τα προβλήματα υγείας που δημιουργούνται είναι αποτέλεσμα πολλών παραγόντων που αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Θεωρείται ότι η έκθεση του ανθρώπου στους ενδοκρινικούς διαταράκτες μπορεί να αποτελέσει ένα σημαντικό παράγοντα που να επηρεάζει την υγεία του αρνητικά.

Οι επιπτώσεις αυτές σχετίζονται κυρίως με:

- διαταραχές του θυρεοειδούς
- παθήσεις του νευρικού συστήματος
- αυξημένη εμφάνιση ορισμένων ειδών καρκίνου
- προβλήματα γονιμότητας
- μαθησιακές δυσκολίες
- προβλήματα ανάπτυξης του εγκεφάλου
- παραμορφώσεις του σώματος (Mendes, 2002)

Σχετικά με τους οργανισμούς (θηλαστικά, ψάρια, πτηνά) οι ορμόνες και συγκεκριμένα οι στεροειδείς ρυθμίζουν τις διαδικασίες που είναι υπεύθυνες για τον καθορισμό του φύλου καθώς και για την ανάπτυξη των εμβρύων. Οι μεταβολές στα επίπεδα αυτών των ορμονών, ιδιαίτερα στα πρώτα στάδια ανάπτυξης του οργανισμού, μπορούν να προκαλέσουν θηλυκοποίηση σε αρσενικά άτομα και την ανάπτυξη αρσενικών χαρακτηριστικών σε θηλυκά άτομα. Επιπλέον είναι δυνατόν να προκαλέσουν προβλήματα στην αναπαραγωγή καθώς και στειρότητα π.χ. σε πρόβατα. (Morito, *et al.*, 2002) Ακόμη η κατανάλωση αυτών των ουσιών μέσω της

τροφής από τα ζώα, έχει δείξει ότι ευθύνεται για τη δημιουργία διαταραχών του θυρεοειδούς αδένου. (Hagmar, 2003)

Μία άλλη έρευνα που έγινε σε ποντίκια μικρής ηλικίας έδειξε διαφοροποίηση στη συμπεριφορά τους (επιθετικότητα και αντιδραστικότητα) μετά από έκθεση σε τέτοιου είδους ουσίες. (Palanza, *et al.*, 1999) Στα πτηνά μία από τις επιπτώσεις των EDCs είναι η διαφοροποίηση στη σύσταση του κελύφους των αυγών, είτε αυτό να είναι πολύ εύθραυστο είτε πολύ σκληρό κάτι που οδηγεί σε θνησιμότητα τους νεοσσούς. (Halldin, *et al.*, 2003)

Τέλος έχει αναφερθεί ότι τα ψάρια που ζουν σε αποδέκτες που δέχονται επεξεργασμένα λύματα, εμφανίζουν ερμαφροδιτισμό και αύξηση της βιτελογεννίνης πιθανόν λόγω της παρουσίας των EDCs. Η αύξηση της βιτελογεννίνης μιας πρωτεΐνης που βρίσκεται στο αίμα (η οποία παράγεται στα θηλυκά ψάρια) στα αρσενικά ψάρια αποτελεί ένδειξη ορμονικών διαταραχών. (Hemming, *et al.*, 2001) Στον παρακάτω πίνακα αναφέρονται αναλυτικότερα οι επιπτώσεις των ενδοκρινικών διαταρακτών στη πανίδα.

Πίνακας 2.2 Επιπτώσεις των EDCs στη πανίδα Πηγή: (Birkett and Lester, 2003)

ΕΙΔΟΣ	ΟΡΓΑΝΙΚΟΙ ΡΥΠΟΙ	ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ
<b><u>Θηλαστικά</u></b>		
Λεοπάρδαλη	Hg, DDE, PCBs	κρυγορχία
Βαλτική Φώκια	PCBs	στεριότητα, φλοιοεπινεφριδιακή υπερπλασία
Φάλαινα	PCBs, Dieldrin, 2,3,7,8 – TCDD	ερμαφροδιτισμός
Ευρωπαϊκή ενυδρίδα	PCBs	αναπαραγωγική εξασθένιση
Φάλαινα γένους phocaena	PCBs, DDE	μείωση επιπέδων τεστοστερόνης
<b><u>Πουλιά</u></b>		
Δυτικός Γλάρος	ενώσεις DDT	θηλεοποίηση



Συνέχεια Πίνακα 2.2 Επιπτώσεις των EDCs στη πανίδα

ΕΙΔΟΣ	ΟΡΓΑΝΙΚΟΙ ΡΥΠΟΙ	ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ
Γεράκι	DDE	λέπτυνση στο κέλυφος του αβγού
Ψαροφάγα Πουλιά	PCDD, PCDF	αποτυχία αναπαραγωγής, παραμόρφωση
Θαλάσσια Χελιδόνια	PHAHs	μείωση εκκόλαψης, μορφολογικές ανωμαλίες
<b><u>Αμφίβια</u></b>		
Χελώνα γένους chelydra serpentina	οργανοχλωριωμένες ενώσεις	ανάπτυξη ανωμαλιών, θηλεοποίηση
Αμερικάνικος κροκόδειλος	DDE	χαμηλός ρυθμός εκκόλαψης, ανωμαλίες σε αρσενικά και θηλυκά
<b><u>Ψάρια</u></b>		
Ασπρόψαρο γένους rutilus rutilus	στεροειδή οιστρογόνα	αύξηση σχηματισμού κρόκου στα αρσενικά, ετεροφυλοφιλία
Γλώσσα	εννεύλιοφαινόλη, οκτυλοφαινόλη	σχηματισμός κρόκου στα αρσενικά ψάρια
Γλώσσα	οιστρογόνα	σχηματισμός κρόκου στα αρσενικά ψάρια
Πέστροφα γένους salmo gairdneri	οιστρογόνα, εννεύλιοφαινόλη	σχηματισμός κρόκου στα αρσενικά ψάρια

## 2.2 Φαρμακευτικές ενώσεις

Πριν από τη δεκαετία του '90 δεν είχε αναπτυχθεί η ιδέα για την εκτίμηση τις περιβαλλοντικής επικινδυνότητας των φαρμακευτικών ουσιών που κατέληγαν στο περιβάλλον. Αργότερα έγινε πρόταση που αφορούσε τον διαχωρισμό των φαρμάκων σε εκείνα που συναντώνται στο περιβάλλον σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις και σε εκείνα που βρίσκονταν σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις και έτσι θα αποτελούσαν απειλή για αυτό. (Jorgensen and Halling-Sorensen, 2000)

Τα φάρμακα είναι χημικές ενώσεις που τις έχει δημιουργήσει ο άνθρωπος. Στόχος της χρήσης των φαρμάκων είναι η θεραπεία και η πρόληψη ασθενειών. Τα φάρμακα έχουν συμβάλει σε πολύ μεγάλο βαθμό στη βελτίωση της υγείας του ανθρώπου και στην αντιμετώπιση ασθενειών που παλιότερα ήταν θανατηφόρες. Έτσι έχει ανέβει ο μέσος όρος καθώς και η ποιότητα ζωής του ανθρώπου. Επιπλέον τα φάρμακα χορηγούνται για τους ίδιους λόγους και στα ζώα.

Είναι γνωστό ότι τα φάρμακα σχεδιάζονται με σκοπό να είναι ανθεκτικά για να διατηρούν τη χημική δομή τους έτσι ώστε να είναι ικανά να εκτελέσουν το θεραπευτικό τους σκοπό. Το γεγονός όμως ότι η εισροή τους είναι συνεχής αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τον μεγάλο χρόνο παραμονής τους στο περιβάλλον, δημιουργώντας αρνητικές επιδράσεις στα οικοσυστήματα.

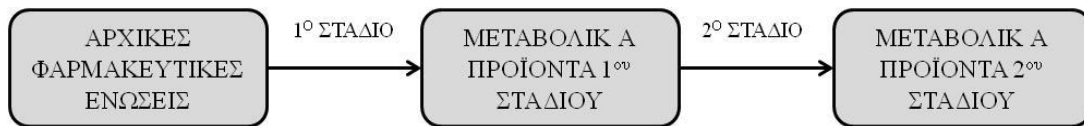
Είναι γεγονός ότι τα τελευταία χρόνια έχει δημιουργηθεί έντονη ανησυχία ως προς τη τύχη των φαρμακευτικών ουσιών που διοχετεύονται στο περιβάλλον. Οι δρόμοι με τους οποίους οι φαρμακευτικές ουσίες από τον άνθρωπο και τα ζώα καταλήγουν στο περιβάλλον είναι οι ακόλουθοι: μέσω των αστικών λυμάτων, των νοσοκομείων, των μονάδων παραγωγής τους και από τις κοπριές των ζώων.

### 2.2.1 *Φυσικοχημικές ιδιότητες των φαρμακευτικών ενώσεων*

Η πλειοψηφία των φαρμακευτικών ουσιών κατατάσσεται στα οργανικά οξέα και έχουν μικρή πτητικότητα. Έχουν τιμές σταθεράς  $pK_a$  μεταξύ 3.5 και 4.5. Η υδροφοβικότητα τους είναι από χαμηλή έως και υψηλή κάτι που υποδηλώνεται από τις τιμές σταθεράς  $\log K_{ow}$  που είναι μεταξύ 1.19 και 5.17. Η προσρόφηση τους στη στερεά φάση εξαρτάται από τη τιμή του pH. Όταν μειώνεται το pH η προσρόφηση αυξάνεται (Rogers, 1996 ; Rainsford, 1999), ενώ σε ουδέτερο pH παραμένουν στην υγρή φάση. (Fent, *et al.*, 2006)

### 2.2.2 Μεταβολισμός φαρμακευτικών ενώσεων

Οι φαρμακευτικές ουσίες αφού εισέλθουν στον οργανισμό απορροφούνται και στη συνέχεια υφίστανται διάφορες μεταβολικές αντιδράσεις. Έτσι δημιουργούνται διάφορα μεταβολικά προϊόντα που στη συνέχεια αποβάλλονται μέσω των ούρων και καταλήγουν στο περιβάλλον.



Σχήμα 2.1 Μεταβολισμός φαρμακευτικών ενώσεων

Σύμφωνα με το παραπάνω σχήμα στο 1<sup>ο</sup> στάδιο λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις οξείδωσης, αναγωγής ή υδρόλυσης, με αποτέλεσμα το τελικό προϊόν να είναι πιθανόν να είναι πιο τοξικό απ' ό τι η αρχική ένωση. Κατά το 2<sup>ο</sup> στάδιο δημιουργούνται ομοιοπολικές συζεύξεις, με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενώσεων που είναι υδροφιλικές και συνήθως ανενεργές. Έτσι προκύπτει ότι και στα δύο στάδια υπάρχει αλλαγή των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των ενώσεων και δημιουργούνται μεταβολίτες που είναι πιο πολικοί και κατά συνέπεια πιο διαλυτοί στο νερό και εκκρίνονται ευκολότερα απ' ό τι οι αρχικές ουσίες (Halling-Sorensen, *et.al.*, 1998 ; Daughton and Ternes, 1999). Επιπλέον κάποιοι μεταβολίτες μπορούν να μετατραπούν πάλι στις αρχικές ενώσεις καθώς απελευθερώνονται στο περιβάλλον. Τελικά στο περιβάλλον δεν θα καταλήξουν μόνο οι αρχικές φαρμακευτικές ουσίες αλλά και τα μεταβολικά τους προϊόντα που έχουν δημιουργηθεί.

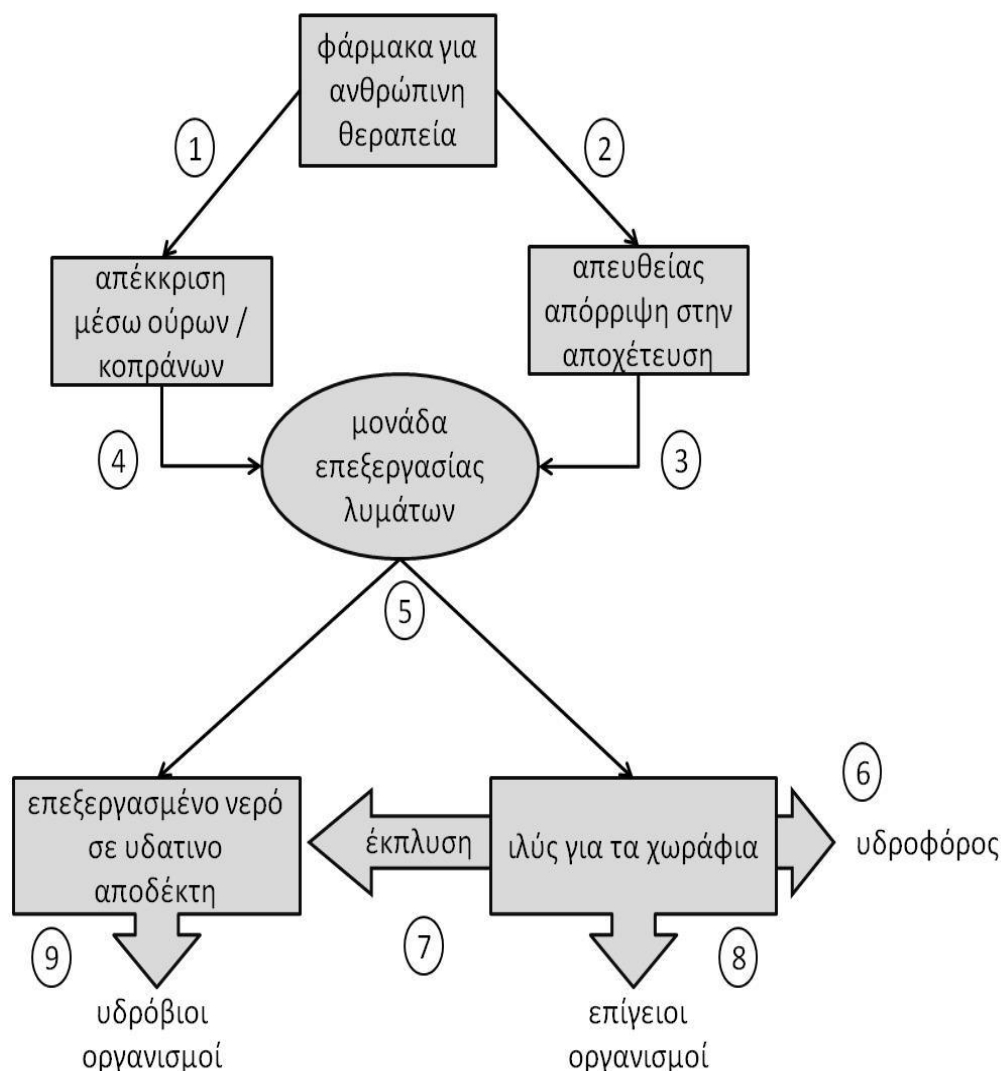
### 2.2.3 Διαδρομές φαρμακευτικών ενώσεων στο περιβάλλον

Στα παρακάτω σχήματα (2.3, 2.4) απεικονίζονται οι διαδρομές που ακολουθούν οι φαρμακευτικές ενώσεις με αφετηρία τον άνθρωπο και τα ζώα αντίστοιχα και με ποιο τρόπο καταλήγουν στο περιβάλλον.

Μετά την εισαγωγή των φαρμάκων σ' έναν οργανισμό ακολουθούν δύο σημαντικές διεργασίες. Αυτές είναι η απορρόφηση τους από τον οργανισμό και στη συνέχεια ο μεταβολισμός τους. Ωστόσο ένας μέρος αυτών των ουσιών είναι πιθανόν να μην υποστεί καμία μεταβολή στη δομή του και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να αποβληθεί ως έχει από τον οργανισμό μέσω των ούρων και των κοπράνων. Έχει

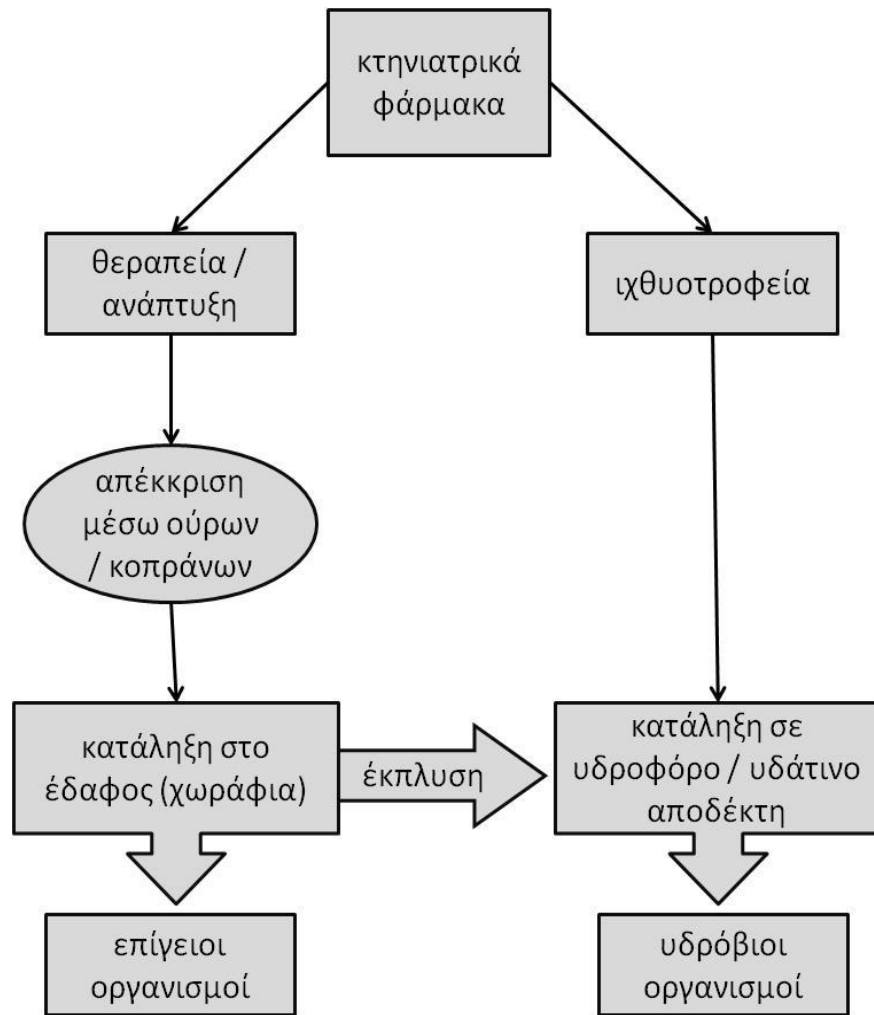
προσδιοριστεί ότι περίπου το 30% με 90% της αρχικής ουσίας που χορηγείται ακόμα και μετά από την αποβολή της από τον οργανισμό παραμένει ενεργή. ([http://nemertes.lis.upatras.gr/jspui/bitstream/10889/1463/1/Nimertis\\_Drilia%28cm%29.pdf](http://nemertes.lis.upatras.gr/jspui/bitstream/10889/1463/1/Nimertis_Drilia%28cm%29.pdf))

Σ' επόμενο στάδιο οι ουσίες αυτές καταλήγουν στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων (σχήμα 2.3, 1). (Hirsch, *et al.*, 1999). Επιπλέον στις ουσίες που θα καταλήξουν στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων πρέπει να συμπεριληφθούν και αυτές που προέρχονται από την απευθείας απόρριψη των φαρμάκων στις αποχετεύσεις, οι οποίες δεν περιέχουν μεταβολικά προϊόντα (σχήμα 2.3, 2). (Zimmer, *et al.*, 1992)



Σχήμα 2.2 Διαδρομή φαρμακευτικών ενώσεων από τον άνθρωπο στο περιβάλλον

Πηγή: Jorgensen and Halling-Sorensen, (2000)



Σχήμα 2.3 Διαδρομή φαρμακευτικών ενώσεων από τα ζώα στο περιβάλλον

Πηγή: Jorgensen and Halling-Sorensen, (2000)

Στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων οι φαρμακευτικές ενώσεις που εισέρχονται μπορεί να ακολουθήσουν τις ακόλουθες διαδικασίες:

1. Κάποιες φαρμακευτικές ενώσεις καθώς και τα μεταβολικά τους προϊόντα μπορούν να αποδομηθούν από τους μικροοργανισμούς. Δηλαδή να διασπασθούν και να μετατραπούν σε απλούστερες ενώσεις μικρότερου μοριακού βάρους, π.χ. η ασπιρίνη διασπάται πλήρως σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό. (Ricardson and Bowron, 1985)
2. Κάποιες φαρμακευτικές ενώσεις καθώς και τα μεταβολικά τους προϊόντα εξαιτίας της λιποφιλικότητας και της ικανότητας τους να σχηματίζουν δεσμούς είναι λιγότερο ανθεκτικές κατά τη βιολογική επεξεργασία μιας μονάδας επεξεργασίας λυμάτων. Έτσι ένα μέρος τους μπορεί να παραμείνει στην ενεργό

ιλύ. Στη συνέχεια η βιολογική ιλύς που θα περιέχει αυτές τις ενώσεις εφόσον διατεθεί για εδαφοβελτιωτικό θα έρθει σε επαφή με το έδαφος. (σχήμα 2.3, 5). Η τύχη των φαρμακευτικών ενώσεων όταν θα έρθουν σε επαφή με το έδαφος εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως: το pH, τη λιποφιλικότητα, τη τάση να δημιουργούν δεσμούς με τα μόρια του εδάφους, τη κινητικότητα τους κτλ. Στη περίπτωση που οι ενώσεις είναι ιδιαίτερα κινητικές είναι πολύ πιθανό να καταλήξουν στον υδροφόρο (σχήμα 2.3, 6) ή σε κάποιον κοντινό υδάτινο αποδέκτη. (σχήμα 2.3, 7). Τέλος είτε οι φαρμακευτικές ενώσεις έχουν παραμείνει στο έδαφος είτε έχουν περάσει σε κάποιο υδάτινο σώμα είναι πολύ πιθανό να επηρεάσουν αρνητικά τους υπάρχοντες οργανισμούς. (σχήμα 2.3, 8, 9).

3. Άλλες φαρμακευτικές ενώσεις καθώς και τα μεταβολικά τους προϊόντα στη περίπτωση που είναι αρκετά ανθεκτικά και ταυτόχρονα έχουν αυξημένη πολικότητα, καταλήγουν στους υδάτινους αποδέκτες ανέπαφα. Αυτό συμβαίνει διότι κατά την διέλευση τους από τις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων, λόγω των παραπάνω ιδιοτήτων τους, δεν έχουν προσροφηθεί στα στερεά και έτσι δεν μπορούν να αποδομηθούν από τους μικροοργανισμούς. (Jorgensen and Halling-Sorensen, 2000).

Στη περίπτωση της χορήγησης κτηνιατρικών φαρμάκων (σχήμα 2.4) αυτά καταλήγουν στο περιβάλλον μέσω της κοπριάς και των ούρων των ζώων. Η κοπριά συγκεντρώνεται και στη συνέχεια διασκορπίζεται στα χωράφια. Στη περίπτωση των ιχθυοτροφείων οι φαρμακευτικές ενώσεις καταλήγουν απευθείας στο υδάτινο περιβάλλον, με αποτέλεσμα ότι δεν έχει καταναλωθεί από τα ψάρια να συγκεντρώνεται στο νερό. (Jacobsen and Berglind, 1988). Σ' αυτές τις δύο περιπτώσεις οι φαρμακευτικές ενώσεις θα αποτελέσουν απειλή καθώς θα έρθουν σε επαφή με επίγειους και υδρόβιους οργανισμούς αντίστοιχα.

Σαν γενικό συμπέρασμα μπορούμε να πούμε ότι οι ουσίες αυτές από τη στιγμή που θα καταλήξουν είτε σε χερσαίο είτε σε υδάτινο οικοσύστημα μέσα από διάφορες διεργασίες μπορεί να υποστούν μερική ή πλήρη απομάκρυνση, δημιουργώντας διάφορα μεταβολικά προϊόντα ή να παραμείνουν ανέπαφες.

#### 2.2.4 Επιπτώσεις των φαρμακευτικών ουσιών

Τα φάρμακα επειδή σχεδιάζονται να έχουν βιολογική δράση είναι βέβαιο ότι όταν θα καταλήξουν σε κάποιο οικοσύστημα θα αλληλεπιδράσουν με τους οργανισμούς

που θα έρθουν σε επαφή. Τα φάρμακα μπορούν να δράσουν όπως και άλλες ξενοβιοτικές ουσίες και οι επιπτώσεις τους μπορούν να παρατηρηθούν σε κάθε επίπεδο της βιολογικής ιεραρχίας: κύτταρα – όργανα – οργανισμοί – πληθυσμοί – οικοσυστήματα. Γενικά οι συγκεντρώσεις των φαρμάκων που καταλήγουν στο περιβάλλον είναι συνήθως χαμηλές αλλά η παρουσία τους είναι συνεχής.

Μια ομάδα που ανήκει στις φαρμακευτικές ουσίες είναι τα αντιβιοτικά. Τα αντιβιοτικά χρησιμοποιούνται με σκοπό να καταστρέψουν συγκεκριμένα βακτήρια που είναι επιβλαβή για την υγεία είτε των ανθρώπων είτε των ζώων. Όμως η υπέρμετρη κατανάλωση των αντιβιοτικών έχει δημιουργήσει σημαντικές συνέπειες. Πιο συγκεκριμένα έχει παρατηρηθεί ότι μακροπρόθεσμα μεταβάλλονται τα γενετικά χαρακτηριστικά πολλών μικροοργανισμών εξαιτίας της αλληλεπίδρασης τους με τα αντιβιοτικά, ένα φαινόμενο το οποίο είναι μη αναστρέψιμο. Επιπλέον όπως έχει αναφερθεί παραπάνω τα αντιβιοτικά, που αποτελούν υποκατηγορία των φαρμάκων, συναντώνται σε μικρές συγκεντρώσεις στο περιβάλλον γεγονός που ευνοεί την ανάπτυξη αντίστασης των μικροοργανισμών ενάντια σε αυτά. (Petersen, *et al.*, 1997) Έχει αναφερθεί ότι πάνω από το 70% των μικροοργανισμών εμφανίζουν ανθεκτικότητα σε κάποιο αντιβιοτικό. (Hirsch, *et al.*, 1999) Έτσι πολλοί μικροοργανισμοί γίνονται πιο ανθεκτικοί στα κοινά αντιβιοτικά με αποτέλεσμα να απειλούν τη δημόσια υγεία.

Τέλος πολλά φάρμακα (π.χ. αντισυλληπτικά) χρησιμοποιούνται για την αντιμετώπιση ορμονικών προβλημάτων. Πολλές από αυτές τις ουσίες που χρησιμοποιούνται ανήκουν στην κατηγορία των ενδοκρινικών διαταρακτών. Πρόκειται για χημικές ουσίες που έχουν την ικανότητα μέσα από διάφορες λειτουργίες τελικά να παρεμποδίζουν την ισορροπία των ορμονών ενός οργανισμού. Γενικότερα για τους ενδοκρινικούς διαταράκτες έχει γίνει εκτενής αναφορά στο προηγούμενο κεφάλαιο.

Με βάση τα παραπάνω προκύπτει το συμπέρασμα ότι πιθανόν δεν αναμένονται άμεσες επιπτώσεις στους οργανισμούς, αλλά κυρίως χρόνιες τοξικές επιδράσεις. Ωστόσο δεν υπάρχουν αρκετά δεδομένα για να μπορέσει να προσδιοριστεί η μακροχρόνια τοξικότητα των φαρμάκων στους οργανισμούς. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να μη μπορεί να εκτιμηθεί η επικινδυνότητά τους. Η τοξικότητα των κυριότερων ομάδων των φαρμακευτικών ουσιών σε κάποιες κατηγορίες οργανισμών φαίνονται στον παρακάτω πίνακα. (Halling – Sorensen, *et al.*, 1998)

Πίνακας 2.3 Τοξικότητα φαρμακευτικών ουσιών στους οργανισμούς

ΟΥΣΙΕΣ	ΕΞΑΙΡΕΤΙΚΑ ΤΟΞΙΚΑ EC <sub>50</sub> <0.1 mg/L	ΠΟΛΥ ΤΟΞΙΚΑ EC <sub>50</sub> <0.1- 1 mg/L	ΤΟΞΙΚΑ EC <sub>50</sub> 1-10 mg/L	ΒΛΑΒΕΡΑ EC <sub>50</sub> 10-100 mg/L	ΜΗ ΤΟΞΙΚΑ EC <sub>50</sub> >100 mg/L
Αναλγητικά			A	Δ, E	
Αντιβιοτικά	A				
Αντικαταθλιπτικά		B			
Αντιεπιληπτικά		Δ	Γ		Δ, E
Καρδιοαγγειακά					
Κυτοστατικά		Δ		Δ, E	
Ραδιοφάρμακα		A			A, B, Δ, E
	A – μ/οί	B – φύκη	Γ – κνιδάρια	Δ - κρουστάκια	E - ψάρια

### 2.3 Οι υπό εξέταση χημικές ενώσεις της παρούσας εργασίας

Στη παρούσα μεταπτυχιακή εργασία μελετήθηκαν συνολικά εννέα χημικές ενώσεις. Οι ενώσεις αυτές διαχωρίζονται σε δύο ομάδες: στους ενδοκρινικούς διαταράκτες και στις φαρμακευτικές ενώσεις.

Πίνακας 2.4 Διάκριση εξεταζόμενων ουσιών της παρούσας εργασίας

ΕΝΔΟΚΡΙΝΙΚΟΙ ΔΙΑΤΑΡΑΚΤΕΣ	ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ
<i>triclosan (TCS)</i>	<i>diclofenac (DCF)</i>
<i>bisphenol – A (BPA)</i>	<i>naproxen (NPX)</i>
<i>nonylphenol (NP)</i>	<i>ibuprofen (IBP)</i>
<i>nonylphenol ethoxylates (NP<sub>1</sub>EO, NP<sub>2</sub>EO)</i>	<i>ketoprofen (KTP)</i>

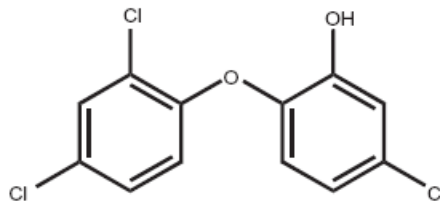
Στη συνέχεια ακολουθεί περιγραφή κάθε μίας ουσίας ξεχωριστά ως προς τις φυσικοχημικές ιδιότητες, τις πηγές, τη τοξικότητα, τη συμπεριφορά στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων και τέλος γίνεται βιβλιογραφική ανασκόπηση ως προς τις μεθόδους απομάκρυνσης τους που έχουν εφαρμοσθεί στη παρούσα εργασία.



### 2.3.1 Τρικλοζάνη – Triclosan (TCS)

#### 2.3.1.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες

Η χημική ένωση triclosan ή αλλιώς κατά IUPAC 5 - χλωρο - 2 - (2, διχλωροφαινόξυ) φαινόλη είναι μια χλωριωμένη αρωματική ένωση με δύο δακτυλίους φαινόλης. Πρόκειται για μία λιπόφιλη, υδρόφοβη ένωση που προσροφάται πολύ εύκολα σε κάποιο οργανικό υπόστρωμα. (Cantwell, *et al.*, 2010). Επιπλέον η triclosan είναι μία δύσκολα υδρολύσιμη και μη πτητική ένωση. (Ying and Kookana, 2007). Ακόμη εμφανίζει καλή διαλυτότητα σε μεθανόλη και αιθανόλη σε αντίθεση με το νερό.



Εικόνα 2.1 Χημική δομή της TCS Πηγή: Bester, (2003)

Πίνακας 2.5 Φυσικοχημικές ιδιότητες της TCS

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ TCS		Αναφορά
Μοριακός τύπος	$C_{12}H_7Cl_3O_2$	Chen, <i>et al.</i> , (2009)
Μοριακό βάρος	290 g/mol	Chen, <i>et al.</i> , (2009)
Τάση ατμών	0,00062 Pa στους 25 $^{\circ}C$	Ying and Kookana, (2007)
Υδατοδιαλυτότητα	4,612 mg/L 10 mg/L στους 20 $^{\circ}C$ 2-4,6 mg/L στους 25 $^{\circ}C$	Chen, <i>et al.</i> , 2009 Chau, <i>et al.</i> , (2008), Hua, <i>et al.</i> , (2005)
Σημείο τήξης	136,79 $^{\circ}C$	Ying, <i>et al.</i> , (2007)
Σημείο βρασμού	373,62 $^{\circ}C$	Chen, <i>et al.</i> , (2009)
$\log K_{ow}$	4,2-4,76	Chen, <i>et al.</i> , (2009)
$\log K_{oc}$	4,265	Chen, <i>et al.</i> , (2009)
$pK_a$	8,1	Chau, <i>et al.</i> , (2008)

### 2.3.1.2 Πηγές και χρήσεις

Η triclosan είναι μία χημική ένωση με αντιμικροβιακές ιδιότητες και δρα εναντίον συγκεκριμένων βακτηρίων (Gram – θετικά, Gram – αρνητικά), μυκήτων ακόμη και σε μικρές συγκεντρώσεις της τάξης των 0,1 – 0,3 % κατ' όγκο (Heidler and Halden, 2007 ; Chau, *et al.*, 2008). Γενικά πρόκειται για μία ουσία που χρησιμοποιείται ευρέως σε φαρμακευτικά και σε προϊόντα προσωπικής φροντίδας. Συγκεκριμένα παραδείγματα προϊόντων που χρησιμοποιούνται από τον άνθρωπο σε καθημερινή χρήση είναι τα ακόλουθα: καλλυντικά, πλαστικές επιφάνειες κοπής, είδη ένδυσης, οδοντόκρεμες, σαπούνια, απορρυπαντικά και αποσμητικά. (Bester, 2003 ; Fair, *et al.*, 2009 ; Ying and Kookana, 2007). Έχει αναφερθεί ότι παγκοσμίως παράγονται 1500 t κάθε χρόνο εκ των οποίων το περίπου το 25% στην Ευρώπη. (Chen, *et al.*, 2009)

### 2.3.1.3 Τοξικότητα

Για τη TCS έχει βρεθεί ότι για χαμηλές συγκεντρώσεις της τάξης του 0,1 – 0,3% κατ' όγκο που χρησιμοποιούνται σε καταναλωτικά αγαθά, δεν είναι ιδιαίτερα τοξική, ούτε μπορεί να προκαλέσει ερεθισμούς στα μάτια και το δέρμα (Chau W.C., *et al.*, 2008). Αν και η TCS θεωρείται ένωση με μικρή τοξικότητα έχει την ικανότητα να μετασχηματίζεται σε άλλες ενώσεις πιθανόν πιο τοξικές. Συγκεκριμένα η TCS:

- σ' ένα σύστημα ενεργού ιλύος μπορεί να βιομετατραπεί σε μεθυλιωμένη TCS. (δύσκολα αποδομήσιμη ουσία, εντοπίζεται σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις στα υγρά απόβλητα από ότι το TCS) (McAvoy, *et al.*, 2002 ; Bester K., 2003).
- να σχηματίζει τοξικές χλωροφαινόλες (π.χ. 2,4-dichlorophenol) εφόσον έρθει σε επαφή με χλώριο.
- να μετατραπεί σε μικρού μοριακού βάρους χλωριωμένες διοξίνες (π.χ. 2,7/2,8-dibenzodichloro-p-dioxin), λόγω φωτοδιάσπασης. (Fair, *et al.*, 2009)

Η τοξική δράση της TCS εντοπίζεται κυρίως στους υδρόβιους οργανισμούς και στα άλγη. (Heidler and Halden, 2007).

Επιπλέον έχει αναφερθεί ότι η TCS αντιδρά με το χλώριο που περιέχεται στο νερό της βρύσης και σχηματίζει χλωροφόρμιο σε αέρια μορφή, το οποίο θεωρείται πιθανή καρκινογόνος ουσία. Άλλες ενώσεις που σχηματίζονται από αυτή την αντίδραση όταν εκτεθούν σε υπεριώδη ακτινοβολία (UV) μετατρέπονται σε διοξίνες. Οι διοξίνες είναι εξαιρετικά τοξικές χημικά πολύ σταθερές, με αποτέλεσμα να αποβάλλονται από το

σώμα πολύ αργά (μπορούν να συσσωρεύσουν σε επικίνδυνα επίπεδα). (<http://wikipedia.qwika.com/en2el/Triclosan>)

Πίνακας 2.6 Τοξικότητα της TCS Πηγή: Ying, *et al.*, (2007)

Είδος	Συγκέντρωση
Άλγη ( <i>Senedesmus subspicatus</i> )	0,0005 mg/L
Ασπόνδυλα ( <i>Daphnia magna</i> ) (EC50)	0,39 mg/L
Ψάρια ( <i>Pimephales promelas</i> ) (LC50)	0,26 mg/L

#### 2.3.1.4 Τύχη της TCS κατά την επεξεργασία των λυμάτων

Θεωρείται ότι η triclosan εισέρχεται στο περιβάλλον διαμέσου των μονάδων επεξεργασίας λυμάτων. Έτσι θα καταλήξει σε κάποιον υδάτινο αποδέκτη μέσω της εκροής τέτοιων μονάδων, ενώ στο έδαφος καταλήγει μέσω της απόθεσης της ιλύος, που προκύπτει από την επεξεργασία των λυμάτων. (Ying, *et al.*, 2007)

Παλιότερες μελέτες υποστήριζαν ότι η TCS δεν βιοαποδομείται και τελικά εναποτίθεται στην ιλύ, ωστόσο νέες μελέτες έρχονται να το αμφισβητήσουν. Η μέγιστη απομάκρυνση της TCS από τις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων φτάνει το 95 % και οφείλεται σε δύο μηχανισμούς: τη βιοαποδόμηση και τη προσρόφηση. (Ying, *et al.*, 2006)

Οι Hay, *et al.*, (2001) υποστηρίζουν ότι η TCS είναι βιοαποδομήσιμη από κάποιους μικροοργανισμούς. Συγκεκριμένα βρήκαν ότι υπάρχουν συγκεκριμένα βακτήρια τα οποία χρησιμοποιούν αποκλειστικά την TCS ως υπόστρωμα για την ανάπτυξη τους και έχουν την ικανότητα να τη μετατρέπουν κατά 35 % σε CO<sub>2</sub>. Στο ίδιο συμπέρασμα κατέληξαν και οι Federle, *et al.*, (2002), που θεωρούν ότι σ' ένα σύστημα ενεργού ιλύος οι μικροοργανισμοί εφόσον θα έχουν εγκλιματισθεί θα είναι σε θέση να αποδομήσουν τη TCS.

Επιπλέον οι McAnoy, *et al.*, (2002) προσδιόρισαν ότι η απομάκρυνση της TCS από τους μικροοργανισμούς μπορεί να γίνει μόνο σε αερόβιες συνθήκες και απαιτεί περίπου 15 – 35 ημέρες.

Σε μία άλλη μελέτη οι Heidler and Halden, (2006) μέτρησαν στην είσοδο και στη έξοδο μιας μονάδας επεξεργασίας λυμάτων τη συγκέντρωση της TCS και υπολόγισαν το ποσοστό απομάκρυνσης της. Αναλυτικότερα έχοντας μετρήσει τη συγκέντρωση

της TCS στην είσοδο της μονάδας ίση με  $4,7 \pm 1,6$   $\mu\text{g/L}$  και αντίστοιχα στην έξοδο  $0,07 \pm 0,06$   $\mu\text{g/L}$  υπολόγισαν το ποσοστό απομάκρυνσης στο 98 % από την υγρή φάση. Οι αναλύσεις έδειξαν η TCS να απομακρύνθηκε από την υγρή φάση αλλά τελικά εντοπίστηκε ότι είχε συσσωρευτεί στην ιλύ σε μέση περιεκτικότητα  $30000 \pm 11000$   $\mu\text{g/kg}$  χωνεμένης αφυδατωμένης ιλύος. Τελικά κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η TCS σ' ένα ποσοστό της τάξης περίπου του 60 % προσροφάται στην ιλύ ενώ το υπόλοιπο βιοαποδομείται ή απομακρύνεται με άλλους τρόπους (π.χ. φωτοδιάσπαση).

Κάποιες ενδεικτικές τιμές της συγκέντρωσης της TCS σε αποδέκτες αναφέρονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 2.7 Συγκεντρώσεις της TCS σε αποδέκτες Πηγή: Chau, *et al.*, (2008)

Αποδέκτης	Συγκέντρωση
Υγρά απόβλητα	0,07 - 14000 $\mu\text{g/L}$
Θαλασσινό νερό	50 – 150 $\text{ng/L}$
Ιζήματα	1 – 35 $\mu\text{g/L}$

#### 2.3.1.5 Απομάκρυνση της TCS με τη χρήση ενεργού άνθρακα

Οι Hernández – Leal, *et al.*, (2011) σε πειράματα τους μελέτησαν την απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών μεταξύ των οποίων και της triclosan. Συγκεκριμένα ερεύνησαν την προσρόφηση των ρύπων σε ενεργό άνθρακα με μορφή σκόνης (PAC - powder activated carbon). Ο τύπος του ενεργού άνθρακα που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο NRS EA 0,5 - 1,5 (Norit) με τα εξής χαρακτηριστικά:

1. συνολική επιφάνεια 950  $\text{m}^2/\text{g}$
2. φαινόμενη πυκνότητα 410  $\text{kg/m}^3$
3. αριθμό ιωδίου 850
4. μέσο μέγεθος σωματιδίων 114  $\mu\text{m}$

Στα πειράματα τους χρησιμοποίησαν νερό milliQ στο οποίο προστέθηκαν οι ουσίες σε συγκεντρώσεις 10 – 250  $\text{ng/L}$ , η δόση του PAC ήταν 5  $\text{g/L}$  και ο χρόνος επαφής 4 h. Τα δοχεία που περιείχαν το νερό milliQ, η triclosan και το PAC τοποθετήθηκαν σε υδατόλουτρο στους 25  $^{\circ}\text{C}$  υπό ανάδευση. Στη συνέχεια τα δοχεία τοποθετήθηκαν στη φυγοκέντρωση στις 15300 rpm για 15 min. Το υπερκείμενο οδηγήθηκε για ανάλυση.

Το αποτέλεσμα των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν ήταν ότι επετεύχθηκε απομάκρυνση 89 % για τη triclosan.

Οι Snyder, *et al.*, (2007) στο άρθρο τους αναφέρουν ότι ο ενεργός άνθρακας σε σκόνη εκτός του ότι χρησιμοποιείται για την αφαίρεση οσμών και γεύσης από το νερό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση ιχνών οργανικών ρύπων. Σε πειράματα που έκαναν για την αφαίρεση της TCS από επιφανειακά ύδατα χρησιμοποίησαν ενεργό άνθρακα σε σκόνη WPM (Calgon CarbonCorp., Pittsburgh, PA, USA). Αναλυτικότερα σε ένα πείραμα τους χρησιμοποίησαν ένα 6 – θέσιο jar tester όπου τοποθέτησαν 4 ποτήρια με φυσικά ύδατα που περιείχαν triclosan σε συγκέντρωση 100 ng/L. Η δόση του PAC τύπου WPM ήταν 5 mg/L. Ο χρόνος επαφής του ενεργού άνθρακα με το δείγμα νερού που περιείχε triclosan ήταν 4 h και 1 h καθίζησης. Στη συνέχεια το υπερκείμενο δείγμα περνούσε από διήθηση (Whatman GF/F) πριν ακολουθήσει η ανάλυση. Τα αποτελέσματα έδειξαν 90 % απομάκρυνση της triclosan από τα φυσικά ύδατα. Σ' ένα άλλο πείραμα πιλοτικής κλίμακας σε συνθήκες ροής, χρησιμοποίησαν PAC (Norit Hydrodarco B) σε φυσικά ύδατα με συγκέντρωση της triclosan ίση με 100 ng/L. Η δόση του PAC ήταν 5 mg/L και 35 mg/L. Ο χρόνος επαφής ήταν 5 h όπως και στο προηγούμενο πείραμα. Για τη δόση 5 mg/L του ενεργού άνθρακα η απομάκρυνση της triclosan ήταν περίπου 71 %. Αντίστοιχα για τα 35 mg/L η απομάκρυνση ήταν περίπου 82 %. Το συμπέρασμα ήταν ότι υπήρχε εξάρτηση μεταξύ του χρόνου επαφής και της απομάκρυνσης του ρύπου.

#### 2.3.1.6 Επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) στη TCS

Οι Gagnon, *et al.*, (2008) μελέτησαν την επίδραση της UV ακτινοβολίας στη TCS σε πρωτοβάθμια επεξεργασμένα λύματα. Τα λύματα που χρησιμοποίησαν στα πειράματα τους προέρχονταν από μία μονάδα επεξεργασίας λυμάτων στο Μόντρεαλ του Καναδά. Η μέση αρχική συγκέντρωση της TCS ήταν περίπου 148 ng/L. Για την εφαρμογή της υπεριώδους ακτινοβολίας χρησιμοποίησαν το UV Trojan 4000 με ρυθμό ροής 4000 L/min, που περιείχε 8 λάμπες UV ισχύος 25 mJ/cm<sup>2</sup>. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η δόση της ακτινοβολίας των 25 mJ/cm<sup>2</sup> δεν επέφερε μεγάλη απομάκρυνση της TCS (36 %).

Σε ερευνά τους οι Snyder, *et al.*, (2003) αναφέρουν ότι χρειάζονται δόσεις UV ακτινοβολίας μεγαλύτερες των 5000 mJ/cm<sup>2</sup> για να είναι δυνατή η αφαίρεση σε

ποσοστό 50 – 80 % τέτοιου είδους ρύπων από το πόσιμο νερό και από επιφανειακά ύδατα.

Οι Ikehata, *et al.*, (2006) έχουν διαπιστώσει ότι δεν μπορεί να αναμένεται μεγάλο ποσοστό απομάκρυνσης μικρορύπων από νερά που έχουν χαμηλή διαπερατότητα. Ακόμη τα αιωρούμενα στερεά και το χρώμα είναι παράγοντες που εμποδίζουν της αντιδράσεις διάσπασης των ουσιών από την υπεριώδη ακτινοβολία.

Σύμφωνα με τους Shishir, *et al.*, (2011) μελέτησαν τη τύχη της triclosan σε 3 μονάδες επεξεργασίας λυμάτων στη Κορέα. Στις μονάδες αυτές μετά τη δευτεροβάθμια επεξεργασία ακολουθούσε περαιτέρω επεξεργασία των λυμάτων με υπεριώδη ακτινοβολία (UV) πριν την έξοδο τους από τη μονάδα. Η αρχική συγκέντρωση της TCS στην είσοδο των μονάδων επεξεργασίας λυμάτων ήταν κατά μέσο όρο 548 ng/L και στην έξοδο αντίστοιχα 112 ng/L. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η απομάκρυνση της TCS από την υπεριώδη ακτινοβολία ήταν αμελητέα. Επιπλέον αναφέρουν ότι ουσιαστικά τα ποσοστά απομάκρυνσης της TCS οφείλονται στο γεγονός ότι προσροφάται στην ιλύ λόγω του σχετικά υψηλού συντελεστή κατανομής οκτανόλης – νερού.

Οι Sanchez-Prado, *et al.*, (2006) μελέτησαν τη φωτοδιάσπαση της TCS σε επεξεργασμένα λύματα. Στα πειράματα τους η ακτινοβολία εφαρμόστηκε κατά τη διάρκεια της στερεής εκχύλισης και συγκεκριμένα πάνω στο προσροφητικό υλικό στο οποίο είχε δεσμευθεί η ουσία. Τα αποτελέσματα τους έδειξαν ότι σε βασικό pH η φωτοδιάσπαση της TCS είναι πιο γρήγορη απ' ότι σε όξινο. Ωστόσο στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων που το pH είναι σχετικά ουδέτερο, το μεγαλύτερο ποσοστό της TCS βρίσκεται σε φωτοσταθερή κατάσταση κι έτσι η φωτοδιάσπαση θα είναι αμελητέα. (Thompson, *et al.*, 2005)

Σύμφωνα με την εργασία της Crosina, (2006). μελετήθηκε η τύχη της TCS παρουσία και άλλων ενώσεων κατά την επίδραση της UV ακτινοβολίας. Η συσκευή UV που χρησιμοποιήθηκε αποτελούνταν από λάμπα χαμηλής πίεσης (LP) 12W (#101049, Atlantic Ultraviolet, Hauppauge, NY) και μέσης πίεσης (MP) 1 kW λάμπα υδραργύρου (#6806A444, Hanovia, Union, NJ).

Στο πρώτο πείραμα μελέτησε την απομάκρυνση της TCS ( $C_0 = 250 \mu\text{g/L}$ ) υπό την επίδραση της UV από εξαιρετικά καθαρό νερό. Το δεύτερο πείραμα ήταν όμοιο με το πρώτο με τη διαφορά ότι πραγματοποιήθηκε παρουσία και άλλων ενώσεων (naproxen, ibuprofen, gemfibrozil). Για δόση υπεριώδους ακτινοβολίας ίση με  $1000 \text{ mJ/cm}^2$  η απομάκρυνση ήταν 98%. Το τρίτο πείραμα ότι η αρχική συγκέντρωση της

TCS ήταν 450 – 1500  $\mu\text{g/L}$ . Στη περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε η *LP lamp* η μέγιστη απομάκρυνση της TCS (92 %) ήταν για δόση UV ίση με  $300 \text{ mJ/cm}^2$ . Ενώ για την *MP lamp* η μέγιστη απομάκρυνση της TCS (42 %) ήταν για δόση UV ίση με  $40 \text{ mJ/cm}^2$ . Το τέταρτο πείραμα ήταν όμοιο με το τρίτο με τη διαφορά ότι πραγματοποιήθηκε σε πόσιμο νερό.

Πίνακας 2.8 Αποτελέσματα πειραμάτων UV σε εξαιρετικά καθαρό νερό μόνο με TCS ( $C_0 = 250 \mu\text{g/L}$ )

Δόση UV	LP lamp	MP lamp
$40 \text{ mJ/cm}^2$	20%	-
$1000 \text{ mJ/cm}^2$	98%	-
$40 \text{ mJ/cm}^2$	-	30%
$170 \text{ mJ/cm}^2$	-	70%
$1000 \text{ mJ/cm}^2$	-	92%
$4175 \text{ mJ/cm}^2$	-	98%

Πίνακας 2.9 Αποτελέσματα πειραμάτων UV σε πόσιμο νερό με όλες τις ουσίες συμπεριλαμβανομένης της TCS ( $C_0 = 450 - 1500 \text{ ng/L}$ )

Δόση UV	LP lamp	MP lamp
$40 \text{ mJ/cm}^2$	8 – 18 %	63%
$100 \text{ mJ/cm}^2$	-	88%
$300 \text{ mJ/cm}^2$	-	85%

### 2.3.1.7 Επίδραση της UV σε συνδυασμό με $\text{H}_2\text{O}_2$ στη TCS

Στην εργασία της Crosina, (2006) γίνεται αναφορά στην απομάκρυνση της TCS με τη μέθοδο UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  σε εξαιρετικά καθαρό νερό και σε νερό ποταμού που είχε επεξεργαστεί σε μονάδα επεξεργασίας νερού. Για την εφαρμογή της υπεριώδους ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκε λάμπα χαμηλής πίεσης (LP) 12W (#101049, Atlantic Ultraviolet, Hauppauge, NY) και μέσης πίεσης (MP) 1 kW λάμπα υδραργύρου (#6806A444, Hanovia, Union, NJ). Επιπλέον στα δείγματα προστέθηκε υπεροξείδιο

του υδρογόνου (30 %, Sigma-Aldrich, Oakville, ON). Για την αναστολή της δράσης του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> προστέθηκε σε κάθε δείγμα καταλάση 0,5 mL συγκέντρωσης 4 g/L (Sigma-Aldrich, Oakville, ON).

Αρχικά έγινε ένα πρώτο σετ πειραμάτων σε εξαιρετικά καθαρό νερό το οποίο περιείχε μόνο την TCS σε συγκέντρωση 250 µg/L σε τελικό όγκο 100 mL. (βλ. Πίνακας 2.9) Το δεύτερο σετ πειραμάτων ήταν όμοιο με το πρώτο με τη διαφορά ότι εκτός από τη TCS είχαν προστεθεί και άλλες τρεις ουσίες ίδιας συγκέντρωσης (naproxen, ibuprofen, gemfibrozil). (βλ. Πίνακας 2.10) Το τρίτο σετ πειραμάτων ήταν όμοιο με το δεύτερο με τη διαφορά ότι οι αρχικές συγκεντρώσεις των ουσιών μαζί και της TCS ήταν μεταξύ 450 – 1500 ng/L και σε τελικό όγκο 500 mL. (βλ. Πίνακας 2.11) Το τέταρτο σετ πειραμάτων ήταν όμοιο με το τρίτο με τη διαφορά ότι χρησιμοποιήθηκε πόσιμο νερό. (βλ. Πίνακας 2.12)

Πίνακας 2.10 Αποτελέσματα πειραμάτων UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> σε εξαιρετικά καθαρό νερό μόνο με TCS (C<sub>0</sub> = 250 µg/L)

Είδος λάμπας	Δόση UV	Δόση H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
		100mg/L	1000mg/L
LP lamp	40 mJ/cm <sup>2</sup>	65%	-
MP lamp	40 mJ/cm <sup>2</sup>	55%	-
MP lamp	170 mJ/cm <sup>2</sup>	87%	-
MP lamp	1000 mJ/cm <sup>2</sup>	-	92%
MP lamp	4175 mJ/cm <sup>2</sup>	-	98%

Πίνακας 2.11 Αποτελέσματα πειραμάτων UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> σε εξαιρετικά καθαρό νερό με όλες τις ουσίες συμπεριλαμβανομένης της TCS (C<sub>0</sub> = 250 µg/L)

Είδος λάμπας	Δόση UV	Δόση H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
		100mg/L
LP lamp	40 mJ/cm <sup>2</sup>	50%
MP lamp	40 mJ/cm <sup>2</sup>	55%
MP lamp	1000 mJ/cm <sup>2</sup>	92%



Πίνακας 2.12 Αποτελέσματα πειραμάτων UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> σε εξαιρετικά καθαρό νερό με όλες τις ουσίες μαζί με τη TCS (C<sub>0</sub> = 450 – 1500 ng/L)

Είδος λάμπας	Δόση UV	Δόση H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
		10mg/L	100mg/L
LP lamp	40 mJ/cm <sup>2</sup>	52%	58%
MP lamp	40 mJ/cm <sup>2</sup>	52%	57%
MP lamp	300mJ/cm <sup>2</sup>	97%	-

Πίνακας 2.13 Αποτελέσματα πειραμάτων UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> σε πόσιμο νερό με όλες τις ουσίες συμπεριλαμβανομένης της TCS (C<sub>0</sub> = 450 – 1500 ng/L)

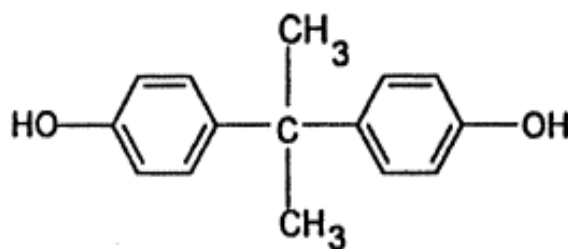
Είδος λάμπας	Δόση UV	Δόση H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			
		3 mg/L	8 mg/L	9 mg/L	10 mg/L
LP lamp	40 mJ/cm <sup>2</sup>	30%	20%	38%	34%
MP lamp	40 mJ/cm <sup>2</sup>	58%	-	-	59%
MP lamp	100mJ/cm <sup>2</sup>	98%	-	-	88%
MP lamp	300 mJ/cm <sup>2</sup>	-	-	-	82%
MP lamp	500 mJ/cm <sup>2</sup>	-	98%	-	-

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

#### 2.3.2.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες

Η bisphenol A (2,2 – (4,4 – Dihydroxydiphenyl) propane), ανήκει στις οργανικές ενώσεις. Η BPA αποτελείται από δύο δακτυλίους φαινόλης που ενώνονται μεταξύ τους μέσω δύο συνδεδεμένων μεθυλίων (Εικόνα 1.2) (Kang, *et al.*, 2006). Επιπλέον πρόκειται για μία μη πτητική, λιπόφιλη καθώς και υδρόφοβη ένωση. (Birkett and Lester, 2003)

Ακόμη είναι βιοαποδομήσιμη, φωτοδιασπώμενη και έχει την τάση να προσροφάται σε αιωρούμενα στερεά και σε ιζήματα. Σε περίπτωση που η BPA απελευθερωθεί στο έδαφος παρουσιάζει χαμηλή κινητικότητα, ενώ στην ατμόσφαιρα παραμένει σε σωματιδιακή μορφή.



Εικόνα 2.2 Χημική δομή της BPA Πηγή: Kang, *et al.*, (2006)

Πίνακας 2.14 Φυσικοχημικές ιδιότητες της BPA

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ BPA	
Μοριακός τύπος	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>
Μοριακό βάρος	228,29 g/mol
Τάση ατμών	87 Pa στους 190 <sup>0</sup> C
Υδατοδιαλυτότητα	120 – 200 mg/L (20 – 25 <sup>0</sup> C)
Σημείο τήξης	158 – 159 <sup>0</sup> C
Σημείο βρασμού	220 <sup>0</sup> C σε 4 mm Hg
logK <sub>ow</sub>	2,2 – 3,84
logK <sub>oc</sub>	4,265
pKa	8,1

### 2.3.2.2 Πηγές και χρήσεις

Η ευρεία χρήση της BPA εντοπίζεται τόσο σε βιομηχανικό όσο και σε οικιακό επίπεδο. Περίπου το 90% της BPA παράγεται από βιομηχανίες που κατασκευάζουν πλαστικά, ρητίνες και επιβραδυντικά φλόγας. (Birkett and Lester, 2003)

Τη BPA τη συναντάμε σε πληθώρα προϊόντων καθημερινής χρήσης όπως: πλαστικές συσκευασίες τροφίμων, βρεφικά μπουκάλια, οδοντικά σφραγίσματα, συγκολλητικές ουσίες, CDs, DVDs, φακούς επαφής, επικαλύψεις μεταλλικών δοχείων για τρόφιμα, πώματα μπουκαλιών, σωληνώσεις πόσιμου νερού κ.ά. (Mohapatra, *et al.*, 2010 ; Fürhacker, 2000 ; Birkett and Lester, 2003)

Οι δρόμοι με τους οποίους η BPA καταλήγει στο περιβάλλον είναι οι ακόλουθοι:

1. Εκροές μονάδων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.
2. Εκροές βιομηχανιών που είτε παράγουν τη BPA είτε τη χρησιμοποιούν σε διάφορα προϊόντα.
3. Διαρροές από Χώρους Ανεξέλεγκτης Διάθεσης Απορριμμάτων (Χ.Α.Δ.Α.)
4. Στραγγίδια από Χώρους Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων (Χ.Υ.Τ.Α.)

### 2.3.2.3 Τοξικότητα

Η bisphenol – A χαρακτηρίζεται ως μία τοξική ένωση, η οποία ανήκει στην κατηγορία των ενδοκρινικών διαταρακτών. Αυτός ο χαρακτηρισμός συνεπάγεται κυρίως με μεταβολές στη λειτουργία του ενδοκρινικού συστήματος και προβλήματα αναπαραγωγής ανθρώπων και ζώων. (Kim and Nicell, 2006)

Η BPA εντοπίζεται σε ζωτικής σημασίας παράγοντες για την επιβίωση του ανθρώπου, την τροφή και το νερό. Πιο συγκεκριμένα σε τρόφιμα που έρχονται σε επαφή με πλαστικά είναι πιθανόν να μεταφερθεί η BPA από το πλαστικό στη τροφή. Αντίστοιχα στο νερό που περιέχεται σε μπουκάλια εντοπίζεται μεταφορά της BPA από το εσωτερικό τοίχωμα του μπουκαλιού στο νερό. (Mohapatra, *et al.*, 2010)

Άλλες οδοί εισόδου της BPA στον ανθρώπινο οργανισμό είναι μέσω της εισπνοής και της επαφής με το δέρμα. Ο Sax, (1975) έχει αναφέρει ότι η απορρόφηση της BPA από το δέρμα προκαλεί εκτεταμένες βλάβες σε ζωτικά όργανα του οργανισμού.

### 2.3.2.4 Τύχη της BPA κατά την επεξεργασία των λυμάτων

Όπως έχει αναφερθεί παραπάνω η BPA είναι μία ουσία που μπορεί να διασπαστεί από τους μικροοργανισμούς, δηλαδή να βιοαποδομηθεί. Έτσι σε συστήματα

επεξεργασίας λυμάτων που χρησιμοποιούν τη μέθοδο της ενεργού ιλύος αναμένουμε ότι η εν λόγω ουσία θα απομακρυνθεί. Έχει βρεθεί ότι για να γίνει η βιοαποδόμηση της BPA ακόμα και σε υψηλά ποσοστά άνω του 90 % δεν απαιτείται μεγάλος χρόνος παραμονής των στερεών. Στη περίπτωση όμως μία μονάδα λειτουργεί με υψηλές φορτίσεις και μικρούς χρόνους παραμονής (1 – 2 ημέρες) φαίνεται ότι δεν είναι δυνατή η βιοαποδόμηση. (Clara, *et al.*, 2005) Ακόμη κατά τη βιοδιάσπαση της BPA παράγονται κυρίως δύο ουσίες: η 2,2 – bis (hydroxyphenyl) – 1 – propanol και η 2,3 – bis (4 – hydroxyphenyl) – 1,2 – propanediol (Birkett and Lester, 2003).

Οι Ogawa, *et al.*, (2005) σε πειράματα εργαστηριακής κλίμακας μελέτησαν την απομάκρυνση της BPA υπό αερόβιες συνθήκες, από την ενεργό ιλύ (MLSS > 2750 mg/L, SS = 3300 mg/L, χρόνος πειραμάτων = 72 h, T = 25 °C). Η απομάκρυνση της BPA κυμάνθηκε μεταξύ 72 – 99%, έχοντας αρχική συγκέντρωση 0,05 – 10 µg/L.

Πίνακας 2.15 Απομάκρυνση της BPA από μονάδες επεξεργασίας λυμάτων

C <sub>Αρχική</sub> (ng/L)	C <sub>Τελική</sub> (ng/L)	Απομάκρυνση	Αναφορά
332 – 339	13 – 36	90 %	Lagana, <i>et al.</i> , (2004)
250 – 5620	< 43 – 4090	92 %	Vethaak, <i>et al.</i> , (2005)
28 – 3642	6 – 50	90 – 98 %	Drewes, <i>et al.</i> , (2005)
720 – 2376	16 – 1840	10 – 99 %	Clara, <i>et al.</i> , (2005)

Πίνακας 2.16 Συγκεντρώσεις της BPA σε αποδέκτες

Αποδέκτης	Συγκέντρωση	Αναφορά
Επιφανειακά νερά	0,0005 – 0,41 µg/L	Birkett and Lester, (2003)
Υγρά απόβλητα	0,018 – 0,702 µg/L	
Ιζήματα	0,01 – 0,19 mg/L	
Χωνεμένη ιλύς	0.004 – 1.363 mg/kg dw <sup>2</sup>	

### 2.3.2.5 Απομάκρυνση της BPA με τη χρήση ενεργού άνθρακα

Σε άρθρο τους οι Hernández – Leal, *et al.*, (2011) μελέτησαν την απομάκρυνση της BPA από νερό milliQ με τη χρήση ενεργού άνθρακα σε σκόνη (PAC). Πιο

αναλυτικά στα πειράματα τους χρησιμοποίησαν ενεργό άνθρακα σε σκόνη (NRS Carbon EA 0.5e1.5 (Norit)) με μέσο μέγεθος σωματιδίων 114 $\mu$ m. Σε 15 δοχεία Erlenmeyer των 100 ml πρόσθεσαν 80 ml νερό milliQ, εμπλουτισμένο με bisphenol – A σε συγκέντρωση 1200  $\mu$ g/L (καθώς και άλλους μικρορύπους σ' ένα εύρος συγκεντρώσεων 20 – 1600  $\mu$ g/L). Επιπλέον σ' αυτά τα δοχεία προστέθηκε PAC ποσότητας 0,1 g. Στη συνέχεια τα δοχεία αυτά τοποθετήθηκαν σε υδατόλουτρο υπό ανάδευση στους 25  $^{\circ}$ C για χρόνο παραμονής από 5 – 120 min. Μετά το υδατόλουτρο ακολούθησε φυγοκέντρηση των δοχείων έτσι ώστε να καθιζάνει ο ενεργός άνθρακας, να συλλεχθεί το υπερκείμενο υγρό και στη συνέχεια αυτό να αναλυθεί.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων τους έδειξαν ότι με μόνο 5 min χρόνο επαφής η απομάκρυνση της BPA ήταν της τάξης του 90 %. Έτσι καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι η εφαρμογή σε λύματα θα πρέπει να έχει ανάλογα αποτελέσματα.

Οι Nowotny, *et al.*, (2007) έκαναν πειράματα σε πόσιμο νερό προσθέτοντας PAC (Norit SAE Super 1150;  $d_{50}$  = 15  $\mu$ m) και μικρορύπους συμπεριλαμβανομένης της BPA ( $C_0$  = 2,18  $\mu$ g/L). Στα αποτελέσματα τους αναφέρουν σε μία δόση PAC ίση με 100 mg/L παρατηρείται πολύ καλή προσρόφηση των περισσότερων ουσιών.

Στο άρθρο τους οι Yuona, *et al.*, (2003) ερεύνησαν την τύχη της BPA στο πόσιμο νερό κατά την επεξεργασία από έξι διαφορετικούς τύπους ενεργού άνθρακα σε σκόνη (PAC) σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις του. Οι τύποι του άνθρακα ήταν: Norit 20B, AC800, Pica (ενεργός άνθρακας με βάση το ξύλο), WPM, HDB-1091, HDB-1033, Norit 20B, AC800, Pica, WPM, HDB – 1091, HDB – 1033. Συνολικά τα ποσοστά απομάκρυνσης κυμάνθηκαν μεταξύ 31 – 99 % λόγω εξάρτησης του τύπου του PAC καθώς και της δοσολογία που χρησιμοποιήθηκε. Οι δοσολογίες του PAC στα πειράματα τους ήταν 5 και 15 mg/L. Ο χρόνος επαφής ήταν 4 h.

Στο εργαστηριακό νερό για όλες τις δοσολογίες του PAC η απομάκρυνση ήταν της τάξης του 90 %. Ενώ για νερό που προερχόταν από ποταμούς για συγκέντρωση του PAC 5 mg/L η απομάκρυνση ήταν μεταξύ 40 – 80 %, ενώ αντίστοιχα στα 15 mg/L η απομάκρυνση ήταν της τάξης του 90 %.

#### 2.3.2.6 Επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) στη BPA

Η φωτοδιάσπαση της BPA θεωρείται μικρότερης σημασίας σε συστήματα επεξεργασίας αποβλήτων. Οι Neamtu, *et al.*, (2006) αναφέρουν πως η φωτοδιάσπαση σε δείγματα αποβλήτων που ακτινοβολήθηκαν για 15 min ήταν 8,8 %.

Οι Baeza and Knarre (2011) σε άρθρο τους αναφέρουν ότι η χρήση της υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) σε διαδικασίες απολύμανσης πόσιμου νερού και λυμάτων έχει αυξηθεί. Συγκεκριμένα μελέτησαν την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) σε υπερκάθαρο νερό, νερό λίμνης και νερό που προέρχεται από μονάδα επεξεργασίας λυμάτων. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε εργαστηριακής κλίμακας συσκευής παράλληλης δέσμης (QCB). Σκοπός της QCB συσκευής είναι να εξασφαλισθεί ότι οι ακτίνες της UV θα είναι κάθετες προς την επιφάνεια του νερού. Η QCB ήταν εξοπλισμένη με τέσσερις χαμηλής πίεσης (LP) λάμπες UV ακτινοβολίας, και ένα ραδιόμετρο UV (UVX Radiometer, Upland, CA, ΗΠΑ) χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση της UV ακτινοβολίας ακτινοβολίας στην επιφάνεια του δείγματος. Η αρχική συγκέντρωση της BPA στα δείγματα ήταν  $4 (\pm 1)$  mM.

Για να επιτύχουν 90% απομάκρυνση της BPA από όλων των ειδών τα δείγματα σε pH 7,85 η δόση της UV που ήταν απαραίτητη ήταν μεγαλύτερη των  $4000 \text{ mJ/cm}^2$ . Ωστόσο αυτή η δόση ακτινοβολίας είναι αρκετά μεγαλύτερη σε σχέση με αυτή που εφαρμόζεται συνήθως για απολύμανση ( $\sim 40 - 140 \text{ mJ/cm}^2$ ). Για δόση υπεριώδους ακτινοβολίας ίση με  $40 \text{ mJ/cm}^2$  η απομάκρυνση της BPA ήταν αμελητέα ( $\sim 3 \%$ ), ενώ για δόση  $140 \text{ mJ/cm}^2$  η μέγιστη απομάκρυνση δεν ξεπερνά το 10 %.

Οι Wang, *et al.*, (2006) πραγματοποίησαν πειράματα σε υδατικά διαλύματα με σκοπό την απομάκρυνση της BPA με υπεριώδη ακτινοβολία. Τα δείγματα τα τοποθετήθηκαν σε γυάλινους σωλήνες από χαλαζία (8 cm μήκος, 1,5 cm διάμετρο, 2 mm πάχος τοιχώματος σωλήνα) και ακτινοβολούνταν από μια λάμπα UV απολύμανσης (30W,  $\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$ ). Η αρχική συγκέντρωση της BPA ήταν 10 mg/L και το pH 7. Για να επιτευχθεί 50 % απομάκρυνση της BPA από τα υδατικά διαλύματα ο χρόνος παραμονής που απαιτούνταν ήταν 50 min.

Οι Rosenfeldt and Linden, (2004) μελέτησαν την ικανότητα αποδόμησης της BPA από χαμηλής και μέσης πίεσης λάμπες UV υδραργύρου και ανέφεραν 5 % και 10 – 25 % μείωση από την άμεση φωτόλυση, αντίστοιχα.

Μία άλλη μελέτη των Chen, *et al.*, (2006) αναφέρει ότι μια LP λάμπα UV ακόμα και όταν λειτουργεί σε ένταση  $5000 \text{ mJ/cm}^2$  είναι αναποτελεσματική από μόνη της.

### 2.3.2.7 Επίδραση της UV σε συνδυασμό με $\text{H}_2\text{O}_2$ στη BPA

Οι Chen, *et al.*, (2006) αναφέρουν στη μελέτη τους ότι βελτίωσαν την απομάκρυνση της BPA στο 80 % συνδυάζοντας την υπεριώδη ακτινοβολία με

υπεροξειδίου του υδρογόνου. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήσαν λάμπα UV χαμηλής πίεσης, η οποία λειτούργησε σε ένταση  $5000 \text{ mJ/cm}^2$  παρουσία  $10 \text{ mg/L H}_2\text{O}_2$  στα δείγματα. Επιπλέον επισημαίνουν ότι σημαντική παράμετρος για τη διαδικασία UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  είναι η συγκέντρωση του  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Το  $\text{H}_2\text{O}_2$  θα πρέπει να διατηρηθεί σε υψηλά επίπεδα έτσι ώστε να εξασφαλίσει επαρκής ρίζες  $\cdot\text{OH}$  στο διάλυμα, αλλά και ταυτόχρονα να είναι σε χαμηλό επίπεδο ώστε να αποφευχθεί η υπερβολική αντίδραση του  $\text{H}_2\text{O}_2$  με τις ρίζες  $\cdot\text{OH}$ . Σ' ένα παράδειγμα αναφέρουν ότι ο αντίκτυπος της συγκέντρωσης του  $\text{H}_2\text{O}_2$  ήταν τέτοιος που ενώ με την παρουσία  $25 \text{ mg/L H}_2\text{O}_2$  η απομάκρυνση της BPA έφτασε το 97 %, όταν η συγκέντρωση του  $\text{H}_2\text{O}_2$  διπλασιάστηκε δεν επετεύχθη περαιτέρω αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης.

Οι Rosenfeldt and Linden, (2004) έδειξαν ότι η BPA απομακρύνθηκε κατά 90% με την προσθήκη  $15 \text{ mg/L H}_2\text{O}_2$  σε συνδυασμό με υπεριώδη ακτινοβολία (UV) έντασης  $1000 \text{ mJ/cm}^2$  σε υπερκάθαρο νερό και αντίστοιχα κατά 60 % σε νερό ποταμού.

Σε μία άλλη μελέτη οι Kruithof, *et al.*, (2007) αναφέρουν την αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης της BPA με τη μέθοδο UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  σε μία μονάδα επεξεργασίας νερού στην Ολλανδία. Το σύστημα UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  λειτουργεί με ένταση ακτινοβολίας ίση με  $540 \text{ mJ/cm}^2$  και με προσθήκη  $\text{H}_2\text{O}_2$  συγκέντρωσης  $6 \text{ mg/L}$ . Στο υπερκάθαρο νερό η απομάκρυνση της BPA ήταν 69 %, σε νερό λίμνης ήταν 46 % και σε νερό που προερχόταν από μονάδα επεξεργασίας λυμάτων το ποσοστό αντίστοιχα ήταν 31 %.

Οι Baeza and Knappe, (2011) μελέτησαν την απομάκρυνση της bisphenol – A (BPA) από τρία είδη νερού με τη μέθοδο UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ . Πιο αναλυτικά υπολόγισαν τη δόση υπεριώδους ακτινοβολίας σε συνδυασμό με τη συγκέντρωση του  $\text{H}_2\text{O}_2$  που απαιτείται για να επιτευχθεί 90 % απομάκρυνση της BPA. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων τους φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 2.17 Απαιτούμενη ένταση UV με τη μέθοδο UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  για να επιτευχθεί 90 % απομάκρυνση της BPA

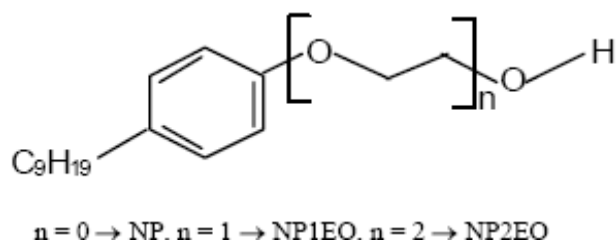
Είδος νερού	Δόση $\text{H}_2\text{O}_2$		
	$2 \text{ mg/L}$	$6 \text{ mg/L}$	$10 \text{ mg/L}$
Υπερκάθαρο νερό (PW)	$3000 \text{ mJ/cm}^2$	$1000 \text{ mJ/cm}^2$	$700 \text{ mJ/cm}^2$
Νερό λίμνης (LW)	$> 4000 \text{ mJ/cm}^2$	$2000 \text{ mJ/cm}^2$	$1200 \text{ mJ/cm}^2$
Νερό από Κ.Ε.Α. (WWTP)	$> 4000 \text{ mJ/cm}^2$	$3300 \text{ mJ/cm}^2$	$2000 \text{ mJ/cm}^2$

### 2.3.3 Εννεύλοφαινόλη – *Nonylphenol* (NP), Αιθοξυλιωμένες εννεύλοφαινόλες – *Nonylphenol ethoxylates* (NP<sub>1</sub>EO, NP<sub>2</sub>EO)

#### 2.3.3.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες

Η *nonylphenol* που κατά IUPAC ονομάζεται 4 – (2,4 – διμεθυλεπταν – 3 –υλο) είναι μία χημική ουσία η οποία ανήκει στην οικογένεια των αλκυλοφαινολών (APs). Οι αλκυλοφαινόλες είναι αλκύλια που συνδέονται με φαινολικούς δακτυλίους. Η NP είναι ένα παράγωγο που προκύπτει από τη διάσπαση των αλκυλοφαινολών (APs) σε αιθοξυλιωμένες φαινόλες (APEOs).

Στη συνέχεια οι πολύ–αιθοξυλιωμένες φαινόλες (APnEOs) βιοδιασπώνται και σχηματίζονται κάποιοι μεταβολίτες με σημαντικότερες τις πολύ–αιθοξυλιωμένες εννεύλοφαινόλες (NPnEOs ή NPEs). Σε επόμενο στάδιο οι NPEs μεταβολίζονται σε μονο–αιθοξυλιωμένη εννεύλοφαινόλη (NP<sub>1</sub>EO), και δι–αιθοξυλιωμένη εννεύλοφαινόλη (NP<sub>2</sub>EO). Γενικότερα αυτές οι ουσίες εμφανίζουν λιποφιλική και υδροφοβική συμπεριφορά, ενώ επίσης έχουν τάση προσρόφησης στη στερεή φάση σε υδατικό περιβάλλον (Ying, *et al.*, 2002 ; Birkett and Lester, 2003).



Εικόνα 2.3 Χημική δομή των NP, NP<sub>1</sub>EO, NP<sub>2</sub>EO (στις αγκύλες της εικόνας προσδιορίζεται η αιθοξυλική μονάδα) Πηγή :Benabdallah, (2006)

Πίνακας 2.18 Φυσικοχημικές ιδιότητες των NP, NPEs Πηγή: Soares, *et al.*, (2008)

	NP	NP <sub>1</sub> EO	NP <sub>2</sub> EO
Μοριακός τύπος	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	-	-
Μοριακό βάρος	220 g/mol	264 g/mol	308 g/mol
Υδατοδιαλυτότητα	5,43 mg/L (20 <sup>0</sup> C)	3,02 mg/L (20 <sup>0</sup> C)	3,38 mg/L (20 <sup>0</sup> C)
logK <sub>ow</sub>	4,48	4,17	4,21



### 2.3.3.2 Πηγές και χρήσεις

Οι πολυ-αιθοξυλιωμένες εννεύλιοφαινόλες (NPnEOs) είναι ουσίες με ευρεία βιομηχανική και οικιακή χρήση. Στη βιομηχανία χρησιμοποιείται σε γαλακτωματοποιητές, καθαριστικά για μηχανικά μέρη, χρώματα, μικροβιοκτόνα, υφαντουργία, κλωστοϋφαντουργία, μεταλλουργία. Επιπλέον είναι τασιενεργές ενώσεις με άριστες επιφανειακές ιδιότητες και έτσι εμπεριέχονται ως πληθώρα οικιακών καθαριστικών, καθώς και σε προϊόντα προσωπικής χρήσης. Τέλος τις ουσίες αυτές τις συναντάμε σε ζιζανιοκτόνα και σε εντομοκτόνα στη γεωργία. (Planas, *et al.*, 2002)

Πίνακας 2.19 Συγκεντρώσεις NPEs σε είδη καθημερινής κατανάλωσης

Είδος	Συγκέντρωση	Αναφορά
<i>Απορρυπαντικά</i>	0 – 28 %	Birkett and Lester, (2003)
<i>Αποσμητικά</i>	1 – 3 %	
<i>Καλλυντικά</i>	0,1 – 10%	
<i>Προϊόντα μαλλιών</i>	1 – 30%	
<i>Βαφές</i>	0,6 – 3 %	
<i>Παρασιτοκτόνο</i>	< 1 – 20%	
<i>Τροφή</i>	0,1– 19,4 %	

### 2.3.3.3 Τοξικότητα

Η διάσπαση των πολυ-αιθοξυλιωμένων εννεύλιοφαινολών (NPnEOs) αρχίζει από την υδρόφιλη αλυσίδα σχηματίζοντας στη συνέχεια τοξικότερους και επίμονους μεταβολίτες όπως η NP<sub>1</sub>EO και η NP<sub>2</sub>EO, η οποία είναι τοξικότερη. (Planas, *et al.*, 2002) Ακόμη οι NP, NP<sub>1</sub>EO και NP<sub>2</sub>EO είναι φαινολικές ενώσεις που θεωρείται ότι είναι αρκετά τοξικές, προκαλώντας διαταραχές στο ενδοκρινικό σύστημα (κυρίως υδρόβιων οργανισμών), εξαιτίας του μικρού μήκους αλυσίδας που διαθέτουν (Bennie, *et al.*, 1997).

Επιπλέον οι Ahel, *et al.*, 1994a εντόπισαν ότι οι πολυ-αιθοξυλιωμένες εννεύλιοφαινόλες (NPnEOs) εμφάνισαν μεγαλύτερη τοξικότητα στους υδρόβιους οργανισμούς (π.χ. ψάρια) απ' ότι στα θηλαστικά.

## 2.3.3.4 Τύχη των NP, NPEs κατά την επεξεργασία των λυμάτων

Οι AheI, *et al.*, 1994b αναφέρουν ότι κατά τη διάρκεια της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων το 30 – 35 % των NPnEO μετατρέπεται σε NP<sub>1</sub>EO, NP<sub>2</sub>EO και NP, ενώ κατά τη πρωτοβάθμια επεξεργασία επικρατούν ενώσεις με μεγαλύτερο μήκος αλυσίδας. (Birkett and Lester, 2003)

Οι Giger, *et al.*, (1987) υποστηρίζουν ότι μερικά ενδιάμεσα και τελικά προϊόντα του μεταβολισμού των NPE είναι πιο ανθεκτικά από τις πρόδρομες ενώσεις τους. Η βιοαποδόμηση τους υπό αερόβιες ή αναερόβιες συνθήκες οδηγεί σε πιο τοξικές ουσίες. Οι NP<sub>1</sub>EO και NP<sub>2</sub>EO που σχηματίζονται είναι λιγότερο υδατοδιαλυτές με αποτέλεσμα να προσροφώνται στην ιλύ. Στη συνέχεια όταν η ιλύς σταθεροποιείται οι NP<sub>1</sub>EO και NP<sub>2</sub>EO μετατρέπονται στη NP.

Στα κέντρα επεξεργασίας λυμάτων που εφαρμόζουν τη μέθοδο της ενεργού ιλύος έχει παρατηρηθεί ότι η απομάκρυνση των εννεύλιοφαινολικών ενώσεων είναι μεγαλύτερη το καλοκαίρι σε σχέση με τον χειμώνα. Έτσι φαίνεται ότι υπάρχει εξάρτηση της βιοαποδόμησης από τη θερμοκρασία. Επιπλέον όπως έχει αναφερθεί οι ουσίες αυτές έχουν την τάση να προσροφώνται στη στερεή φάση, οπότε είναι αναμενόμενο να εντοπίζονται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις στην ιλύ απ' ότι στην έξοδο των επεξεργασμένων λυμάτων. (Planas, *et al.*, 2002)

Ακόμη οι Fauser, *et al.*, (2003), αναφέρουν ότι η συνολική απομάκρυνση της NP από μία μονάδα επεξεργασίας λυμάτων είναι περίπου 96 %. Από αυτό το ποσοστό το 80 % οφείλεται στη βιοαποδόμηση, ενώ το υπόλοιπο στη προσρόφηση στην ιλύ.

Σε μία άλλη μελέτη οι Nakada, *et al.*, (2006) μετρήθηκε ότι στην είσοδο μιας τέτοιας μονάδας οι συγκεντρώσεις της NP ήταν μεταξύ 300 – 10000 ng/L, ενώ στην έξοδο των λυμάτων είχε επιτευχθεί απομάκρυνση της τάξης του 70 %.

Στον παρακάτω πίνακα αναφέρονται οι μετρήσεις NPnEOs από έξι κέντρα επεξεργασίας λυμάτων στην Ελλάδα

Πίνακας 2.20 Συγκεντρώσεις των NPEs σε έξι Κ.Ε.Λ.

Είδος λυμάτων	NP <sub>1</sub> EO	NP <sub>2</sub> EO	Αναφορά
Ανεπεξέργαστα	5,76 μg/L	3,99 μg/L	Stasinakis <i>et al.</i> , (2008)
Επεξεργασμένα	0,86 μg/L	1,84 μg/L	

### 2.3.3.5 Απομάκρυνση των NP, NPEs με τη χρήση ενεργού άνθρακα

Οι Yu, *et al.*, (2008) σε άρθρο τους αναφέρουν ότι στη επεξεργασία του πόσιμου νερού χρησιμοποιείται πολύ συχνά η διεργασία της προσρόφησης για την απομάκρυνση φυσικών ή συνθετικών ενώσεων. Σ' αυτή τη μέθοδο χρησιμοποιείται είτε ενεργός άνθρακας σε σκόνη (PAC) είτε κοκκώδης ενεργός άνθρακας (GAC). Η χρήση ενεργού άνθρακα μπορεί να έχει σημαντικό ρόλο στην απομάκρυνση φαρμακευτικών ουσιών και ενδοκρινικών διαταρακτών, θεωρώντας ότι αυτές οι ουσίες έχουν παρόμοιες φυσικοχημικές ιδιότητες και επίπεδα συγκέντρωσης στο νερό με τα φυτοφάρμακα.

Σε επόμενη μελέτη τους οι Yu, *et al.*, (2009) σύγκριναν σε σύστημα πιλοτικής κλίμακας την απόδοση του κοκκώδη ενεργού άνθρακα με του ενεργού άνθρακα σε σκόνη για την απομάκρυνση της NP (EDCs), καθώς και άλλων ουσιών (PhACs). Στα πειράματα χρησιμοποιήθηκε νερό που προερχόταν από μονάδα επεξεργασίας νερού και συγκεκριμένα μετά από την καθίζηση. Ο τύπος του ενεργού άνθρακα και στις δύο περιπτώσεις ήταν ο F400. Το πιλοτικό σύστημα αποτελούνταν από δύο σωλήνες διαμέτρου 5,08 cm, οι οποίοι περιείχαν μέσα τον ενεργό άνθρακα που είχε ύψος 25 cm. Η ροή που επιλέχθηκε για να λειτουργεί το σύστημα ήταν καθοδική, το ρεύμα νερού μαζί με τις ουσίες (συμπεριλαμβανομένης της NP) είχε παροχή 6 m/h και ο χρόνος επαφής με τον ενεργό άνθρακα ήταν 2,6 min. Η αρχική συγκέντρωση των ουσιών ήταν 500 ng/L. Αυτή η αρχική συγκέντρωση επιλέχθηκε διότι είναι αρκετά κοντά με αυτή που συναντάται στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων, ενώ είναι περίπου 10 φορές μεγαλύτερη αντίστοιχα στις μονάδες επεξεργασίας νερού. Για να επιτύχουν 90% απομάκρυνση της NP ( $C_0 = 500$  ng/L) η απαιτούμενη συγκέντρωση του κοκκώδους ενεργού άνθρακα (GAC) ήταν 8 mg/L, ενώ για τον ενεργό άνθρακα σε σκόνη (PAC) ήταν 16 mg/L. Στα συμπεράσματα τους αναφέρουν ότι ο GAC έχει μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα σε σχέση με τον PAC, η οποία μπορεί να μειωθεί σημαντικά εάν υπάρχουν και άλλες οργανικές ενώσεις. Στη περίπτωση της προσρόφησης της NP τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η προσρόφηση της στον GAC δεν επηρεάζεται από την παρουσία άλλων φυσικών οργανικών ενώσεων.

Σε μία έρευνα των Westerhoff, *et al.*, (2005) αναφέρουν ότι οι φυσικοχημικές ιδιότητες της κάθε ουσίας επηρεάζουν την ικανότητα της να προσροφηθεί στον ενεργό άνθρακα. Αυτό το συμπέρασμα προέκυψε μετά από πειράματα προσρόφησης σε ενεργό άνθρακα σε σκόνη, 62 φαρμακευτικών ουσιών (PhACs), ενδοκρινικών

διαταρακτών (EDCs) και προϊόντων προσωπικής φροντίδας (PPCPs) που περιέχονταν σε νερό.

#### 2.3.3.6 Επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) στις NP, NPEs

Οι Neamtu and Frimmel (2006) έκαναν πειράματα με σκοπό την απομάκρυνση της NP από νερό MilliQ, με υπεριώδη ακτινοβολία. Το όργανο που εξέπεμπε την UV ήταν το solar UV simulator (Oriel Corp., Stratford, CT) μαζί με φίλτρα WG295 (6 mm, Schott Glaswerke, Mainz, Germany), ενώ προστέθηκε και ένα άλλο φίλτρο (Oriel Corp, Stratford, CT) με στόχο να ταιριάζει το φάσμα ακτινοβολίας της λάμπας Xenon 1000 W με το ηλιακό φάσμα. Τα κύρια προϊόντα της φωτοδιάσπασης ήταν η φαινόλη (Phenol) το 1,4 διϋδροξυβενζένιο (1,4-dihydroxybenzene) και η 1,4 βενζοκουανόνη (1,4-benzoquinone).

Στα πειράματα τους μελετήθηκε η επίδραση του pH στην απομάκρυνση της NP (αρχικής συγκέντρωσης  $2,55 \times 10^{-5}$  M) με τη χρήση του solar UV simulator σε νερό MilliQ. Σε pH 5,4 η μέγιστη απομάκρυνση της NP ήταν 15 % έχοντας χρόνο παραμονής 25min. Αντίστοιχα σε pH 8,5 η μέγιστη απομάκρυνση της NP ήταν 25 % έχοντας χρόνο παραμονής 25min. Έτσι σε αλκαλικό περιβάλλον φαίνεται ότι η απομάκρυνση της NP αυξάνεται. Επιπλέον μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας για την απομάκρυνση της NP σε MilliQ, με την ίδια μέθοδο επεξεργασίας. Τα πειράματα τους έγιναν σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες: 10 °C, 15 °C και 25 °C. Τα αποτελέσματα τους έδειξαν ότι μετά από 10 h ακτινοβολίας σε θερμοκρασία 10 °C η απομάκρυνση της NP ήταν 11 %. Στους 15 °C η απομάκρυνση έφτασε στο 15 % Αυξάνοντας πολύ περισσότερο τη θερμοκρασία στους 25 °C παρατηρήθηκε μεγαλύτερη αύξηση της απομάκρυνσης της NP στο 41 %, με ίδιο χρόνο έκθεσης.

#### 2.3.3.7 Επίδραση της UV σε συνδυασμό με H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> στις NP, NPEs

Οι Neamtu and Frimmel, (2006) σε άρθρο τους μελέτησαν την επίδραση της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), χρησιμοποιώντας τη μέθοδο UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Πιο συγκεκριμένα πραγματοποίησαν πειράματα σε MilliQ νερό στο οποίο είχαν προσθέσει NP συγκέντρωσης  $2,55 \times 10^{-5}$  M. Για την εφαρμογή της υπεριώδους ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκε λάμπα Xenon 1000 W. Το όργανο εκπομπής της ακτινοβολίας ήταν το solar UV simulator (Oriel Corp., Stratford, CT) μαζί με φίλτρα WG295 (6 mm, Schott Glaswerke, Mainz, Germany) με τη προσθήκη ενός άλλου

φίλτρου (Oriol Corp, Stratford, CT) με στόχο να ταιριάξει το φάσμα ακτινοβολίας της λάμπας Xenon 1000 W με το ηλιακό φάσμα. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε pH 5,4 και σε θερμοκρασία 10 °C και χρόνο ακτινοβολήσης 4 h. Τα αποτελέσματα τους παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 2.21 Απομάκρυνση της NP με τη μέθοδο UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

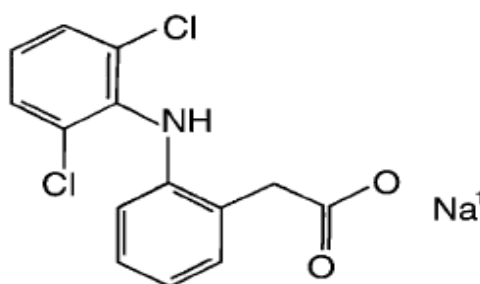
Δόση H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Απομάκρυνση	Αναφορά
10 mmol/L	18 %	Neamtu and Frimmel, (2006)
20 mmol/L	19 %	
50 mmol/L	40 %	

Στα αποτελέσματα τους αναφέρουν ότι η προσθήκη του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> δεν είχε τα αναμενόμενα αποτελέσματα ίσως διότι οι μικρές ποσότητες μεθανόλης (MeOH) που χρησιμοποιήθηκαν για τη διάλυση της NP ίσως αντέδρασαν με το H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Επιπλέον ίσως λόγω των υψηλών συγκεντρώσεων του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> που εφαρμόστηκαν υπήρχε περίπτωση το επιπλέον H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> να αντέδρασε με τις ρίζες ·OH και να τις εξουδετέρωσε.

### 2.3.4 Δικλοφενάκη – Diclofenac (DCF)

#### 2.3.4.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες

Η diclofenac (2 – [2,6 – dichlorophenylamino] phenylethanoic acid) ανήκει στα φάρμακα (NSAIDs) με μη στεροειδή, αντιφλεγμονώδη δράση. Χορηγείται κυρίως σε ασθενείς που πάσχουν από αρθρίτιδα και ρευματοειδείς ασθένειες. (Scheurell, *et al.*, 2009)



Εικόνα 2.4 Χημική δομή της DCF Πηγή: Busser, *et al.*, (1998)

Πίνακας 2.22 Φυσικοχημικές ιδιότητες της DCF Πηγή: Busser, *et al.*, (1998)

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ DCF	
Μοριακός τύπος	$C_{14}H_{10}Cl_2NO_2 \cdot Na$
Μοριακό βάρος	318,14 g/mol
Υδατοδιαλυτότητα	2425 mg/L
$\log K_{ow}$	4,51
pKa	4

#### 2.3.4.2 Πηγές και χρήσεις

Η προέλευση της diclofenac (DCF) είναι οι φαρμακοβιομηχανίες. Αποτελεί κύριο συστατικό σε πολλά φάρμακα που προορίζονται για ανθρώπινη κατανάλωση. Συνήθως εμπεριέχεται σε δισκία, αλοιφές, υπόθετα και σε διαλύματα για ενδοφλέβια χορήγηση. (Morant and Robinson, 1994) Στη Γερμανία κάθε χρόνο συνταγογραφούνται περίπου 75 τόνοι φαρμάκων που περιέχουν diclofenac. (Ternes, 2001)

Η DCF καθώς και άλλες φαρμακευτικές ουσίες που καταναλώνονται από τους ανθρώπους μέσω του μεταβολικού τους συστήματος καταλήγουν στα λύματα. Τα λύματα στη συνέχεια οδηγούνται στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων με τελικό αποδέκτη κάποιο υδάτινο αποδέκτη. Έτσι η DCF είναι από τις πιο συχνές φαρμακευτικές ουσίες που ανιχνεύονται σε αυτούς τους αποδέκτες. Οι Laville, *et al.*, (2004) αναφέρουν ότι σε δείγματα επιφανειακών και υπόγειων υδάτων έχουν ανιχνευτεί συγκεντρώσεις της DCF 0,5 – 1,8 µg/L.

#### 2.3.4.3 Τοξικότητα

Έχει αναφερθεί ότι η diclofenac παρουσιάζει σημαντική τοξικότητα στους υδρόβιους οργανισμούς. Έχει αποδειχθεί σε μελέτες ότι η DCF συσσωρεύεται στα ηπατικά κύτταρα των ψαριών σε τοξικά επίπεδα. (Laville, *et al.*, 2004)

Οι Triebkorn R., *et al.*, (2002) επιβεβαιώνουν τη τοξικότητα της DCF σε πέστροφες που έχουν εκτεθεί για 28 ημέρες στη DCF συγκέντρωσης 1 µg/L. Σε ανάλογη μελέτη των Hoeger B., *et al.* (2005), αναφέρεται ότι σε συγκεντρώσεις της DCF 0,5 – 50 µg/L επηρεάζονται οι ιστοί των νεφρών και τα βράγχια των ψαριών του γλυκού νερού, όπως η πέστροφα (*Salmo trutta f. fario*), γεγονός που υποδηλώνει πιθανό κίνδυνο για άλλους πληθυσμούς ψαριών. Επιπλέον για συγκεντρώσεις της DCF μεγαλύτερες των 68 mg/L παρουσιάζονται τοξικές επιδράσεις σε φύκη και σε οστρακόδερμα (*Daphnia*).

Τέλος θεωρείται ότι ο συνδυασμός αντιφλεγμονωδών (π.χ. diclofenac) και αναλγητικών (π.χ. ibuprofen), που πολλές φορές χορηγούνται μαζί για την αντιμετώπιση διάφορων συμπτωμάτων ενδέχεται να προκαλέσει τοξικές επιδράσεις στον ανθρώπινο οργανισμό. (Cleuvers, 2003)

#### 2.3.4.4 Τύχη της DCF κατά την επεξεργασία των λυμάτων

Όπως έχει αναφερθεί προηγουμένως η DCF μέσω των προϊόντων του ανθρώπινου μεταβολισμού καταλήγει στα κέντρα επεξεργασίας λυμάτων. Η diclofenac λόγω του υψηλού συντελεστή κατανομής νερού – οκτανόλης ( $\log K_{ow}$ ) που έχει εμφανίζει μεγάλη τάση για προσρόφηση στην ιλύ. Οι Ternes, *et al.*, (2004) αναφέρουν ότι η DCF προσροφάται περισσότερο στη πρωτοβάθμια απ' ό,τι στη δευτεροβάθμια ιλύ.

Οι Urase and Kikuta, (2005) μελέτησαν τη τύχη της DCF σ' ένα σύστημα ενεργού ιλύος. Στα αποτελέσματα τους αναφέρουν ότι σε ουδέτερο pH η DCF παρουσιάζει

μικρή προσρόφηση στην ιλύ με αποτέλεσμα να ανιχνεύεται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στο υγρό κλάσμα. Αντίθετα σε όξινο pH η DCF παρουσιάζει μεγαλύτερη προσρόφηση στην ιλύ.

Πίνακας 2.23 Συγκεντρώσεις DCF στα Κ.Ε.Λ.

Σημείο δειγματοληψίας	Συγκέντρωση	Ποσοστό απομάκρυνσης	Αναφορά
<i>Είσοδος Κ.Ε.Λ.</i>	0,33 – 3 μg/L	17 – 75%	Busser, <i>et al.</i> , (1998), Stumpf, <i>et al.</i> , (1999), Fent, <i>et al.</i> , (2006), Andreozzi, <i>et al.</i> , (2003)
<i>Έξοδος Κ.Ε.Λ.</i>	0,17 – 4,45 μg/L		
<i>Χωνεμένη ιλύς</i>	380,7 ng/g ξηρού βάρους	-	Radjenovic, <i>et al.</i> , (2009)

#### 2.3.4.5 Απομάκρυνση της DCF με τη χρήση ενεργού άνθρακα

Η Säfström, (2008) μελέτησε το κατά πόσο η προσθήκη του ενεργού άνθρακα σε σκόνη (PAC) μπορεί να απομακρύνει φαρμακευτικές ουσίες κατά τη βιολογική επεξεργασία λυμάτων. Πραγματοποίησε δύο πειράματα διαλείποντος έργου και τρία πειράματα συνεχούς λειτουργίας διάρκειας μίας εβδομάδας. Για τα πειράματα αυτά χρησιμοποίησε ενεργό ιλύ από μία μονάδα επεξεργασίας λυμάτων στο Källby (Γερμανία), μαζί με τεχνητά λύματα. Επιπλέον μελέτησε την απόδοση του PAC στην απομάκρυνση των εξεταζόμενων ουσιών αποκλειστικά από λύματα που προερχόντουσαν από την προαναφερόμενη μονάδα.

Μεταξύ των φαρμακευτικών ουσιών που μελέτησε ήταν και η diclofenac. Η αρχική συγκέντρωση της DCF, καθώς και των υπόλοιπων ουσιών σε όλα τα πειράματα ήταν 100 μg/L. Ο τύπος του ενεργού άνθρακα σε σκόνη (PAC) που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο Material number MERCK1.02186.0250, Merck KGaA, Darmstadt, Germany.

Τα πειράματα διαλείποντος πραγματοποιήθηκαν με σκοπό να βρεθεί η πιο αποτελεσματική δόση ενεργού άνθρακα για να χρησιμοποιηθεί στα πειράματα συνεχούς λειτουργίας. Για τα πειράματα συνεχούς λειτουργίας και για το πείραμα μόνο με τα πραγματικά λύματα χρησιμοποιήθηκαν δύο ξεχωριστοί αντιδραστήρες. Ο



έναν αντιδραστήρα ( $R_0$ ) δεν περιείχε PAC, έτσι ώστε να έχει ανάλογα αποτελέσματα με τη συνήθη βιολογική επεξεργασία. Ενώ ο δεύτερος αντιδραστήρας ( $R_1$ ) περιείχε PAC. Το όλο εργαστηριακής κλίμακας πείραμα στήθηκε έτσι ώστε να αναπαριστά τη λειτουργία της μονάδας επεξεργασίας λυμάτων στο Källby.

Από τα πειράματα διαλείποντος έργου τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ήδη μετά από 5 min χρόνου παραμονής του PAC συγκέντρωσης 0,6 g/L επετεύχθη απομάκρυνση της DCF πάνω από 90 %. Για τα πειράματα που έγιναν μόνο με τα πραγματικά λύματα τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η απομάκρυνση της DCF ήταν μεγαλύτερη όταν προστέθηκε ο ενεργός άνθρακας. Τέλος για τα πειράματα συνεχούς λειτουργίας που δεν χρησιμοποιήθηκε PAC, ο μέσος όρος των τιμών απομάκρυνσης της DCF ήταν 21%. Ενώ στη περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε PAC με συγκέντρωση 0,05 g/L, η απομάκρυνση της DCF έφτασε το 83 %.

Σε μία άλλη μελέτη οι Serrano, *et al.*, (2011) ασχολήθηκαν με την απομάκρυνση φαρμακευτικών μικρορύπων με τη χρήση ενεργού άνθρακα σε σκόνη (PAC) από βιοαντιδραστήρα διαλείποντος έργου, διαδοχικής λειτουργίας, με μεμβράνη (SMBR). Η μεμβράνη MF (Kubota) που χρησιμοποιήθηκε ήταν επίπεδη με διάμετρο πόρων 0,4 mm. Στον βιοαντιδραστήρα είχαν προστεθεί συνθετικά λύματα μαζί, τα οποία είχαν εμπλουτισθεί με λύματα από την αερόβια δεξαμενή μιας μονάδας επεξεργασίας λυμάτων στην Ισπανία. Πρέπει να σημειωθεί ότι δεν γινόταν απομάκρυνση της λάσπης από τον βιοαντιδραστήρα παρά μόνο για τη δειγματοληψία. Ο συνολικός χρόνος λειτουργίας του βιοαντιδραστήρα ήταν 288 ημέρες, ο οποίος χωρίζεται σε 3 περιόδους:

- Η πρώτη περίοδος ήταν οι 104 πρώτες ημέρες κατά τις οποίες επιτεύχθηκαν σταθερές συνθήκες ενώ ακόμα δεν είχαν προστεθεί οι ουσίες.
- Η δεύτερη περίοδος ξεκίνησε μετά την 105<sup>η</sup> ημέρα, διήρκησε 86 ημέρες και τότε προστέθηκαν οι ουσίες (μαζί με τη DCF συγκέντρωσης 10 µg/L).
- Η τρίτη περίοδος ακολούθησε στη συνέχεια με διάρκεια επίσης 86 ημερών, κατά την οποία προστέθηκε ο PAC με συγκέντρωση 1 g/L. Ο τύπος του PAC ήταν: PAC QP (code 211237) PANREAC.

Κάθε κύκλος του βιοαντιδραστήρα είχε διάρκεια 6 h και αποτελούνταν από τις ακόλουθες φάσεις:

- 1) 8 min : πλήρωση βιοαντιδραστήρα
- 2) 93 min : ανοξικές συνθήκες

- 3) 236 min : αερόβιες συνθήκες
- 4) 15 min : καθίζηση
- 5) 8 min : έξοδος λυμάτων

Στα αποτελέσματα των πειραμάτων τους αναφέρουν ότι κατά τη δεύτερη περίοδο των πειραμάτων κατά την οποία δεν είχε προστεθεί ακόμα ο PAC, η DCF δεν είχε σημαντική απομάκρυνση. Αντίθετα όταν προστέθηκε ο PAC η απομάκρυνση της DCF έφτασε το 93 %.

#### 2.3.4.6 Επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) στη DCF

Οι Kim, *et al.*, (2009a) χρησιμοποιώντας τρεις αντιδραστήρες σε σειρά συνεχούς ροής μελέτησαν την απομάκρυνση πληθώρας χημικών ουσιών από δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα, με τη χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας (UV). Αρχικά τα λύματα είχαν επεξεργαστεί, περνώντας μέσα από αμμόφιλτρο καθοδικής ροής. Η ένταση της ακτινοβολίας που εφαρμόστηκε ήταν  $2798 \text{ mJ/cm}^2$  συνολικά και στους τρεις αντιδραστήρες. Ο χρόνος παραμονής των λυμάτων και ο λειτουργικός όγκος συνολικά στους τρεις αντιδραστήρες ήταν 15 min και 105 L. Τελικά η DCF αρχικής συγκέντρωσης 80 ng/L, απομακρύνθηκε κατά ένα μεγάλο ποσοστό πάνω από 90 %. Λόγω του το ποσοστό αυτό είχε επιτευχθεί από τον πρώτο αντιδραστήρα, υποδεικνύει ότι γενικότερα η DCF, μπορεί εύκολα να απομακρυνθεί με τη χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας.

Σε ένα άλλο άρθρο των Kim, *et al.*, (2009b) χρησιμοποίησαν ανοξείδωτο κυλινδρικό αντιδραστήρα εσωτερικής διαμέτρου 300 mm και ύψους 1087 mm. Για την εφαρμογή της υπεριώδους ακτινοβολίας χρησιμοποίησαν λάμπα 8W χαμηλής πίεσης. Για να επιτύχουν απομάκρυνση της DCF της τάξης του 90 % από βιολογικά επεξεργασμένο νερό, αναφέρουν ότι η απαιτούμενη ένταση ακτινοβολίας UV είναι  $123 \text{ mJ/cm}^2$  και ο χρόνος επαφής 5,3 min. Επιπλέον θεωρούν ότι η φωτοαποδόμηση της DCF δεν επηρεάζεται από την παρουσία άλλων διαλυμένων οργανικών ουσιών.

Επιπλέον οι Sichel, *et al.*, (2011) πραγματοποίησαν πειράματα σε πόσιμο νερό με σκοπό την απομάκρυνση της DCF με υπεριώδη ακτινοβολία. Αναφέρουν ότι χρησιμοποιώντας λάμπα UV 80 W με κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας  $0,32 \text{ kWh/m}^3$ , η απομάκρυνση της DCF ήταν μέχρι 60 %.

Τέλος οι Baeza and Knappe, (2011), μελέτησαν την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) στην απομάκρυνση της DCF αρχικής συγκέντρωσης 4  $\mu\text{M}$ . Για

την εφαρμογή της υπεριώδους ακτινοβολίας χρησιμοποίησαν τη συσκευή QCB, που ήταν εξοπλισμένη με 4 χαμηλής πίεσης (LP) λάμπες UV και ένα ραδιόμετρο UV (UVX Radiometer, Upland, CA, ΗΠΑ) για τη μέτρηση της υπεριώδους ακτινοβολίας στην επιφάνεια του δείγματος. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων τους φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 2.24 Ποσοστό απομάκρυνσης DCF με την εφαρμογή UV

Είδος δείγματος	Ένταση UV		Αναφορά
	40 mJ/cm <sup>2</sup>	140 mJ/cm <sup>2</sup>	
<i>Υπερκάθαρο νερό</i>	20 %	54 %	Baeza and Knappe, (2011)
<i>Νερό λίμνης</i>	21 %	55 %	
<i>Β' βάθμια λύματα</i>	21 %	55 %	

#### 2.3.4.7 Επίδραση της UV σε συνδυασμό με H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> στη DCF

Οι Kruithof, (2007) πραγματοποίησαν πειράματα σε νερό λίμνης, με σκοπό την απομάκρυνση διάφορων ουσιών (συμπεριλαμβανομένης της diclofenac) με τη μέθοδο UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ο αντιδραστήρας στον οποίο έγινε η επεξεργασία ήταν ο: Swift 4L12 pilot reactor (Trojan Technologies, London, ON, Canada). Μετρήθηκε ότι η αρχική συγκέντρωση της DCF ήταν μικρότερη από 1 μg/L. Συνδυάζοντας ένταση υπεριώδους ακτινοβολίας 540 mJ/cm<sup>2</sup> και δόση H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ίση με 6 mg/L, η απομάκρυνση της DCF ήταν 98 %.

Οι Kim, *et al.*, (2009a) σχεδίασαν ένα σύστημα συνεχούς ροής για να επεξεργαστούν δευτεροβάθμια επεξεργασμένα απόβλητα. Τα λύματα περιείχαν διάφορες ουσίες (αναλγητικά, αντιβιοτικά κ.ά.) διαφορετικών συγκεντρώσεων, που μέσω αυτού του συστήματος θα μελετούσαν τη δυνατότητα απομάκρυνση τους.

Το σύστημα αυτό αρχικά δεχόταν τα δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα και τα οδηγούσε μέσα από ένα φίλτρο άμμου καθοδικής ροής, για να απομακρυνθούν τυχόν υπολείμματα στερεών. Στην συνέχεια τα λύματα ερχόντουσαν σε επαφή με διάλυμα H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, έτσι ώστε η τελική συγκέντρωση του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> στα λύματα να ήταν 7,8 mg/L. Μετά τα λύματα που περιείχαν H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> εισέρχονταν σ' ένα σύστημα τριών αντιδραστήρων σε σειρά, οι οποίοι περιείχαν λάμπες UV. Η ένταση της υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) σε κάθε αντιδραστήρα ήταν 923 mJ/cm<sup>2</sup>. Τέλος ο χρόνος

παραμονής των λυμάτων και ο λειτουργικός όγκος σε κάθε αντιδραστήρα ήταν 5 min και 35 L αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων τους έδειξαν ότι η απομάκρυνση της diclofenac ( $C_0 = 80 \text{ ng/L}$ ) είχε επιτευχθεί σε ποσοστό μεγαλύτερο του 90 % ήδη από τον πρώτο αντιδραστήρα.

Σε μία άλλη μελέτη των Kim, *et al.*, (2009b) μελέτησαν την αποτελεσματικότητα της μεθόδου UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> στην απομάκρυνση της DCF από βιολογικά επεξεργασμένο νερό. Αναφέρουν ότι επειδή η DCF είναι μία ουσία που αντιδρά γρήγορα με την UV και διασπάται, η προσθήκη H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> δεν είχε εντυπωσιακά αποτελέσματα. Πιο συγκεκριμένα για δόση UV ίση με 113 mJ/cm<sup>2</sup>, δόση H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ίση με 6,1 mg/L και χρόνο επαφής 4,9 min η απομάκρυνση της DCF από καθαρό νερό ήταν 90 %.

Οι Vogna, *et al.*, (2004) χρησιμοποίησαν αντιδραστήρα χωρητικότητας 0,420 L, σταθερής θερμοκρασίας στους 25 °C, που ήταν εξοπλισμένος με λάμπα υδραργύρου χαμηλής πίεσης 17 W, μονοχρωματική που εκπέμπει στα 245 nm (Helios Italquartz). Η συγκέντρωση του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ήταν ( $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ). Κατέληξαν ότι για πλήρη απομάκρυνση της DCF χρειάστηκαν 90 min επεξεργασίας με τη μέθοδο UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

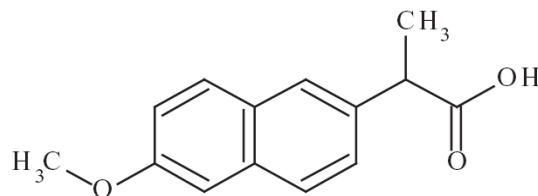
Οι Baeza and Knappe, (2011), εφάρμοσαν τη μέθοδο UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> για την διάσπαση της DCF. Εφάρμοσαν τη UV με τη συσκευή QCB, που αποτελούνταν από 4 λάμπες χαμηλής πίεσης (LP) και ένα ραδιόμετρο UV (UVX Radiometer, Upland, CA, ΗΠΑ) για να μετρούν την ένταση της UV στην επιφάνεια του δείγματος. Τα πειράματα έγιναν σε υπερκάθαρο νερό, νερό λίμνης και δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα. Το H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> προστέθηκε στα δείγματα σε συγκεντρώσεις 2, 6, 10 mg/L. Εφαρμόζοντας ένταση UV περίπου 540 mJ/cm<sup>2</sup> με πολύ μικρές διαφοροποιήσεις σε όλα τα είδη νερού και σε όλες τις συγκεντρώσεις του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> η DCF αφαιρέθηκε κατά 90 %.

Τέλος οι Sichel, *et al.*, (2011) μελέτησαν την επίδραση της μεθόδου UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> στην DCF σε πόσιμο νερό. Η υπεριώδης ακτινοβολία εφαρμόστηκε με λάμπα UV 80W, με κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας 0,32 kWh/m<sup>3</sup>. Συμπέραναν ότι έχοντας αυτή την ένταση ακτινοβολίας σε συνδυασμό H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> συγκέντρωσης 5 mg/L, ήταν δυνατή η πλήρης απομάκρυνση της diclofenac.

### 2.3.5 Ναπροξένη – Naproxen (NPX)

#### 2.3.5.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες

Η naproxen ((S) – 6 – methoxy–  $\alpha$  – methyl – 2– naphthaleneacetic acid) είναι μία χημική ένωση που κατατάσσεται στα μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα (NSAIDs). Πρόκειται για μία ουσία μέτριας υδροφοβικότητας (Nakada, *et al.*, 2007). Επιπλέον έχει αναφερθεί ότι η NPX σε χαμηλό pH είναι αδιάλυτη στο νερό, αντίθετα σε υψηλό pH είναι διαλυτή. (Nadell, *et al.*, 1974).



Εικόνα 2.5 Χημική δομή της NPX Πηγή: Kosjek, *et al.*, (2005)

Πίνακας 2.25 Φυσικοχημικές ιδιότητες της NPX Πηγή: Beetge, *et al.*, (2000)

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ NPX	
Μοριακός τύπος	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>
Μοριακό βάρος	230,27 g/mol
logK <sub>ow</sub>	3,18
pKa	4,15

#### 2.3.5.2 Πηγές και χρήσεις

Η NPX είναι μία φαρμακευτική ένωση με αναλγητικές, αντιφλεγμονώδεις και αντιπυρετικές ιδιότητες. Ενδείκνυται κυρίως για την αντιμετώπιση ήπιου και ισχυρού πόνου, τη δυσμηνόρροια και για την αντιμετώπιση συμπτωμάτων από διάφορα είδη αρθρίτιδας. (Zisiou, *et al.*, 2005) Στη δεκαετία του 2000 καταναλώθηκαν συνολικά στην Ευρώπη περίπου 65 τόνοι NPX. (Fent, *et al.*, 2006) Η NPX καθώς και άλλες φαρμακευτικές ενώσεις καταλήγουν σε υδάτινους αποδέκτες κυρίως μέσω των μονάδων επεξεργασίας λυμάτων. Οι Boyd, *et al.*, (2003) αναφέρουν ότι ανιχνεύτηκε

NPX σε συγκέντρωση 22 – 107 ng/L στα επιφανειακά νερά της Λουιζιάνα (ΗΠΑ) και του Οντάριο (Καναδάς).

### 2.3.5.3 Τοξικότητα

Ο Cleuvers, (2004) αναφέρει ότι ενδεχομένως η NPX να είναι τοξική σε κατηγορίες οργανισμών όπως τα ασπόνδυλα και τα άλγη. Πιο συγκεκριμένα οι Fent, *et al.*, (2006) προσδιόρισαν ότι η NPX σε συγκεντρώσεις 66,4 mg/L και 0,33 mg/L προκαλεί οξεία τοξικότητα στον οργανισμό *Daphnia magna* και χρόνια τοξικότητα στον οργανισμό *Ceriodaphnia dubia* αντίστοιχα. Οι Isidori, *et al.*, (2005) μελέτησαν την τοξικότητα των προϊόντων φωτοδιάσπασης της NPX σε υδρόβιους οργανισμούς (οστρακόδερμα, φύκη). Τελικά προέκυψε ότι τα προϊόντα της φωτοδιάσπασης της NPX είναι πιο τοξικά από την αρχική ένωση.

### 2.3.5.4 Τύχη της NPX κατά την επεξεργασία των λυμάτων

Οι Fent, *et al.*, (2006) αναφέρουν ότι η NPX απομακρύνεται από τα υγρά απόβλητα κατά 80 %. Αντίθετα σε αυτό οι Nakada, *et al.*, (2006) υποστηρίζουν ότι σε μονάδες επεξεργασίας λυμάτων (Τόκυο) που εφαρμόζουν τη διεργασία της ενεργού ιλύος η NPX απομακρυνόταν σε ποσοστό μικρότερο του 50 %. Συμπεράναν ότι αυτό οφειλόταν στη μέτρια υδροφοβικότητα της NPX. Ακόμη οι Urase and Kikuta, (2005) μελέτησαν τη προσρόφηση της NPX στην ιλύ, σε σύστημα ενεργού ιλύος. Βρέθηκε ότι σε ουδέτερο pH η NPX εμφανίζει μικρή προσρόφηση στην ιλύ, ενώ όσο μειώνεται το pH η προσρόφηση NPX στην ιλύ αυξάνεται. Σε έρευνα των Andreozzi, (2003) οι συγκεντρώσεις της NPX στις εξόδους μονάδων επεξεργασίας λυμάτων της Ευρώπης κατά μέσο όρο ήταν 1,12 µg/L.

Πίνακας 2.26 Συγκεντρώσεις της NPX σε δείγματα Πηγή: Zoltán, *et al.*, (2008)

Είδος δείγματος	Συγκέντρωση
Πόσιμο νερό	μη ανιχνεύσιμο
Νερό ποταμού	2,4 ng/L
Επεξεργασμένα λύματα	87,5 ng/L
Ανεπεξέργαστα λύματα	250 ng/L

### 2.3.5.5 Απομάκρυνση της NPX με τη χρήση ενεργού άνθρακα

Οι Snyder, *et al.*, (2007) μελέτησαν την απομάκρυνση της NPX από φυσικά ύδατα με τη χρήση ενεργού άνθρακα σε σκόνη (PAC). Αναλυτικότερα χρησιμοποιήθηκαν δύο είδη PAC: AC800 (Acticarb, Dunnellon, FL, USA) και WPM (Calgon Carbon Corp., Pittsburgh, PA, USA). Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε 6 – θέσιο jar tester, τα οποία περιείχαν γυάλινα δοχεία όγκου 2L με 1,5 L πόσιμο νερό και τις υπό εξέταση ουσίες (συμπεριλαμβανομένης της NPX) με συγκέντρωση 100 ng/L. Στη συνέχεια στα δοχεία αυτά προστέθηκε ο PAC (WPM) με συγκέντρωση 5 mg/L. Ο χρόνος επαφής του PAC με τις ουσίες που περιέχονταν στο νερό ήταν 4 h. Τα αποτελέσματα τους έδειξαν ότι η απομάκρυνση της NPX έφτασε το 60 %.

Ακόμη οι Yu, *et al.*, (2009) ερεύνησαν την ικανότητα του PAC στην απομάκρυνση της NPX από νερό που προερχόταν από μονάδα επεξεργασίας νερού. Ο ενεργός άνθρακας σε σκόνη που χρησιμοποίησαν ήταν ο F400 (PAC). Για αρχική συγκέντρωση της NPX ίση με 500 ng/L, η απαιτούμενη δόση του PAC για να επιτευχθεί η 90 % απομάκρυνση της ήταν 16 mg/L. Στα συμπεράσματα τους αναφέρουν ότι η εφαρμογή του PAC για την απομάκρυνση της NPX μπορεί να είναι μια αποτελεσματική μέθοδος, εξασφαλίζοντας κατάλληλο αντιδραστήρα και χρόνο επαφής. Ένα άλλο πλεονέκτημα της εφαρμογής του PAC είναι ότι μπορεί να διαχωρίσει ουσίες που ανιχνεύονται σε ίχνη, όπως η narroxen. Επιπλέον η προσροφητική ικανότητα του PAC δεν επηρεάζεται από την παρουσία άλλων φυσικών οργανικών ενώσεων, κάτι που ωφελεί στην προσρόφηση της NPX καθώς είναι πολύ ευαίσθητη στην επίδραση αυτών.

Μια άλλη μελέτη των Serrano, *et al.*, (2011) πραγματοποιήθηκε σε βιοαντιδραστήρα διαδοχικής λειτουργίας με μεμβράνη (SMBR). Μετά από 200 ημέρες λειτουργίας προστέθηκε απευθείας μέσα στον αντιδραστήρα ενεργός άνθρακας σε σκόνη (PAC) συγκέντρωσης 1 g/L, προκειμένου να ενισχύσει την ταυτόχρονη απομάκρυνση των θρεπτικών ουσιών και φαρμακευτικών μικρορύπων από συνθετικά αστικά λύματα. Η αρχική συγκέντρωση της NPX που είχε προστεθεί στα συνθετικά αστικά λύματα ήταν 10 μg/L. Τελικά τα ποσοστά απομάκρυνσης της NPX ήταν μεταξύ 42 – 64 %.

Τέλος η Säfström, (2008) μελέτησε την επίδραση του PAC στην απομάκρυνση φαρμακευτικών ουσιών από τεχνητά λύματα, που είχαν εμβολιαστεί με ενεργό ιλύ από μονάδα επεξεργασίας λυμάτων. Στις φαρμακευτικές ουσίες που εξέτασε ήταν και

η naproxen , η οποία προστέθηκε στα λύματα σε συγκέντρωση 100 µg/L. Ο τύπος του ενεργού άνθρακα σε σκόνη (PAC) που ήταν ο Material number MERCK1.02186.0250, Merck KGaA, Darmstadt, Germany. Πραγματοποίησε τρία πειράματα συνεχούς λειτουργίας σε δύο ξεχωριστούς αντιδραστήρες. Στον ένα αντιδραστήρα δεν είχε προστεθεί καθόλου PAC, ενώ στον άλλο έχε προστεθεί PAC με συγκέντρωση 0,05 g/L. Τελικά μεγαλύτερη απομάκρυνση της NPX παρατηρήθηκε στον αντιδραστήρα που περιείχε PAC και ήταν 92 %. Αντίθετα στη περίπτωση που δεν προστέθηκε PAC η απομάκρυνση ήταν 65 %.

#### 2.3.5.6 Επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) στη NPX

Οι Gagnon, *et al.*, (2008) σε μελέτη τους αναφέρουν την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας στην απομάκρυνση της NPX από πρωτοβάθμια επεξεργασμένα λύματα. Αρχικά πριν εφαρμοστεί η UV τα λύματα είχαν προεπεξεργαστεί περνώντας από διάφορα στάδια διήθησης. Το όργανο εκπομπής της UV ήταν το UV Trojan 4000 με 8 λάμπες UV έντασης 25 mJ/cm<sup>2</sup>, η κάθε μία. Η μέση συγκέντρωση της NPX ήταν 431 ± 35 ng/L. Τελικά η απομάκρυνση της NPX ήταν της τάξεως του 30 %. Συμπεράναν ότι η ένταση της UV που εφαρμόστηκε ήταν ανεπαρκής για την απομάκρυνση των φαρμακευτικών ουσιών όπως η NPX. Άλλοι παράγοντες που συμβάλλουν στη μείωση της αποτελεσματικότητας της UV στην απομάκρυνση μικρορύπων είναι το χρώματος και τα αιωρούμενα στερεά.

Οι Kim, *et al.*, (2009a) μελέτησαν την αποτελεσματικότητα της μεθόδου UV για την απομάκρυνση φαρμακευτικών ουσιών από δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα. Σχεδίασαν ένα πιλοτικό σύστημα τριών αντιδραστήρων σε σειρά, συνεχούς λειτουργίας, με δυναμικότητα 10 m<sup>3</sup>/d. Κάθε αντιδραστήρας περιείχε μία λάμπα υδραργύρου χαμηλής πίεσης 65 W. Στον κάθε αντιδραστήρα η ένταση της υπεριώδους ακτινοβολίας ήταν 923 mJ/cm<sup>2</sup> και ο χρόνος παραμονής των λυμάτων 5 min. Οι συγκεντρώσεις των φαρμακευτικών ουσιών στα υπό εξέταση λύματα ποικίλουν. Η naproxen είχε αρχική συγκέντρωση 5 ng/L. Στον πρώτο αντιδραστήρα η NPX αφαιρέθηκε κατά 20 %, στον δεύτερο αντιδραστήρα κατά 60 %. Τέλος πλήρης απομάκρυνση πραγματοποιήθηκε στον τρίτο αντιδραστήρα. Έτσι για να αφαιρεθεί κατά 100 % η NPX από αυτό το σύστημα χρειάστηκε η ένταση της UV να είναι 2768 mJ/cm<sup>2</sup> με συνολικό χρόνο παραμονής 15 min.



Οι Pereira, *et al.*, (2007) μελέτησαν την απομάκρυνση φαρμακευτικών ουσιών (π.χ. paroxen) από επιφανειακό νερό με την εφαρμογή της μεθόδου UV. Για τα πειράματα τους χρησιμοποίησαν δύο είδη λαμπών εκπομπής υπεριώδους ακτινοβολίας: χαμηλής πίεσης λάμπα υδραργύρου (LP lamp) και μέσης πίεσης λάμπα (MP lamp). Τα αποτελέσματα των πειραμάτων τους δίνονται στους παρακάτω πίνακες.

Πίνακας 2.27 Απομάκρυνση της NPX από επιφανειακό νερό με UV

Ένταση ακτινοβολίας	Απομάκρυνση NPX από επιφανειακό νερό	
	MP lamp	LP lamp
40 mJ/cm <sup>2</sup>	15 %	αμελητέα
100 mJ/cm <sup>2</sup>	30 %	αμελητέα

Πίνακας 2.28 Απαιτούμενη ένταση UV για την απομάκρυνση της NPX από επιφανειακό νερό

Ποσοστό απομάκρυνσης	Απαιτούμενη ένταση ακτινοβολίας	
	MP lamp	LP lamp
50 %	277 mJ/cm <sup>2</sup>	1386 mJ/cm <sup>2</sup>
90 %	921 mJ/cm <sup>2</sup>	4605 mJ/cm <sup>2</sup>
99 %	1842 mJ/cm <sup>2</sup>	9210 mJ/cm <sup>2</sup>

Επιπλέον σ' ένα άλλο άρθρο των Kim, *et al.*, (2009b) μελετήθηκε η απομάκρυνση 30 ουσιών που περιέχονται σε προϊόντα προσωπικής φροντίδας (PPCPs) με την εφαρμογή υπεριώδους ακτινοβολίας σε καθαρό νερό (PW) και σε δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα (TW). Τα TW που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα ήταν διηθημένα σε GF/C φίλτρο (Whatman). Οι συγκεντρώσεις με τις οποίες εμβολιάστηκαν τα δείγματα ήταν μεταξύ 5 µg/L – 119 µg/L. Στα αποτελέσματα τους αναφέρουν ότι για να επιτευχθεί 90 % απομάκρυνση της NPX η ένταση της UV πρέπει να είναι 1690 mJ/cm<sup>2</sup>, με χρόνο επαφής 73,3 min.

Τέλος στην εργασία της Crosina, (2006) μελετήθηκε η εφαρμογή της UV σε φαρμακευτικές ουσίες. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε εργαστηριακό νερό και

σε νερό που προερχόταν από μονάδα επεξεργασίας νερού. Η υπεριώδης ακτινοβολία εφαρμόστηκε με δύο είδη λαμπών: χαμηλής πίεσης (LP) 12W (#101049, Atlantic Ultraviolet, Hauppauge, NY) και μέσης πίεσης (MP) 1 kW λάμπα υδραργύρου (#6806A444, Hanovia, Union, NJ).

Στη περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε η λάμπα LP και εφαρμόστηκε μια τυπική δόση ακτινοβολίας ( $40 \text{ mJ/cm}^2$ ) που συνήθως χρησιμοποιείται στην απολύμανση, η απομάκρυνση της NPX ήταν μόνο 5 %. Ακόμη και σε πολύ μεγαλύτερη δόση ακτινοβολίας ( $1000 \text{ mJ/cm}^2$ ) η απομάκρυνση της NPX δεν ξεπέρασε το 20 %. Η αρχική συγκέντρωση της NPX ήταν  $250 \text{ μg/L}$ .

Αντίθετα στη περίπτωση της λάμπας MP, σε αντίστοιχες δόσεις ακτινοβολίας με τη προηγούμενη περίπτωση τα αποτελέσματα ήταν 15 % και 92 % αντίστοιχα.

#### 2.3.5.7 Επίδραση της UV σε συνδυασμό με $\text{H}_2\text{O}_2$ στη NPX

Σ' ένα άρθρο τους οι Kim, *et al.*, (2009a) αναφέρουν ότι μπορεί να επιτευχθεί πλήρης απομάκρυνση της NPX από δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα εφαρμόζοντας τη μέθοδο UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ . Πιο συγκεκριμένα χρησιμοποίησαν έναν αντιδραστήρα χωρητικότητας 35 L, ο οποίος περιείχε μία λάμπα υδραργύρου 65 W. Τα λύματα περιείχαν διάφορες φαρμακευτικές ουσίες συμπεριλαμβανομένης της NPX σε συγκέντρωση  $5 \text{ ng/L}$ . Αρχικά τα λύματα διέρχονταν από φίλτρο άμμου και στη συνέχεια ερχόντουσαν σε επαφή με διάλυμα  $\text{H}_2\text{O}_2$  συγκέντρωσης  $7,8 \text{ mg/L}$ . Μετά εισέρχονταν στον αντιδραστήρα που είχε στο εσωτερικό του τη λάμπα UV. Τα λύματα μαζί με τις ουσίες και το  $\text{H}_2\text{O}_2$  είχαν χρόνο παραμονής μέσα στον αντιδραστήρα 5 min και δεχόντουσαν υπεριώδη ακτινοβολία έντασης  $923 \text{ mJ/cm}^2$ . Τελικά το αποτέλεσμα ήταν η 100 % αφαίρεση της NPX.

Σε μία άλλη μελέτη των Kim, *et al.*, (2009b) αναφέρεται η επίδραση της μεθόδου UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  στην απομάκρυνση 30 ουσιών που ανήκουν στα PPCPs από δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα και καθαρό νερό. Τα δείγματα που περιείχαν δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα αρχικά είχαν διηθηθεί σε φίλτρο GF/C (Whatman). Στη συνέχεια εμβολιάστηκαν με τα 30 PPCPs σε συγκεντρώσεις από  $5 \text{ μg/L}$  –  $119 \text{ μg/L}$ . Η συγκεντρώσεις του  $\text{H}_2\text{O}_2$  που εφαρμόστηκαν στο καθαρό νερό και στα δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα ήταν  $8,2 \text{ mg/L}$  και  $6,1 \text{ mg/L}$  αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα τους έδειξαν ότι για δόση UV ίση με  $434 \text{ mJ/cm}^2$  και χρόνο επαφής 18,9 min η NPX είχε απομακρυνθεί κατά 90 %.

Σύμφωνα με τη μελέτη της Crosina, (2006) εφαρμόστηκε η μέθοδος UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> για την απομάκρυνση της NPX από εργαστηριακό και πόσιμο νερό. Οι συνδυασμοί δόσης UV και H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> που είχαν τα καλύτερα αποτελέσματα αναφέρονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 2.29 Συνδυασμός δόσης UV και H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> για την απομάκρυνση της NPX

Είδος λάμπας	Δόση UV	Δόση H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		
		10 mg/L	100 mg/L	1000 mg/L
LP lamp	40 mJ/cm <sup>2</sup>	55 % *	75 %	-
MP lamp	40 mJ/cm <sup>2</sup>	-	30 %	-
MP lamp	170 mJ/cm <sup>2</sup>	-	85 %	-
MP lamp	1000 mJ/cm <sup>2</sup>	-	-	92 %
MP lamp	300 mJ/cm <sup>2</sup>	98 % *	-	-

\* Η αρχική συγκέντρωση των ουσιών ήταν 450 – 1500 ng/L, ενώ τα ποσοστά χωρίς αστερίσκο αναφέρονται σε αρχική συγκέντρωση 250 µg/L.

Τέλος σε πειράματα τους οι Pereira, *et al.*, (2007) μελέτησαν την απόδοση της μεθόδου UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> στην αφαίρεση της NPX από επιφανειακό νερό. Αρχικά εφάρμοσαν χαμηλές δόσεις UV και H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ανάλογες με αυτές που εφαρμόζονται στην απολύμανση νερού και λυμάτων. Στη συνέχεια έχοντας σκοπό την πλήρη απομάκρυνση της NPX βρήκαν την αναγκαία δόση UV που θα χρειαζόταν να εφαρμόσουν. Σε όλα τα πειράματα η συγκέντρωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) που προστέθηκε στα δείγματα ήταν 10 mg/L.

Πίνακας 2.30 Απομάκρυνση της NPX από επιφανειακό νερό με UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Ένταση ακτινοβολίας	Απομάκρυνση NPX από επιφανειακό νερό	
	MP lamp	LP lamp
40 mJ/cm <sup>2</sup>	9 %	10 %
100 mJ/cm <sup>2</sup>	23 %	52 %

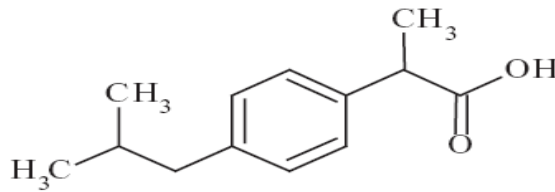
Πίνακας 2.31 Απαιτούμενη ένταση UV σε συνδυασμό με 10 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> για την απομάκρυνση της NPX από επιφανειακό νερό

Ποσοστό απομάκρυνσης	Απαιτούμενη ένταση ακτινοβολίας	
	<i>MP lamp</i>	<i>LP lamp</i>
50 %	126 mJ/cm <sup>2</sup>	231 mJ/cm <sup>2</sup>
90 %	419 mJ/cm <sup>2</sup>	768 mJ/cm <sup>2</sup>
99 %	837 mJ/cm <sup>2</sup>	1535 mJ/cm <sup>2</sup>

### 2.3.6 Ιβουπροφένη – *Ibuprofen (IBP)*

#### 2.3.6.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες

Η *ibuprofen* ( $\alpha$  – Methyl – 4 – (2 – methylpropyl) benzene – acetic acid) ανήκει στα μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα (NSAIDs). (Boyd, *et al.*, 2003) Πρόκειται για μία ουσία που παρουσιάζει χαμηλή διαλυτότητα στο νερό και χαρακτηρίζεται ως μέτρια υδρόφοβη. (Nakada, *et al.*, 2007)



Εικόνα 2.6 Χημική δομή της IBU Πηγή: Kosjek, *et al.*, (2005)

Πίνακας 2.32 Φυσικοχημικές ιδιότητες της IBP Πηγή: Beetge, *et al.*, (2000)

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ IBP	
Μοριακός τύπος	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>
Μοριακό βάρος	206,29 g/mol
logK <sub>ow</sub>	3,91
pKa	4,91

#### 2.3.6.2 Πηγές και χρήσεις

Η παρουσία της *ibuprofen* στη φαρμακοβιομηχανία ξεκίνησε τη δεκαετία του 1970. Γενικά χρησιμοποιείται ως συστατικό σε φάρμακα με αναλγητική, αντιφλεγμονώδη, αντιπυρετική και αγγειοδιασταλτική δράση. Εφαρμόζεται στη θεραπεία ασθενειών όπως αρθρίτιδα και σπονδυλίτιδα. (Diaz-Reval, *et al.*, 2004)

Η κύρια είσοδος της IBP στο υδάτινο περιβάλλον είναι μέσω των εκροών των μονάδων επεξεργασίας λυμάτων, καθώς είναι μία ουσία που καταναλώνεται ευρέως, οπότε είναι αναμενόμενο να εντοπίζεται κυρίως στα προϊόντα του ανθρώπινου μεταβολισμού.

Πίνακας 2.33 Συγκεντρώσεις της IBP σε δείγματα νερού Πηγή: Fent, *et al.*, (2006)

Είδος δείγματος	Συγκέντρωση
Νερό χειμάρρου	1 µg/L
Νερό ποταμού	0,1 – 20 µg/L
Θαλασσινό νερό	0,93 µg/L
Βρόχινο νερό	674 ng/L

### 2.3.6.3 Τοξικότητα

Έχει αναφερθεί από τον Cleuvers, (2004) ότι η IBP παρουσιάζει τοξική δράση. Πιο συγκεκριμένα πραγματοποίησε πειράματα τοξικότητας σε άλγη και σε ασπόνδυλα (*Daphnia*). Τα αποτελέσματα του έδειξαν ότι η IBP προκαλεί μέτρια τοξικότητα στα άλγη και υψηλή τοξικότητα στα ασπόνδυλα.

### 2.3.6.4 Τύχη της IBP κατά την επεξεργασία των λυμάτων

Οι Fent, *et al.*, (2006) σε άρθρο τους αναφέρουν ότι η IBP απομακρύνεται σε υψηλά ποσοστά από τις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων. Ωστόσο λόγω της υδροφοβικότητας αυτής της αναμένεται ότι κατά την επεξεργασία των λυμάτων, η θα απομακρυνθεί μεν από την υγρή φάση αλλά θα συσσωρευτεί στην ιλύ. Οι Urase and Kikuta, (2005) μελέτησαν τη συμπεριφορά της IBP σε σύστημα ενεργού ιλύος. Στα συμπεράσματα τους αναφέρουν ότι σε όξινο pH αυξάνεται η προσρόφηση της IBP στην ιλύ, ενώ το αντίθετο συμβαίνει σε αλκαλικό pH. Τέλος δήλωσαν ότι σε ουδέτερο pH η IBP παρέμεινε στην υγρή φάση και δεν προσροφήθηκε στην ιλύ.

Πίνακας 2.34 Συγκεντρώσεις IBP στα Κ.Ε.Λ.

Σημείο δειγματοληψίας	Συγκέντρωση	Ποσοστό απομάκρυνσης	Αναφορά
Είσοδος Κ.Ε.Λ.	2 – 38,7 µg/L	12 – 100%	Fent, <i>et al.</i> , (2006), Andreozzi, <i>et al.</i> , (2003)
Εξοδος Κ.Ε.Λ.	0 – 7,11 µg/L		
Χωνεμένη ιλύς	246 – 741,1 ng/g ξηρού βάρους	-	Radjenovic, <i>et al.</i> , (2009)

### 2.3.6.5 Απομάκρυνση της IBP με τη χρήση ενεργού άνθρακα

Ο Bolong, *et al.*, (2009) αναφέρει ότι η μέθοδος επεξεργασίας με τη χρήση ενεργού άνθρακα σε σκόνη (PAC) είναι πολύ αποτελεσματική στη πλήρη (> 90 %) απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών και φαρμακευτικών ουσιών. Ωστόσο σε κάποιες ουσίες όπως η ibuprofen δεν έχει την ανάλογη απόδοση (40 – 60 %).

Οι Snyder, *et al.*, (2007) διερεύνησαν την ικανότητα του ενεργού άνθρακα σε σκόνη (PAC), να αφαιρέσει φαρμακευτικές ουσίες από πόσιμο νερό. Μία εκ των ουσιών που μελετήθηκαν ήταν η ibuprofen. Στα πειράματα τους χρησιμοποίησαν ενεργό άνθρακα σε σκόνη (PAC) τύπου WPM (Calgon Carbon Corp., Pittsburgh, PA, USA). Αρχικά σε 1,5 L πόσιμο νερό προστέθηκε η IBP μαζί με τις υπόλοιπες ουσίες σε συγκέντρωση 100 ng/L. Μετά προστέθηκε ο PAC συγκέντρωσης 5 mg/L και παρέμεινε στα δοχεία που περιείχαν το νερό με τις ουσίες για 4 h. Από τα πειράματα τους συμπέραναν ότι η IBP αφαιρέθηκε κατά 15 – 25 %.

Στο άρθρο των Serrano, *et al.*, (2011) προστέθηκε PAC (QP code 211237 PANREAC) σε αντιδραστήρα (διαλείποντος έργου) με μεμβράνες (SMBR) για την απομάκρυνση φαρμακευτικών ουσιών από αστικά λύματα. Η μεμβράνη MF που τοποθετήθηκε στον αντιδραστήρα είχε διάμετρο πόρων 0,4 mm. Ο βιοαντιδραστήρας λειτούργησε για διάστημα 288 ημερών. Αρχικά στον MBR είχαν προστεθεί τα λύματα όπου παρέμειναν για αρκετό διάστημα μέχρι να επιτευχθούν σταθερές συνθήκες. Στη συνέχεια έγινε εμβολιασμός με τις ουσίες (συμπεριλαμβανομένης της IBP με συγκέντρωση 10 µg/L). Τέλος προστέθηκε ο ενεργός άνθρακας σε σκόνη με συγκέντρωση 1 g/L. Μετά από τρεις εβδομάδες λειτουργίας του MBR με τις φαρμακευτικές ενώσεις και με τα λύματα η απομάκρυνση της IBP μετρήθηκε στο 51 %. Το ποσοστό αυτό αυξήθηκε πάνω από 90 % μετά την 140<sup>η</sup> ημέρα.

Η μελέτη της Säfström, (2008) έγινε με σκοπό να διερευνηθεί η τύχη των φαρμακευτικών ουσιών κατά την εφαρμογή του PAC (MERCK1.02186.0250, Merck KGaA, Darmstadt, Germany) σε τεχνητά λύματα αναμεμιγμένα με ενεργό ιλύ, από μονάδα επεξεργασίας λυμάτων. Μία από τις φαρμακευτικές ουσίες ήταν η ibuprofen, με συγκέντρωση 100 µg/L. Χρησιμοποίησε δύο αντιδραστήρες, από τους οποίους στον έναν πρόσθεσε PAC με συγκέντρωση 0,05 g/L, ενώ στον δεύτερο όχι. Και στους δύο αντιδραστήρες εφαρμόστηκε συνεχής λειτουργία. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων έδειξαν ότι η IBP απομακρύνεται πλήρως κατά τη βιολογική επεξεργασία και ότι δεν υπάρχει ανάγκη να προστεθεί PAC για την αφαίρεση της.

#### 2.3.6.6 Επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) στη IBP

Σε μία μελέτη οι Fang, *et al.*, (2009) ασχολήθηκαν με την εφαρμογή υπεριώδους ακτινοβολίας UV σε πόσιμο νερό για την αφαίρεση μικρορύπων (φαρμακευτικές ουσίες). Μία εκ των φαρμακευτικών ουσιών που μελετήθηκε ήταν η *ibuprofen*. Η ακτινοβολία εφαρμόστηκε με λαμπτήρα χαμηλής πίεσης (LP) ατμών υδραργύρου 11W. Τα δείγματα κάτω από τη λάμπα βρίσκονταν υπό ανάδευση. Η IBP προστέθηκε μαζί με τις υπόλοιπες ουσίες στα δείγματα με συγκέντρωση 5 mM. Ο τελικός όγκος του διαλύματος ήταν 500 ml και το pH διατηρήθηκε στο 7. Εφαρμόζοντας στα δείγματα UV εντάσεως 1272 mJ/cm<sup>2</sup> η IBP απομακρύνθηκε μόνο κατά 28 %.

Οι Gagnon, *et al.*, (2008) μελέτησαν την τύχη της IBP καθώς και άλλων φαρμακευτικών ουσιών κατά την επίδραση της UV ακτινοβολίας σε πρωτοβάθμια επεξεργασμένα λύματα. Προτού τα πρωτοβάθμια λύματα εκτεθούν στην UV είχαν διηθηθεί. Η εφαρμογή της UV έγινε με το όργανο UV Trojan 4000, το οποίο ήταν εξοπλισμένο με 8 λάμπες έντασης 25 mJ/cm<sup>2</sup>, η κάθε μία. Η μέση αρχική συγκέντρωση της NPX ήταν 786 ± 28 ng/L. Από τα πειράματα τους προέκυψε ότι η IBP απομακρύνθηκε περίπου κατά 15 %. Τέλος αναφέρουν σε νερά που χαρακτηρίζονται από χαμηλή διαπερατότητα ή περιέχουν ουσίες που απορροφούν έντονα την υπεριώδη ακτινοβολία, δεν μπορεί να αναμένεται αποδοτική απομάκρυνση της IBP.

Οι Lin, *et al.*, (2009) σε άρθρο τους αναφέρουν την απομάκρυνση της IBP από μονάδα επεξεργασίας λυμάτων που λειτουργεί με το σύστημα της ενεργού ιλύος. Επιπλέον στο στάδιο της απολύμανσης εφαρμόζεται υπεριώδης ακτινοβολία UV. Στην είσοδο της μονάδας η συγκέντρωση της IBP ήταν 14000 ng/L. Το ποσοστό απομάκρυνσης της IBP συνολικά απ' όλα τα στάδια της μονάδας ήταν 97 %.

#### 2.3.6.7 Επίδραση της UV σε συνδυασμό με H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> στη IBP

Σε άρθρο τους οι Kruihof, (2007) εφάρμοσαν τη μέθοδο UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> σε νερό λίμνης (IJssel Lake water) με σκοπό την απομάκρυνση φυτοφαρμάκων και φαρμακευτικών ουσιών. Η αρχική συγκέντρωση της IBP υπολογίστηκε ότι ήταν μικρότερη από 1 μg/L. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε αντιδραστήρα Swift 4L12 pilot reactor (Trojan Technologies, London, ON, Canada). Συμπεράναν ότι για ένταση UV ίση με 540 mJ/cm<sup>2</sup> και με προσθήκη H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> σε συγκέντρωση 6 mg/L, η απομάκρυνση της IBP ήταν περίπου 70 %.



Οι Fang, *et al.*, (2009) πραγματοποίησαν πειράματα σε πόσιμο νερό με σκοπό την απομάκρυνση φαρμακευτικών ουσιών εφαρμόζοντας τη μέθοδο UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ο αντιδραστήρας στον οποίο πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα είχε όγκο 500 mL και ήταν εξοπλισμένος με χαμηλής πίεσης (LP) λαμπτήρα ατμών υδραργύρου 11W, που εκπέμπει μονοχρωματικό φως UV στα 254 nm. Ένας μικρός αναδευτήρας είχε τοποθετηθεί στο κάτω μέρος του αντιδραστήρα προκειμένου να διασφαλιστεί ομοιογενής έκθεση στην υπεριώδη ακτινοβολία. Οι φαρμακευτικές ουσίες (π.χ. ibuprofen) συγκέντρωσης 5 mM προστέθηκαν στα διαλύματα τελικού όγκου 500 mL. Το pH των δειγμάτων ήταν 7. Μόλις πριν την έκθεση των δειγμάτων στη UV ακτινοβολία προστέθηκε H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> με συγκέντρωση 0,29 και 1 mM. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων τους απεικονίζονται στον παρακάτω πίνακα.

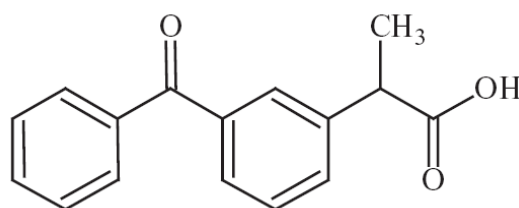
Πίνακας 2.35 Ποσοστό απομάκρυνσης IBP σε συνδυασμούς δόσης UV και H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Δόση UV	Δόση H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
	0,29 mM	1 mM
40 mJ/cm <sup>2</sup>	25 %	40 %

### 2.3.7 *Κετοπροφένη – Ketoprofen (KTP)*

#### 2.3.7.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες

Η ketoprofen (2 – (3 – benzoylphenyl) – propionic acid) είναι μία χημική ένωση η οποία κατατάσσεται στα μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα (NSAIDs). Πρόκειται για μία ουσία που χαρακτηρίζεται ως μέτρια υδρόφοβη και με μικρή διαλυτότητα στο νερό. (Nakada, *et al.*, 2007)



Εικόνα 2.7 Χημική δομή της KTP Πηγή: Kosjek, *et al.*, (2005)

Πίνακας 2.36 Φυσικοχημικές ιδιότητες της KTP Πηγή: Beetge, *et al.*, (2000)

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ KTP	
Μοριακός τύπος	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>
Μοριακό βάρος	254,29 g/mol
logK <sub>ow</sub>	3,12
pKa	4,45

#### 2.3.7.2 Πηγές και χρήσεις

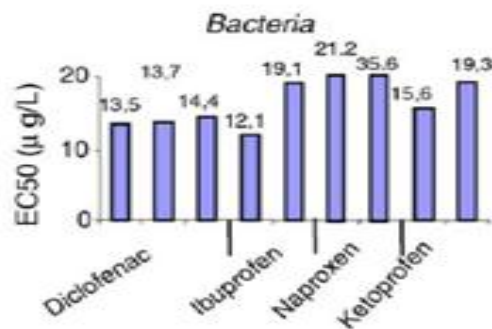
Η ketoprofen είναι μία δραστική ουσία κ περιέχεται σε πληθώρα φαρμάκων με κύριο σκοπό την αντιμετώπιση του πόνου, του πυρετού και των φλεγμονών. Κάποιες ασθένειες στις οποίες χορηγείται η KTP είναι η ρευματοειδής αρθρίτιδα και η σπονδυλίτιδα. (Diaz–Reval, *et al.*, 2004)

Η KTP χορηγείται με τη μορφή του φαρμάκου στους ανθρώπους για την ανακούφιση διάφορων συμπτωμάτων. Έτσι είναι αναμενόμενο να εντοπίζεται στα προϊόντα του ανθρώπινου μεταβολισμού. Στη συνέχεια τα προϊόντα αυτά καταλήγουν στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων και στη συνέχεια τα επεξεργασμένα πλέον λύματα οδηγούνται σε κάποιον υδάτινο αποδέκτη. Μία άλλη οδός της KTP στο

περιβάλλον είναι μέσω της απευθείας απόρριψης των φαρμάκων στα σκουπίδια. (Urase and Kikuta, 2005)

### 2.3.7.3 Τοξικότητα

Οι Hernando, *et al.*, (2006) μελέτησαν την τοξικότητα διάφορων φαρμακευτικών ουσιών σε υδρόβιους οργανισμούς. Οι ουσίες που μελετήθηκαν ήταν οι diclofenac, η ibuprofen, η naproxen και η ketoprofen. Γενικότερα έχει αναφερθεί ότι αυτές οι ενώσεις επηρεάζουν αρνητικά τους υδρόβιους οργανισμούς, λόγω τοξικότητας. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων τοξικότητας που πραγματοποίησαν, με σκοπό να βρεθούν οι συγκεντρώσεις των φαρμακευτικών ουσιών που προκαλούν 50 % αναχαίτιση σε βακτήρια συνοψίζονται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 2.8 Τοξική επίδραση φαρμακευτικών ουσιών στα βακτήρια

### 2.3.7.4 Τύχη της KTP κατά την επεξεργασία των λυμάτων

Οι Urase and Kikuta, (2005) έχουν αναφέρει ότι η KTP απομακρύνεται σε ποσοστό μικρότερο του 50 % από τις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων. Σε αντίθεση με αυτό το συμπέρασμα έρχονται οι Fent, *et al.*, (2006), οι οποίοι αναφέρουν ποσοστά απομάκρυνσης της KTP άνω του 90 %.

Οι Yu, *et al.*, (2006) πραγματοποίησαν πειράματα σε batch λειτουργία. Χρησιμοποίησαν ανάμικτο υγρό από μονάδα επεξεργασίας λυμάτων, το οποίο αραιώθηκε (1:1000) και προστέθηκε σε αυτό KTP με συγκέντρωση 50μg/L. Τα πειράματα έγιναν υπό αερόβιες συνθήκες. Τα αποτελέσματα τους έδειξαν ότι στις πρώτες 15 ημέρες η διάσπαση της KTP ήταν 50 %. Πλήρης απομάκρυνση της KTP επετεύχθη με μειούμενο ρυθμό μετά από 50 ημέρες,.

Πίνακας 2.37 Συγκεντρώσεις IBP στα Κ.Ε.Λ.

Σημείο δειγματοληψίας	Συγκέντρωση	Ποσοστό απομάκρυνσης	Αναφορά
Είσοδος Κ.Ε.Λ.	0,25 – 5,7 µg/L	8 – 100%	Fent, <i>et al.</i> , (2006)
Έξοδος Κ.Ε.Λ.	0 – 1,25µg/L		
Χωνεμένη ιλύς	336,6 ng/g ξηρού βάρους	-	Radjenovic, <i>et al.</i> , (2009)

#### 2.3.7.5 Απομάκρυνση της KTP με τη χρήση ενεργού άνθρακα

Η Säfström, (2008) πραγματοποίησε πειράματα σε αστικά λύματα στα οποία πρόσθεσε ενεργό άνθρακα σε σκόνη (PAC) με σκοπό την απομάκρυνση φαρμακευτικών ουσιών. Τα πειράματα της χωρίζονται σε δύο κατηγορίες: batch και συνεχούς λειτουργίας (διήρκησαν 1 εβδομάδα). Χρησιμοποιήθηκε ενεργός ιλύς από μία μονάδα επεξεργασίας λυμάτων στο Källby (Γερμανία), μαζί με τεχνητά λύματα. Στην ενεργό ιλύ μαζί με τα τεχνητά λύματα προστέθηκαν οι ακόλουθες φαρμακευτικές ενώσεις: ibuprofen, diclofenac, ketoprofen, naproxen, clofibric acid, oestradiol. Οι αρχικές συγκεντρώσεις όλων των ουσιών σε όλα τα πειράματα ήταν 100 µg/L. Ο τύπος του ενεργού άνθρακα σε σκόνη (PAC) που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο Material number MERCK1.02186.0250, Merck KGaA, Darmstadt, Germany.

Αρχικά πραγματοποιήθηκαν τα batch πειράματα έτσι ώστε να βρει την βέλτιστη συγκέντρωση του PAC που θα έχει τα μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης των φαρμακευτικών ουσιών. Στη συνέχεια με αυτή τη δόση του PAC θα πραγματοποιούσε τα πειράματα συνεχούς λειτουργίας.

Τα πειράματα συνεχούς λειτουργίας πραγματοποιήθηκαν σε δύο ξεχωριστούς αντιδραστήρες. Στον έναν αντιδραστήρα δεν προστέθηκε PAC για να μελετήσει την απομάκρυνση των φαρμακευτικών ουσιών σε μία τυπική βιολογική επεξεργασία. Στον άλλο αντιδραστήρα προστέθηκε PAC με συγκέντρωση 0,05 g/L.

Στα batch πειράματα τα αποτελέσματα έδειξαν ότι για δόση PAC 0,6 g/L και χρόνο επαφής 5 min η απομάκρυνση της KTP ήταν άνω του 90 %. Στη συνέχεια για τα πειράματα συνεχούς λειτουργίας στη περίπτωση που δεν προστέθηκε PAC η απομάκρυνση της KTP ήταν 51 %, ενώ στη περίπτωση που προστέθηκε PAC το ποσοστό απομάκρυνσης έφτασε στο 85 %.

### 2.3.7.6 Επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) στη KTP

Οι Kim, *et al.*, (2009b) πραγματοποίησαν πειράματα εφαρμόζοντας υπεριώδη ακτινοβολία σε βιολογικά επεξεργασμένο νερό. Πριν την έκθεση των δειγμάτων στη UV ακτινοβολία είχε προστεθεί η KTP μαζί με άλλες 29 ενώσεις που ανήκουν στις φαρμακευτικές ενώσεις και περιέχονται σε προϊόντα προσωπικής φροντίδας. Η εφαρμογή της UV έγινε με λάμπα υδραργύρου LP 8W. Συμπεράναν ότι για να πετύχουν 90 % απομάκρυνση της KTP χρειάστηκε χρόνος επαφής 1,6 min των δειγμάτων με τη UV και ένταση ακτινοβολίας 38 mJ/cm<sup>2</sup>.

Οι Shishir, *et al.*, (2011) σε άρθρο τους ασχολήθηκαν με τη τύχη της ketoprofen σε 3 μονάδες επεξεργασίας λυμάτων που βρίσκονται στη Κορέα. Οι μονάδες αυτές ήταν εξοπλισμένες με λάμπες υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) για την διεργασία της απολύμανσης των δευτεροβάθμιων λυμάτων. Στην είσοδο των μονάδων η συγκέντρωση της KTP ήταν 202 ng/L και αντίστοιχα 12 ng/L στην έξοδο. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων τους καταγράφονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 2.38 Ποσοστά απομάκρυνσης της KTP από διάφορα στάδια στα Κ.Ε.Λ.

Στάδιο επεξεργασίας	Ποσοστό απομάκρυνσης
<i>Πρωτοβάθμια επεξεργασία</i>	5 %
<i>Δευτεροβάθμια επεξεργασία</i>	80 %
<i>Απολύμανση</i>	50 %

Σε μία άλλη μελέτη των Kim, *et al.*, (2009c) διερευνήθηκε η επίδραση της UV ακτινοβολίας στη διάσπαση 30 PPCPs από που είχαν προστεθεί σε καθαρό νερό. Χρησιμοποιήθηκαν δύο λάμπες UV. Η μία (UVLamp1) εξέπεμπε ακτινοβολία στα 254 nm, ενώ η δεύτερη (UVLamp2) εξέπεμπε στα 254 nm και στα 185 nm. Εφαρμόζοντας στα δείγματα ένταση της UV ίση με 230 mJ/cm<sup>2</sup> τα αποτελέσματα έδειξαν ότι και στις δύο λάμπες η απομάκρυνση της KTP περίπου 100%.

Οι Pereira, *et al.*, (2007) μελέτησαν την απόδοση της μεθόδου UV στην αφαίρεση της KTP από επιφανειακό νερό. Ο στόχος των πειραμάτων του ήταν να βρεθεί η αναγκαία ένταση της υπεριώδους ακτινοβολίας με σκοπό την πλήρη απομάκρυνση της KTP.

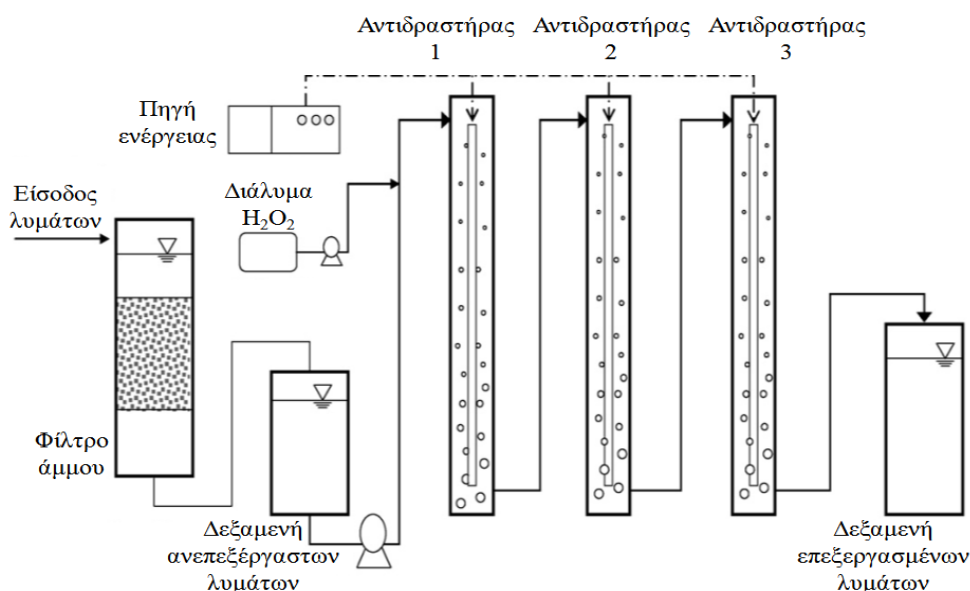
Πίνακας 2.39 Απαιτούμενη ένταση UV για την απομάκρυνση της KTP από επιφανειακό νερό

Ποσοστό απομάκρυνσης	LP lamp
50 %	39 mJ/cm <sup>2</sup>
90 %	129 mJ/cm <sup>2</sup>
99 %	259 mJ/cm <sup>2</sup>

### 2.3.7.7 Επίδραση της UV σε συνδυασμό με H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> στη KTP

Σε άρθρο των Kim, *et al.*, (2009a) ασχολήθηκαν με την επεξεργασία δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων. Κατασκεύασαν ένα πιλοτικό σύστημα (Εικ. 2.9) που συνδύαζε:

- τη διήθηση των λυμάτων μέσω φίλτρου άμμου (καθοδικής ροής)
- τη προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου (C<sub>H2O2</sub> = 7,8 mg/L)
- τη διέλευση από 3 αντιδραστήρες που ήταν εξοπλισμένοι με λάμπες εκπομπής υπεριώδους ακτινοβολίας.



Εικόνα 2.9 Πειραματική διάταξη UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Αρχικά πριν την είσοδο των λυμάτων στο σύστημα εισάγονταν σε αυτά 41 φαρμακευτικές ενώσεις (αναλγητικά, αντιβιοτικά, αντιαρρυθμικά φάρμακα κá.) σε συγκεντρώσεις που έφταναν τα 1000 ng/L. Συγκεκριμένα η αρχική συγκέντρωση της

KTP ήταν 100 ng/L. Στη συνέχεια το επόμενο στάδιο ήταν η διέλευση των λυμάτων μαζί με τις ουσίες από ένα φίλτρο άμμου καθοδικής ροής για τη συγκράτηση οποιονδήποτε στερεών πιθανόν να υπήρχαν στα λύματα. Μετά τα λύματα μαζί με τις ουσίες αναμιγνύονταν με διάλυμα H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Τέλος τα λύματα με τις ουσίες και το H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> οδηγούνταν σε ένα σύστημα τριών αντιδραστήρων σε σειρά που περιείχαν στο εσωτερικό τους από μία λάμπα UV ο καθένας. Οι λάμπες ήταν χαμηλής πίεσης (LP) 65 W. Η ένταση UV που εφαρμόστηκε σε κάθε αντιδραστήρα ήταν 923 mJ/cm<sup>2</sup>. Το σύστημα αυτό λειτούργησε σε συνεχή ροή. Ο χρόνος παραμονής μέσα στους αντιδραστήρες ήταν συνολικά 15 min και ο όγκος στον κάθε ένα ήταν 35 L. Συμπεράναν ότι ήδη από τον πρώτο αντιδραστήρα η KTP είχε πλήρως διασπαστεί.

Σε μία άλλη έρευνα των Kim, *et al.*, (2009b) μελετήθηκε η απόδοση της μεθόδου UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> για τη αφαίρεση της KTP από βιολογικά επεξεργασμένο νερό. Η επεξεργασία με UV έγινε χρησιμοποιώντας ανοξείδωτο κυλινδρικό αντιδραστήρα εσωτερικής διαμέτρου 300 mm και ύψους 1087 mm. Μέσα στον αντιδραστήρα είχε τοποθετηθεί λάμπα UV χαμηλής πίεσης (LP) 8W που εκπέμπει στα 254 nm. Η θερμοκρασία του βιολογικά επεξεργασμένο νερό διατηρήθηκε σταθερά στους 20 °C, διοχετεύοντας ζεστό νερό έξω από τα τοιχώματα του αντιδραστήρα. Το βιολογικά επεξεργασμένο νερό αρχικά εμβολιάστηκε με 30 φαρμακευτικές ουσίες συμπεριλαμβανομένης της KTP και στη συνέχεια προστέθηκε H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> με συγκέντρωση 6,1 mg/L. Τελικά για 90 % αφαίρεση της KTP χρειάστηκε να εφαρμοστεί ένταση UV ίση με 45 mJ/cm<sup>2</sup> και χρόνος επαφής 1,9 min. Επίσης ανέφεραν ότι η KTP φωτοδιασπάται πολύ εύκολα οπότε η προσθήκη του υπεροξειδίου του υδρογόνου δεν είναι απαραίτητη.

# *ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3*

*Πειραματικό μέρος*

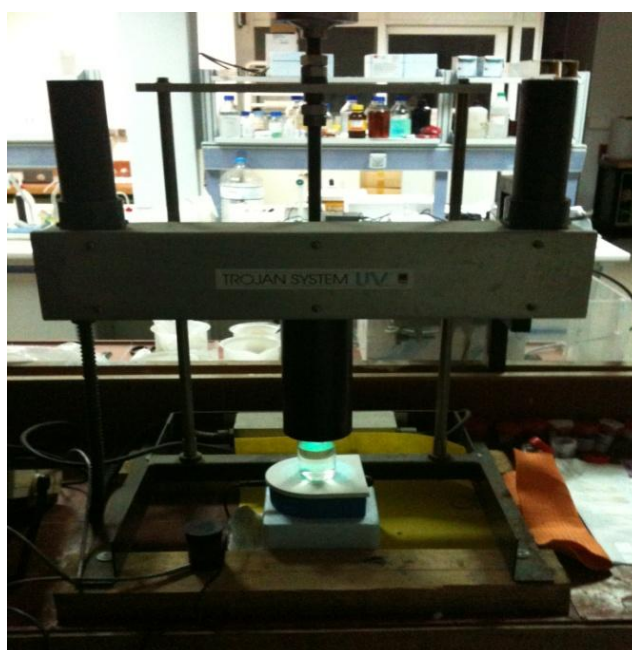


### 3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

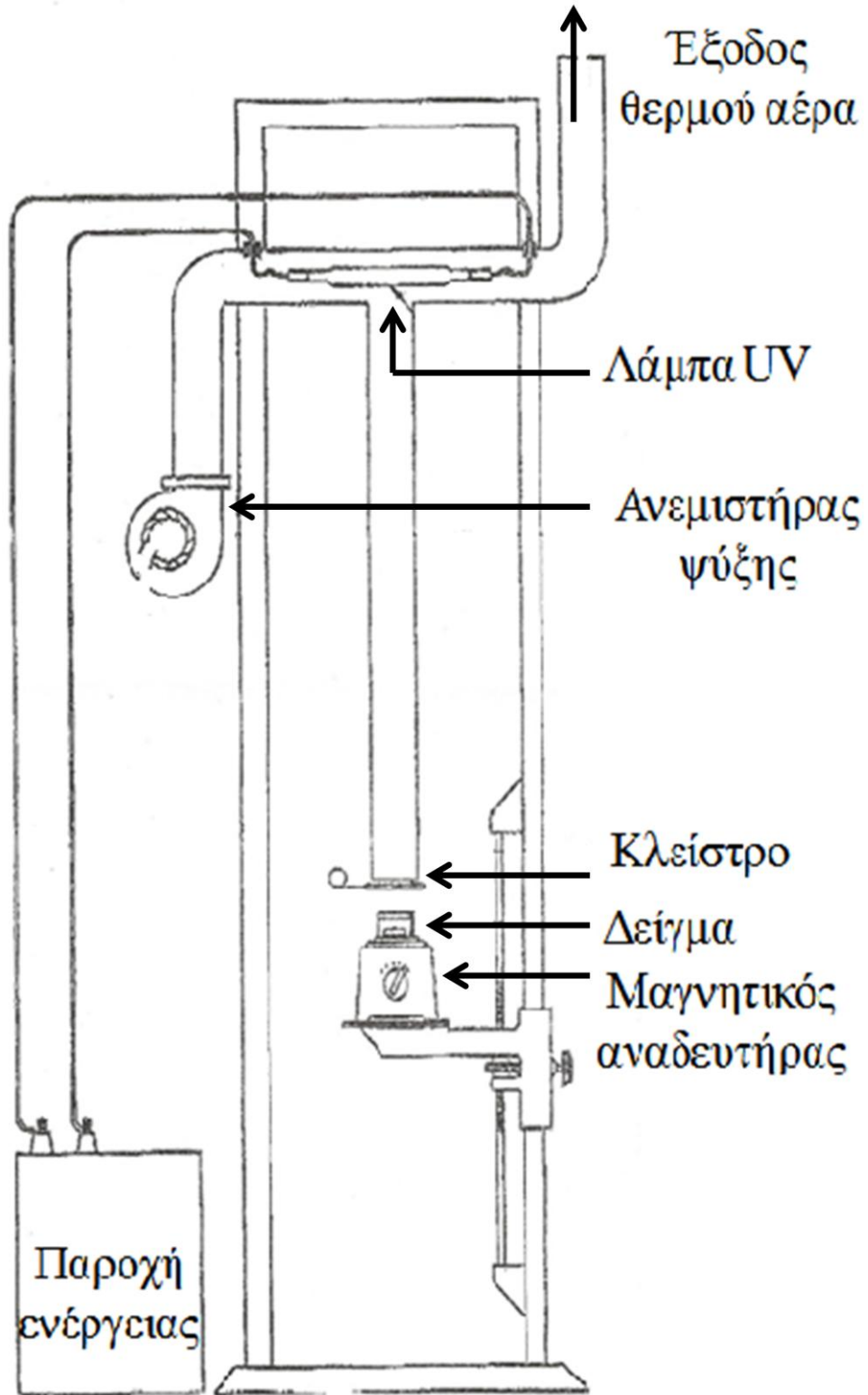
#### 3.1 ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΕΝΔΟΚΡΙΝΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΡΑΚΤΩΝ ΚΑΙ ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΜΕ ΤΗΝ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ (UV)

##### 3.1.1 Περιγραφή της πειραματικής συσκευής

Η πειραματική συσκευή που χρησιμοποιήθηκε ήταν η TROJAN SYSTEM UV 4000. Η πηγή της υπεριώδους ακτινοβολίας ήταν μία λάμπα UV χαμηλής πίεσης (LP lamp). Η ακτινοβολία εκπέμπεται μέσα από ένα σωλήνα, ο οποίος έχει την ικανότητα να κινείται στο κατακόρυφο επίπεδο. Έτσι ανάλογα με το ύψος του σωλήνα μπορεί να καθοριστεί η ένταση της υπεριώδους ακτινοβολίας που θα εκπέμπεται προς το δείγμα. Στο κάτω άκρο του σωλήνα είναι τοποθετημένο ένα διάφραγμα που εμποδίζει την έξοδο της ακτινοβολίας. Το δείγμα που θα εκτεθεί στη UV ακτινοβολία αρχικά μεταφέρεται σε αντιδραστήρα χωρητικότητας 100 ml (dish), και στη συνέχεια τοποθετείται πάνω σε μαγνητικό αναδευτήρα, έτσι ώστε να υπάρχει επαρκής ανάμιξη του δείγματος κατά την εφαρμογή της ακτινοβολίας. Μετά τη τοποθέτηση του δείγματος κάτω από το σημείο εκπομπής το διάφραγμα αφαιρείται για να φτάσει η ακτινοβολία στην επιφάνεια του.



Εικόνα 3.1 Πειραματική συσκευή TROJAN SYSTEM UV 4000



Εικόνα 3.2 Σχηματικό διάγραμμα της συσκευής εκπομπής UV ακτινοβολίας

### 3.1.2 Περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας

Το πρώτο βήμα είναι να τεθεί σε λειτουργία η συσκευή της υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) για να σταθεροποιηθεί (απαιτείται περίπου 30 min). Στο δεύτερο βήμα γεμίζεται μία γυάλινη κωνική φιάλη όγκου 5 L με 3 L δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα, που προέρχονται από τη μονάδα επεξεργασίας λυμάτων της Ψυττάλειας. Στη συνέχεια τα λύματα εμβολιάζονται με το μίγμα ουσιών (ενδοκρινικοί διαταράκτες και φαρμακευτικές ουσίες), έτσι ώστε η τελική συγκέντρωση των ουσιών (στα 3 L λύματα) να είναι 1000 ng/L. Μετά τοποθετείται η φιάλη πάνω σε μαγνητικό αναδευτήρα τουλάχιστον για 30 min, έτσι ώστε να διαλυθούν επαρκώς οι εξεταζόμενες ουσίες πριν ληφθεί το πρώτο δείγμα. Ωστόσο η φιάλη θα παραμείνει στον αναδευτήρα καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος και θα παραμείνει καλυμμένη με αλουμινόχαρτο για να ελαχιστοποιηθεί η πιθανότητα φωτοδιάσπασης των ουσιών.

Αφού έχει περάσει μισή ώρα ανάδευσης των λυμάτων με τις ουσίες, λαμβάνεται το πρώτο δείγμα. Χρησιμοποιώντας γυάλινη πιπέτα (25 ml) αφαιρούνται συνολικά 90 ml και τοποθετούνται σε γυάλινο ποτήρι ζέσεως των 100 ml (dish). Το ύψος των λυμάτων μέσα στο ποτήρι ζέσεως (dish) πρέπει να είναι  $L = 5,7$  cm. Αυτό το ποτήρι ζέσεως θα τοποθετηθεί κάτω από τη λάμπα UV, όπου θα αναδεύεται για όσο χρονικό διάστημα απαιτείται ανάλογα με την ένταση της ακτινοβολίας που θέλουμε να εφαρμόσουμε. Αφού ολοκληρωθεί ο χρόνος παραμονής το δείγμα απομακρύνεται και οδηγείται για διήθηση με φίλτρο μεμβρανών 0,45  $\mu\text{m}$ . Η διαδικασία αυτή θα επαναληφθεί συνολικά 2 φορές, για τις συγκεκριμένες λειτουργικές συνθήκες που έχουμε επιλέξει. Έτσι θα προκύψουν δύο ξεχωριστά δείγματα συνολικού όγκου 180 ml. Σε αυτά τα δύο δείγματα στη συνέχεια θα ρυθμιστεί το pH στο 2,8 με τη προσθήκη HCl.

Το τελευταίο στάδιο είναι αυτά τα δύο δείγματα να μεταφερθούν μαζί σε μία γυάλινη σφαιρική φιάλη των 100ml. Το δείγμα που περισσεύει πετιέται. Αυτό το δείγμα που περιέχεται στη σφαιρική φιάλη θα οδηγηθεί για ανάλυση στο GC – MS, αφού πρώτα προεπεξεργασθεί. (η διαδικασία αυτή αναφέρεται στο κεφάλαιο 3.10).

Είναι πολύ σημαντικό να αναφερθεί ότι όλα τα σκεύη που χρησιμοποιούνται κατά τη διάρκεια των πειραμάτων να είναι σχολαστικά πλυμένα και να έχουν στεγνώσει εντελώς πριν τη χρήση τους. Για το πλύσιμο των σκευών χρησιμοποιούνται με τη σειρά τα ακόλουθα: νερό βρύσης, ακετόνη, νερό βρύσης, υπερκάθαρο νερό.

Η ένταση της ακτινοβολίας που εξέπεμπε η συσκευή μετρήτοταν με ένα ραδιόμετρο τύπου IL 17000, που ήταν εξοπλισμένο με έναν αισθητήρα UV τύπου SED 240. Η ένταση που ανίχνευε το ραδιόμετρο ήταν η εφαρμοσμένη ένταση στην επιφάνεια του δείγματος.



Εικόνα 3.3 Ραδιόμετρο IL 17000

Για να υπολογίσουμε τη μέση ένταση χρησιμοποιούσαμε τον ακόλουθο τύπο, οποίος είναι συνάρτηση του βάθους του δείγματος και της απορροφητικότητας στα 254 nm.

$$I_{av} = \frac{I_{app} \times (1 - e^{-a \times L})}{a \times L} \quad \text{Εξ. 3.1}$$

όπου:

- $I_{av}$  = η μέση ένταση
- $I_{app}$  = η εφαρμοσμένη ένταση στην επιφάνεια του δείγματος
- $a$  = η μονάδα απορροφητικότητας ανά cm στα 254 nm
- $L$  = το βάθος του δείγματος

Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι το φίλτρο UV του αισθητήρα του ραδιομέτρου να βρίσκεται στο ίδιο επίπεδο με την επιφάνεια του δείγματος όταν αυτό θα είναι τοποθετημένο πάνω στον αναδευτήρα, γιατί μόνο τότε μετράει την ένταση που θέλουμε να εφαρμόσουμε.

Μία άλλη σημαντική παράμετρος που έπρεπε να μετρηθεί πριν τοποθετηθεί το δείγμα κάτω από τη λάμπα UV ήταν η επί τοις εκατό διαπερατότητα (% T) (η μέθοδος μέτρησης αναφέρεται στο κεφάλαιο 3.5) των δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων.

Η τιμή αυτή προκύπτει από τη σχέση:

$$T = 100 \times 10^{-\alpha} \rightarrow \alpha = \log \frac{100}{T} \quad \text{Εξ. 3.2}$$

Ο χρόνος έκθεσης του δείγματος στην υπεριώδη ακτινοβολία, προκειμένου να δεχθεί μια συγκεκριμένη, κάθε φορά, δόση UV υπολογιζόταν από τον ακόλουθο τύπο:

$$t = (\text{δόση UV}) \times \frac{\alpha \times L}{I_{\text{app}} \times (1 - e^{-\alpha \times L})} \quad \text{Εξ. 3.3}$$

Η μέτρηση του χρόνου έκθεσης γινόταν με χρονόμετρο ακριβείας, το οποίο ξεκινούσε μόλις τοποθετούνταν το δείγμα κάτω από τη λάμπα και σταματούσε μόλις απομακρυνόταν.

Οι εντάσεις της υπεριώδους ακτινοβολίας που εφαρμόστηκαν στα πειράματα της παρούσας εργασίας αναφέρονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 3.1 Εντάσεις UV ακτινοβολίας που εφαρμόστηκαν στα πειράματα

Ένταση υπεριώδους ακτινοβολίας UV (mJ/cm <sup>2</sup> )
40
80
100
150
1000

### 3.2 ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΕΝΔΟΚΡΙΝΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΡΑΚΤΩΝ ΚΑΙ ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΜΕ ΤΗΝ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΣΕ ΣΥΝΔΥΑΣΜΟ ΜΕ ΥΠΕΡΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

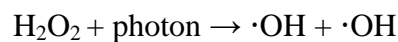
#### 3.2.1 Προηγμένες διεργασίες οξειδωσης – Advanced Oxidation Processes (AOPs)

Ο στόχος της οξειδωσης των οργανικών ρύπων είναι ο σχηματισμός απλούστερων και σχετικά ακίνδυνων ανόργανων μορίων. (Parsons and Williams, 2004) Χαρακτηριστικό των AOPs είναι η παραγωγή ριζών υδροξυλίου ( $\cdot\text{OH}$ ), που αποτελούν ειδικά σε υψηλές συγκεντρώσεις ισχυρό οξειδωτικό μέσο, ικανές να επηρεάσουν την ποιότητα του νερού. (Glaze, *et al.*, 1990)

Παραδείγματα μεθόδων που ανήκουν στις λεγόμενες AOPs είναι οι ακόλουθες:

- υπεριώδης ακτινοβολία σε συνδυασμό με όζον (UV/O<sub>3</sub>)
- όζον σε συνδυασμό με υπεροξείδιο του υδρογόνου (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)
- υπεριώδης ακτινοβολία σε συνδυασμό με διοξείδιο του τιτανίου (UV/TiO<sub>2</sub>)
- υπεριώδης ακτινοβολία σε συνδυασμό με υπεροξείδιο του υδρογόνου (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

Η προηγμένη διεργασία οξειδωσης περιλαμβάνει την εφαρμογή υπεριώδους ακτινοβολίας σε συνδυασμό με υπεροξείδιο του υδρογόνου (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) παράγοντας ρίζες υδροξυλίου με άμεση φωτόλυση ή διάσπαση από τα μόρια του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. (Parsons and Williams, 2004) Συγκεκριμένα ο σχηματισμός των ριζών υδροξυλίου μέσω της φωτόλυσης του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> είναι μία άμεση διαδικασία κατά την οποία για κάθε φωτόνιο που απορροφάται σχηματίζονται δύο ρίζες υδροξυλίου ως εξής:



Η μέθοδος αυτή έχει μελετηθεί ευρέως και εφαρμόζεται τόσο στην επεξεργασία των λυμάτων όσο και στο πόσιμο νερό. (Tühkanen, 2004) Ένα πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι το υπεροξείδιο του υδρογόνου είναι ένα φθινό και εύκολα διαθέσιμο χημικό. (Glaze, *et al.*, 1987) Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, η εξάλειψη των οργανικών ενώσεων μπορεί να προκύψει από δύο διαδικασίες: την άμεση φωτόλυση λόγω της υπεριώδους ακτινοβολίας και την έμμεση φωτόλυση λόγω της δράσης των ριζών υδροξυλίου. (Tühkanen, 2004)

Επιπλέον ο Tühkanen, (2004) αναφέρει ότι το H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> έχει χαμηλό συντελεστή απορρόφησης UV ακτινοβολίας, οπότε για να σχηματίσει ένα σημαντικό αριθμό

ρίζων υδροξυλίου θα πρέπει βρίσκεται σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις. Αυτό όμως έχει σαν αποτέλεσμα τα επιπλέον μόρια του  $H_2O_2$  που θα παραμείνουν ενδεχομένως να αντιδράσουν με τις ρίζες υδροξυλίου και έτσι να μειωθεί η αποτελεσματικότητα της οξείδωσης. Γι' αυτό είναι σημαντικό να επιτευχθεί μια ισορροπία μεταξύ των ρίζων υδροξυλίου που σχηματίζονται και αυτών που θα απομακρυνθούν έτσι ώστε να βελτιστοποιηθεί η απαιτούμενη συγκέντρωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου.

Μία άλλη σημαντική παράμετρος για την σωστή εφαρμογή της μεθόδου UV/ $H_2O_2$  είναι η αποθήκευση του υπεροξειδίου του υδρογόνου. Έχει αναφερθεί ότι σε υψηλό pH παρουσιάζεται μεγαλύτερη διάσπαση του  $H_2O_2$  σε νερό και οξυγόνο. Ως εκ τούτου, το  $H_2O_2$  συνήθως αποθηκεύεται σε pH 5 για την πρόληψη της αυτοδιάσπασης του. Σε αντίθετη περίπτωση, η χρήση διαλύματος  $H_2O_2$  που δεν έχει αποθηκευτεί σωστά είναι αναμενόμενο να έχει αλλοιωθεί και έτσι να μην σχηματιστούν ρίζες υδροξυλίου. Αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα αντί για ρίζες υδροξυλίου να υπάρχει  $O_2$ , το οποίο είναι ένα φτωχό οξειδωτικό μέσο. Επίσης βρέθηκε ότι σε υψηλό pH η φωτοδιάσπαση του  $H_2O_2$  είναι μεγαλύτερη. Έτσι, το pH αποθήκευσης πρέπει να είναι χαμηλότερο από το pH του επεξεργασμένου νερού. (Chu, 2001)

Η πειραματική συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για την εφαρμογή της υπεριώδους ακτινοβολίας UV ήταν η ίδια με αυτή που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα UV (κεφάλαιο 3.1.1). Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η ίδια με αυτή στα πειράματα UV (κεφάλαιο 3.1.2) με τη διαφορά ότι μόλις πριν τοποθετηθεί το δείγμα κάτω από τη λάμπα UV είχε προστεθεί συγκεκριμένη ποσότητα από διάλυμα  $H_2O_2$  30 %. Αφού απομακρυνθεί το δείγμα από τη συσκευή UV, για να εξουδετερωθεί η δράση του  $H_2O_2$  προστίθεται διάλυμα  $Na_2SO_3$  συγκέντρωσης 1 g/L.



Εικόνα 3.4 Διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου ( $H_2O_2$  30 %)

Οι συνδυασμοί των εντάσεων της υπεριώδους ακτινοβολίας και της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου που εφαρμόστηκαν στα πειράματα της παρούσας εργασίας αναφέρονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 3.2 Συνδυασμοί UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> που εφαρμόστηκαν στα πειράματα

Ένταση υπεριώδους ακτινοβολίας UV (mJ/cm <sup>2</sup> )	Συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)
80	6
80	12
150	6
150	12
150	20
1000	6



### 3.3 ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΕΝΔΟΚΡΙΝΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΡΑΚΤΩΝ ΚΑΙ ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΣΕ ΣΚΟΝΗ (PAC)

#### 3.3.1 Εισαγωγή

Ο ενεργός άνθρακας ειδικά τα τελευταία χρόνια παρουσιάζει μεγάλη εφαρμογή στην επεξεργασία τόσο του πόσιμου νερού και όσο και των υγρών αποβλήτων λόγω της μεγάλης προσροφητικής ικανότητας που διαθέτει. Συνήθως χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση χρωμάτων και οσμών από υγρό ή αέριο μέσον, αλλά έχει βρεθεί ότι μπορεί να απομακρύνει και οργανικές ενώσεις με πολύ καλές αποτελέσματα.

#### 3.3.2 Προέλευση – παρασκευή ενεργού άνθρακα

Η προέλευση του ενεργού άνθρακα είναι από υλικά που διαθέτουν υψηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα όπως είναι το κάρβουνο (ασφαλτούχο, λιγνίτης), η τύρφη, το ξύλο ή ο κοκκοφοίνικας. Συνήθως ο τύπος του ενεργού άνθρακα που χρησιμοποιείται προέρχεται από ακατέργαστο άνθρακα.

Η παρασκευή του ενεργού άνθρακα περιλαμβάνει δύο διαδικασίες:

1. την ανθρακοποίηση (carbonization)
2. την ενεργοποίηση (activation)

Πιο αναλυτικά στη πρώτη διαδικασία δηλαδή στην ανθρακοποίηση αρχικά θερμαίνεται η πρώτη ύλη έτσι ώστε να απομακρυνθούν παραπροϊόντα (π.χ. πίσσες, υδρογονάνθρακες). Στη συνέχεια ακολουθεί θέρμανση στους 400 – 600 °C απουσία οξυγόνου. Πρέπει να διευκρινιστεί ότι κατά τη θέρμανση (400 – 600 °C) η ύλη δεν υπόκειται σε καύση. Η δεύτερη διαδικασία περιλαμβάνει την ενεργοποίηση του άνθρακα. Σ' αυτό το στάδιο πραγματοποιείται επεξεργασία με θερμό ατμό (900 – 1100 °C) με σκοπό να δημιουργηθεί δικτυωτής δομή. Αυτό πραγματοποιείται με τη διάχυση του ατμού στη μάζα του άνθρακα, με αποτέλεσμα το σχηματισμό σκελετικού τύπου κόκκων ενεργού άνθρακα με πορώδη δομή και πολύ μεγάλο ανάπτυγμα εσωτερικής επιφάνειας.

Οι τύποι του ενεργού άνθρακα που χρησιμοποιούνται παρασκευάζονται σε δύο μορφές:

- σκόνη (Powder Activated Carbon – PAC)
- κόκκοι (Granular Activated Carbon – GAC)

Ο ενεργός άνθρακας σε μορφή σκόνης παρασκευάζεται με άλεσμα των κόκκων του άνθρακα. Οι κόκκοι έχουν τέτοιο μέγεθος ώστε να διέρχονται από το κόσκινο 80 (0,177 mm). (Κατσίρη, 2004) Το σημαντικότερο πλεονέκτημα της χρήσης ενεργού άνθρακα σε σκόνη είναι η ευκολία με την οποία μπορεί να προστεθεί στις υπάρχουσες εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού.

Οι συνήθεις χρησιμοποιούμενες δόσεις κατά την επεξεργασία του νερού είναι μεταξύ 1 και 5 mg/L, ενώ σε κάποιες περιπτώσεις σοβαρών προβλημάτων οσμής και γεύσης τυγχάνει να χρησιμοποιούνται δόσεις μεταξύ 20 και 30 mg/L. (Τσώνης, 2003, U.S. Army, 2001)



Εικόνα 3.5 Κονιοποιημένος ενεργός άνθρακας

### 3.3.3 Μηχανισμοί προσρόφησης

Με τον όρο προσρόφηση εννοείται η ικανότητα ορισμένων στερεών να συγκεντρώσουν στην επιφάνειά τους μόρια οργανικών, κυρίως, ενώσεων, που τα απομακρύνουν από την υγρή ή αέρια φάση που βρίσκονται διαλυμένα ή γενικά διασπαρμένα. Είναι δηλαδή, ένα φαινόμενο μεταφοράς μάζας από υγρή ή αέρια φάση στην επιφάνεια ενός στερεού.

Το σύστημα προσρόφησης αποτελείται από τρεις βασικές συνιστώσες:

- i. το υλικό προσρόφησης
- ii. τις διαλυμένες ουσίες
- iii. το διαλυτικό μέσο (Κατσίρη, 1992)

Η προσρόφηση των συστατικών στο προσροφητικό μέσο πραγματοποιείται διά μέσου των δυνάμεων που έλκουν το προσροφούμενο συστατικό από το διάλυμα στη στερεά επιφάνεια του προσροφητικού. Οι δυνάμεις ή ο μηχανισμός με τον οποίο το προσροφούμενο συστατικό έλκεται στην επιφάνεια του προσροφητικού είναι

φυσικές, χημικές, ηλεκτρικές ή συνδυασμός και των τριών. Οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις (δυνάμεις Coulomb) μεταξύ των προσροφημένων μορίων και του προσροφητικού εξηγούν τη φυσική προσρόφηση. Η χημική προσρόφηση οφείλεται επίσης σε ηλεκτροστατικές δυνάμεις. Η διαφορά, πάντως, μεταξύ φυσικής και χημικής προσρόφησης δεν είναι σαφέστατα ξεκαθαρισμένη. Πάντως, στα αραιά υδατικά διαλύματα, όπως το φυσικό νερό, οι φυσικές δυνάμεις είναι επικρατέστερες.

Η μοναδική φύση του ενεργού άνθρακα αυξάνει πάρα πολύ την απόδοση της προσρόφησης. Η δομή του ενεργού άνθρακα είναι πολύ πορώδης με μια ποικιλία από σπασίματα και ρωγμές που φθάνουν σε μοριακά μεγέθη. Τα μεγαλύτερα ανοίγματα (που αποτελούν περίπου το 10 – 20% του όγκου κάθε κόκκου) λειτουργούν σαν αγωγοί μεταφοράς διαμέσου των οποίων οι ρυπαντές διαχέονται στις θέσεις ή πόρους προσρόφησης (περίπου 80 – 90% του όγκου του κόκκου). Η προσρόφηση γίνεται στα μικρότερα ανοίγματα τα οποία είναι συνήθως μόνο λίγα μόρια πλατιά. Οι πόροι από άποψη μορφής διακρίνονται σε κυλινδρικούς και κωνικούς. Για το ίδιο μέγεθος πόρων οι κωνικοί είναι πιο αποδοτικοί για την ταυτόχρονη προσρόφηση μικρών και μεγάλων μορίων, ενώ οι κυλινδρικοί μπορεί να αχρηστευθούν από μεγάλα μόρια ή κολλοειδή. (Μήτρακας, 1996)

Η προσροφητική ικανότητα του ενεργού άνθρακα εξαρτάται από:

- ✓ τη συγκέντρωση και τα χαρακτηριστικά του ενεργού άνθρακα
- ✓ τη φύση και τη συγκέντρωση των ανεπιθύμητων ουσιών
- ✓ τις συνθήκες λειτουργίας (Κατσίρη, 1992)

Από τους τρεις αυτούς παράγοντες ο πρώτος αποτελεί το βασικό τρόπο ελέγχου της προσρόφησης, ενώ η επέμβαση πάνω στη φύση και την συγκέντρωση των ανεπιθύμητων ουσιών είναι δύσκολη έως αδύνατη. (U.S. Army, 2001)

Δύο παράγοντες που χαρακτηρίζουν τις συνθήκες λειτουργίες είναι το pH και η θερμοκρασία. Πιο αναλυτικά το pH επηρεάζει την προσρόφηση εφόσον ελέγχει την πολικότητα ή τη διαλυτότητα. Επίσης, μπορεί να θεωρηθεί ότι η θερμοκρασία αυξάνει την ταχύτητα διάχυσης αλλά επειδή η προσρόφηση είναι εξώθερμη αντίδραση, τελικά μπορεί να έχει αρνητική επίδραση.

#### 3.3.4 Αλλαγή ενεργού άνθρακα

Η αλλαγή του κορεσμένου άνθρακα με νέο αποτελεί ίσως την πιο κρίσιμη παράμετρο που αφορά την ικανότητα της προσρόφησης, διότι επηρεάζει το κόστος

λειτουργίας αλλά και εξασφαλίζει την ασφαλή απομάκρυνση των ρυπαντών. Η χρήση του ενεργού άνθρακα σαν προσροφητικό υλικό έχει το πλεονέκτημα εκτός του ότι απομακρύνει τους ρυπαντές, αλλά και τους κατακρατά μέσα στον κόκκο του άνθρακα. Η συχνότητα αλλαγής του ενεργού άνθρακα επηρεάζει σημαντικά το κόστος επεξεργασίας. Το χρονικό διάστημα μεταξύ δύο διαδοχικών αναγεννήσεων ποικίλει και θεωρείται μικρό όταν είναι έξι μήνες και μεγάλο όταν είναι δύο χρόνια. Οι τρόποι διαχείρισης του κορεσμένου ενεργού άνθρακα είναι οι ακόλουθοι:

- 1) ταφή
- 2) αποτέφρωση σαν στερεό απόβλητο
- 3) θερμική αναγέννηση
- 4) χημική αναγέννηση

Στις δύο τελευταίες περιπτώσεις υπάρχει η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης του ενεργού άνθρακα μετά τη θερμική ή τη χημική επεξεργασία. (Κατσίρη, 1992, Μήτρακας, 1996)

### 3.3.5 Μαθηματική προσομοίωση προσρόφησης

Το φαινόμενο της προσρόφησης μπορεί να προσομοιωθεί μαθηματικά με τη χρήση εξισώσεων (ισόθερμων) του Freundlich ή του Langmuir. Οι εξισώσεις αυτές στηρίζονται στη βασική παραδοχή ότι επιτυγχάνονται συνθήκες ισορροπίας μεταξύ της ουσίας που βρίσκεται στο διάλυμα και της ουσίας που έχει προσροφηθεί.

Η εξίσωση Freundlich έχει τη μορφή:

$$q_e = K \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Εξ. 4.1}$$

Πολλές φορές η παραπάνω εξίσωση χρησιμοποιείται με τη γραμμικοποιημένη μορφή της:

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \cdot \log C_e \quad \text{Εξ. 4.2}$$

όπου:

K, σταθερά που εκφράζει την προσροφητική ικανότητα του στερεού,  
( $\text{ng}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n}/\text{mg}$ )

n, σταθερά προσρόφησης

$q_e$ , προσροφημένη μάζα ανά μονάδα μάζας προσροφητή, ng/mg

$C_e$ , η συγκέντρωση της απομένουσας διαλυμένης ουσίας, ng/L (Eckefelder, 2000)

Για μεγάλες τιμές  $n$ , το  $1/n$  γίνεται μικρό και συνεπώς το  $q_e$  γίνεται ανεξάρτητο της συγκέντρωσης  $C_e$ . Η ισόθερμη καμπύλη ( $q_e$ ,  $C_e$ ) γίνεται οριζόντια και η προσρόφηση ονομάζεται μη αντιστρεπτή. Όταν το  $1/n$  λαμβάνει μεγάλες τιμές ο δεσμός προσρόφησης είναι ασθενής και το  $q_e$  εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την τιμή του  $C_e$ . Η σταθερά  $K$  δείχνει τη δυναμικότητα του προσροφητικού για τη συγκεκριμένη ουσία. Η γραμμικοποιημένη εξίσωση δεν ισχύει για οποιαδήποτε τιμή του  $C_e$ . Η τιμή του  $q_e$  αυξάνει με την αύξηση της  $C_e$ , αλλά όταν το  $q_e$  λάβει την τιμή κορεσμού, περαιτέρω αύξηση του  $C_e$  δεν έχει την ίδια επίπτωση στην τιμή του  $q_e$ . (Λέκκας, 1996)

Η εξίσωση Freundlich προσδιορίζει με ικανοποιητική ακρίβεια τη χωρητικότητα του άνθρακα για κάθε ρύπο σε κατάσταση ισορροπίας και γι' αυτό το λόγο παρόλο που είναι εμπειρική είναι η συνηθέστερα χρησιμοποιούμενη.

Η αντίστοιχη εξίσωση του Langmuir είναι:

$$q_e = \frac{a \cdot b \cdot C_e}{1 + a \cdot C_e} \quad \text{Εξ. 4.3}$$

όπου:

$q_e$ , η ποσότητα της ουσίας που προσροφήθηκε ανά μονάδα βάρους του προσροφητικού μέσου στην κατάσταση ισορροπίας (ng/mg)

$a$ , σταθερά εξαρτώμενη από τη φύση της ουσίας και τη θερμοκρασία

$b$ , η μέγιστη ποσότητα της ουσίας ανά μονάδα βάρους προσροφητικού μέσου για το σχηματισμό ενός πλήρους μονομοριακού στρώματος στο προσροφητικό μέσο

$C_e$ , η υπολειμματική συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα στην κατάσταση ισορροπίας (ng/l)

Πολλές φορές η παραπάνω εξίσωση χρησιμοποιείται με δύο μορφές γραμμικοποίησης:

1) Langmuir  $\alpha'$  τρόπος γραμμικοποίησης

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{a \cdot b} + \frac{C_e}{a} \quad \text{Εξ. 4.4}$$

1) Langmuir  $\beta$  τρόπος γραμμικοποίησης

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{a} + \frac{1}{a \cdot b} \cdot \frac{1}{C_e} \quad \text{Εξ. 4.5}$$

Η εξίσωση Langmuir παρόλο που είναι επίσης πειραματική, αν και χρησιμοποιείται σε μικρότερο βαθμό από την αντίστοιχη του Freundlich δίνει επίσης αξιόπιστα αποτελέσματα. (Κατσίρη, 1992 ; Eckenfelder, 2000)

Ωστόσο είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι η εξίσωση του Langmuir προσομοιώνει τη προσρόφηση μίας μόνο ουσίας στο προσροφητικό μέσο. Οπότε στη περίπτωση της παρούσας εργασίας που εξετάζεται η προσρόφηση 9 ουσιών σε ενεργό άνθρακα σε σκόνη, είναι αναμενόμενο τα πειραματικά αποτελέσματα να μην είναι εφικτό να προσομοιωθούν με την εξίσωση Langmuir.

### 3.3.6 Προετοιμασία πειράματος

Αρχικά τοποθετούμε ποσότητα ενεργού άνθρακα σε σκόνη (PAC WP7) σε φούρνο στους  $103^{\circ}\text{C}$  για μια 1 ημέρα. Την επομένη παίρνουμε αυτή τη ποσότητα και τη μεταφέρουμε σε ξηραντήρα για 1 h και στη συνέχεια παρασκευάζουμε διάλυμα 5000 mg/L ενεργού άνθρακα σε απιονισμένο νερό (Εικόνα 3.6).



Εικόνα 3.6 Διάλυμα ενεργού άνθρακα σε σκόνη (PAC)

### 3.3.7 Διαδικασία πειράματος

Για τα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν 3 γυάλινα ποτήρια ζέσεως 1 L στα οποία τοποθετήθηκαν 500 ml τριτοβάθμια επεξεργασμένα λύματα, που προέρχονταν από το ΚΕΛΨ. Σε κάθε ποτήρι προστέθηκαν οι μελετώμενες ουσίες σε συγκεντρώσεις 300, 500, 1000 ng/L αντίστοιχα και τοποθετήθηκαν για ανάδευση για 15 min. Στη συνέχεια από το κάθε ποτήρι ζέσεως ελήφθη δείγμα όγκου 150 ml το οποίο διηθήθηκε σε μεμβράνες 0,45  $\mu\text{m}$  και τιτλοδοτήθηκε με HCl (2M) ώστε να αποκτήσει τιμή pH 2,8. Έπειτα σε όλα τα ποτήρια ζέσεως προστέθηκαν 7 ml από το διάλυμα

ενεργού άνθρακα έτσι ώστε η τελική συγκέντρωση να είναι 100 mg/L (σε όγκο δείγματος 350 ml) και μετά αναδεύτηκαν για 60 min στα 120 rpm. Έπειτα τα δείγματα αυτά αφέθηκαν σε ηρεμία για 60 min ώστε να καθιζάνει ο ενεργός άνθρακας. Μετά ακολούθησε η διήθηση των υπερκειμένων δειγμάτων σε μεμβράνες 0,45 μm ώστε να απομακρυνθούν τα στερεά που περιέχονται στα λύματα. Ομοίως τα διηθήματα τιτλοδοτήθηκαν με HCl (2M) ώστε να αποκτήσουν τιμή pH 2,8 και τα δείγματα αυτά μαζί με τα προηγούμενα, οδηγήθηκαν προς ανάλυση με GC – MS.

Πίνακας 3.3 Χαρακτηριστικά του PAC WP7

PAC WP7	
Επιφάνεια	900 m <sup>3</sup> /gr
Πυκνότητα επί ξηρού βάρους	0,4 – 0,5 gr/cm <sup>3</sup>
Αριθμός ιωδίου	850 mg/gr
Υγρασία	<3%
pH	9

### 3.4 ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑΣ (ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΒΙΟΦΩΤΑΥΓΕΙΑΣ)

Για την μέτρηση της αναχαιτίσης του ενάλιου βακτηρίου *Vibrio fischeri*, έχουν αναπτυχθεί τρεις τρόποι:

- i liquid dried βακτήρια
- ii freeze dried βακτήρια
- iii freshly prepared βακτήρια

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε στο εργαστήριο ήταν αυτή των liquid dried βακτηρίων. Για την εκτέλεση της μεθόδου κατά DIN και ISO χρησιμοποιήθηκε όργανο μέτρησης τοξικότητας της εταιρείας Dr Lange, Γερμανίας, τύπου LUMIStox 300.



Εικόνα 3.7 LUMI Stox 300, εταιρείας Dr Lange, Γερμανίας

#### 3.4.1 Αρχή της μεθόδου

Η αναχαιτίση στην εκπομπή φωτός στο είδος *Vibrio fischeri* προσδιορίζεται με μια σειρά από batch τεστ. Αυτό πραγματοποιείται με συνδυασμό συγκεκριμένων όγκων των δειγμάτων, που προορίζονται για εξέταση, με αιώρημα βακτηρίων σε κατάλληλες κυψελίδες. Μετά από ένα χρόνο επώασης κατάλληλα επιλεγμένο μετριέται η μείωση στην βιοφωταύγεια. Η αναχαιτιστική δράση του δείγματος νερού μπορεί να εκφραστεί ως τιμές  $EC_{20}$  ή  $EC_{50}$  ή ως GL μέσω μιας σειράς αραιώσεων.

#### 3.4.2 Παρεμβολές

Αδιάλυτες, λίγο διαλυτές ή πτητικές ουσίες ή ουσίες που αντιδρούν με το νερό αραιώσης, ή αλλάζουν την κατάσταση τους κατά την διάρκεια του τεστ, μπορούν να



επηρεάσουν το αποτέλεσμα ή να υποβαθμίσουν την επαναληψιμότητα της μεθόδου. Στην περίπτωση θολών δειγμάτων ή ισχυρά χρωματισμένων δειγμάτων μπορούν να προκαλέσουν μείωση στην μετρούμενη φωταύγεια λόγω απορρόφησης ή σκέδασης του φωτός. Αυτό το σφάλμα εξισορροπείται είτε με την χρήση κυψελίδας διπλού θαλάμου είτε στα νεότερα όργανα με ειδικά ηλεκτρονικά συστήματα. Στην επόμενη παράγραφο γίνεται αναλυτική περιγραφή του προβλήματος.

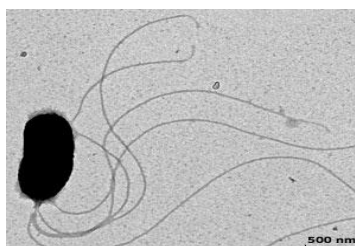
Νερά με υψηλή κατανάλωση οξυγόνου μπορεί να παρουσιάζουν έλλειψη οξυγόνου (< 0,5 mg/L) που απαιτείται για την βιοφωταύγεια. Οργανική ρύπανση των δειγμάτων από εύκολα βιοδιασπάσιμες ουσίες (ουρία, πεπτόνη σε ποσότητα μεγαλύτερη από 100 mg/L) μπορούν να προκαλέσουν μείωση στην βιοφωταύγεια ανεξάρτητη από την παρουσία ρύπων.

Συγκέντρωση αλάτων στο αρχικό δείγμα που υπερβαίνει τα 30 g/L NaCl ή συστατικά άλλων ενώσεων που δίνουν ίδια οσμωτικά φαινόμενα, μπορεί να οδηγήσει μαζί με την αλατότητα που απαιτείται από το τεστ σε υπερωσμωτικά φαινόμενα. Αν το δείγμα περιέχει μεταξύ 20 – 50 gr/L NaCl ισοδυναμία δεν πρέπει να προστεθεί αλάτι. Η τελική συγκέντρωση στα δείγματα δεν πρέπει να υπερβαίνουν την ώσμωση των 35 g/L διαλύματος NaCl.

### 3.4.3 Αντιδραστήρια

- *Βακτήρια*

Γένος από βακτήρια που ακτινοβολούν ανήκουν στο είδος *Vibrio fischeri* NRRL B-11177. Το αιώρημα βακτηριδίων που χρησιμοποιείται για την μέτρηση της τοξικότητας ετοιμάζεται από εμπορικά διαθέσιμα ξηρά αντιδραστήρια τα οποία φυλάσσονται στην κατάψυξη στους -18 ως -20 °C. Τα βακτήρια αρχίζουν να ακτινοβολούν μετά την επαναφορά τους με το διάλυμα ενεργοποίησης.



Εικόνα 3.8 Βακτήριο *Vibrio fischeri*

- *Διάλυμα ενεργοποίησης*

Το διάλυμα ενεργοποίησης είναι ένα διάλυμα γλυκόζης και χλωριούχου νατρίου ρυθμισμένο σε  $\text{pH} = 7$ . Δευτερεύοντα συστατικά είναι  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{N} - (2 - \text{Hydroxyethyl}) \text{ piperazine} - n(2 - \text{ethanesulfonic acid})$  (HEPES). Το διάλυμα αυτό αποθηκεύεται σε φιαλίδια στους  $-20^\circ\text{C}$  ή μετά από τήξη στους  $4 - 8^\circ\text{C}$ .

Το διάλυμα ενεργοποίησης και τα ενεργοποιημένα βακτήρια τοποθετούνται σε θερμοστατικά ελεγχόμενες θήκες για την διατήρηση σε θερμοκρασία  $15 \pm 1^\circ\text{C}$ . Κατά την διάρκεια του κάθε τεστ η θερμοκρασία δεν πρέπει να μεταβάλλεται περισσότερο από  $0,2^\circ\text{C}$ .

- *Δειγματοληψία*

Τα δείγματα που πρόκειται να εξεταστούν θα πρέπει να φυλάσσονται σε αδρανή καθαρά δοχεία. Θα πρέπει να γεμίζονται πλήρως. Καλό είναι η ανάλυση να γίνεται όσο το δυνατόν πιο γρήγορα. Όπου είναι απαραίτητο τα δείγματα θα πρέπει να φυλάσσονται σε θερμοκρασία  $2 - 5^\circ\text{C}$  στο σκοτάδι για όχι περισσότερο από 48 h. Αν πρόκειται να μείνουν περισσότερο θα πρέπει να φυλάσσονται στην κατάψυξη.

Για την συντήρηση των δειγμάτων δεν πρέπει να χρησιμοποιείται οποιοδήποτε χημικό. Η ρύθμιση του  $\text{pH}$  και η προσθήκη του άλατος θα πρέπει να γίνεται πριν την διεξαγωγή του τεστ.

- *Προετοιμασία δειγμάτων*

Το  $\text{pH}$  των δειγμάτων πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ  $6 - 8,5$ . Αν γίνει ρύθμιση του  $\text{pH}$  αυτή μπορεί να μεταβάλλει την φύση των δειγμάτων. Ρυθμιστική ικανότητα έχει και το ίδιο το μέσο του τεστ που μπορεί να αλλάξει το  $\text{pH}$  του δείγματος θετικά. Στην περίπτωση που απαιτείται ρύθμιση του  $\text{pH}$  αυτό γίνεται είτε με  $\text{HCl}$  είτε με  $\text{NaOH}$ . Η συγκέντρωση αυτών θα πρέπει να είναι τέτοια ώστε ο όγκος που θα χρησιμοποιηθεί από αυτά να μη ξεπερνά το  $5\%$  του ολικού όγκου.

#### 3.4.4 Τρόποι προσδιορισμού τοξικότητας και έκφρασή της

Ο προσδιορισμός της τοξικότητας στα δείγματα που μελετώνται πραγματοποιείται και παρουσιάζεται με διάφορους τρόπους:

- ✓ Screening
- ✓ προσδιορισμός τιμών  $G_L$

- ✓ προσδιορισμός τιμών EC<sub>20</sub> και EC<sub>50</sub>
- ✓ Κανονικοποίηση των μετρήσεων με βάση το 100(reIV)
  
- *Screening*

Η μέθοδος αυτή αποτελεί τον απλούστερο τρόπο προσδιορισμού της τοξικότητας σε ένα δείγμα. Το αποτέλεσμα εκφράζεται σαν ποσοστό αναχαίτισης της βιοφωταύγειας σε διαλύματα δείγματος και βακτηρίων σε σχέση με ένα διάλυμα ελέγχου. Κατά την εφαρμογή αυτού γίνεται απευθείας ανάμιξη δειγμάτων (δείγματα και διάλυμα NaCl ως διάλυμα ελέγχου (control solution) με τους ενεργοποιημένους μικροοργανισμούς και ακολουθεί επώαση για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα (5,15 ή 30 min). Στην συνέχεια γίνεται μέτρηση αυτών με το τοξικόμετρο.

- *Προσδιορισμός τιμών GL*

Η τιμή G<sub>L</sub> όπως αναφέρεται και στο DIN 38412 L34/341 δίνει το επίπεδο αραιώσης στο οποίο το δείγμα προκαλεί αναχαίτιση μικρότερη από 20% κατά την πραγματοποίηση του τεστ βιοφωταύγειας. Ο προσδιορισμός της τιμής αυτής γίνεται εφαρμόζοντας μια σειράς από αραιώσεις. Η πρώτη αραιώση η οποία θα δώσει τιμή αναχαίτισης μικρότερη από 20% αποτελεί και την τιμή GL.

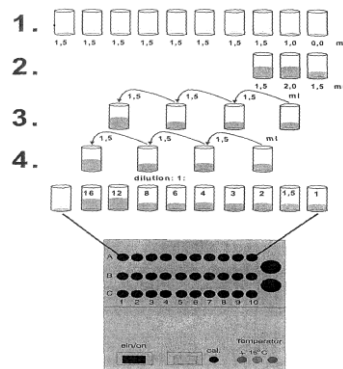
- *Προετοιμασία της σειράς αραιώσεων*

Κατά την διενέργεια του τεστ βιοφωταύγειας ίση όγκοι δείγματος νερού (λύματα ή νερό διαφόρων ποιοτήτων) και διαλύματος μικροοργανισμών αναμειγνύονται με αποτέλεσμα η ελάχιστη τιμή αραιώσης να είναι η τιμή 2 (αντίστροφη τιμή του κλάσματος δείγματος) σε μια σειρά αραιώσεων. Επειδή όμως υπάρχουν περιπτώσεις που είναι αναγκαία η μελέτη της τοξικότητας των δειγμάτων κοντά στο επίπεδο μη αραιωμένου δείγματος εφαρμόζεται ένας ειδικός τύπος αραιώσης που απαιτεί την παρουσία ενός ακόμα control. Η περίπτωση αυτή αναφέρεται ως προσδιορισμός τιμής GL με G1 μέτρηση σε αντίθεση με την προηγούμενη περίπτωση η οποία αναφέρεται ως προσδιορισμός τιμής GL χωρίς μέτρηση G1.

- *Παρασκευή σειράς εννέα σταδιακών αραιώσεων χωρίς G1 κατά DIN38412 L34/341*

Η διαδικασία για την πραγματοποίηση των αραιώσεων είναι η ακόλουθη:

- 1) Εισάγεται διάλυμα 2 % NaCl στις κυβέττες A1 – A9 ενώ η τελευταία μένει άδεια.
- 2) Προστίθεται δείγμα (προετοιμασμένο) στις θέσεις A8 – A10 στις ποσότητες που φαίνονται στο σχήμα.
- 3) Μεταφέρεται 1,5 ml από την θέση A9 στην θέση A7. Αναμειγνύεται και μεταφέρεται στην συνέχεια 1,5 ml από την θέση A7 στην A5 και ακολούθως από την A5 στην A3
- 4) Μεταφέρεται 1,5 ml από την θέση A8 στην θέση A6. Αναμειγνύεται και μεταφέρεται 1,5 ml από την θέση A6 στην A4 και στην συνέχεια από την A4 στην A2.
- 5) Η παραπάνω διαδικασία παράγει μια σειρά αραιώσεων που κυμαίνεται από μη αραιωμένο ως αραιώση 1:16. Αυτό αντιστοιχεί σε τιμές G από 2 – 32 στο τεστ καθώς 0,5ml από τις προηγούμενες κυβέττες αναμειγνύονται με 0,5ml αιωρήματος ενεργοποιημένων μικροοργανισμών.
- 6) Αν γίνει στο αρχικό δείγμα αρχική αραιώση τότε αυτή μεταφέρεται αντίστοιχα σε όλες τις τιμές. Για παράδειγμα αν γίνει αρχική αραιώση 1 : 4 οι τιμές G θα είναι 8, 12, 16, 24, 32, 48, 64 κ.λ.π.



Εικόνα 3.9 Σχηματική απεικόνιση του τρόπου παρασκευής εννέα σταδιακών αραιώσεων χωρίς G1 μέτρηση

- Προσδιορισμός τιμών  $EC_{20}$  και  $EC_{50}$

Οι τιμή EC (effective concentration) αντιστοιχεί στην συγκέντρωση του δείγματος η οποία προκαλεί 20 % ή 50 % αναχαίτιση. Για τον προσδιορισμό των τιμών αυτών απαιτούνται τουλάχιστον 3 αραιώσεις για το κάθε δείγμα και είναι δεκτές τιμές αναχαίτισης που κυμαίνονται μεταξύ 10 – 90 %

- *Κανονικοποίηση των μετρήσεων με βάση το 100 (relV)*

Με την επιλογή αυτή όλες οι τιμές που μετρούνται κατά την πραγματοποίηση του τεστ βιοφωταύγειας (GL, EC, LU etc) κανονικοποιούνται σχετικά με την πρώτη μέτρηση που λαμβάνεται στο τεστ. Η πρώτη μέτρηση παίρνει την τιμή 100 και όλες οι υπόλοιπες εκφράζονται σχετικά με αυτή.

#### 3.4.5 Προσδιορισμός της τοξικότητας με το όργανο LUMISTox 300

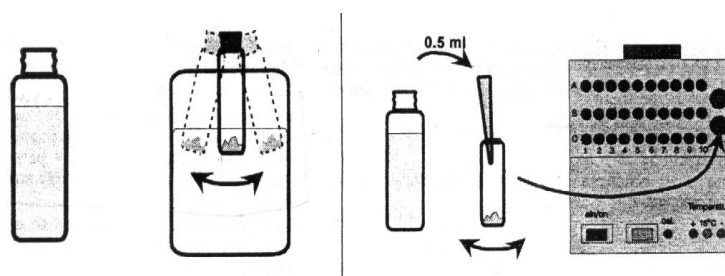
Για τη μέτρηση της τοξικότητας με την χρήση του LUMISTox 300 (Dr Lange, Γερμανία) ακολουθούνται τα παρακάτω βήματα:

- Ενεργοποίηση των βακτηριδίων
- Προετοιμασία των δειγμάτων
- Καθορισμός και προετοιμασία των αραιώσεων
- Διεξαγωγή των μετρήσεων

- *Ενεργοποίηση των βακτηρίων*

Για την ενεργοποίηση των μικροοργανισμών οι οποίοι βρίσκονται σε φιαλίδια χρησιμοποιείται διάλυμα γλυκόζης/NaCl. Το διάλυμα αυτό βρίσκεται σε φιαλίδια τα οποία φυλάσσονται μαζί με τους μικροοργανισμούς στο  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Το διάλυμα αυτό αφήνεται να ξεπαγώσει, αναδεύεται και στην συνέχεια τοποθετείται στην κατάλληλη θέση στο LUMISTherm ( $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Στη συνέχεια το φιαλίδιο με τους μικροοργανισμούς τοποθετείται για δύο λεπτά μέσα σε ποτήρι με νερό (θερμοκρασία περιβάλλοντος) για να ξεπαγώσουν. Μετά τα δύο λεπτά μεταφέρονται 0,5 ml από το διάλυμα ενεργοποίησης στο φιαλίδιο με τους μικροοργανισμούς και ανακινείται ώστε να γίνει ομογενοποίηση. Το φιαλίδιο αυτό τοποθετείται επίσης σε κατάλληλη θέση στο LUMISTherm ( $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) για 15 min.

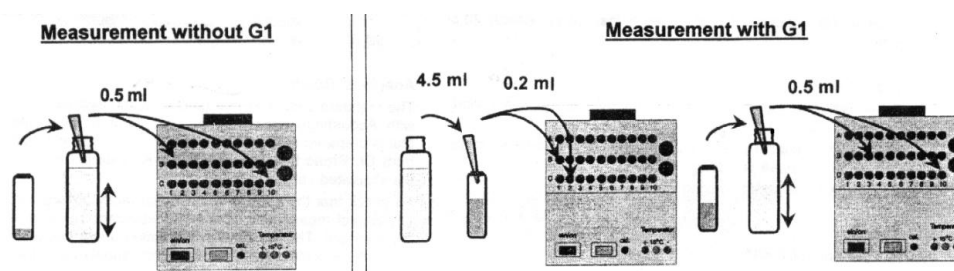


Εικόνα 3.10 Πορεία ενεργοποίησης του *Vibrio fischeri*

Στη συνέχεια ανάλογα με τις αραιώσεις που έχουν προγραμματιστεί να γίνουν (αν δηλαδή θα γίνει μέτρηση με G1 ή χωρίς) ακολουθείται διαφορετική πορεία

Αν γίνεται μέτρηση χωρίς G1 τότε το αιώρημα των μικροοργανισμών αναμειγνύεται με το υπόλοιπο διάλυμα ενεργοποίησης και μεταφέρονται κλάσματα 0,5 ml σε κάθε θέση από B1 ως C10. Οι κυβέττες ρυθμίζονται θερμοστατικά για 15 min.

Αν γίνεται μέτρηση με G1 τότε μεταφέρονται αρχικά 4,5 ml από το διάλυμα ενεργοποίησης στο φιαλίδιο με τους ενεργοποιημένους μικροοργανισμούς. Στην συνέχεια από το αιώρημα αυτό μεταγγίζονται 0,2 ml σε κάθε κυβέττα στις θέσεις B1 – C2. Τα 4,2 ml που θα παραμείνουν στο φιαλίδιο αναμειγνύονται με το υπόλοιπο διάλυμα ενεργοποίησης και μεταφέρεται στις θέσεις B3 – C10. Όμοια με την προηγούμενη περίπτωση οι κυβέττες παραμένουν για 15 min για θερμοστατική ρύθμιση.



Εικόνα 3.11 Διαδικασία για μέτρηση με G1 και χωρίς G1

- Προετοιμασία των δειγμάτων

Δείγματα με υψηλή θολότητα φιλτράρονται με ειδικά φίλτρα (πολυσουλφονικά) και όχι με φίλτρα νιτρικής κυτταρίνης ή οξικής κυτταρίνης γιατί τα τελευταία μπορούν να προκαλέσουν αναχαίτιση που δεν σχετίζεται με τα δείγματα. Ελέγχεται το pH και αν είναι αναγκαίο γίνεται ρύθμισή του στο εύρος 6 – 8 λαμβάνοντας βέβαια υπόψη τα σφάλματα που μπορεί να προκύψουν από μια τέτοια ρύθμιση. Στο δείγμα προστίθεται NaCl στερεό ώστε η τελική συγκέντρωση να είναι 2 % κατ' όγκο (w/v) (αυτό επιτυγχάνεται για παράδειγμα με διάλυση 0,3 g NaCl σε 15 ml δείγματος). Αν η αλατότητα υπερβαίνει τα 20 g/L ( τιμή αγωγιμότητας: 35 mS/cm) τότε δεν πρέπει να προστίθεται επιπλέον NaCl. Η περιεκτικότητα του δείγματος σε αλάτι δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 50 g/L (τιμή αγωγιμότητας: 70 mS/cm). Στην περίπτωση που αναμένεται υψηλή τοξικότητα τότε θα πρέπει το δείγμα να υφίσταται αρχική αραιώση

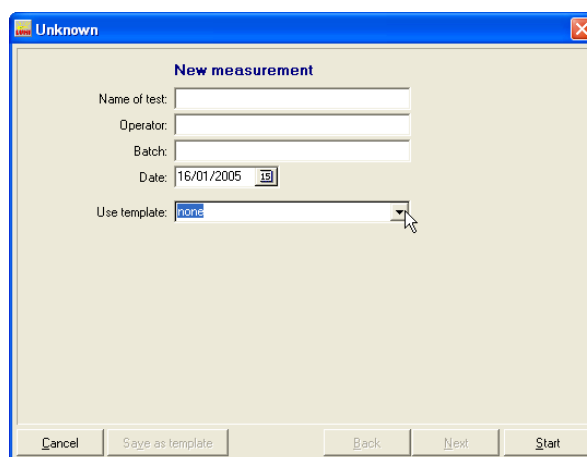
η οποία στην συνέχεια όπως θα αναφερθεί παρακάτω θα πρέπει να ληφθεί υπόψη στους υπολογισμούς.

- *Καθορισμός και προετοιμασία των αραιώσεων*

Ανάλογα με το πόσα δείγματα θα πρέπει να αναλυθούν και την διαθεσιμότητα των αντιδραστηρίων επιλέγεται κατάλληλα και ο αριθμός των αραιώσεων. Στην περίπτωση που θα πρέπει να προσδιοριστεί τιμή GL τότε ακολουθείται τυποποιημένη σειρά αραιώσεων (θεωρία). Στην περίπτωση που στόχος είναι ο προσδιορισμός των τιμών EC<sub>20</sub> ή /και EC<sub>50</sub> η επιλογή του αριθμού των αραιώσεων διαφέρει αλλά σε κάθε περίπτωση δεν θα πρέπει ο αριθμός αυτών να είναι μικρότερος από τρεις (Απαιτούνται τρεις τουλάχιστον τιμές με αναχαίτιση από 10 ως 90 % για την γραμμική παλινδρόμηση).

- *Διεξαγωγή των μετρήσεων*

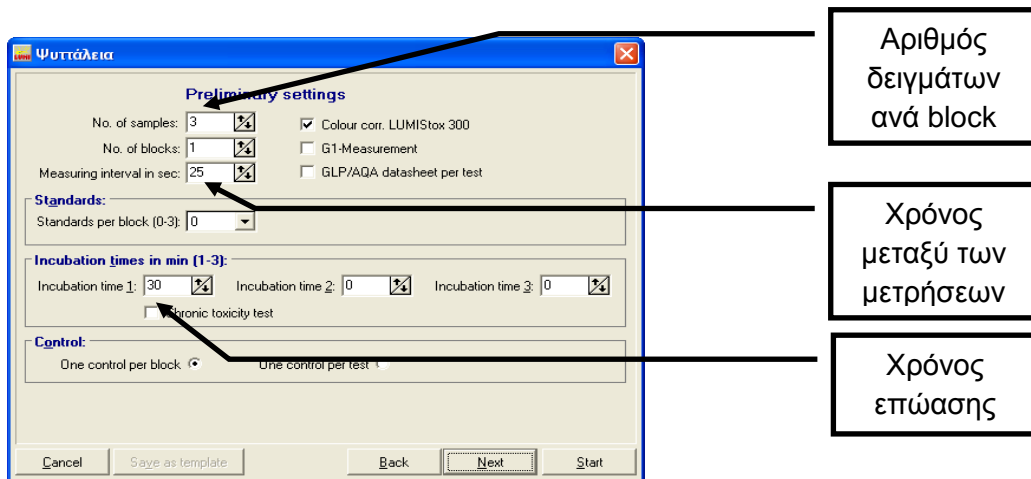
Το όργανο Lumistox 300 προσφέρει την δυνατότητα ελέγχου του τεστ τόσο από το ίδιο το όργανο όσο και μέσω κατάλληλου λογισμικού (LUMISsoft 4). Μέσω του προγράμματος η όλη διαδικασία είναι πιο φιλική προς τον χειριστή του οργάνου. Πριν την έναρξη των μετρήσεων εκτελείται το πρόγραμμα και εμφανίζεται το περιβάλλον του προγράμματος. Μέσω της επιλογής new μία νέα φόρμα εμφανίζεται στην οποία εισάγονται τα αρχικά στοιχεία.



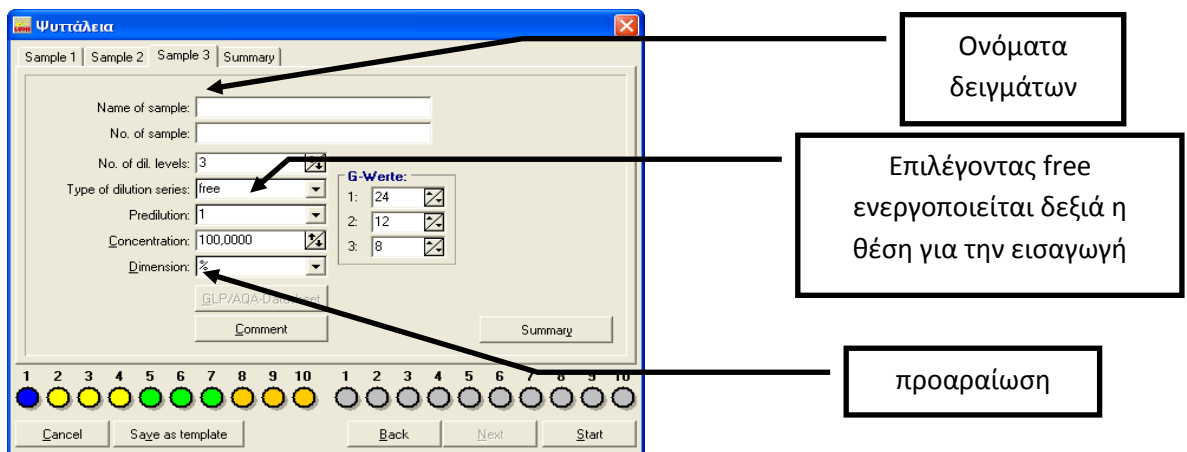
Εικόνα 3.12 Πρώτη φόρμα κατά την έναρξη ενός νέου τεστ

Αφού καθορισθεί και η ημερομηνία μια δεύτερη φόρμα ενεργοποιείται στην οποία εισάγονται οι κανόνες με βάση τους οποίους θα γίνει η διεξαγωγή του τεστ. (Εικ. 3.9)

Με την επιλογή next (επόμενο) εμφανίζεται μια νέα φόρμα με καρτέλες που αντιστοιχούν στο πλήθος των δειγμάτων ανά τεστ που θα αναλυθούν. Σε κάθε καρτέλα συμπληρώνονται όλα τα απαραίτητα στοιχεία που αφορούν τον χειρισμό του κάθε δείγματος. Ιδιαίτερη προσοχή θα πρέπει να δίνεται στην περίπτωση που ακολουθείται ελεύθερη σειρά αραιώσεων. Όπως φαίνεται και στην εικόνα (Εικ. 3.10) η μεγαλύτερη αραιώση εισάγεται στην θέση 1 κ.ο.κ.



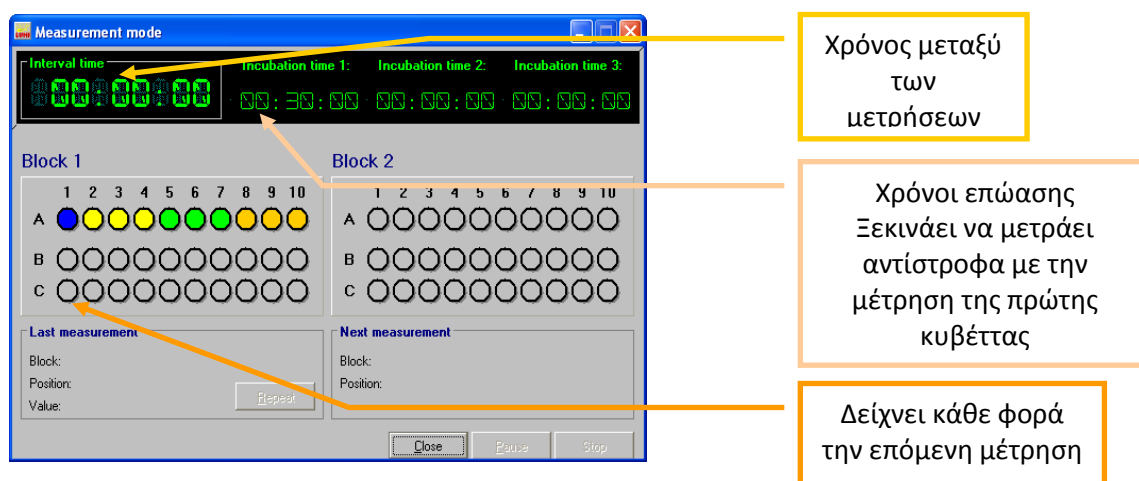
Εικόνα 3.13 Κανόνες διεξαγωγής των μετρήσεων



Εικόνα 3.14 Εισαγωγή παραμέτρων των δειγμάτων

Αφού συμπληρωθούν σωστά όλες οι καρτέλες τότε με την επιλογή start το πρόγραμμα συνδέεται με το όργανο και ζητάει να επιλεγθεί το Lsoft ώστε να γίνεται πλέον ο έλεγχος μέσω του υπολογιστή (χρονικά διαστήματα μετρήσεων, χρόνος επώασης, θέση δείγματος προς μέτρηση κλπ).





Εικόνα 3.15 Παράθυρο που εμφανίζεται κατά την διάρκεια του τεστ

Από την στιγμή αυτή έχουν γίνει όλες οι ρυθμίσεις για την διεξαγωγή του τεστ. Τα βήματα που ακολουθούνται δίνονται παρακάτω:

Εισάγεται η κυβέττα από την θέση B1 στην θέση μέτρησης και ενεργοποιείται με την επιλογή measure η μέτρηση (με την πρώτη μέτρηση αρχίζει και να τρέχει και ο χρόνος των διαστημάτων μεταξύ των μετρήσεων και ο χρόνος επώασης). Όταν γίνει η μέτρηση η κυβέττα εξέρχεται από το όργανο, εισάγονται σε αυτή 0,5ml από την θέση A1 και στην συνέχεια τοποθετείται ξανά στην θέση B1. Μετά κατά τον ίδιο τρόπο εισάγεται από την θέση C1 η κυβέττα στο όργανο και όταν το χρονόμετρο συμπληρώσει το χρόνο που του έχει ορισθεί από τον χειριστή γίνεται η δεύτερη μέτρηση. Στην συνέχεια ακολουθείται όπως και στο B1 η ίδια διαδικασία.

Ανάλογα συνεχίζεται το τεστ και για τις άλλες θέσεις. Όταν συμπληρωθούν όλες οι θέσεις (ουσιαστικά έχουν γίνει οι μετρήσεις της αρχικής φωταύγειας  $I_0$ ) και ολοκληρωθεί και ο χρόνος επώασης, με την ίδια σειρά όπως περιγράφηκε παραπάνω τηρώντας παράλληλα και τους χρόνους μεταξύ των μετρήσεων εισάγονται οι κυβέττες στο όργανο ώστε να μετρηθεί η τιμή της φωταύγειας ( $I_t$ ) αφού πλέον έχει γίνει η αλληλεπίδραση των μικροοργανισμών με το δείγμα (ή δείγματα).

#### 3.4.6 Προσδιορισμός της αναχαίτισης

- Υπολογισμός συντελεστή διόρθωσης  $fKt$ :

Στην θέση 1 του block τοποθετείται το control (διάλυμα NaCl 2 %) ώστε να είναι δυνατός ο προσδιορισμός του συντελεστή διόρθωσης των αρχικών τιμών αναχαίτισης.

Για τον υπολογισμό αυτού υπολογίζονται οι λόγοι των τιμών  $I_t/I_0$  για τις θέσεις B1 και C1 αντίστοιχα και στην συνέχεια προσδιορίζεται ο μέσος όρος αυτών. Η τιμή αυτή χρειάζεται ώστε να διορθωθούν όλες οι αρχικές τιμές φωταύγειας πριν χρησιμοποιηθούν ως τιμές αναφοράς για τον προσδιορισμό της μείωσης της φωταύγειας. Ο συντελεστής διόρθωσης πολλαπλασιάζεται με τις αρχικές τιμές φωταύγειας και λαμβάνονται οι διορθωμένες τιμές οι οποίες στην συνέχεια χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της αναχαίτισης μέσω της απλής σχέσης:

$$H_t = \left[ (I_{ct} - I_t) / I_{ct} \right] \times 100 \quad \text{όπου } t = \text{ο χρόνος του τεστ} \quad \text{Εξ. 3.4}$$

Στην συνέχεια υπολογίζεται ο μέσος όρος των δύο αναχαίτισεων για την κάθε αραιώση και προσδιορίζεται η τιμή αναχαίτισης. Για να προσδιοριστούν οι στατιστικές τιμές EC (effective concentration) για αναχαίτισεις 20% και 50%, υπολογίζονται πρώτα οι τιμές Γάμμα για κάθε αναχαίτιση μέσω της σχέσης:

$$\Gamma = \left( H_{tmean} / 100 - H_{tmean} \right) \quad \text{Εξ. 3.5}$$

Μετά από τους παραπάνω υπολογισμούς, είναι δυνατός ο υπολογισμός της ενεργού συγκέντρωσης ακολουθώντας την παρακάτω πορεία.

Θεωρώντας την τοξικότητα ως ολική παράμετρο και από τις αραιώσεις που έχουν γίνει υπολογίζεται η συγκέντρωση ως ποσοστό %. Οι αντίστοιχες αναχαίτισεις που προκλήθηκαν από την συγκεκριμένη ολική παράμετρο προσδιορίζονται οι τιμές Γ και κατασκευάζεται διάγραμμα των τιμών λογαρίθμων των τιμών συγκέντρωσης σε συνάρτηση με τους λογαρίθμους Γ. Με γραμμική παλινδρόμηση προσδιορίζονται οι συντελεστές της εξίσωσης:

$$\log_{Ct} = b \times \log_{\Gamma} + \log_a \quad \text{Εξ. 3.6}$$

Έχοντας προσδιορίσει τις τιμές b,  $\log_a$  μπορούν να υπολογισθούν οι τιμές EC<sub>20</sub> και EC<sub>50</sub> θέτοντας ως τιμές Γ τις:

$$\Gamma=0,25 \quad \text{τότε} \quad Ct = EC_{20}$$

$$\Gamma=1 \quad \text{τότε} \quad Ct = EC_{50}$$

Θεωρητικά πλέον οι τιμές των αντίστοιχων GL είναι οι αντίστροφες τιμές των EC.

### 3.5 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΔΙΑΠΕΡΑΤΟΤΗΤΑΣ

Για τον προσδιορισμό της διαπερατότητας χρησιμοποιείται φασματοφωτόμετρο τύπου Mode U – 2001 UV/VIS Spectrophotometer. Η μέτρηση της διαπερατότητας γίνεται στα 253,7 nm και χρησιμοποιούνται κυψελίδες χαλαζία. Αρχικά επιλέγεται το πρόγραμμα μέτρησης από το μενού του οργάνου. Στη συνέχεια τοποθετούνται ταυτόχρονα δύο κυψελίδες που περιέχουν απιονισμένο νερό, στις δύο θέσεις υποδοχής για να γίνει ο μηδενισμός. Μετά μόνο στη μπροστινή κυψελίδα εισάγεται το δείγμα και ξεκινάει η μέτρηση. Η ένδειξη που εμφανίζεται στην οθόνη του οργάνου αναφέρεται στην επί τοις εκατό διαπερατότητα (% T) του εξεταζόμενου δείγματος.



Εικόνα 3.16 Φασματοφωτόμετρο για τη μέτρηση της % διαπερατότητας

### 3.6 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΘΟΛΟΤΗΤΑΣ

#### 3.6.1 Εισαγωγή

Η θολότητα χρησιμοποιείται ως ένας έμμεσος τρόπος προσδιορισμού της συγκέντρωσης των αιωρούμενων στερεών σε ένα δείγμα. Η θολότητα του νερού και των λυμάτων οφείλεται στην παρουσία κολλοειδών και αιωρούμενων σωματιδίων και συσχετίζεται άμεσα με την συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων. Τα αιωρούμενα σωματίδια εμποδίζουν την διέλευση του φωτός μέσα από ένα διάλυμα και προκαλούν την διάθλαση της δέσμης φωτός που διαπερνά το δείγμα. Νερά με υψηλή θολότητα έχουν σημαντικά μειωμένη αισθητική αξία. Επίσης σημαντική είναι η επίδραση της θολότητας και στην απολύμανση νερού ή λυμάτων καθώς τα αιωρούμενα στερεά σχηματίζουν βιοκροκίδες, οι οποίες προσφέρουν προστασία σε παθογόνους μικροοργανισμούς ή σε χημικές ουσίες με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η επαφή αυτών με το απολυμαντικό μέσο.

#### 3.6.2 Μέθοδος μέτρησης θολότητας

Η μέτρηση της θολότητας γίνεται νεφελομετρικά με τη χρήση ειδικού οργάνου (θολόμετρο). Κατά τη νεφελομετρική μέθοδο μετράται με τη βοήθεια φωτόμετρων, η ένταση του φωτός που διαθλάται καθώς μια δέσμη φωτός σταθερής έντασης περνά διαμέσου του δείγματος.

#### 3.6.3 Προσδιορισμός θολότητας με τη νεφελομετρική μέθοδο

Οι θολότητες που προσδιορίζονται σύμφωνα με τη νεφελομετρική μέθοδο (χρήση θολόμετρου) δίνονται σε Νεφελομετρικές Μονάδες Θολότητας (NTU). Γενικά τα τελευταία χρόνια έχει επικρατήσει η νεφελομετρική μέθοδος σε σχέση με άλλες όπως αυτή της οπτικής, καθώς δίνει ακριβέστερα αποτελέσματα και σε χαμηλές θολότητες αλλά και λόγω της μεγαλύτερης ευκολίας της μεθόδου. Η νεφελομετρική μέθοδος συχνά χρησιμοποιείται και ως έμμεσος τρόπος συνεχούς (on line) προσδιορισμού της συγκέντρωσης των αιωρούμενων στερεών σε διάφορες θέσεις σε μια εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων (πχ επεξεργασμένα λύματα). Στα πειράματα της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκε το θολόμετρο Hach Turbidity meter. Η μέτρηση πραγματοποιείται με εισαγωγή 10 ml από το εξεταζόμενο δείγμα στην ειδική

κυψελίδα που φέρει το όργανο και η ένδειξη που εμφανίζεται είναι η τιμή της θολότητας σε NTU.



Εικόνα 3.17 Θολόμετρο Hach Turbidity meter

### 3.7 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ pH

Το pH μετρήθηκε με φορητό pHμετρο τύπου 315i της WTW σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.



Εικόνα 3.18 Φορητό pHμετρο τύπου 315i της WTW

### 3.8 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΤΕΡΕΩΝ

#### 3.8.1 Εισαγωγή

Για το διαχωρισμό του νερού από τα στερεά απαιτείται εξάτμιση. Η εξάτμιση του νερού συνήθως γίνεται στους 103 – 105 °C ή 179 – 181 °C. Οι χαμηλότερες θερμοκρασίες συνήθως χρησιμοποιούνται όταν έχουμε δείγματα που περιέχουν οργανικές ουσίες που μπορεί να εξατμισθούν μαζί με το νερό στους 180 °C. Γενικά παρατηρείται πολύ μικρή απώλεια ανόργανων στερεών στους 103 °C. Μόνο κάποιες μικρές ποσότητες CO<sub>2</sub> μπορεί να εκλυθούν λόγω μετατροπής των όξινων ανθρακικών σε ανθρακικά. Κάποια προβλήματα παρουσιάζονται κατά τον διαχωρισμό του νερού από τα στερεά στους 103 °C λόγω κάποιων ποσοτήτων νερού που δεν εξατμίζονται πλήρως λόγω παγίδευσης του νερού σε κρυστάλλους ένυδρων ανόργανων αλάτων. Σε αυτές τις περιπτώσεις προτιμάται η μέτρηση των στερεών στους 179 – 181 °C, όπου όμως υπάρχει ο κίνδυνος απώλειας ποσοτήτων ανθρακικού αμμωνίου. Πάντως στις περιπτώσεις προσδιορισμού των στερεών σε λύματα όπως και στην παρούσα εργασία προτιμάται ο προσδιορισμός των στερεών στους 103 °C.

Για τον διαχωρισμό των στερεών μεταξύ αιωρούμενων και διαλυτών απαιτείται διύλιση. Τα φίλτρα που χρησιμοποιούνται για τον διαχωρισμό διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: α) φίλτρα με πόρους και β) στρωματικά φίλτρα. Τα πρώτα (πχ μεμβράνες) φέρουν πόρους συγκεκριμένης διαμέτρου (πχ 0,22, 0,45 μm) και απομακρύνουν τα σωματίδια στην επιφάνειά τους μη επιτρέποντας την διέλευση σωματιδίων διαμέτρου μεγαλύτερης της διαμέτρου των πόρων που φέρουν. Τα δεύτερα συγκρατούν τα σωματίδια κατά μήκος του στρώματος του φίλτρου, παγιδεύοντάς τα μέσα σε ένα πλέγμα από ανόργανες ίνες από τις οποίες αποτελείται το φίλτρο (πχ glass fibre filters GF/C). Συνήθως τα φίλτρα τύπου μεμβρανών και συγκεκριμένα αυτά που φέρουν πόρους διαμέτρου 0,45 μm χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό διαλυτών ενώσεων πχ διαλυτού COD, BOD, φωσφορικών. Τα στρωματικά φίλτρα (πχ GF/C φίλτρα) χρησιμοποιούνται για τον διαχωρισμό των διαφόρων κλασμάτων των στερεών.

Η μέτρηση των αιωρούμενων στερεών στηρίζεται στην εφαρμογή της μεθόδου που προτείνεται από το Standard Methods for Examination of Water and Wastewater.

Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν:

- ✓ αναλυτικός ζυγός ακριβείας

- ✓ φούρνοι 103 °C και 550 °C
- ✓ ξηραντήρας
- ✓ φίλτρα GF/C με διάμετρο πόρων 1,2 μm

### 3.8.2 Προσδιορισμός ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS)

Ζυγίζουμε προξηραμένο φίλτρο GF/C διαμέτρου 4,7 cm με χρήση αναλυτικού ζυγού ακριβείας. Τοποθετούμε το φίλτρο στη μονάδα διήθησης και χρησιμοποιώντας την αντλία κενού διηθούμε ποσότητα δείγματος, 250 ml για δείγματα δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων. Αφαιρούμε το φίλτρο με τη λαβίδα και τοποθετούμε το δείγμα στο φούρνο των 103 °C για 1 hr. Στη συνέχεια μεταφέρουμε το φίλτρο από τον φούρνο στον ξηραντήρα και το αφήνουμε για 15 min και επαναλαμβάνουμε μέτρηση του βάρους του δείγματος χρησιμοποιώντας τον αναλυτικό ζυγό. Η συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών προκύπτει από την παρακάτω σχέση:

$$TSS(\text{mg/l}) = \frac{m_{103^{\circ}\text{C}} - m_{\text{φίλτρου}}}{V} \quad \text{Εξ. 3.7}$$

όπου:

$m_{103^{\circ}\text{C}}$ : μάζα του φίλτρου μετά τη ξήρανση στους 103 °C (mg)

$m_{\text{φίλτρου}}$ : αρχική μάζα του προξηραμένου φίλτρου (mg)

V: ο όγκος του δείγματος (L)

### 3.8.3 Προσδιορισμός αιωρούμενων οργανικών στερεών (VSS)

Αφού ολοκληρωθεί η διαδικασία που ακολουθήθηκε στην παράγραφο 2.7.2 τοποθετούμε το φίλτρο σε φούρνο 550 °C για 15 min με σκοπό την καύση των οργανικών στερεών. Αφαιρούμε το δείγμα από τον φούρνο και το τοποθετούμε σε ξηραντήρα για 15 min. Στη συνέχεια μετρείται το βάρος του φίλτρου. Η συγκέντρωση των πτητικών αιωρούμενων στερεών υπολογίζεται από τη σχέση:

$$VSS (\text{mg/l}) = \frac{m_{103^{\circ}\text{C}} - m_{550^{\circ}\text{C}}}{V} \quad \text{Εξ. 3.8}$$

όπου:

$m_{550^{\circ}\text{C}}$ : μάζα του φίλτρου μετά την καύση στους 550 °C (mg)

$m_{103^{\circ}\text{C}}$ : μάζα του φίλτρου μετά τη ξήρανση στους 103 °C (mg)

V: ο όγκος του δείγματος (L)



Εικόνα 3.19 Φούρνοι για τον προσδιορισμό ολικών (αριστερά) και οργανικών (δεξιά) στερεών



Εικόνα 3.20 Ξηραντήρας φίλτρων



3.9 ΑΝΑΛΥΣΗ ΕΝΔΟΚΡΙΝΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΡΑΚΤΩΝ ΚΑΙ ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΜΕ ΑΕΡΙΟ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΟ ΜΑΖΑΣ

3.9.1 Προεπεξεργασία

Για την απομόνωση των 9 υπό εξέταση ουσιών από την υγρή φάση χρησιμοποιείται η μέθοδος της εκχύλισης στερεής φάσης (SPE, Solid Phase Extraction). Για την εκχύλιση του υγρού δείγματος χρησιμοποιούνται φύσιγγες C18 (500mg – 6 mL), οι οποίες προσαρμίζονται σε κατάλληλη συσκευή κενού. Οι φύσιγγες ενεργοποιούνται με τη διέλευση 6 mL οξικού αιθυλεστέρα (3 x 2 mL), 6 mL μεθανόλης (3 x 2 mL) και 6 mL υπερκάθολου νερού (3 x 2 mL), με φυσική ροή. Μόλις τελειώσει αυτή η διαδικασία προσθέτονται 4 mL υπερκάθολου νερού, το οποίο θα παραμείνει μέσα στις φύσιγγες. Στη συνέχεια τοποθετούνται πάνω στις φύσιγγες μεγάλες πλαστικές σύριγγες χωρητικότητας 50 mL, και αδειάζονται τα δείγματα. Μόλις περάσει όλο το δείγμα τοποθετείται στη συσκευή εκχύλισης αντλία για να δημιουργηθεί υποπίεση για μερικά δευτερόλεπτα. Μετά την εκχύλιση γίνεται έκπλυση των φύσιγγών με 2 mL όξινου υπερκάθολου νερού (pH = 2.5) προκειμένου να απομακρυνθούν οι όποιες προσμίξεις έχουν κατακρατηθεί και κατόπιν αφήνονται να ξηραθούν με τη βοήθεια της αντλίας για 60 λεπτά. Έπειτα από την ξήρανση, πραγματοποιείται έκλυση των υπό εξέταση ουσιών που έχουν προσροφηθεί στις φύσιγγες με 6 mL οξικού αιθυλεστέρα (3 x 2 mL). Το έκλουσμα αποθηκεύεται σε σκουρόχρωμα φιαλίδια όγκου 15 mL και αποθηκεύεται στη κατάψυξη.



Εικόνα 3.21 Διαδικασία εκχύλισης δειγμάτων

### 3.9.2 Παραγωγοποίηση

Η παραγωγοποίηση ξεκινά με την εξάτμιση του κάθε δείγματος ωστόσο ξηραθεί με βοήθεια αζώτου ( $N_2$ ). Στη συνέχεια προστίθεται 1 mL οξικού αιθυλεστέρα. Το δείγμα μετά αναδεύεται με vortex (δονητή δοκιμαστικών σωλήνων) για 30 sec. Από τα σκουρόχρωμα φιαλίδια μεταγγίζεται 1 mL δείγματος σε διάφανα φιαλίδια κωνικού πάτου. Επαναλαμβάνεται η πλήρης εξάτμιση του δείγματος με άζωτο. Στη συνέχεια γίνεται η προσθήκη των εσωτερικών προτύπων (60  $\mu$ L BPA + MCF). Επαναλαμβάνεται η πλήρης εξάτμιση του δείγματος με άζωτο. Στη συνέχεια προσθέτονται 50  $\mu$ L BSTFA + 1 % TMCS και 10  $\mu$ L πυριδίνης. Το δείγμα αναδεύεται με vortex και τοποθετείται σε λουτρό στους 70 °C για 20 min. Το παραγωγοποιημένο δείγμα αφήνεται να επανέλθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 10 min και έπειτα ακολουθεί ανάλυση στον αέριο χρωματογράφο.

### 3.9.3 Ανάλυση με Αέρια Χρωματογραφία - Φασματομετρία Μάζας

- Αρχή λειτουργίας αέριου χρωματογράφου

Στην αέρια χρωματογραφία (GC – Gas Chromatography) ο διαχωρισμός των συστατικών (αέριων ή πτητικών) βασίζεται στην κατανομή τους μεταξύ ενός μη πτητικού υγρού (στατική φάση), καθηλωμένου στα τοιχώματα ανοικτών τριχοειδών στηλών, και ενός αερίου (κινητή φάση, φέρον αέριο). Ο διαχωρισμός οφείλεται στην κίνηση των συστατικών μέσα από τη στήλη με διαφορετικές ταχύτητες, που εξαρτώνται από τις τάσεις ατμών των συστατικών και από τις αλληλεπιδράσεις τους με τη στατική φάση. Η αέρια χρωματογραφία κατανομής βασίζεται στη θεωρία πλακών. Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή (Martin και Synge, 1940), η κίνηση μιας ουσίας μέσα από τη χρωματογραφική στήλη μπορεί να θεωρηθεί ως μετακίνηση μέσω διαδοχικών θαλάμων (ζωνών) εξισορροπήσεως, που ονομάζονται θεωρητικές πλάκες. Μία θεωρητική πλάκα είναι ο απαιτούμενος όγκος της στήλης, ώστε μέσα σε αυτόν να αποκαθίσταται ισορροπία μεταξύ της στατικής και της κινητής φάσης. Η ισορροπία αυτή περιγράφεται από τον συντελεστή κατανομής:

$$K = C_S / C_M \quad \text{Εξ. 3.10}$$

όπου  $C_S$ ,  $C_M$  οι συγκεντρώσεις του συστατικού στην στατική και στην κινητή φάση αντίστοιχα.

- *Στήλες*

Όταν μια ουσία A εισάγεται στον αεριοχρωματογράφο, παρασυρόμενη από την κινητή φάση εισέρχεται με αυτή στη στήλη. Στο θάλαμο 1, μέρος της ουσίας A διαλύεται στην υγρή φάση με ταχύτατη αποκατάσταση ισορροπίας μεταξύ των δύο φάσεων (συντελεστής K). Την επόμενη στιγμή, το μέρος της ουσίας A, που βρίσκεται στην αέρια φάση, παρασυρόμενο από το φέρον αέριο εισέρχεται στο θάλαμο 2, όπου μέρος του διαλύεται στην υγρή φάση με ταχύτατη αποκατάσταση ισορροπίας, ενώ συγχρόνως νέα αέρια φάση εισέρχεται στο θάλαμο 1, με αποκατάσταση νέας ισορροπίας. Την επόμενη στιγμή, το μέρος της ουσίας A που βρίσκεται στην αέρια φάση του θαλάμου 2, παρασυρόμενο εισέρχεται στο θάλαμο 3, με αποκατάσταση ισορροπίας σε αυτόν κ.ο.κ. στην περίπτωση μίγματος ουσιών, όσο μεγαλύτερος είναι ο συντελεστής K μιας ουσίας, τόσο βραδύτερα κινείται μέσα στη στήλη και τόσο βραδύτερα εξέρχεται από αυτήν, δηλαδή έχει μεγαλύτερο χρόνο συγκρατήσεως,  $t_R$ . Έτσι πετυχαίνεται διαχωρισμός των συστατικών, λόγω διαφορετικών συντελεστών κατανομής. Η επιλογή του είδους της στήλης αποτελεί το πιο ουσιαστικό βήμα στην ανάλυση με αέρια χρωματογραφία. Τα κύρια χαρακτηριστικά της είναι ο αριθμός θεωρητικών πλακών, το ύψος ισοδύναμο με μία θεωρητική πλάκα, η διαχωριστικότητα, η χωρητικότητα, ο απαιτούμενος χρόνος ανάλυσης.

- *Φέρον Αέριο*

Αποτελεί την κινητή φάση και πρέπει να είναι χημικώς αδρανές έναντι του υλικού κατασκευής του μηχανήματος, του πληρωτικού υγρού της στήλης και των προς διαχωρισμό ουσιών. Η επιλογή του φέροντος αερίου γίνεται κυρίως βάσει του τύπου του ανιχνευτή, γιατί πρέπει να διαφέρει από τις διαχωριζόμενες ουσίες ως προς τουλάχιστον μία ιδιότητα όπως τη θερμική αγωγιμότητα ή την πυκνότητα στην οποία βασίζεται η λειτουργία του ανιχνευτή. Συνήθως χρησιμοποιούνται He, N<sub>2</sub>, Ar, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> με προτιμότερο το He, επειδή έχει μεγάλη θερμική αγωγιμότητα και μικρή πυκνότητα, που επιτρέπει τη χρησιμοποίηση μεγαλύτερων ταχυτήτων ροής αερίου, με αντίστοιχη μείωση του χρόνου αναλύσεως. Το φέρον αέριο μεταφέρεται από τη φιάλη όπου βρίσκεται σε πίεση 100 – 200 atm, μέσω ενός ρυθμιστή (μειωτήρα) πίεσεως, ο οποίος με τη βοήθεια ενδιάμεσων θαλάμων μειώνει δραστικά την πίεση στις 1 με 2 atm. Ένα ροόμετρο μέσα από το οποίο διέρχεται το αέριο μετράει με μεγάλη ακρίβεια την ταχύτητά του.

- *Εισαγωγή δείγματος*

Το δείγμα εισάγεται στην αρχή της στήλης με μικροσύριγγα, μέσα από κατάλληλο στόμιο εισαγωγής που φράσσεται με παχύ διάφραγμα από θερμοανθεκτικό ελαστικό (septum), το οποίο επιτρέπει την είσοδο του δείγματος, αλλά όχι την έξοδο αυτού ή του φέροντος αερίου. Η εισαγωγή του δείγματος πρέπει να είναι ακαριαία, ο όγκος του ο μικρότερος δυνατός και ο χώρος εισαγωγής να θερμαίνεται υψηλότερα από τη θερμοκρασία της στήλης.

- *Θερμοστατούμενος Κλίβανος*

Ο χώρος εισαγωγής του δείγματος και η στήλη, και σε πολλούς αέριους χρωματογράφους και ο ανιχνευτής, θερμοστατούνται, συνήθως στην περιοχή 50 – 300 °C, είτε όλα μαζί είτε χωριστά. Η διαχωριστικότητα αυξάνεται όταν η θερμοκρασία ελαττώνεται, μείωση όμως της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση του χρόνου  $t_R$ , και επομένως αύξηση του χρόνου ανάλυσης. Όταν η θερμοκρασία της στήλης διατηρείται σταθερή σε όλη τη διάρκεια της χρωματογράφησης, συχνά είναι δύσκολο να επιτευχθεί πλήρης διαχωρισμός και ανίχνευση των συστατικών ενός μίγματος όταν τα σημεία ζέσεως τους ή και οι πολικότητες τους καλύπτουν ευρείες περιοχές. Αυτό συμβαίνει γιατί οι κορυφές των πτητικότερων συστατικών (χαμηλά σημεία ζέσεως) εμφανίζονται η μία κοντά στην άλλη ή αλληλεπικαλύπτονται (μικρή διαχωριστικότητα), ενώ οι κορυφές των λιγότερο πτητικών ουσιών, είναι μικρού ύψους, πλατιές και σε ορισμένες περιπτώσεις απέχουν τόσο πολύ μεταξύ τους (υπέρμετρη διαχωριστικότητα), ώστε ενώσεις υψηλού σημείου ζέσεως να μην ανιχνεύονται. Σε τέτοιες περιπτώσεις χρησιμοποιείται η θερμοπρογραμματιζόμενη αέρια χρωματογραφία, όπου η θερμοκρασία μεταβάλλεται με βάση προκαθορισμένο πρόγραμμα.

- *Αρχή λειτουργίας φασματοφωτομετρίας μαζών*

Όταν ηλεκτρόνια σχετικά υψηλής ενεργειακής στάθμης, προσκρούσουν σε μόρια μιας ενώσεως, που βρίσκεται σε αέρια φάση και σε συνθήκες υψηλού κενού, τα μόρια της ενώσεως μετατρέπονται σε ιόντα με θετικό, συνήθως, φορτίο. Στη συνέχεια, με τη βοήθεια ηλεκτρικών πεδίων, τα παραχθέντα ιόντα ευθυγραμμίζονται σε λεπτή δέσμη. Η δέσμη διέρχεται μέσω ηλεκτρικού ή μαγνητικού πεδίου, οπότε το κάθε ιόν, ανάλογα με το λόγο μάζα/ηλεκτρικό φορτίο ( $m/z$ ), αποκλίνει από την αρχική κατεύθυνση. Με

κατάλληλο ανιχνευτή μπορεί να μετρηθεί το ηλεκτρικό ρεύμα, που παρέχουν τα ιόντα με διαφορετικό λόγο  $m/z$ . Το αποτέλεσμα είναι ένα διάγραμμα που δείχνει την ένταση του μετρούμενου ρεύματος (πάντοτε σε σχετικές και όχι απόλυτες μονάδες), ως συνάρτηση του λόγου  $m/z$  και ονομάζεται φάσμα μαζών της ουσίας. Επειδή τα ιόντα που παράγονται φέρουν κατά κανόνα ένα φορτίο, ο λόγος  $m/z$  αντιστοιχεί αριθμητικά με το μοριακό βάρος του ιόντος. Τα φασματομέτρα μαζών αποτελούνται από τα ακόλουθα κοινά και διακριτά τμήματα: α) Το σύστημα εισαγωγή του δείγματος, β) την πηγή ιόντων, γ) τον αναλυτή μαζών και δ) τον ανιχνευτή. Εκτός από αυτά τα τμήματα, κάθε φασματομέτρο μαζών περιλαμβάνει συστήματα δημιουργίας υψηλού κενού, καθώς και συστήματα παρουσιάσεως των φασμάτων.

Η φασματομετρία μαζών μπορεί να συνδυαστεί με την αέρια χρωματογραφία που σήμερα αποτελεί τη συνηθέστερη τεχνική για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση εξαιρετικά πολύπλοκων οργανικών ενώσεων. Το φασματομέτρο μαζών δρα ως ανιχνευτής εξαιρετικής επιλεκτικότητας για το χρωματογραφικό σύστημα. Ο αναλυτής μαζών του φασματομέτρου μαζών ρυθμίζεται έτσι, ώστε να επιτρέπει την ανίχνευση ιόντος με προκαθορισμένη τιμή  $m/z$ , οπότε πλέον το χρωματογράφημα παρέχει χρωματογραφικές κορυφές μόνο για τις ουσίες που παρέχουν το συγκεκριμένο ιόν.

Στην παρούσα εργασία η ανάλυση πραγματοποιείται με αέριο χρωματογράφο Agilent 7890A συζευγμένο με φασματογράφο μάζας Agilent 5975C. Η στήλη που χρησιμοποιείται είναι η DB5MS (30 m x 0,25  $\mu\text{m}$  x 0,32 mm) από τη Supelco, USA. Το φέρον αέριο είναι το ήλιο (99,999 %) με μια σταθερή ροή 0,9 mL/min.



Εικόνα 3.22 Αέριος χρωματογράφος τύπου Agilent 7890A συζευγμένος με φασματογράφο μάζας Agilent 5975C

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

*Ανάλυση αποτελεσμάτων*

## 4. ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

### 4.1 ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΕΝΔΟΚΡΙΝΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΡΑΚΤΩΝ ΚΑΙ ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΜΕ ΤΗΝ ΕΦΑΡΜΟΓΗ UV ΣΕ ΔΕΥΤΕΡΟΒΑΘΜΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΑ ΛΥΜΑΤΑ

Γενικά η μέθοδος της επεξεργασίας λυμάτων με τη χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) χρησιμοποιείται με σκοπό την καταστροφή των μικροοργανισμών (απολύμανση) που περιέχονται στα λύματα.

Σκοπός των πειραμάτων της παρούσας εργασίας ήταν να διερευνηθεί η δυνατότητα απομάκρυνσης μέσω της εφαρμογής UV ακτινοβολίας των 9 συνολικά ξενοβιοτικών ουσιών (φαρμακευτικών ουσιών και ενδοκρινικών διαταρακτών), από δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα. Συνολικά πραγματοποιήθηκαν δύο πειράματα χρησιμοποιώντας δευτεροβάθμια επεξεργασμένα που προέρχονταν από το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων Ψυττάλειας, τα οποία στη συνέχεια εμβολιάστηκαν με διάλυμα που περιείχε όλες τις εξεταζόμενες χημικές ενώσεις.

#### • 1<sup>ο</sup> Πείραμα UV

Κατά το πρώτο πείραμα που πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της UV ακτινοβολίας, χρησιμοποιήθηκαν 3 L δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα από το ΚΕΛΨ. Στη συνέχεια προστέθηκε διάλυμα που περιείχε όλες τις εξεταζόμενες ουσίες με συγκέντρωση 1000 ng/L. Οι δόσεις ακτινοβολίας στις οποίες εκτέθηκαν τα δείγματα ήταν: 40, 80, 100 mJ/cm<sup>2</sup>. Ακόμη χρησιμοποιώντας τους τύπους (Εξ. 3.1, 3.2) από το Κεφάλαιο 3.1.2 υπολογίστηκε ο χρόνος έκθεσης των δειγμάτων στην υπεριώδη ακτινοβολία, ανάλογα με τη δόση UV που θα εφαρμοστεί.

Πίνακας 4.1 Χρόνος έκθεσης δειγμάτων σε σχέση με τη δόση UV κατά το 1<sup>ο</sup> πείραμα UV

Δόση UV (mJ/cm <sup>2</sup> )	Χρόνος έκθεσης (min)
40	9
80	19
100	24

Από κάθε μία δόση UV προέκυπταν 3 δείγματα. Επιπλέον σε 3 δείγματα (blank) δεν εφαρμόστηκε UV ακτινοβολία. Συνολικά τα δείγματα που προέκυψαν από αυτό το πείραμα και οδηγήθηκαν για ανάλυση στο GC – MS ήταν 12.

Επιπλέον τόσο για τον υπολογισμό ορισμένων παραμέτρων που σχετίζονται με την εφαρμογή της υπεριώδους ακτινοβολίας, όσο και για να υπάρχει μία ολοκληρωμένη εικόνα των συνθηκών του πειράματος μελετήθηκαν κάποιες βασικές παράμετροι που χαρακτηρίζουν τα λύματα. Τα χαρακτηριστικά αυτά συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 4.2 Χαρακτηριστικά λυμάτων κατά το 1<sup>ο</sup> πείραμα UV

Παράμετρος	Τιμή
Διαπερατότητα	40 %
Θολότητα	16,63 NTU
pH	8,37
TSS	20 mg/L
VSS	10 mg/L

#### • 2<sup>ο</sup> Πείραμα UV

Για το δεύτερο πείραμα UV ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία με το πρώτο πείραμα που περιγράφηκε προηγουμένως. Η μόνη διαφορά είναι ότι εφαρμόστηκαν μεγαλύτερες εντάσεις UV ακτινοβολίας. Όμοια για το δεύτερο πείραμα που πραγματοποιήθηκε εφαρμόζοντας υπεριώδη ακτινοβολία, χρησιμοποιήθηκαν 3 L δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα από το ΚΕΛΨ. Σ' αυτόν τον όγκο λυμάτων προστέθηκε διάλυμα που περιείχε όλες τις εξεταζόμενες ουσίες με συγκέντρωση 1000 ng/L.

Οι δόσεις ακτινοβολίας στις οποίες εκτέθηκαν τα δείγματα ήταν: 150, 1000 mJ/cm<sup>2</sup>. Επιπλέον χρησιμοποιώντας τους τύπους (Εξ. 3.1, 3.2) από το Κεφάλαιο 3, §3.1.2 υπολογίστηκε ο χρόνος έκθεσης των δειγμάτων στην υπεριώδη ακτινοβολία, ανάλογα με τη δόση UV που θα εφαρμοστεί.

Αναλυτικές πληροφορίες για την πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε σε όλα τα πειράματα που εφαρμόστηκε η μέθοδος UV αναφέρονται στο Κεφάλαιο 3.1.2.



Πίνακας 4.3 Χρόνος έκθεσης δειγμάτων σε σχέση με τη δόση UV κατά το 2<sup>ο</sup> πείραμα UV

Δόση UV (mJ/cm <sup>2</sup> )	Χρόνος έκθεσης (min)
150	30
1000	200

Από κάθε μία δόση UV προέκυπτε 1 δείγμα. Επιπλέον σε 2 δείγματα (blank) δεν εφαρμόστηκε UV ακτινοβολία. Συνολικά τα δείγματα που προέκυψαν από αυτό το πείραμα και οδηγήθηκαν για ανάλυση στο GC – MS ήταν 4.

Κατά τη διάρκεια του δεύτερου πειράματος μελετήθηκαν κάποιες βασικές παράμετροι που χαρακτηρίζουν τα λύματα, οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή του πειράματος. Τα χαρακτηριστικά αυτά συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 4.4 Χαρακτηριστικά λυμάτων κατά το 2<sup>ο</sup> πείραμα UV

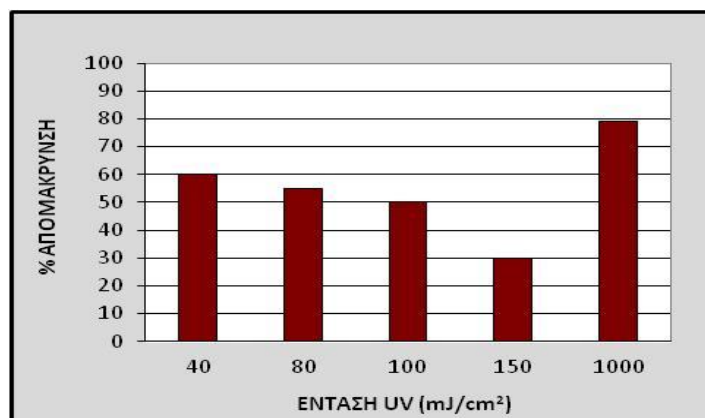
Παράμετρος	Τιμή
Διαπερατότητα	52 %
Θολότητα	4,87 NTU
pH	7,2
TSS	13,2 mg/L
VSS	9,6 mg/L

Στη συνέχεια ακολουθεί απεικόνιση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν με τη μορφή διαγραμμάτων από τα πειράματα, στα οποία εφαρμόστηκε υπεριώδης ακτινοβολία (UV) σε δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα. Πιο αναλυτικά τα αποτελέσματα παρουσιάζονται ξεχωριστά για κάθε μία ουσία που μελετήθηκε. Για κάθε ουσία γίνεται αναφορά στα ποσοστά απομάκρυνσης που επιτεύχθηκαν μετά από την έκθεση στη UV ακτινοβολία. Τέλος γίνεται σύγκριση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από τα πειράματα της παρούσας εργασίας με τη βιβλιογραφία.

### 1. *Triclosan (TCS)*

Στη περίπτωση της TCS εφαρμόστηκαν τέσσερις διαφορετικές εντάσεις υπεριώδους ακτινοβολίας με σκοπό την απομάκρυνση της από δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι για να επιτευχθεί σημαντική απομάκρυνση της TCS σε ποσοστό άνω του 80 % απαιτούνται πολύ υψηλές εντάσεις UV ( $> 1000 \text{ mJ/cm}^2$ ). Ακόμη με βάση το παρακάτω διάγραμμα προκύπτει ότι για τυπικές δόσεις UV ( $< 150 \text{ mJ/cm}^2$ ) η απομάκρυνση της TCS είναι της τάξεως του 50 %.

Επιπλέον για χαμηλότερες δόσεις UV όπως τα  $25 \text{ mJ/cm}^2$  που συνήθως εφαρμόζονται στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων οι Gagnon, *et al.*, (2008) αναφέρουν ότι η απομάκρυνση της TCS δεν ξεπέρασε το 36 %.



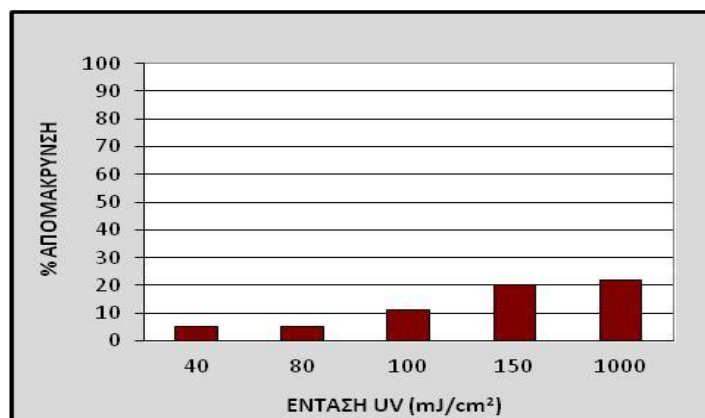
Διάγραμμα 4.1 Επί τοις εκατό απομάκρυνση της TCS σε διάφορες δόσεις UV

### 2. *Bisphenol – A (BPA)*

Για τη BPA τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι δεν εμφανίζει αξιόλογη απομάκρυνση κατά την έκθεση της στην υπεριώδη ακτινοβολία. Πιο συγκεκριμένα στο εύρος των εντάσεων UV που εφαρμόζονται κατά την απολύμανση των λυμάτων, η απόδοση αυτής της μεθόδου ήταν κατά μέσο όρο στο 10 %. Επιπλέον το μέγιστο ποσοστό απομάκρυνσης μετρήθηκε στο 20 % για δόσεις UV μεγαλύτερες των  $150 \text{ mJ/cm}^2$ .

Για τυπικές δόσεις UV περίπου  $40 \text{ mJ/cm}^2$  οι Baeza and Knappe, (2011) αναφέρουν ότι η αφαίρεση της BPA ήταν αμελητέα (~ 3 %). Αυτό το συμπέρασμα επιβεβαιώνεται από τα πειραματικά αποτελέσματα της παρούσας εργασίας, καθώς

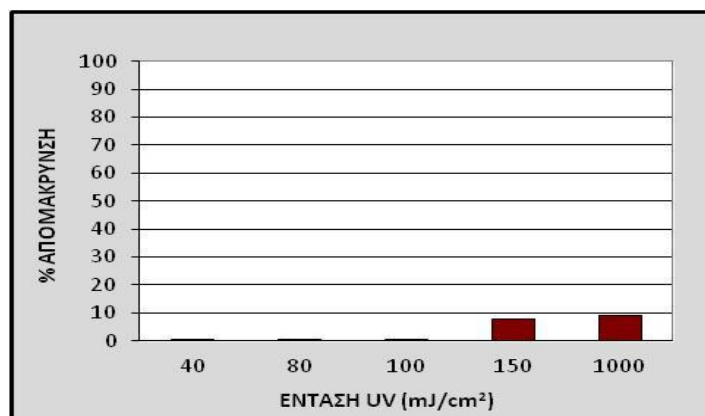
προέκυψε ότι εφαρμόζοντας τη συγκεκριμένη δόση η απομάκρυνση της BPA δεν ξεπέρασε το 5 %. Επιπλέον οι Chen, *et al.*, (2006) αναφέρουν ότι η μια χαμηλής πίεσης λάμπα UV ακόμα και όταν λειτουργεί σε ένταση 5000 mJ/cm<sup>2</sup> είναι αναποτελεσματική από μόνη της.



Διάγραμμα 4.2 Ποσοστό απομάκρυνσης της BPA σε διάφορες δόσεις UV

### 3. *Nonyphenol (NP)*

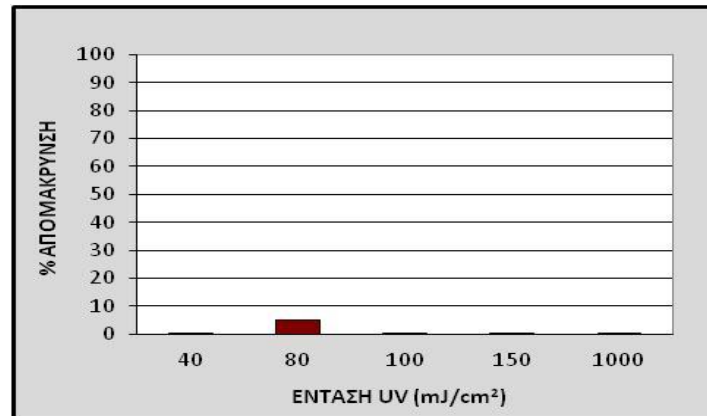
Η έκθεση της NP στην υπεριώδη ακτινοβολία έδειξε ότι ήταν αμελητέα ακόμα και για πολύ υψηλές εντάσεις UV. Πιο αναλυτικά για τυπικές δόσεις UV που εφαρμόζονται από μονάδες επεξεργασίας λυμάτων κατά το στάδιο της απολύμανσης, τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι η απομάκρυνση της NP ήταν μικρότερη του 10 %. Το ποσοστό αυτό δεν ξεπεράστηκε ακόμα και κατά την έκθεση της ουσίας σε μεγαλύτερη ένταση UV (1000 mJ/cm<sup>2</sup>).



Διάγραμμα 4.3 Ποσοστό απομάκρυνσης της NP σε διάφορες δόσεις UV

#### 4. *Nonyphenol monoethoxylate (NP<sub>1</sub>EO)*

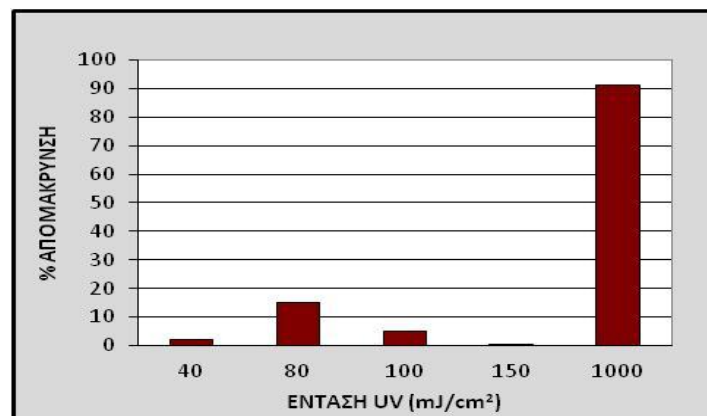
Σχετικά με την NP<sub>1</sub>EO από τα αποτελέσματα προέκυψε ότι η εφαρμογή της υπερϊώδους ακτινοβολίας δεν είχε καμία επίδραση στην απομάκρυνση της από τα δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα. Πιο συγκεκριμένα τα ποσοστά απομάκρυνσης της NP<sub>1</sub>EO ήταν μηδενικά.



Διάγραμμα 4.4 Ποσοστό απομάκρυνσης της NP<sub>1</sub>EO σε διάφορες δόσεις UV

#### 5. *Nonyphenol diethoxylate (NP<sub>2</sub>EO)*

Στη περίπτωση της NP<sub>2</sub>EO για τις τυπικές δόσεις υπερϊώδους ακτινοβολίας που εφαρμόστηκαν (40 – 150 mJ/cm<sup>2</sup>) η απομάκρυνση ήταν κατά μέσο όρο μικρότερη του 10 %. Αντίθετα στη περίπτωση που εφαρμόστηκε ένταση UV ίση με 1000 mJ/cm<sup>2</sup>, το ποσοστό αυτό αυξήθηκε σημαντικά φτάνοντας το 90 %.

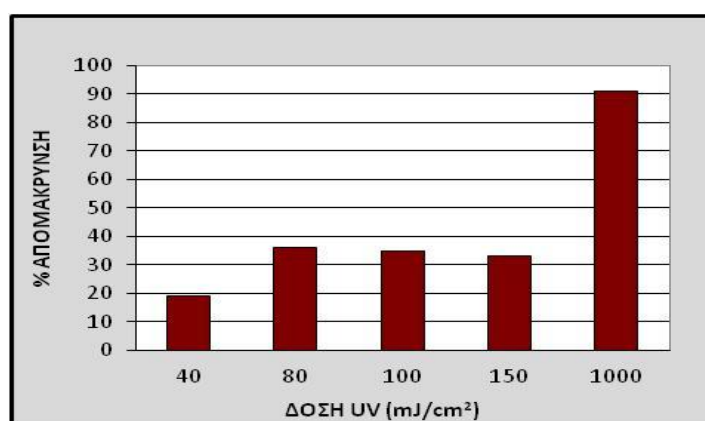


Διάγραμμα 4.5 Ποσοστό απομάκρυνσης της NP<sub>2</sub>EO σε διάφορες δόσεις UV

### 6. *Diclofenac (DCF)*

Η εφαρμογή υπεριώδους ακτινοβολίας σε δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα, έδειξε ότι μπορεί μέτρια να συμβάλει στην απομάκρυνση της DCF. Πιο συγκεκριμένα εφαρμόζοντας δόσεις UV ανάλογες με αυτές που εφαρμόζονται κατά την απολύμανση των λυμάτων, το ποσοστό απομάκρυνσης κυμάνθηκε από 10 – 35 %, το οποίο διατηρήθηκε σταθερό για το μεγαλύτερο εύρος των εντάσεων UV στο 30 %. Ωστόσο για μεγάλες εντάσεις UV (1000 mJ/cm<sup>2</sup>) παρατηρήθηκε σημαντική απομάκρυνση της DCF της τάξεως του 90 %.

Αντίθετα οι Baeza and Knarre, (2011) αναφέρουν ότι για εντάσεις UV 40 – 140 mJ/cm<sup>2</sup>, η απομάκρυνση της NPX κυμάνθηκε από 21 – 44 %. Διαφορετικά αποτελέσματα προέκυψαν και από τους Kim, *et al.*, (2009b), οι οποίοι αναφέρουν ότι για δόση UV ίση με 123 mJ/cm<sup>2</sup>, επετεύχθη απομάκρυνση 90 %.



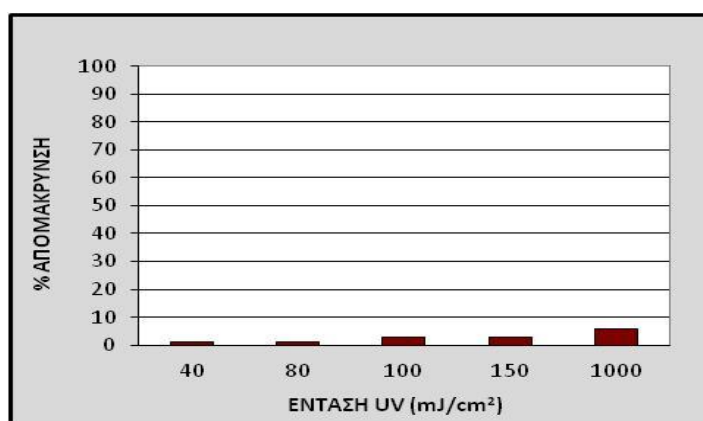
Διάγραμμα 4.6 Ποσοστό απομάκρυνσης της DCF σε διάφορες δόσεις UV

### 7. *Naproxen (NPX)*

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα πειράματα παρατηρήθηκε ότι η NPX δεν επηρεάζεται από την υπεριώδη ακτινοβολία. Αναλυτικότερα για όλες τις δόσεις UV που εφαρμόστηκαν (40, 80, 100, 150, 1000 mJ/cm<sup>2</sup>) η απομάκρυνση της NPX ήταν αμελητέα (< 5 %).

Οι Pereira, *et al.*, (2007) επιβεβαιώνουν τα πειραματικά αποτελέσματα, αναφέροντας ότι για δόσεις UV 40 – 100 mJ/cm<sup>2</sup> η απομάκρυνση της NPX ήταν αμελητέα από επιφανειακό νερό. Επίσης ανάλογα αποτελέσματα με την παρούσα εργασία αναφέρει η Crosina, (2006), εφαρμόζοντας δόσεις UV 40 mJ/cm<sup>2</sup> και 1000

$\text{mJ}/\text{cm}^2$  με ποσοστά απομάκρυνσης 5 % και 20 % αντίστοιχα. Ακόμη αναφέρει ότι για να επιτευχθεί πλήρης αφαίρεση της NPX απαιτούνται τουλάχιστον  $9000 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ . Αντίθετα οι Gagnon, *et al.*, (2008) αναφέρουν ότι εφαρμόζοντας ένταση UV ίση με  $200 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  πέτυχαν 30 % απομάκρυνση της NPX σε διηθημένα πρωτοβάθμια επεξεργασμένα λύματα. Τέλος οι Kim, *et al.*, (2009b) αναφέρουν ότι για να επιτευχθεί 90 % απομάκρυνση της NPX η ένταση της UV πρέπει να είναι  $1690 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ , με χρόνο επαφής 73,3 min.

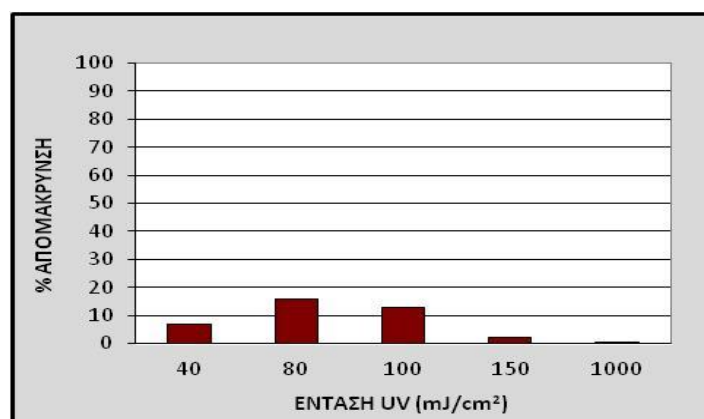


Διάγραμμα 4.7 Ποσοστό απομάκρυνσης της NPX σε διάφορες δόσεις UV

#### 8. *Ibuprofen (IBP)*

Παρόμοια συμπεριφορά με την NPX στην εφαρμογή της υπεριώδους ακτινοβολίας εμφάνισε η φαρμακευτική ένωση *ibuprofen*. Πιο συγκεκριμένα τα πειραματικά αποτελέσματα της παρούσας εργασίας με μικρές αποκλίσεις έδειξαν ότι για όλες σχεδόν τις εντάσεις UV που εφαρμόστηκαν η απομάκρυνση της IBF ήταν μικρότερη του 12 % έως αμελητέα.

Τα αποτελέσματα αυτά τα επιβεβαιώνουν οι Gagnon, *et al.*, (2008), οι οποίοι αναφέρουν ότι για ένταση UV ίση με  $200 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  η απομάκρυνση της IBP δεν ξεπέρασε το 15 %. Επιπλέον οι Fang, *et al.*, (2009) συμπέραναν ότι ακόμα και για μεγάλες δόσεις UV ( $1272 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ ) δεν επιτυγχάνεται αξιόλογη απομάκρυνση της εν λόγω ουσίας (μόνο 28 %).

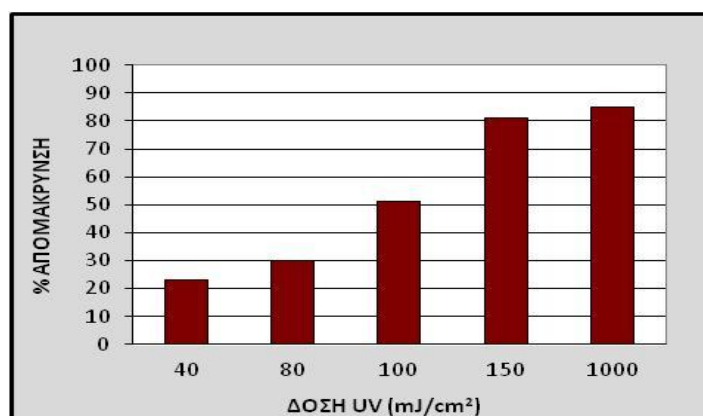


Διάγραμμα 4.8 Ποσοστό απομάκρυνσης της IBP σε διάφορες δόσεις UV

### 9. Ketoprofen (KTP)

Αρκετά καλά αποτελέσματα εμφάνισε η KTP οριακά για τις τυπικές τιμές που εφαρμόζονται κατά την απολύμανση, δηλαδή στα 150 mJ/cm<sup>2</sup>, φτάνοντας το ποσοστό απομάκρυνσης 80 %. Για μεγαλύτερη δόση UV (1000 mJ/cm<sup>2</sup>) το ποσοστό αυτό δεν μεταβλήθηκε ιδιαίτερα. Για χαμηλότερες εντάσεις 40 – 100 mJ/cm<sup>2</sup> σύμφωνα με το παρακάτω διάγραμμα η απομάκρυνση της KTP κυμάνθηκε από 21 – 50 %.

Καλύτερα αποτελέσματα παρουσιάζονται από τους Pereira, *et al.*, (2007), οι οποίοι αναφέρουν ότι στο εύρος των τυπικών δόσεων UV για την απολύμανση, η απομάκρυνση είναι μεταξύ 50 – 90 %. Ακόμη οι Kim, *et al.*, (2009b) συμπέραναν ότι ακόμη και σε μικρές δόσεις UV (38 mJ/cm<sup>2</sup>) η KTP αφαιρέθηκε κατά 90 %.



Διάγραμμα 4.9 Ποσοστό απομάκρυνσης της KTP σε διάφορες δόσεις UV

Η επεξεργασία των λυμάτων εφαρμόζοντας υπεριώδη ακτινοβολία (UV) πραγματοποιείται στο στάδιο της απολύμανσης με σκοπό την καταστροφή των μικροοργανισμών. Οι τυπικές εντάσεις UV στις οποίες εκθέτονται τα επεξεργασμένα λύματα είναι 25 – 150 mJ/cm<sup>2</sup>. Ωστόσο στα λύματα περιέχονται εκτός από τους μικροοργανισμούς και χημικές ενώσεις που θεωρείται ότι η έκθεση σε αυτές μπορεί να βλάψει την υγεία του ανθρώπου και να προκαλέσει διαταραχές στα οικοσυστήματα.

Στη παρούσα εργασία μελετήθηκε το κατά πόσο η μέθοδος UV που εφαρμόζεται στην απολύμανση των λυμάτων έχει τη δυνατότητα να διασπάσει τέτοιου είδους χημικές ενώσεις όπως οι ενδοκρινικοί διαταράκτες και οι φαρμακευτικές ενώσεις. Πιο συγκεκριμένα μελετήθηκαν 5 ενδοκρινικοί διαταράκτες (triclosan, bisphenol – A, nonyphenol, nonyphenol monoethoxylates, nonyphenol diethoxylates) και 4 φαρμακευτικές ουσίες (diclofenac, naproxen, ibuprofen, ketoprofen). Σύμφωνα με τον Πίνακα 4.5 παρατηρήθηκε ότι η εφαρμογή της UV ακτινοβολίας δεν παρουσιάζει ικανοποιητικά αποτελέσματα στην απομάκρυνση τέτοιου είδους ουσιών.

Πίνακας 4.5 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα πειραμάτων με τη μέθοδο UV

<b>ΤΥΠΙΚΕΣ ΕΝΤΑΣΕΙΣ (UV) (40 – 150 mJ/cm<sup>2</sup>)</b>		<b>ΜΕΓΑΛΕΣ ΕΝΤΑΣΕΙΣ (UV) (1000 mJ/cm<sup>2</sup>)</b>	
<b>Ικανοποιητική απομάκρυνση</b>	<b>Αμελητέα απομάκρυνση</b>	<b>Ικανοποιητική απομάκρυνση</b>	<b>Αμελητέα απομάκρυνση</b>
Triclosan (~50 %)	Bisphenol - A (10 %)	Triclosan (80 %)	Bisphenol (20 %)
Ketoprofen (< 50 %)	Nonyphenol (< 10 %)	Nonyphenol diethoxylate (90 %)	Nonyphenol (10 %)
Diclofenac (30 %)	Nonyphenol monoethoxylate (0 %)	Diclofenac (90 %)	Nonyphenol monoethoxylate (0 %)
	Nonyphenol diethoxylate (<10 %)	Ketoprofen (85%)	Naproxen ( 5 %)
	Naproxen (< 5 %)		Ibuprofen (0 %)
	Ibuprofen (< 12 %)		



4.2 ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΕΝΔΟΚΡΙΝΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΡΑΚΤΩΝ ΚΑΙ ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΜΕ ΤΗΝ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΥΝΔΥΑΣΜΕΝΗΣ ΧΡΗΣΗΣ UV & H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ΣΕ ΔΕΥΤΕΡΟΒΑΘΜΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΑ ΛΥΜΑΤΑ

Η μέθοδος UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, δηλαδή ο συνδυασμός υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) με υπεροξείδιο του υδρογόνου (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), ανήκει στις προηγμένες διεργασίες οξείδωσης (AOP's).

Σκοπός των πειραμάτων ήταν ο προσδιορισμός της απομάκρυνσης μέσω της εφαρμογής υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) σε συνδυασμό με υπεροξείδιο του υδρογόνου (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), των εννέα φαρμακευτικών ουσιών και ενδοκρινικών διαταρακτών, σε δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα. Η προέλευση των λυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα αυτά ήταν από το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων Ψυττάλειας.

Οι εντάσεις τις υπεριώδους ακτινοβολίας που εφαρμόστηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων ήταν: 80, 150, 1000 mJ/cm<sup>2</sup>. Ακόμη οι συγκεντρώσεις του υπεροξειδίου του υδρογόνου που εφαρμόστηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων ήταν: 6, 12, 20 mg/L.

• 1<sup>ο</sup> Πείραμα UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Κατά το πρώτο πείραμα που πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, χρησιμοποιήθηκαν 3 L δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα από το ΚΕΛΨ. Σ' αυτόν τον όγκο λυμάτων προστέθηκαν οι εξεταζόμενες ουσίες με συγκέντρωση 1000 ng/L. Στον παρακάτω πίνακα αναφέρονται αναλυτικά οι συνδυασμοί UV και H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> που εφαρμόστηκαν, καθώς και ο αριθμός των δειγμάτων.

Πίνακας 4.6 Συνδυασμοί UV και H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> που εφαρμόστηκαν στα δείγματα κατά το 1<sup>ο</sup> πείραμα UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Ένταση UV (mJ/cm <sup>2</sup> )	Συγκέντρωση H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	Αριθμός δειγμάτων
80	6	2
80	12	2
1000	6	1

Επιπλέον σε 2 δείγματα (blank) δεν εφαρμόστηκε ούτε UV ακτινοβολία ούτε  $H_2O_2$ . Συνολικά τα δείγματα που προέκυψαν από αυτό το πείραμα και οδηγήθηκαν για ανάλυση στο GC – MS ήταν 7.

Επιπλέον χρησιμοποιώντας τους τύπους (εξ. 3.1, 3.2) από το Κεφάλαιο 3, §3.1.2 υπολογίστηκε ο χρόνος έκθεσης των δειγμάτων στην υπεριώδη ακτινοβολία (βλ. Πίνακα 4.6), ανάλογα με τη δόση UV που θα εφαρμοστεί.

Αναλυτικές πληροφορίες για την πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε σε όλα τα πειράματα που εφαρμόστηκε η μέθοδος UV/ $H_2O_2$  αναφέρονται στο κεφάλαιο 3.1.2 και 3.2.1.

Πίνακας 4.7 Χρόνος έκθεσης δειγμάτων σε σχέση με τη δόση UV κατά το 1<sup>ο</sup> πείραμα UV/ $H_2O_2$

Ένταση UV ( $mJ/cm^2$ )	Συγκέντρωση $H_2O_2$ (mg/L)	Χρόνος έκθεσης (min)
80	6	15
80	12	15
1000	6	200

Κατά τη διάρκεια του πρώτου πειράματος μελετήθηκαν κάποιες βασικές παράμετροι που χαρακτηρίζουν τα λύματα, οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή του πειράματος. Τα χαρακτηριστικά αυτά συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 4.8 Χαρακτηριστικά λυμάτων κατά το 1<sup>ο</sup> πείραμα UV/ $H_2O_2$

Παράμετρος	Τιμή
Διαπερατότητα	54,71 %
Θολότητα	4,52 NTU
pH	8
TSS	12,8 mg/L
VSS	10,8 mg/L

• 2<sup>ο</sup> Πείραμα UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Το δεύτερο πείραμα που πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ήταν όμοιο με το πρώτο με τη μόνη διαφορά ότι εφαρμόστηκαν διαφορετικοί συνδυασμοί UV και H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Πιο αναλυτικά χρησιμοποιήθηκαν 3 L δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα από το ΚΕΛΨ. Σ' αυτόν τον όγκο λυμάτων προστέθηκαν οι εξεταζόμενες χημικές ενώσεις (ενδοκρινικοί διαταράκτες και φαρμακευτικές ουσίες) με συγκέντρωση 1000 ng/L.

Στον παρακάτω πίνακα αναφέρονται αναλυτικά οι συνδυασμοί UV και H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> που εφαρμόστηκαν στα δείγματα.

Πίνακας 4.9 Συνδυασμοί UV και H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> που εφαρμόστηκαν στα δείγματα κατά το 2<sup>ο</sup> πείραμα UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Ένταση UV (mJ/cm <sup>2</sup> )	Συγκέντρωση H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	Αριθμός δειγμάτων
150	6	2
150	12	2
150	20	2

Επιπλέον σε 2 δείγματα (blank) δεν εφαρμόστηκε ούτε UV ακτινοβολία ούτε προστέθηκε H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Συνολικά τα δείγματα που προέκυψαν από αυτό το πείραμα και οδηγήθηκαν για ανάλυση στον αέριο χρωματογράφο μάζας (GC – MS) ήταν 8. Ακόμη χρησιμοποιώντας τους τύπους (εξ. 3.1, 3.2) από το Κεφάλαιο 3, §3.1.2 υπολογίστηκε ο χρόνος έκθεσης των δειγμάτων στην υπεριώδη ακτινοβολία (βλ. Πίνακα 4.9), ανάλογα με τη ένταση UV που θα εφαρμοστεί.

Πίνακας 4.10 Χρόνος έκθεσης δειγμάτων σε σχέση με τη δόση UV κατά το 2<sup>ο</sup> πείραμα UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Ένταση UV (mJ/cm <sup>2</sup> )	Συγκέντρωση H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	Χρόνος έκθεσης (min)
150	6	31
150	12	31
150	20	31

Όμοια με το πρώτο πείραμα UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> μετρήθηκαν οι ίδιες παράμετροι των λυμάτων. Τα χαρακτηριστικά αυτά των λυμάτων κατά το 2<sup>ο</sup> πείραμα UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> αναφέρονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 4.11 Χαρακτηριστικά λυμάτων κατά το 2<sup>ο</sup> πείραμα UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Παράμετρος	Τιμή
Διαπερατότητα	44,14%
Θολότητα	4,83 NTU
pH	7,55
TSS	12,4 mg/L
VSS	12 mg/L

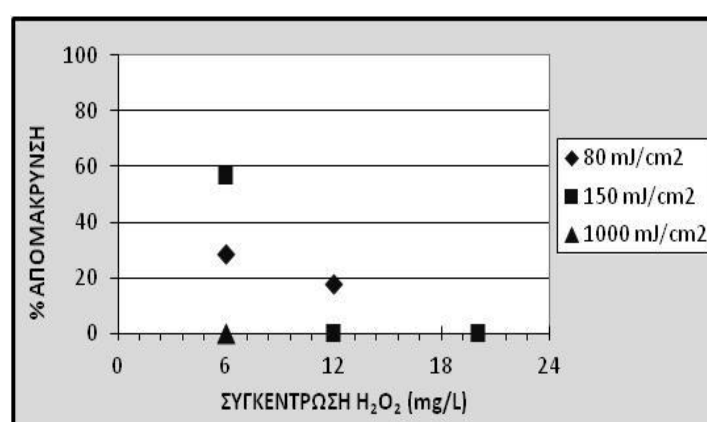
Στη συνέχεια ακολουθεί απεικόνιση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν με τη μορφή διαγραμμάτων από τα πειράματα, στα οποία εφαρμόστηκε υπεριώδης ακτινοβολία (UV) σε συνδυασμό με υπεροξείδιο του υδρογόνου (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) σε δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα. Πιο αναλυτικά τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα πειράματα παρουσιάζονται ξεχωριστά για κάθε μία ουσία που μελετήθηκε. Δηλαδή για κάθε ουσία γίνεται αναφορά στα ποσοστά απομάκρυνσης που επιτεύχθηκαν μετά την επεξεργασία με τη μέθοδο UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Επιπλέον για την κάθε μία ουσία τα αποτελέσματα της μεθόδου UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> συγκρίνονται με τα αντίστοιχα που προέκυψαν με την εφαρμογή UV. Τέλος γίνεται αναφορά σε αποτελέσματα πειραμάτων που έχουν πραγματοποιηθεί με τη μέθοδο UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> τα οποία προέρχονται από τη βιβλιογραφία.

### 1. *Triclosan (TCS)*

Για τη TCS τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα πειράματα UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> δεν έδειξαν σαφή εικόνα σχετικά με την αποτελεσματικότητα της μεθόδου. Στη συνέχεια συγκρίνοντας τα αποτελέσματα αυτά με τα πειράματα που εφαρμόστηκε μόνο UV επιβεβαιώνεται το γεγονός ότι πιθανόν να έχουν γίνει σημαντικά πειραματικά σφάλματα .

Τέλος σύμφωνα με τη βιβλιογραφία η Crosina, (2006) αναφέρει στην εργασία της ότι με μικρότερη ένταση UV (40 mJ/cm<sup>2</sup>) και μικρότερη συγκέντρωση H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3 mg/L) η απομάκρυνση της TCS προέκυψε στο 30 %.

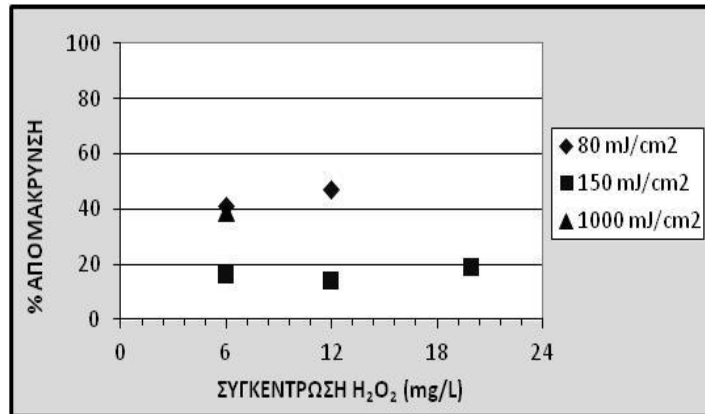


Διάγραμμα 4.10 Ποσοστό απομάκρυνσης της TCS σε διάφορες δόσεις UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

### 2. *Bisphenol – A (BPA)*

Για τη BPA τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα πειράματα UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> έδειξαν ότι η απομάκρυνση κυμαίνεται από 20 – 40 %. Επιπλέον φαίνεται ότι εφαρμόζοντας ίδια ένταση UV, η προσθήκη H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> δεν επηρεάζει σημαντικά το ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας από τα λύματα. Στη συνέχεια συγκρίνοντας τα αποτελέσματα αυτά με τα πειράματα που εφαρμόστηκε μόνο UV προκύπτει ότι η προσθήκη H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> βελτίωσε την αφαίρεση της BPA.

Οι Baeza and Knarre, (2011) αναφέρουν ότι για να επιτευχθεί 90 % απομάκρυνση της BPA από δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα, απαιτούνται πολύ υψηλές εντάσεις UV της τάξεως των 2000 – 3000 mJ/cm<sup>2</sup> για τις συγκεντρώσεις του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> που εφαρμόστηκαν στη παρούσα εργασία. Ωστόσο τόσο υψηλές εντάσεις UV είναι ανέφικτο να εφαρμοσθούν σε μία τυπική μονάδα επεξεργασίας λυμάτων.

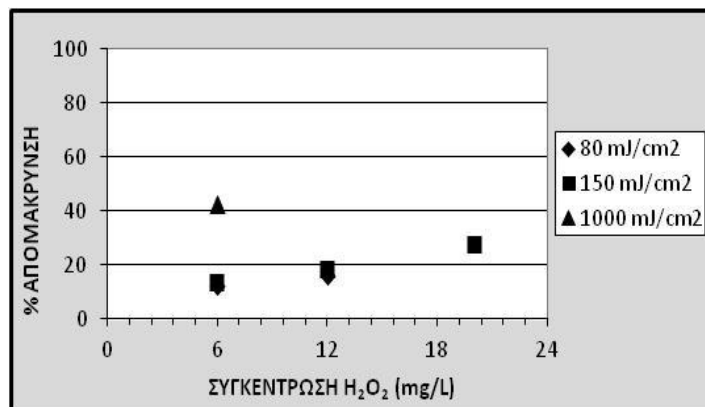


Διάγραμμα 4.11 Ποσοστό απομάκρυνσης της BPA σε διάφορες δόσεις UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

### 3. *Nonyphenol (NP)*

Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα για τις τυπικές εντάσεις UV (< 150 mJ/cm<sup>2</sup>) που εφαρμόζονται στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων και με μικρές αποκλίσεις ανάμεσα στις 3 διαφορετικές συγκεντρώσεις του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, η NP είχε κατά μέσο όρο απομάκρυνση 18 %. Ακόμα και σε μεγάλες εντάσεις UV (1000 mJ/cm<sup>2</sup>) η απομάκρυνση της NP δεν ξεπέρασε το 40 %. Επίσης προκύπτει ότι η προσθήκη H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> είχε μικρή επίδραση στο ποσοστό απομάκρυνσης της NP. Συγκρίνοντας με τα αποτελέσματα από τα πειράματα που εφαρμόστηκε μόνο UV για τις τυπικές δόσεις UV προκύπτει ότι σε αυτή τη περίπτωση, η προσθήκη του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> αύξησε κατά 10 ποσοστιαίες μονάδες την απομάκρυνση της NP.

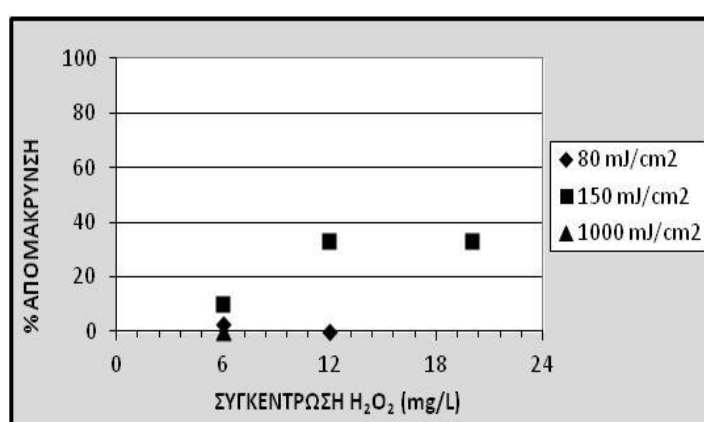
Ακόμη οι Neamtu and Frimmel, (2006) επιβεβαιώνουν ότι ακόμα και με τη προσθήκη H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> δεν επιτυγχάνεται ικανοποιητική απομάκρυνση της NP.



Διάγραμμα 4.12 Ποσοστό απομάκρυνσης της NP σε διάφορες δόσεις UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

#### 4. *Nonyphenol monoethoxylate (NP<sub>1</sub>EO)*

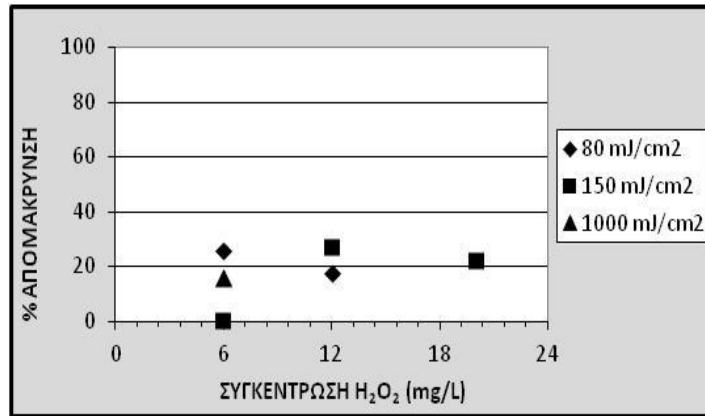
Σχετικά με τη NP<sub>1</sub>EO παρουσιάζεται από το διάγραμμα 4.13 ότι για τους περισσότερους συνδυασμούς UV και H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> η απομάκρυνση της ήταν αμελητέα (< 10 %). Επιπλέον κάνοντας σύγκριση με τα πειράματα που δεν περιλάμβαναν τη προσθήκη H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, προκύπτει ότι η προσθήκη H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> σε χαμηλές συγκεντρώσεις (6 mg/L) δεν επιφέρει καμία μεταβολή στην απομάκρυνση της NP<sub>1</sub>EO, παραμένοντας έτσι σε πολύ χαμηλά ποσοστά. Αντίθετα σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις (> 12 mg/L) φαίνεται ότι υπάρχει σημαντική επίδραση του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> στην απομάκρυνση της συγκεκριμένης ουσίας αυξάνοντας την απομάκρυνση στο 30 %.



Διάγραμμα 4.13 Ποσοστό απομάκρυνσης της NP<sub>1</sub>EO σε διάφορες δόσεις UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

#### 5. *Nonyphenol diethoxylate (NP<sub>2</sub>EO)*

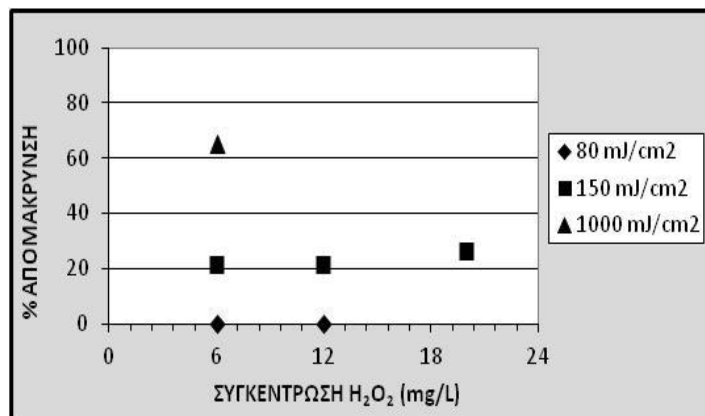
Όμοια με τις προηγούμενες χημικές ενώσεις μελετήθηκε η απόδοση της μεθόδου UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> στην αφαίρεση της NP<sub>2</sub>EO από δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα. Με βάση τα πειραματικά δεδομένα προκύπτει για σχεδόν όλους τους συνδυασμούς υπερϊώδους ακτινοβολίας και υπεροξειδίου του υδρογόνου η απομάκρυνση της NP<sub>2</sub>EO ήταν πρακτικά σταθερή κατά μέσο όρο περίπου στο 20 %. Στη συνέχεια συγκρίνοντας με τα πειραματικά αποτελέσματα της μεθόδου UV φαίνεται ότι στη περίπτωση που εφαρμόστηκαν εντάσεις UV ανάλογες με αυτές κατά το στάδιο της απολύμανσης των λυμάτων, η προσθήκη H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> βελτίωσε την απομάκρυνση της NP<sub>2</sub>EO. Παρόλα αυτά παρατηρείται ότι και με τη μέθοδο UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> επιτυγχάνεται μη ικανοποιητική απομάκρυνση αυτή της ουσίας.



Διάγραμμα 4.14 Ποσοστό απομάκρυνσης της NP<sub>2</sub>EO σε διάφορες δόσεις UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

### 6. *Diclofenac (DCF)*

Στη περίπτωση της DCF με βάση το διάγραμμα 4.15 προκύπτει ότι κύριο ρόλο στην απομάκρυνση της ουσίας έχει η ένταση της υπεριώδους ακτινοβολίας. Επιπλέον φαίνεται ότι η συγκέντρωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου δεν επιδρά στην DCF. Για τις τυπικές δόσεις UV η απομάκρυνση της DCF ήταν παρόμοια με άλλες ουσίες μικρή και δεν ξεπέρασε το 26 %. Μόνο για μεγαλύτερες εντάσεις UV παρατηρήθηκε σημαντική απομάκρυνση (60 %). Στη συνέχεια συγκρίνοντας αυτά τα αποτελέσματα με προηγούμενα πειράματα που δεν περιλάμβαναν τη προσθήκη H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> προέκυψε ότι η μέθοδος UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ήταν πιθανόν αναποτελεσματική.



Διάγραμμα 4.15 Ποσοστό απομάκρυνσης της DCF σε διάφορες δόσεις UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

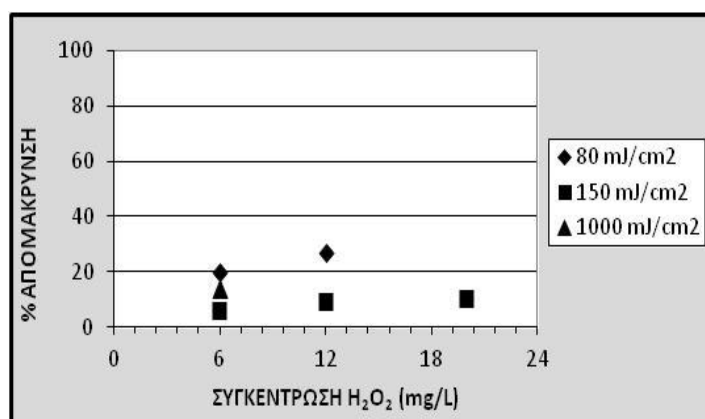
Αντίθετα με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη παρούσα εργασία οι Kim, *et al.*, (2009a) αναφέρουν ότι εκθέτοντας δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα (που περιέχουν DCF) σε UV ακτινοβολία έντασης ~ 1000 mJ/cm<sup>2</sup> και με τη προσθήκη



H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> συγκέντρωσης 7,8 mg/L, πέτυχαν σχεδόν πλήρη απομάκρυνση της DCF. Σε μία άλλη μελέτη των Kim, *et al.*, (2009b) για δόση UV ίση με 113 mJ/cm<sup>2</sup>, δόση H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ίση με 6,1 mg/L και χρόνο επαφής 4,9 min η απομάκρυνση της DCF από καθαρό νερό ήταν 90 %. Επιπλέον οι Kruihof, *et al.*, (2007) υποστηρίζουν μπορεί να επιτευχθεί πλήρης απομάκρυνση της DCF με συνδυασμό UV και H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 540 mJ/cm<sup>2</sup> και 6 mg/L αντίστοιχα.

### 7. Naproxen (NPX)

Για τη φαρμακευτική ένωση NPX η μέθοδος UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> δεν παρουσίασε ικανοποιητικά αποτελέσματα. Πιο συγκεκριμένα για τη πλειοψηφία των συνδυασμών UV και H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> η απομάκρυνση της NPX ήταν μικρότερη του 20 %. Επιπλέον και σε αυτή τη περίπτωση προκύπτει ότι η αύξηση των συγκεντρώσεων του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> δεν μεταβάλλουν την απόδοση της συγκεκριμένης μεθόδου. Ακόμα συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της μεθόδου UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> για τη NPX με τη μέθοδο UV προκύπτει ότι η προσθήκη H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> βελτίωσε τα ποσοστά απομάκρυνσης της ουσίας σε όλες τις περιπτώσεις.



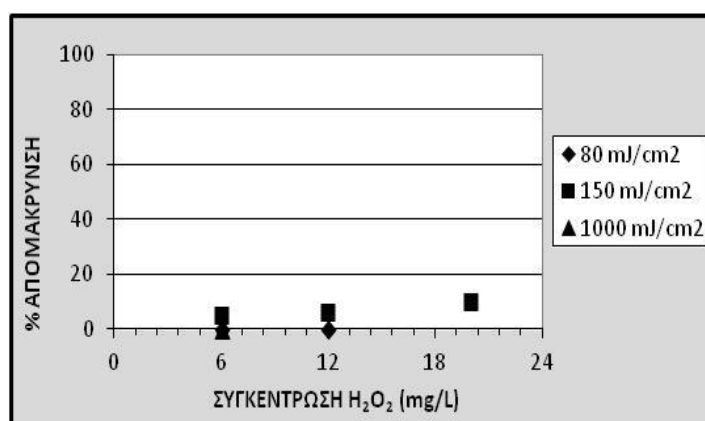
Διάγραμμα 4.16 Ποσοστό απομάκρυνσης της NPX σε διάφορες δόσεις UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Αντίθετα στη βιβλιογραφία αναφέρονται υψηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης. Πιο συγκεκριμένα οι Kim, *et al.*, (2009a) αναφέρουν ότι απαιτούνται υψηλές εντάσεις UV ακτινοβολίας (~ 1000 mJ/cm<sup>2</sup>) σε συνδυασμό με H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> για τη πλήρη απομάκρυνση της NPX. Σε διαφορετικό άρθρο τους οι Kim, *et al.*, (2009b) υποστηρίζουν ότι τελικά ένας συνδυασμός UV και H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 434 mJ/cm<sup>2</sup> και 6 mg/L αντίστοιχα, μπορεί να απομακρύνει κατά 90 % τη NPX από τα επεξεργασμένα λύματα.

### 8. *Ibuprofen (IBP)*

Στη περίπτωση της IBP προέκυψε με βάση το διάγραμμα 4.17 ότι η μέθοδος UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> συνέβαλε από 0 – 10 % στην απομάκρυνση από τα λύματα. Συγκεκριμένα φαίνεται ότι η συμβολή του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> είναι μικρή μεταξύ ίδιων εντάσεων UV. Ακόμη η εφαρμογή μεγαλύτερων εντάσεων UV φαίνεται ότι δεν απέδωσε, καθώς οι διαφοροποιήσεις είναι αμελητέες. Στη συνέχεια συγκρίνοντας με τα πειραματικά δεδομένα από τη μέθοδο UV προέκυψε ότι η προσθήκη H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> βελτίωσε πολύ λίγο το ποσοστό απομάκρυνσης σε ορισμένες περιπτώσεις, το οποίο όμως δεν είναι αξιόλογο.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία οι Kruihof, (2007) εφάρμοσαν τη μέθοδο UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> σε νερό λίμνης και οδηγήθηκαν στο συμπέρασμα ότι για ένταση UV ίση με 540 mJ/cm<sup>2</sup> και με προσθήκη H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> συγκέντρωσης 6 mg/L, η απομάκρυνση της IBP ήταν περίπου 70 %. Τέλος οι Fang, *et al.*, (2009) σε πειράματα τους σε πόσιμο νερό απέδειξαν ότι εφαρμόζοντας ένταση UV 40 mJ/cm<sup>2</sup> μαζί με H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> συγκέντρωσης 0,29 mM και 1 mM η απομάκρυνση της IBP ήταν 25 % και 40 % αντίστοιχα.



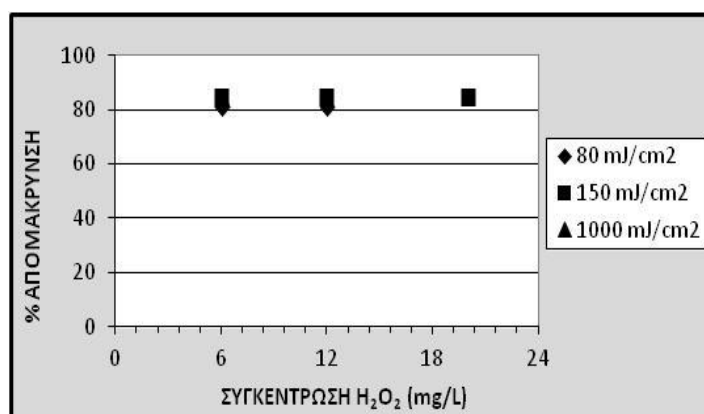
Διάγραμμα 4.17 Ποσοστό απομάκρυνσης της IBF σε διάφορες δόσεις UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

### 9. *Ketoprofen (KTP)*

Αντίθετα με όλες τις υπόλοιπες ενώσεις που μελετήθηκαν στη παρούσα εργασία η KTP παρουσίασε τα μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης με τη μέθοδο UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Αναλυτικότερα όπως απεικονίζεται στο διάγραμμα 4.18 για όλους τους συνδυασμούς UV και H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> η απομάκρυνση της KTP ήταν στο 83 %. Επίσης και εδώ προέκυψε ότι προσθέτοντας μεγαλύτερες συγκεντρώσεις H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> δεν επηρεάστηκε η απομάκρυνση της ουσίας. Το ίδιο ισχύει και για την αύξηση της έντασης της UV ακτινοβολίας.

Επιπλέον συγκρίνοντας με τα πειράματα που δεν προστέθηκε  $H_2O_2$  φαίνεται ότι η προσθήκη  $H_2O_2$  βελτίωσε σε μεγάλο βαθμό την αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης μόνο στις χαμηλές εντάσεις UV ( $< 150 \text{ mJ/cm}^2$ )

Παρόμοια αποτελέσματα αναφέρονται στο άρθρο των Kim, *et al.*, (2009a), όπου υποστηρίζεται ότι επετεύχθη πλήρης διάσπαση της KTP, που περιέχονταν σε δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα, εφαρμόζοντας ένταση UV ίση με  $923 \text{ mJ/cm}^2$  και  $H_2O_2$  συγκέντρωσης  $8 \text{ mg/L}$ . Αντίθετα σε άλλη έρευνα τους οι Kim, *et al.*, (2009b) αναφέρεται ότι τελικά για 90 % αφαίρεση της KTP χρειάστηκε να εφαρμοστεί ένταση UV ίση με  $45 \text{ mJ/cm}^2$  σε συνδυασμό με  $H_2O_2$  συγκέντρωσης  $6 \text{ mg/L}$ .



Διάγραμμα 4.18 Ποσοστό απομάκρυνσης της KTP σε διάφορες δόσεις UV/ $H_2O_2$

Η μέθοδος UV/ $H_2O_2$  που εφαρμόστηκε στη παρούσα εργασία ανήκει στις προηγμένες διεργασίες οξειδωσης. Το πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι μπορεί να εξαλείψει οργανικές ενώσεις μέσα από δύο διαδικασίες: την άμεση φωτόλυση λόγω της υπερϊώδους ακτινοβολίας και την έμμεση φωτόλυση λόγω της δράσης των ριζών υδροξυλίου. Ουσιαστικά η μόνη διαφορά της μεθόδου UV/ $H_2O_2$  από τη μέθοδο UV, είναι ότι η πρώτη περιλαμβάνει τη προσθήκη ενός ισχυρού οξειδωτικού, του υπεροξειδίου του υδρογόνου ( $H_2O_2$ ).

Συμπερασματικά σκοπός αυτών των πειραμάτων ήταν να μελετηθεί η αποτελεσματικότητα της μεθόδου UV/ $H_2O_2$ , στην απομάκρυνση των εννέα ενδοκρινικών διαταρακτών (triclosan, bisphenol – A, nonyphenol, nonyphenol monoethoxylates, nonyphenol diethoxylates) και φαρμακευτικών ουσιών (diclofenac, naproxen, ibuprofen, ketoprofen) σε δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα.

Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα προέκυψε ότι η προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου κατά την εφαρμογή υπεριώδους ακτινοβολίας βελτίωσε τα ποσοστά απομάκρυνσης της πλειοψηφίας των ουσιών που εξετάστηκαν. Έτσι η μέθοδος UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> φαίνεται να είναι μία υποσχόμενη μέθοδος για την απομάκρυνση τέτοιου είδους ουσιών από τα λύματα. Επιπλέον δεν έχουν καθοριστεί ακόμα τα επιτρεπόμενα όρια που αφορούν τις συγκεντρώσεις των εξεταζόμενων ουσιών στο περιβάλλον. Οπότε τα χαμηλά ποσοστά απομάκρυνσης που επετεύχθησαν σε κάποιες περιπτώσεις πιθανόν να είναι επαρκή.

Πίνακας 4.12 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα πειραμάτων με τη μέθοδο UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

ΤΥΠΙΚΕΣ ΕΝΤΑΣΕΙΣ (UV) (80 – 150 mJ/cm <sup>2</sup> )		ΜΕΓΑΛΕΣ ΕΝΤΑΣΕΙΣ (UV) (1000 mJ/cm <sup>2</sup> )	
Ικανοποιητική απομάκρυνση	Αμελητέα απομάκρυνση	Ικανοποιητική απομάκρυνση	Αμελητέα απομάκρυνση
Bisphenol - A (< 40 %)	Nonyphenol (<18 %)	Bisphenol - A (< 40 %)	Nonyphenol monoethoxylates (< 10 %)
Nonyphenol diethoxylates (20 %)	Nonyphenol monoethoxylates (< 10 %)	Nonyphenol (40 %)	Naproxen (< 20 %)
Diclofenac (< 26 %)	Nonyphenol monoethoxylate (0 %)	Nonyphenol diethoxylates (20 %)	Ibuprofen (<10 %)
Ketoprofen (83 %)	Naproxen (< 20 %)	Diclofenac (60 %)	
	Ibuprofen (< 10 %)	Ketoprofen (83%)	

\* Η triclosan δεν αναφέρεται στον παραπάνω πίνακα με την αιτιολογία ότι με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα δεν ήταν δυνατόν να προκύψει κάποιο συμπέρασμα για την αποτελεσματικότητα της μεθόδου.

### 4.3 ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΕΝΔΟΚΡΙΝΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΡΑΚΤΩΝ ΚΑΙ ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΣΕ ΣΚΟΝΗ (PAC) ΣΕ ΤΡΙΤΟΒΑΘΜΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΑ ΛΥΜΑΤΑ

Σκοπός του παρόντος πειράματος, είναι η διερεύνηση της αποτελεσματικότητας του ενεργού άνθρακα σε σκόνη (PAC WP7) στην απομάκρυνση των εξεταζόμενων ενδοκρινικών διαταρακτών και φαρμακευτικών ουσιών (triclosan, bisphenol – A, nonyphenol, nonyphenol monoethoxylates, nonyphenol diethoxylates) από τριτοβάθμια επεξεργασμένα λύματα που προέρχονται από το ΚΕΛΨ. Για το σκοπό αυτό εξετάστηκαν όσο ήταν δυνατό, η επίδραση δυο παραμέτρων στην απομάκρυνση τους, αυτή της συγκέντρωσης του ενεργού άνθρακα και της αρχικής συγκέντρωσης των εξεταζόμενων ουσιών. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε θερμοκρασία  $23 \pm 1^{\circ}\text{C}$  και τιμή pH  $7,5 \pm 0,2$ .

Στη συνέχεια για κάθε ουσία απεικονίζονται με τη μορφή διαγράμματος τα ποσοστά απομάκρυνσης που επιτεύχθηκαν μετά την προσθήκη του PAC, για τις διάφορες συγκεντρώσεις του. Επιπλέον για την κάθε μία ουσία για τα πειραματικά αποτελέσματα της προσρόφησης που προέκυψαν, έγινε προσπάθεια να προσομοιωθούν μαθηματικά με τη χρήση εξισώσεων (ισόθερμων) του Freundlich ή του Langmuir. Τελικά παρουσιάζεται το διάγραμμα που αντιπροσωπεύει τη καλύτερη προσομοίωση

Ακόμη πρέπει να αναφερθεί ότι τα δεδομένα από τους πίνακες και τα διαγράμματα του Κεφαλαίου 4.3 που αναφέρονται σε συγκέντρωση ενεργού άνθρακα 100 mg/L έχουν προκύψει από τη παρούσα εργασία. Τα υπόλοιπα δεδομένα προέρχονται από τη μεταπτυχιακή εργασία του Μπούρα, (2011) όπου πραγματοποιήθηκαν αντίστοιχα πειράματα. Τα δεδομένα αυτά χρησιμοποιήθηκαν για λόγους πληρότητας και για να είναι δυνατή η προσομοίωση των αποτελεσμάτων με τις ισόθερμες Freundlich ή Langmuir.

Ακόμη γίνεται αναφορά σε αποτελέσματα πειραμάτων που έχουν πραγματοποιηθεί με τη χρήση ενεργού άνθρακα σε σκόνη (PAC), τα οποία προέρχονται από τη βιβλιογραφία.

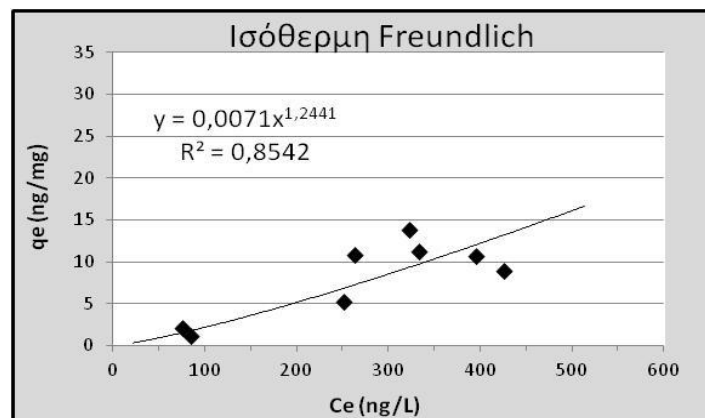
Τέλος παρουσιάζεται ένα παράδειγμα κοστολόγησης της ποσότητας του PAC WP7 που χρειάζεται για την απομάκρυνση των εξεταζόμενων ουσιών από τα λύματα.

1. *Triclosan (TCS)*

Ξεκινώντας με τον ενδοκρινικό διαταράκτη TCS, παρατίθενται τα στοιχεία για τον υπολογισμό των ισόθερμων Freundlich και Langmuir..

Πίνακας 4.13 Παράμετροι ισόθερμων κατά Freundlich και Langmuir, για τη TCS

Ci (ng/L)	m (mg/L)	qe = (Ci - Ce) / m (ng/mg)	Ce (ng/L)	Ce/qe (mg/L)
500,0	15	11,16	332,4	29,79
530,0	15	13,80	323,0	23,41
554,9	15	10,69	394,6	36,92
866,9	50	8,83	425,3	48,16
800,5	50	10,76	262,4	24,37
507,4	50	5,14	250,6	48,78
278,2	100	2,03	74,9	36,85
199,7	100	1,15	84,4	73,11



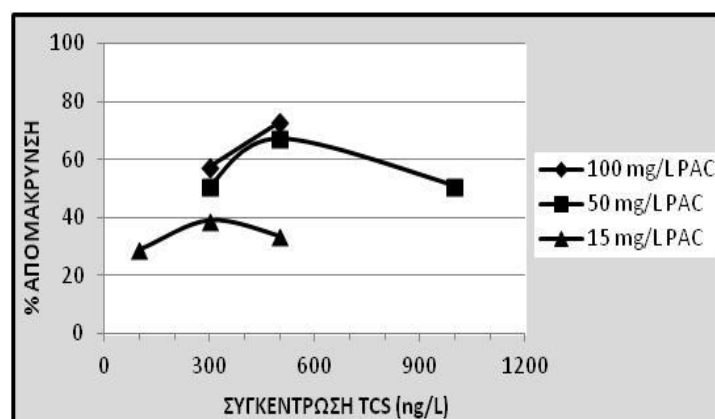
Διάγραμμα 4.19 Ισόθερμη Freundlich για τη TCS

Η εξίσωση Freundlich είναι της μορφής:

$$q_e = K \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$$

Με βάση το Διάγραμμα 4.19 η εξίσωση Freundlich για τη TCS παίρνει τη μορφή:

$$q_e = 0,0071 \cdot C_e^{\frac{1}{0,804}}$$



Διάγραμμα 4.20 Μεταβολή του ποσοστού απομάκρυνσης της TCS, ως προς την αρχική συγκέντρωσή της, για 3 συγκεντρώσεις ενεργού άνθρακα

Σύμφωνα με το Διάγραμμα 4.20 προκύπτει ότι σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις της TCS (300, 600 ng/L) όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του ενεργού άνθρακα το ποσοστό απομάκρυνσης της αυξάνεται επίσης. Επιπλέον συγκρίνοντας τα αποτελέσματα για την ίδια συγκέντρωση του PAC φαίνεται ότι το ποσοστό απομάκρυνσης παρουσιάζει ένα μέγιστο και στη συνέχεια μειώνεται καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση της ουσίας. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι πιθανόν η αρχική τιμή συγκέντρωσης της ουσίας επηρεάζει το ποσοστό απομάκρυνσης.

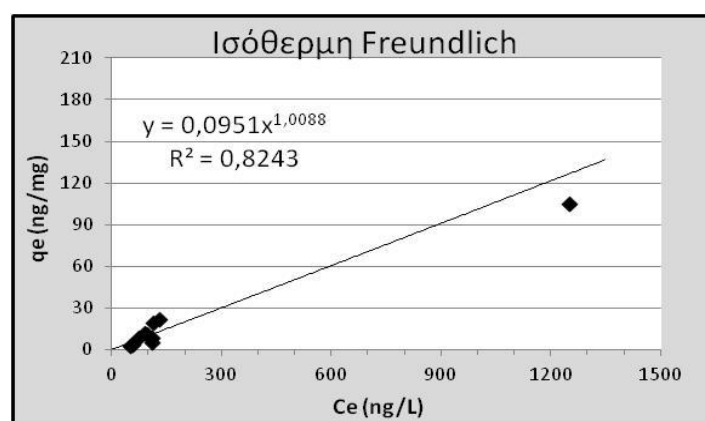
Σε αντίθεση με τα ανωτέρω αποτελέσματα οι Hernández – Leal, *et al.*, (2011) αναφέρουν μεγαλύτερη απομάκρυνση της TCS. Πιο συγκεκριμένα για συγκέντρωση της TCS ίση με 10 – 250 ng/L και αντίστοιχα 5 mg/L PAC και χρόνο επαφής 4 h, η απομάκρυνση της TCS από milliQ νερό ήταν 89 %. Αντίστοιχα οι Snyder, *et al.*, (2007) σε πειράματα που πραγματοποίησαν σε επιφανειακό νερό αναφέρουν ότι αφαίρεσαν τη TCS (συγκέντρωσης 100 ng/L) με τη χρήση PAC. Οι συγκεντρώσεις του PAC που πρόσθεσαν ήταν 5 και 35 mg/L. Χρησιμοποιώντας μεγαλύτερο χρόνο επαφής (5 h) η απομάκρυνση της TCS ήταν 71 % και 82 % αντίστοιχα.

## 2. *Bisphenol – A (BPA)*

Ο δεύτερος ενδοκρινικός διαταράκτης που εξετάστηκε ήταν η BPA με τα αποτελέσματα, όπως προέκυψαν από την ανάλυση με GC – MS, να παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 4.14 Παράμετροι ισόθερων κατά Freundlich και Langmuir, για τη BPA

Ci (ng/L)	m (mg/L)	qe = (Ci - Ce) / m (ng/mg)	Ce (ng/L)	Ce/qe (mg/L)
2825,0	15	105,11	1249,1	11,88
461,9	15	22,06	131,0	5,94
261,5	15	11,08	95,3	8,60
207,4	15	8,96	73,0	8,15
1089,7	50	19,52	113,7	5,83
710,9	50	12,41	90,5	7,29
269,3	50	4,28	55,4	12,96
209,3	50	3,18	50,4	15,84
981,3	100	8,71	109,8	12,61
660,3	100	5,50	109,9	19,96



Διάγραμμα 4.21 Ισόθερμη Freundlich για τη BPA

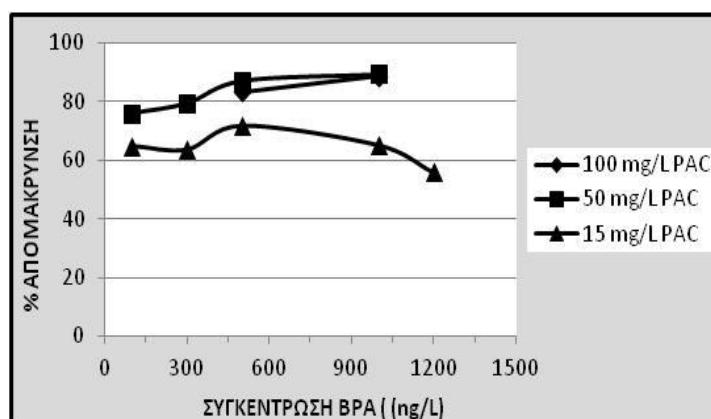
Η εξίσωση Freundlich είναι της μορφής:

$$q_e = K \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$$

Με βάση το Διάγραμμα 4.21 η εξίσωση Freundlich για τη BPA παίρνει τη μορφή:

$$q_e = 0,0951 \cdot C_e^{\frac{1}{0,991}}$$





Διάγραμμα 4.22 Μεταβολή του ποσοστού απομάκρυνσης της BPA, ως προς την αρχική συγκέντρωσή της, για 3 συγκεντρώσεις ενεργού άνθρακα

Από το Διάγραμμα 4.22 προκύπτει πως όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του PAC παρατηρείται αύξηση στο ποσοστό απομάκρυνσης της BPA, φτάνοντας το 90 % στις μεγάλες δόσεις PAC. Επιπλέον φαίνεται ότι για δεδομένη συγκέντρωση PAC το ποσοστό απομάκρυνσης δεν επηρεάστηκε σημαντικά από τη συγκέντρωση της BPA.

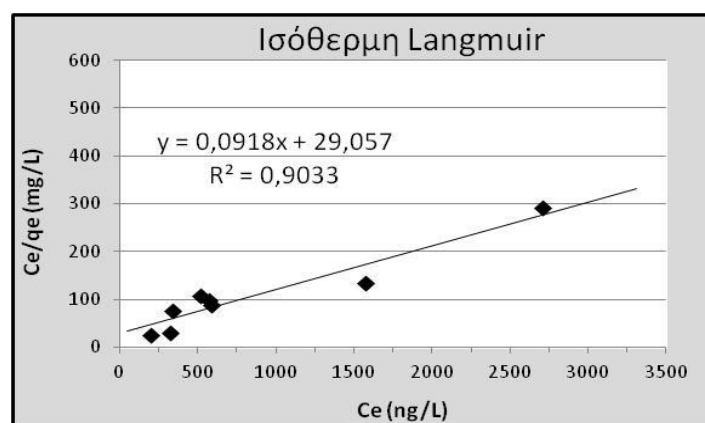
Αντίστοιχα αποτελέσματα έχουν καταγραφεί από τους Hernández – Leal, *et al.*, (2011) σε πειράματα που πραγματοποίησαν σε νερό milliQ με τη προσθήκη μικρορύπων, όπου αναφέρουν ότι χρειάστηκαν μόλις 5 min για την 90 % απομάκρυνση της BPA συγκέντρωσης 1200 µg/L με τη προσθήκη 0,1 gr PAC.

### 3. *Nonyphenol (NP)*

Η NP είναι μία ουσία που ανιχνεύεται συχνά στο περιβάλλον, της οποίας η παρουσία έχει συνδεθεί με ποικίλες επιπτώσεις. Σύμφωνα με τη ΚΥΑ 145/116/ της 8/3/2011 με θέμα «Καθορισμός μέτρων, όρων και διαδικασιών για επαναχρησιμοποίηση επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων και άλλες διατάξεις», προσδιορίζεται ότι για την επαναχρησιμοποίηση επεξεργασμένων αστικών λυμάτων, από εγκαταστάσεις που εξυπηρετούν πληθυσμό μεγαλύτερο από 100.000 ι.κ., θα πρέπει η συγκέντρωση της NP να είναι μικρότερη των 2 µg/L. Οι παράμετροι που χρειάζεται να υπολογιστούν για τη μαθηματική προσομοίωση των αποτελεσμάτων (που προέκυψαν από την ανάλυση με GC – MS) με τις εξισώσεις Freundlich και Langmuir, παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα

Πίνακας 4.15 Παράμετροι ισόθερμων κατά Freundlich και Langmuir, για τη NP

Ci (ng/L)	m (mg/L)	qe = (Ci - Ce) / m (ng/mg)	Ce (ng/L)	Ce/qe (mg/L)
2845,8	15	9,28	2706,6	291,65
310,1	15	7,53	197,1	26,17
286,8	15	4,38	339,9	77,6
2134	50	11,69	1579,2	135,08
853,7	50	10,51	328,4	31,24
1256,1	100	6,64	591,9	89,14
1156,5	100	5,8	576,4	99,37
990,7	100	4,72	519,1	109,97



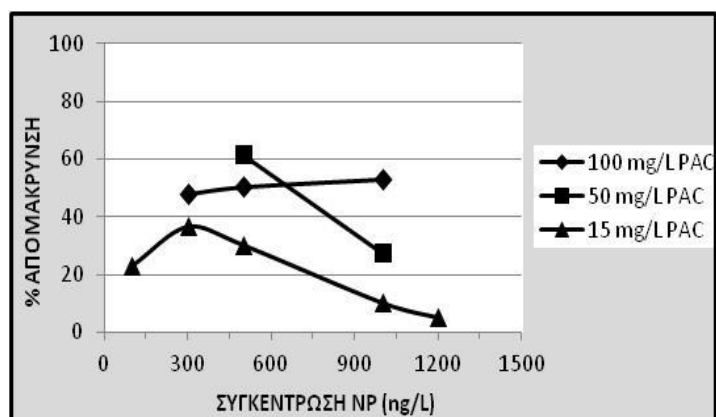
Διάγραμμα 4.23 Ισόθερμη Langmuir για τη NP

Η εξίσωση Langmuir είναι της μορφής:

$$q_e = \frac{a \cdot b \cdot C_e}{(1 + a \cdot C_e)}$$

Εφαρμόζοντας τον α' τρόπο γραμμικοποίησης (Κεφάλαιο 3 § 3.3.5) και με βάση το Διάγραμμα 4.23 η γραμμικοποιημένη μορφή της εξίσωσης Langmuir παίρνει τη μορφή:

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{a \cdot b} + \frac{C_e}{a} \rightarrow \frac{C_e}{q} = 0,0918 \cdot C_e + 29,057$$



Διάγραμμα 4.24 Μεταβολή του ποσοστού απομάκρυνσης της NP, ως προς την αρχική συγκέντρωση της, για 3 συγκεντρώσεις ενεργού άνθρακα

Από το Διάγραμμα 4.24 προκύπτει ότι για τη πλειοψηφία των δεδομένων καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του PAC παρατηρείται μεγαλύτερη απομάκρυνση της NP. Ωστόσο και σε αυτή τη περίπτωση φαίνεται ότι είναι πιθανό η αρχική συγκέντρωση της ουσίας να επηρεάζει αρνητικά το ποσοστό απομάκρυνσης.

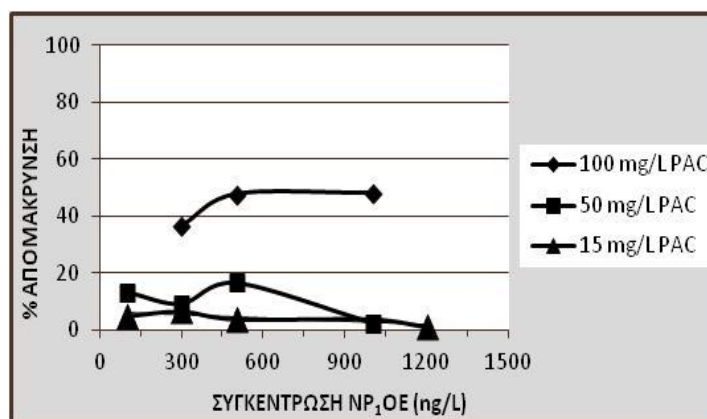
#### 4. *Nonyphenol monoethoxylate (NP<sub>1</sub>EO)*

Η τέταρτη ουσία που μελετήθηκε ήταν η NP<sub>1</sub>EO. Ακολουθεί όμοια ανάλυση.

Πίνακας 4.16 Παράμετροι ισόθερμων κατά Freundlich και Langmuir, για τη NP<sub>1</sub>EO

C <sub>i</sub> (ng/L)	m (mg/L)	q <sub>e</sub> = (C <sub>i</sub> - C <sub>e</sub> ) / m (ng/mg)	C <sub>e</sub> (ng/L)	C <sub>e</sub> /q <sub>e</sub> (mg/L)
1446,5	15	6,57	1347,9	205,15
1764,6	15	5,96	1675,3	281,09
1500,1	50	5	1250,1	250,02
1431,4	50	2,64	1299,4	492,19
1726,4	50	4,66	1493,3	320,45
2830,9	100	13,6	1468,9	108,01
2526,8	100	12,06	1319,9	109,44
2266,23	100	8,32	1433,8	172,33

Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν για την NP<sub>1</sub>EO δεν ήταν εφικτό να προσομοιώσουν μαθηματικά τη προσρόφηση της συγκεκριμένης ουσίας στον ενεργό άνθρακα σε σκόνη ούτε με την ισόθερμη Freundlich ούτε με τη Langmuir.



Διάγραμμα 4.25 Μεταβολή του ποσοστού απομάκρυνσης της NP<sub>1</sub>EO, ως προς την αρχική συγκέντρωσή της, για 3 συγκεντρώσεις ενεργού άνθρακα

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα από το Διάγραμμα 4.25 φαίνεται ότι για συγκεντρώσεις ενεργού άνθρακα μικρότερες των 50 mg/L δεν μεταβάλλεται σημαντικά το ποσοστό απομάκρυνσης της NP<sub>1</sub>EO, το οποίο δεν ξεπέρασε το 20 %. Ακόμη και στη περίπτωση που προστέθηκε μεγάλη δόση PAC (100 mg/L) η αφαίρεση της NP<sub>1</sub>EO ήταν της τάξεως του 50 %, ενώ φαίνεται ότι είχε την τάση να παραμείνει σταθερή από κάποια συγκέντρωση της ουσίας και μετά.

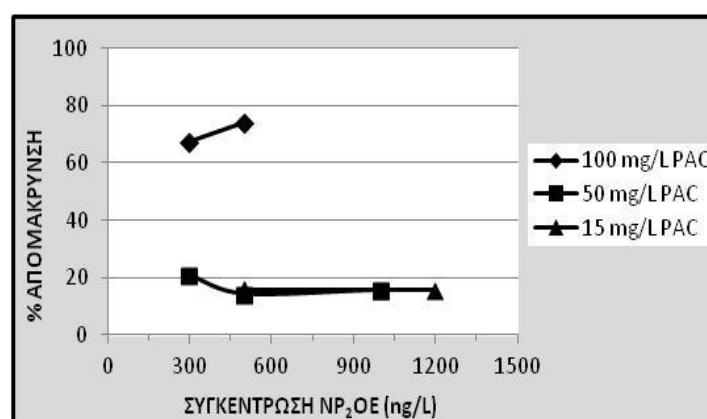
##### 5. *Nonyphenol diethoxylate (NP<sub>2</sub>EO)*

Η τελευταία ουσία που ανήκει στους ενδοκρινικούς διαταράκτες που επίσης μελετήθηκε ως προς την απομάκρυνση της από τριτοβάθμια επεξεργασμένα λύματα με τη χρήση PAC ήταν η NP<sub>2</sub>EO. Η ανάλυση με GC – MS έδωσε τα ακόλουθα αποτελέσματα.

Πίνακας 4.17 Παράμετροι ισόθερων κατά Freundlich και Langmuir, για τη NP<sub>2</sub>EO

C <sub>i</sub> (ng/L)	m (mg/L)	q <sub>e</sub> = (C <sub>i</sub> - C <sub>e</sub> ) / m (ng/mg)	C <sub>e</sub> (ng/L)	C <sub>e</sub> /q <sub>e</sub> (mg/L)
2465,9	15	25,8	2079,6	80,6
1851,7	15	19,6	1557,4	79,45
2683,9	50	8,42	2262,6	268,71
1873,9	50	5,36	1605,9	299,6
1624,7	50	6,77	1285,8	189,92
1202,5	100	8,89	313,2	35,23
1373,6	100	9,24	449,4	48,63

Τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν για την NP<sub>2</sub>EO φαίνεται να μην προσομοιώνουν τη προσρόφηση της στον ενεργό άνθρακα σε σκόνη ούτε με την ισόθερμη Freundlich ούτε με τη Langmuir.



Διάγραμμα 4.26 Μεταβολή του ποσοστού απομάκρυνσης της NP<sub>2</sub>EO, ως προς την αρχική συγκέντρωσή της, για 3 συγκεντρώσεις ενεργού άνθρακα

Από το Διάγραμμα 4.26 φαίνεται ότι για συγκεντρώσεις ενεργού άνθρακα μικρότερες των 50 mg/L δεν μεταβάλλεται σημαντικά το ποσοστό απομάκρυνσης της NP<sub>2</sub>EO, το παρέμεινε περίπου σταθερό στο 18 % ανεξαρτήτως της αύξησης της συγκέντρωσης της ουσίας. Ωστόσο στη περίπτωση που προστέθηκε μεγάλη δόση PAC (100 mg/L) η αφαίρεση της NP<sub>2</sub>EO αυξήθηκε σημαντικά και κυμάνθηκε μεταξύ 70 – 75 %.

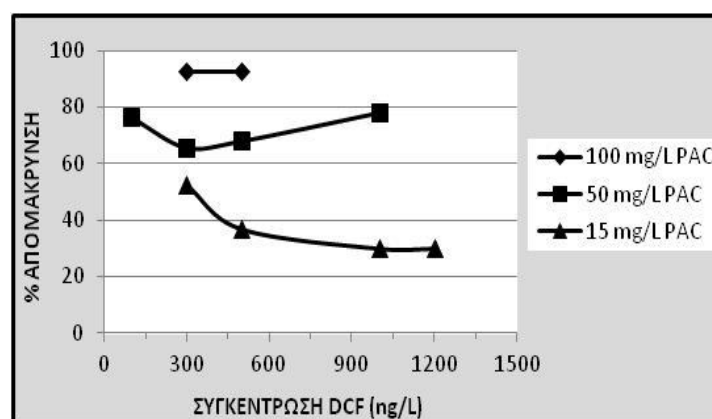
6. *Diclofenac (DCF)*

Αρχίζοντας από τη DCF, στη συνέχεια θα μελετηθούν οι εναπομείναντες τρεις φαρμακευτικές ενώσεις. Όπως και με τις προηγούμενες ουσίες θα πραγματοποιηθεί ανάλογη ανάλυση των αποτελεσμάτων.

Πίνακας 4.18 Παράμετροι ισόθερμων κατά Freundlich και Langmuir, για τη DCF

Ci (ng/L)	m (mg/L)	$q_e = (C_i - C_e) / m$ (ng/mg)	Ce (ng/L)	Ce/qe (mg/L)
1570,1	15	31,4	1099,02	35
449,1	15	11	283,9	25,8
301,2	15	10,46	114,24	10,9
1125,77	50	17,56	247,4	14,1
302,1	50	3,96	103,8	26,2
215,3	50	3,28	50,8	15,5
2495,4	100	23,72	123,4	5,21
1319,1	100	12,2	98,4	8,1

Τελικά δεν ήταν δυνατή η μαθηματική προσομοίωση της DCF ούτε με την ισόθερμη Freundlich ούτε με τη Langmuir.



Διάγραμμα 4.27 Μεταβολή του ποσοστού απομάκρυνσης της DCF, ως προς την αρχική συγκέντρωση της, για 3 συγκεντρώσεις ενεργού άνθρακα

Με βάση τα πειραματικά δεδομένα που απεικονίζονται στο Διάγραμμα 4.26 προέκυψε ότι η συγκέντρωση του ενεργού άνθρακα σε σκόνη επηρεάζει σημαντικά το ποσοστό απομάκρυνσης. Η μέγιστη απομάκρυνση της DCF παρατηρήθηκε στη περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε η μεγαλύτερη συγκέντρωση PAC (100 mg/L) και ήταν στο 90 %.

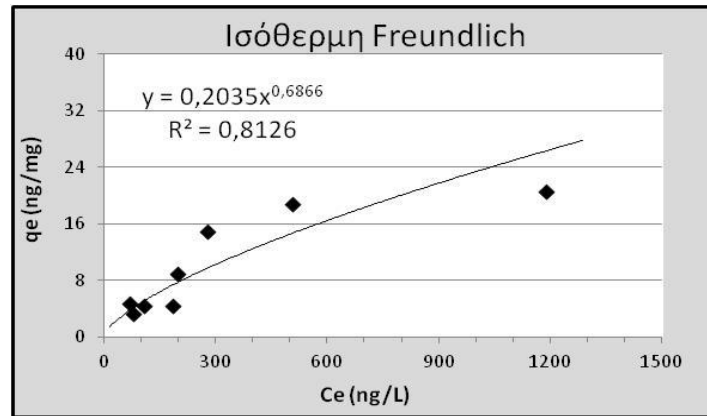
Παρόμοια αποτελέσματα επετεύχθησαν από τη Säfström, (2008), η οποία πραγματοποίησε πειράματα χρησιμοποιώντας αστικά λύματα, στα οποία πρόσθεσε PAC και φαρμακευτικές ουσίες. Η αρχική συγκέντρωση της DCF ήταν 100 µg/L και του PAC αντίστοιχα 0,6 g/L. Για χρόνο επαφής 5 min αναφέρει ότι η απομάκρυνση της DCF ήταν πάνω από 90 %. Επίσης υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης αναφέρονται από τους Serrano, *et al.*, (2011). Πιο αναλυτικά σε πειράματα τους μελέτησαν την απομάκρυνση της DCF (αρχικής συγκέντρωσης 10 µg/L) από αστικά λύματα με τη χρήση βιοαντιδραστήρα με μεμβράνες, όπου προστέθηκε PAC (συγκέντρωσης 1 g/L). Το αποτέλεσμα ήταν η αφαίρεση της DCF κατά 93 %.

### 7. Naproxen (NPX)

Η δεύτερη φαρμακευτική ένωση που μελετήθηκε ήταν η NPX. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ανάλυση με GC – MS για τη NPX, παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 4.19 Παράμετροι ισόθερμων κατά Freundlich και Langmuir, για τη NPX

C <sub>i</sub> (ng/L)	m (mg/L)	q <sub>e</sub> = (C <sub>i</sub> - C <sub>e</sub> ) / m (ng/mg)	C <sub>e</sub> (ng/L)	C <sub>e</sub> /q <sub>e</sub> (mg/L)
1496,9	15	20,53	1188,91	57,9
331,9	15	8,96	197,6	22,1
1446,4	50	18,82	504,9	26,8
1023,2	50	14,93	276,6	18,5
404,9	50	4,45	182,4	41,0
325,1	50	4,36	107,1	24,6
546,1	100	4,78	67,5	14,1
395,1	100	3,18	76,4	24,0



Διάγραμμα 4.28 Ισόθερμη Freundlich για τη NPX

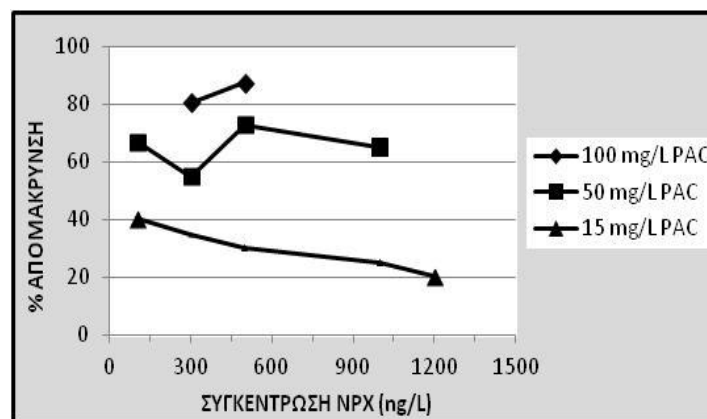
Η εξίσωση Freundlich είναι της μορφής:

$$q_e = K \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$$

Με βάση το Διάγραμμα 4.28 η εξίσωση Freundlich για τη περίπτωση της NPX παίρνει τη μορφή:

$$q_e = 0,2035 \cdot C_e^{\frac{1}{1,456}}$$

Στη συνέχεια απεικονίζονται τα ποσοστά απομάκρυνσης της NPX, με τη προσθήκη (PAC) συγκέντρωσης 15, 50, 100 mg/L, για διαφορετικές συγκεντρώσεις της NPX.



Διάγραμμα 4.29 Μεταβολή του ποσοστού απομάκρυνσης της NPX, ως προς την αρχική συγκέντρωσή της, για 3 συγκεντρώσεις ενεργού άνθρακα

Όμοια με τη περίπτωση της DCF προέκυψαν τα αποτελέσματα της NPX. Σύμφωνα με το Διάγραμμα 4.28 απεικονίζεται η εξάρτηση του ποσοστού απομάκρυνσης της



ουσίας από τη συγκέντρωση του ενεργού άνθρακα. Παρόμοια ποσοστά απομάκρυνσης με τη DCF παρουσιάστηκαν και για τη NPX.

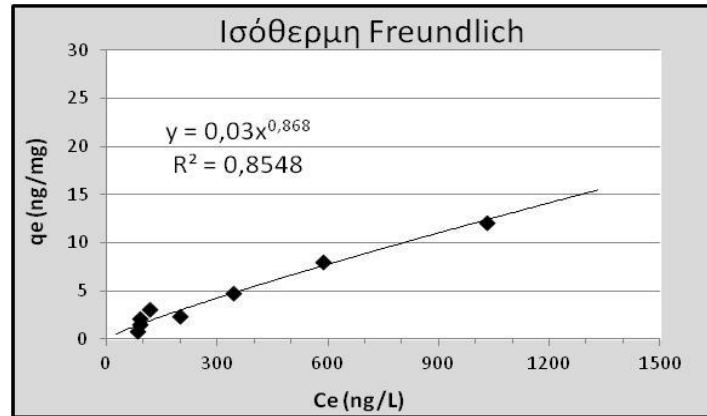
Σε σύγκριση με τη βιβλιογραφία οι Yu, *et al.*, (2009) έχουν επιτύχει υψηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης σε σχέση με τη παρούσα εργασία. Πιο συγκεκριμένα αναφέρουν ότι για να επιτευχθεί η 90 % απομάκρυνση της NPX (500 ng/L) από επεξεργασμένο νερό η απαιτούμενη δόση του PAC είναι 16 mg/L. Επίσης υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης αναφέρει η Säfström, (2008) που πραγματοποίησε πειράματα σε αστικά λύματα. Αναφέρει ότι προσθέτοντας PAC συγκέντρωσης 0,05 g/L σε ενεργό ιλύ από αστικά λύματα και εμβολιάζοντας τα με φαρμακευτικές ενώσεις συμπεριλαμβανομένης της NPX ( $C_0 = 100 \mu\text{g/L}$ ), η απομάκρυνση της ουσίας αυτής έφτασε το 92 %. Ακόμη οι Serrano, *et al.*, (2011) αναφέρουν ότι σε σύστημα SMBR που επεξεργαζόταν συνθετικά αστικά λύματα, η απομάκρυνση της NPX ( $C_0 = 10 \mu\text{g/L}$ ), με τη προσθήκη 1 g/L PAC ήταν μεταξύ 42 – 64 %.

#### 8. *Ibuprofen (IBF)*

Προτελευταία φαρμακευτική ένωση που μελετήθηκε ήταν η ibuprofen. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ανάλυση με GC – MS για τη IBF, παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 4.20 Παράμετροι ισόθερμων κατά Freundlich και Langmuir, για τη IBF

$C_i$ (ng/L)	$m$ (mg/L)	$q_e = (C_i - C_e) / m$ (ng/mg)	$C_e$ (ng/L)	$C_e/q_e$ (mg/L)
1213,29	15	12,08	1032	85,4
707,8	15	8	587,8	73,5
414,2	15	4,73	343,1	72,55
1015,26	50	2,32	198,4	85,5
198,1	50	2,13	91,3	42,9
427,4	100	3,11	116,1	37,3
241,9	100	1,49	92	61,7
162,2	100	0,77	84,8	110,1



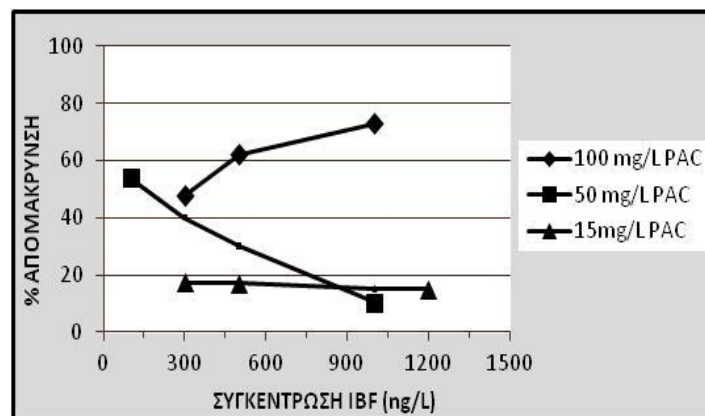
Διάγραμμα 4.30 Ισόθερμη Freundlich για τη IBF

Η εξίσωση Freundlich είναι της μορφής:

$$q_e = K \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$$

Με βάση το Διάγραμμα 4.29 η εξίσωση Freundlich για τη IBF παίρνει τη μορφή:

$$q_e = 0,03 \cdot C_e^{\frac{1}{1,152}}$$



Διάγραμμα 4.31 Μεταβολή του ποσοστού απομάκρυνσης της IBF, ως προς την αρχική συγκέντρωσή της, για 3 συγκεντρώσεις ενεργού άνθρακα

Σύμφωνα με το Διάγραμμα 4.30 στα δεδομένα που αναφέρονται σε συγκέντρωση 50 mg/L PAC, είναι πιθανό να έχει γίνει πειραματικό σφάλμα. Για τις χαμηλές συγκεντρώσεις (15 mg/L) η απομάκρυνση της IBF δεν ξεπέρασε το 20 %. Αντίθετα όταν προστέθηκε μεγαλύτερη δόση (100 mg/L), το ποσοστό αυξήθηκε στο 70 %.

Βιβλιογραφικά έχει αναφερθεί από τους Serrano, *et al.*, (2011) ότι η προσθήκη PAC (1 g/L), σε σύστημα SMBR μπορεί να απομακρύνει την IBF ( $C_0 = 10 \mu\text{g/L}$ )

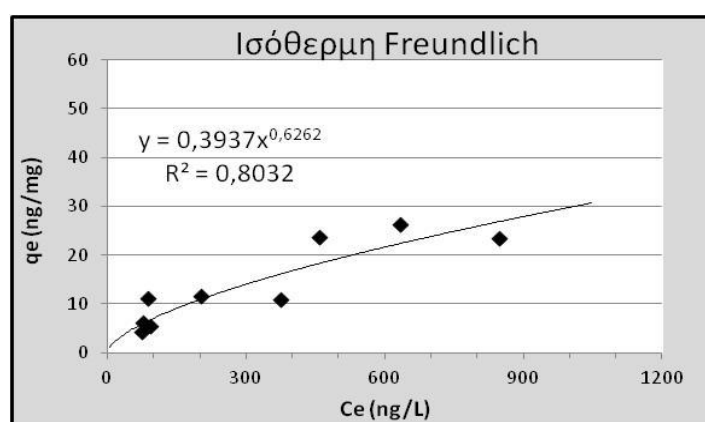
κατά 90 % μετά από 140 ημέρες λειτουργίας. Ακόμη η Säfström, (2008) αναφέρει ότι η IBF απομακρύνεται πλήρως κατά τη βιολογική επεξεργασία και ότι δεν υπάρχει η ανάγκη πρόσθεσης ενεργού άνθρακα.

### 9. Ketoprofen (KTP)

Τελευταία φαρμακευτική ένωση που μελετήθηκε ως προς την ικανότητα του PAC να την αφαιρέσει από τριτοβάθμια επεξεργασμένα λύματα, ήταν η ουσία KTP.

Πίνακας 4.21 Παράμετροι ισόθερμων κατά Freundlich και Langmuir, για τη KTP

Ci (ng/L)	m (mg/L)	qe = (Ci - Ce) / m (ng/mg)	Ce (ng/L)	Ce/qe (mg/L)
1200	15	23,57	846,3	35,9
1027,3	15	26,3	633,2	24,1
539,2	15	10,96	374,7	34,2
379,7	15	11,74	203,5	17,3
1645,4	50	23,8	457,9	19,2
361,5	50	5,37	92,5	17,2
1204,3	100	11,16	87,6	7,8
703,3	100	6,25	78	12,5
499,5	100	4,2	75,4	18



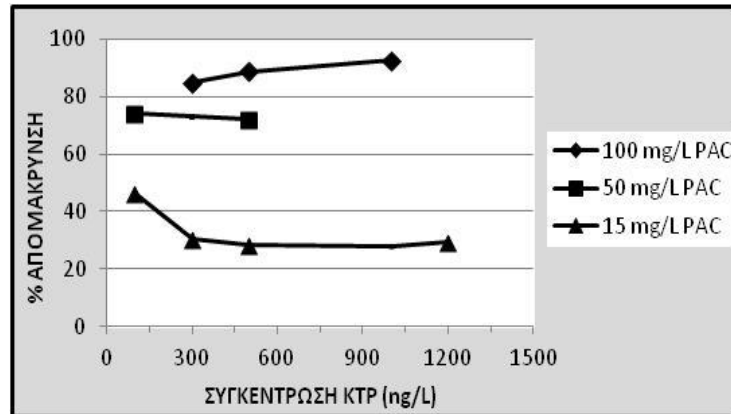
Διάγραμμα 4.32 Ισόθερμη Freundlich για τη KTP

Η εξίσωση Freundlich είναι της μορφής:

$$q_e = K \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$$

Με βάση το Διάγραμμα 4.31 η εξίσωση Freundlich για τη περίπτωση της KTP παίρνει τη μορφή:

$$q_e = 0,3937 \cdot C_e^{\frac{1}{1,597}}$$



Διάγραμμα 4.33 Μεταβολή του ποσοστού απομάκρυνσης της KTP, ως προς την αρχική συγκέντρωσή της, για 3 συγκεντρώσεις ενεργού άνθρακα

Αρχικά με βάση το Διάγραμμα 4.32 προκύπτει ότι για τη μικρότερη δόση PAC που προστέθηκε (15 mg/L) η απομάκρυνση της KTP ήταν η ίδια (30 %) για τις περισσότερες αρχικές συγκεντρώσεις της ουσίας. Αντίθετα για συγκεντρώσεις PAC μεγαλύτερες των 50 mg/L προέκυψε σημαντική αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης της KTP, με μέγιστη τιμή 90 %. Γενικότερα η KTP είχε παρόμοια συμπεριφορά με τη DCF και τη NPX.

Αντίστοιχα αποτελέσματα αναφέρει η Säfström, (2008) σε batch πειράματα με αστικά λύματα η προσθήκη PAC δόσης 0,6 g/L και για χρόνο επαφής 5 min η απομάκρυνση της KTP ήταν άνω του 90 %. Αντίστοιχα σε πειράματα συνεχούς λειτουργίας η προσθήκη PAC δόσης 0,05 g/L, η αφαίρεση της KTP ήταν 85 %

Συμπερασματικά η προσρόφιση στον ενεργό άνθρακα σε σκόνη (PAC) είχε παρόμοια απόδοση ανάμεσα στους ενδοκρινικούς διαταράκτες και στις φαρμακευτικές ενώσεις που μελετήθηκαν στη παρούσα εργασία. Συνολικά φάνηκε ότι για μικρές συγκεντρώσεις PAC (15 mg/L) η απομάκρυνση των ουσιών που

μελετήθηκαν κυμάνθηκε κατά μέσο όρο από 10 – 35 %. Εξαιρέση αποτέλεσε η bisphenol – A η οποία είχε ικανοποιητική απομάκρυνση (60 %).

Αντίθετα στη περίπτωση που προστέθηκαν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις PAC (50 – 100 mg/L) επιτεύχθηκαν καλύτερα αποτελέσματα. Πιο συγκεκριμένα για τη πλειοψηφία των ουσιών τα ποσοστά απομάκρυνσης ήταν υψηλά και κυμάνθηκαν από 50 – 90 %. Εξαιρέση αποτέλεσαν δύο ενδοκρινικοί διαταράκτες οι NP<sub>1</sub>EO και η NP<sub>2</sub>EO, των οποίων η απομάκρυνση ήταν χαμηλή (10 – 18 %).

Επίσης φάνηκε ότι οι φαρμακευτικές ενώσεις (πλην της ibuprofen) έδειξαν όμοια συμπεριφορά ως προς τη προσρόφηση στον ενεργό άνθρακα, κάτι που για την ομάδα των ουσιών που ανήκουν στους ενδοκρινικούς διαταράκτες δεν ισχύει.

Τέλος για τη πλειοψηφία των ουσιών που εξετάστηκαν τα πειραματικά δεδομένα έδειξαν ότι η αρχική συγκέντρωση των ουσιών επηρέασε τη προσρόφηση τους στον ενεργό άνθρακα και κατ' επέκταση το ποσοστό απομάκρυνσης τους.

*Παράδειγμα κοστολόγησης χρήσης ενεργού άνθρακα (PAC WP7)*

Γενικά ο ενεργός άνθρακας σε σκόνη χρησιμοποιείται κατά τη τριτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων, κυρίως για την απομάκρυνση χρώματος, οσμών και οργανικών ενώσεων. Αφού προστεθεί στα λύματα, παραμένει υπό ανάδευση για κάποιο συγκεκριμένο χρονικό διάστημα για να προσροφηθούν οι ανεπιθύμητες ουσίες. Στη συνέχεια αφήνεται να καθιζάνει για να συλλεχθεί και τέλος να απομακρυνθεί. Οπότε επειδή πρόκειται για ένα υλικό που μετά το τέλος της χρήσης του δεν θα επαναχρησιμοποιηθεί, είναι σημαντικό να είναι γνωστό το κόστος που θα πρέπει να καταβληθεί για την αγορά του, για τη συγκεκριμένη χρήση που προορίζεται.

Αρχικά για να υπολογιστούν οι συγκεντρώσεις ενεργού άνθρακα που απαιτούνται για την απομάκρυνση των εξεταζόμενων ουσιών χρησιμοποιήθηκαν οι εξισώσεις Freundlich που προέκυψαν από τα πειράματα της παρούσας εργασίας. Επιπλέον για τους υπολογισμούς έχουν γίνει οι ακόλουθες παραδοχές:

1. αρχική συγκέντρωση ουσιών = **1000 ng/L**
2. επιθυμητή τελική συγκέντρωση ουσιών = **100 ng/L**
3. κόστος ενεργού άνθρακα σε σκόνη (PAC WP7) = **2,5 €/kg**

Με βάση τον Πίνακα 4.22 υπολογίστηκε για τις συγκεκριμένες ουσίες, με βάση τις παραδοχές που αναφέρονται, η συγκέντρωση ενεργού άνθρακα σε σκόνη (m) που χρειάζεται να προστεθεί για την απομάκρυνση τους κατά 90 %. Η συγκέντρωση που θα επιλεγεί για τον υπολογισμό του κόστους του PAC θα είναι η μεγαλύτερη που θα προκύψει από τους υπολογισμούς (**9,92 mg/L**).

Πίνακας 4.22 Παράμετροι υπολογισμού συγκέντρωσης PAC

ΟΥΣΙΑ	Εξίσωση Freundlich	C <sub>i</sub> (ng/L)	C <sub>e</sub> (ng/L)	q <sub>e</sub> = (C <sub>i</sub> -C <sub>e</sub> )/m (ng/mg)	m (mg/L)
TCS	$q_e = 0,0071 \cdot C_e^{\frac{1}{0,804}}$	1000	100	900/m	2,18
BPA	$q_e = 0,0951 \cdot C_e^{\frac{1}{0,991}}$	1000	100	900/m	<b>9,92</b>
NPX	$q_e = 0,2035 \cdot C_e^{\frac{1}{1,456}}$	1000	100	900/m	4,81
IBU	$q_e = 0,03 \cdot C_e^{\frac{1}{1,152}}$	1000	100	900/m	6,04
KTP	$q_e = 0,3937 \cdot C_e^{\frac{1}{1,597}}$	1000	100	900/m	7,4

Υποθέτοντας ότι μία μονάδα επεξεργασίας λυμάτων εξυπηρετεί πληθυσμό 40000 κατοίκων, με μέση παραγωγή λυμάτων 200 L/κάτοικο/d τότε το κόστος χρήσης του PAC WP7 για την απομάκρυνση των συγκεκριμένων ουσιών κατά 90 % από επεξεργασμένα λύματα είναι:

$$9,92 \frac{\text{mg άνθρακα}}{\text{L λυμάτων}} \cdot 2,5 \frac{\text{€}}{\text{kg άνθρακα}} \cdot 200 \frac{\text{L}}{\text{κάτ.} \cdot \text{d}} \cdot 40000 \text{ κάτ.} \cong 200 \frac{\text{€}}{\text{d}} \text{ ή } 72000 \frac{\text{€}}{\text{yr}}$$

#### 4.4 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ UV ΚΑΙ UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ΣΤΗ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΒΑΚΤΗΡΙΟΥ *Vibrio fischeri*

##### 4.4.1 Εισαγωγή

Σκοπός των πειραμάτων είναι ο προσδιορισμός της τοξικότητας των ενδοκρινικών και φαρμακευτικών ουσιών, σύμφωνα με τη μέθοδο μέτρησης της αναχαίτισης της φωταύγειας του βακτηρίου *Vibrio fischeri* (ISO 11348, DIN 38412 L34/L341). Η μέθοδος βασίζεται στον προσδιορισμό της μείωσης της φωταύγειας σε καλλιέργειες του βακτηρίου *Vibrio fischeri* κατά την επαφή του με την υπό διερεύνηση τοξική ουσία.

Η τοξικότητα ενός δείγματος εκφράζεται μέσω των παραμέτρων GL<sub>20</sub> και GL<sub>50</sub> που αποτελούν τις αραιώσεις του δείγματος που προκαλούν μείωση της φωτοβόλου ιδιότητας του *Vibrio fischeri* κατά 20% και 50% αντίστοιχα. Συνήθως, ιδιαίτερα τοξικά διαλύματα θεωρούνται αυτά που η απαιτούμενη αραιώση τους υπερβαίνει το 1:100 για μείωση της φωταύγειας λιγότερο από 20% (GL<sub>20</sub>), μέτρια τοξικά όταν η απαιτούμενη αραιώση για την GL<sub>20</sub> είναι μεταξύ 1:10 - 1:100 και λίγο τοξικά τα διαλύματα που απαιτείται αραιώση μικρότερη του 1:10. (Wang, *et al.*, 2002) Οι θεωρητικές τιμές GL<sub>20</sub> και GL<sub>50</sub> προκύπτουν αντίστοιχα από τις τιμές των EC<sub>20</sub> και EC<sub>50</sub> που υπολογίστηκαν κατά τη συνολική παρουσία των ενώσεων στο διάλυμα.

##### 4.4.2 Εφαρμογή της μεθόδου UV σε υπερκάθαρο νερό

Ο προσδιορισμός της τοξικότητας των ενδοκρινικών διαταρακτών και των φαρμακευτικών ουσιών πραγματοποιήθηκε σε διάλυμα υπερκάθαρου νερού που περιείχε όλες τις εξεταζόμενες χημικές ενώσεις (triclosan, bisphenol – A, nonyphenol, nonyphenol monoethoxylates, nonyphenol diethoxylates, diclofenac, naproxen, ibuprofen, ketoprofen). Η τελική συγκέντρωση των χημικών ενώσεων ήταν 2000 ng/L σε τελικό όγκο δείγματος 90 ml. Στη συνέχεια αυτό το δείγμα εκτέθηκε στην υπεριώδη ακτινοβολία, έντασης 150 mJ/cm<sup>2</sup> για 12 min.

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για την εφαρμογή της υπεριώδους ακτινοβολίας αναφέρεται στο Κεφάλαιο 3 §3.1.2. Το επόμενο βήμα είναι η προπεξεργασία του δείγματος (Κεφάλαιο 3, §3.4.5) για να πραγματοποιηθεί στη

συνέχεια η μέτρηση της τοξικότητας (Κεφάλαιο 3, §3.4.6). Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τον προσδιορισμό της τοξικότητας φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 4.23 Αποτελέσματα τοξικότητας με τη μέθοδο UV σε υπερκάθαρο νερό

GL (1/αραίωση)	% αναχαίτιση
2	< 10
10	< 10

Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.65 προέκυψε ότι οι εξεταζόμενες ουσίες που περιέχονταν σε υπερκάθαρο νερό, κατά την έκθεση τους στην υπεριώδη ακτινοβολία (έντασης 150 mJ/cm<sup>2</sup>), δεν εμφάνισαν τοξικότητα. Αυτό προέκυψε από τον προσδιορισμό του ποσοστού αναχαίτισης της φωταύγειας του βακτηρίου *Vibrio fischeri*, το οποίο υπολογίστηκε μικρότερο του 10 %.

Ακόμη σύμφωνα με τη μέθοδο ISO 11348, DIN 38412 L34/L341 για ποσοστά αναχαίτισης μικρότερα του 10 % δεν υπολογίζεται η τιμή EC<sub>20</sub>. Τέλος τα διαλύματα των ουσιών στο υπερκάθαρο νερό που εκτέθηκαν στη UV ακτινοβολία χαρακτηρίζονται ως μη τοξικά σύμφωνα με τη μέθοδο βιοφωταύγειας του *Vibrio fischeri*.

#### 4.4.3 Εφαρμογή της μεθόδου UV σε δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα

Ο προσδιορισμός της τοξικότητας των ενδοκρινικών διαταρακτών και φαρμακευτικών ουσιών πραγματοποιήθηκε σε δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα που προέρχονταν από το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων Ψυττάλειας. Τα λύματα όγκου 1 L εμβολιάστηκαν με όλες τις εξεταζόμενες χημικές ενώσεις της παρούσας εργασίας (triclosan, bisphenol – A, nonyphenol, nonyphenol monoethoxylates, nonyphenol diethoxylates, diclofenac, naproxen, ibuprofen, ketoprofen), έτσι ώστε η συγκέντρωση να είναι 1000 ng/L. Στη συνέχεια ποσότητα 90 ml λυμάτων και ουσιών εκτέθηκε σε υπεριώδη ακτινοβολία (UV), έντασης 150 mJ/cm<sup>2</sup> για περίπου 12 min.

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για την εφαρμογή της υπεριώδους ακτινοβολίας αναφέρεται στο Κεφάλαιο 3 §3.1.2. Το επόμενο βήμα είναι η προπεξεργασία του δείγματος (Κεφάλαιο 3, §3.4.5) για να πραγματοποιηθεί ο προσδιορισμός της τοξικότητας (Κεφάλαιο 3, §3.4.6). Τα πειραματικά αποτελέσματα



που προέκυψαν από τον προσδιορισμό της τοξικότητας των ενδοκρινικών διαταρακτών και φαρμακευτικών ουσιών σε δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα των αναφέρονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 4.24 Αποτελέσματα τοξικότητας με τη μέθοδο UV σε δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα

GL (1/αραίωση)	% αναχαιτίση
2	< 10
8	< 10
20	< 10

Τελικά από τα πειραματικά αποτελέσματα προέκυψε ότι οι ουσίες που μελετήθηκαν στη παρούσα εργασία στη περίπτωση που περιέχονταν σε δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα, κατά την έκθεση τους στην υπεριώδη ακτινοβολία (έντασης 150 mJ/cm<sup>2</sup>), δεν εμφάνισαν τοξικότητα. Αυτό προέκυψε από τον προσδιορισμό του ποσοστού αναχαιτίσης της φωταύγειας του βακτηρίου *Vibrio fischeri*, το οποίο υπολογίστηκε μικρότερο του 10 %. Επιπλέον σύμφωνα με τη μέθοδο ISO 11348, DIN 38412 L34/L341 στη περίπτωση που τα ποσοστά αναχαιτίσης προσδιορίζονται μικρότερα του 10 % δεν υπολογίζεται η τιμή EC<sub>20</sub>. Τέλος τα διαλύματα των ουσιών στα δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα που είχαν εκτεθεί στη UV ακτινοβολία χαρακτηρίζονται ως μη τοξικά σύμφωνα με τη μέθοδο βιοφωταύγειας του *Vibrio fischeri*.

#### 4.4.4 Σύγκριση αποτελεσμάτων μεθόδου UV ως προς τη τοξικότητα μεταξύ υπερκάθαρου νερού και δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων

Στη πρώτη περίπτωση οι εξεταζόμενες χημικές ενώσεις αρχικής συγκέντρωσης 2000 ng/L περιέχονταν σε υπερκάθαρο νερό, εκτέθηκαν σε υπεριώδη ακτινοβολία (έντασης 150 mJ/cm<sup>2</sup>). Τα αποτελέσματα του προσδιορισμού της τοξικότητας έδειξαν ότι τα δείγματα που προέκυψαν μετά την έκθεση στη UV ακτινοβολία ήταν μη τοξικά.

Στη δεύτερη περίπτωση οι ίδιες χημικές ενώσεις αρχικής συγκέντρωσης 1000 ng/L περιέχονταν σε δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα, εκτέθηκαν επίσης σε

υπεριώδη ακτινοβολία (έντασης  $150 \text{ mJ/cm}^2$ ). Όμοια με τη προηγούμενη περίπτωση τα δείγματα που προέκυψαν μετά την έκθεση στη UV ακτινοβολία χαρακτηρίστηκαν ως μη τοξικά.

Συμπερασματικά προκύπτει ότι και στις δύο περιπτώσεις δεν παρουσιάζεται τοξικότητα των ουσιών μετά από την επεξεργασία με την υπεριώδη ακτινοβολία (έντασης  $150 \text{ mJ/cm}^2$ ). Ωστόσο αν και στις δύο περιπτώσεις τα ποσοστά αναχαίτισης ήταν μικρότερα του 10 %, έχουν αναφερθεί προηγουμένως (§ 4.4.3, 4.4.4) τα ακριβή ποσοστά αναχαίτισης τα οποία ήταν  $< 3 \%$  για το υπερκάθαρο νερό και  $< 8 \%$  για τα δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα. Αυτή η διαφορά στα ποσοστά αναχαίτισης αν και ουσιαστικά χαρακτηρίζεται ως αμελητέα, είναι πιθανόν να οφείλεται στην παρουσία και άλλων οργανικών ενώσεων στα λύματα. Υπάρχει το ενδεχόμενο αυτές οι οργανικές ενώσεις κατά την έκθεση τους στη UV ακτινοβολία να σχηματίζουν τοξικά παραπροϊόντα. Παρόλα αυτά αυτό αποτελεί ένα ενδεχόμενο το οποίο δεν έχει επιβεβαιωθεί πειραματικά.

#### 4.4.5 Εφαρμογή της μεθόδου UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> σε υπερκάθαρο νερό

Ο προσδιορισμός της τοξικότητας των ενδοκρινικών διαταρακτών και φαρμακευτικών ουσιών πραγματοποιήθηκε σε διάλυμα υπερκάθαρου νερού που περιείχε όλες τις εξεταζόμενες χημικές ενώσεις (triclosan, bisphenol – A, nonyphenol, nonyphenol monoethoxylates, nonyphenol diethoxylates, diclofenac, naproxen, ibuprofen, ketoprofen). Η τελική συγκέντρωση των χημικών ενώσεων επιλέχθηκε να είναι  $2000 \text{ ng/L}$  σε τελικό όγκο δείγματος  $90 \text{ ml}$ . Στη συνέχεια προστέθηκε διάλυμα H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 % με συγκέντρωση  $12 \text{ mg/L}$ . Αμέσως μετά το δείγμα εκτέθηκε σε υπεριώδη ακτινοβολία, έντασης  $150 \text{ mJ/cm}^2$  για περίπου  $12 \text{ min}$ . Μόλις έληξε ο χρόνος έκθεσης του δείγματος στην υπεριώδη ακτινοβολία, το δείγμα απομακρύνθηκε και προστέθηκε διάλυμα Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> συγκέντρωσης  $1 \text{ g/L}$  για να σταματήσει η δράση του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για την εφαρμογή της μεθόδου UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> αναφέρεται στο Κεφάλαιο 3, § 3.1.2, 3.2.1. Στη συνέχεια ακολουθεί η προπεξεργασία του δείγματος (Κεφάλαιο 3, §3.4.5) για να πραγματοποιηθεί ο προσδιορισμός της τοξικότητας (Κεφάλαιο 3, §3.4.6).

Πίνακας 4.25 Αποτελέσματα τοξικότητας με τη μέθοδο UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> σε υπερκάθαρο νερό

ΟΥΣΙΑ	GL (1/αραιώση)	% αναχαίτιση	EC <sub>20</sub> (ng/L)	GL <sub>20</sub>
TCS	2	32	235	4
	4	10		
BPA	2	32	635	3
	4	10		
NP	2	32	605	3
	4	10		
NP <sub>1</sub> EO	2	32	450	3
	4	10		
NP <sub>2</sub> EO	2	32	539	3
	4	10		
DCF	2	32	583	3
	4	10		
NPX	2	32	672	3
	4	10		
IBP	2	32	694	3
	4	10		
KTP	2	32	118	2
	4	10		

Στον Πίνακα 4. απεικονίζονται οι απαιτούμενες αραιώσεις για την αναχαίτιση του *Vibrio fischeri* κατά 20 % (GL<sub>20</sub>). Αυτές οι τιμές GL<sub>20</sub> για την κάθε ουσία έχουν προκύψει από τις τιμές EC<sub>20</sub>, οι οποίες προσδιορίζονται από γραμμική παλινδρόμηση των λογαρίθμων των τιμών της συνάρτησης Γ και της αντίστοιχης συγκέντρωσης. Τα βήματα για τον υπολογισμό αυτών των τιμών αναφέρονται στο Κεφάλαιο 3, §3.4.6. Με βάση τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.ΕΚ το βακτήριο *Vibrio fischeri* απαιτεί μικρές αραιώσεις και συγκεκριμένα 1/3 για να μειωθεί το ποσοστό αναχαίτισης κάτω του 20 %. Έτσι τα διαλύματα των ουσιών στο υπερκάθαρο νερό μετά την επεξεργασία με τη μέθοδο UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> χαρακτηρίζονται ως λίγο τοξικά σύμφωνα με τη μέθοδο βιοφωταυγείας του *Vibrio fischeri*.

#### 4.4.6 Εφαρμογή της μεθόδου UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> σε δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα

Ο προσδιορισμός της τοξικότητας των ενδοκρινικών διαταρακτών και των φαρμακευτικών ουσιών πραγματοποιήθηκε σε δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα που προέρχονταν από το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων Ψυττάλειας. Τα λύματα όγκου 1 L εμβολιάστηκαν με όλες τις εξεταζόμενες χημικές ενώσεις, έτσι ώστε η συγκέντρωση να είναι 1000 ng/L. Στη συνέχεια σε μία ποσότητα 90 ml που περιείχε τα λύματα μαζί με τις εξεταζόμενες ουσίες προστέθηκε διάλυμα H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 % έτσι ώστε η συγκέντρωση του να είναι 12mg/L. Αμέσως μετά το δείγμα εκτέθηκε σε υπεριώδη ακτινοβολία (UV), έντασης 150 mJ/cm<sup>2</sup> για περίπου 12 min. Αφού ολοκληρώθηκε ο χρόνος παραμονής του δείγματος στην υπεριώδη ακτινοβολία, το δείγμα απομακρύνθηκε και προστέθηκε διάλυμα Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> συγκέντρωσης 1 g/L για να σταματήσει η δράση του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για την εφαρμογή της μεθόδου αναφέρεται στο Κεφάλαιο 3, § 3.1.2, 3.2.1. Στη συνέχεια ακολουθεί η προεπεξεργασία του δείγματος (Κεφάλαιο 3, §3.4.5) για να πραγματοποιηθεί ο προσδιορισμός της τοξικότητας (Κεφάλαιο 3, §3.4.6). Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τον προσδιορισμό της τοξικότητας των ουσιών φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 4.26 Αποτελέσματα τοξικότητας με τη μέθοδο UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> σε δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα

ΟΥΣΙΑ	GL (1/αραίωση)	% αναχαίτιση	EC <sub>20</sub> (ng/L)	GL <sub>20</sub>
TCS	2	28	65	4
	4	20		
	10	10		
BPA	2	28	210	4
	4	20		
	10	10		
NP	2	28	802	4
	4	20		
	10	10		

Συνέχεια Πίνακα 4.26 Αποτελέσματα τοξικότητας με τη μέθοδο UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> σε δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα

ΟΥΣΙΑ	GL (1/αραίωση)	% αναχαίτιση	EC <sub>20</sub> (ng/L)	GL <sub>20</sub>
NP <sub>1</sub> EO	2	28	298	4
	4	20		
	10	10		
NP <sub>2</sub> EO	2	28	189	4
	4	20		
	10	10		
DCF	2	28	193	4
	4	20		
	10	10		
NPX	2	28	152	4
	4	20		
	10	10		
IBP	2	28	76	4
	4	20		
	10	10		
KTP	2	28	36	4
	4	20		
	10	10		

Στον Πίνακα 4. απεικονίζονται οι απαιτούμενες αραιώσεις για την αναχαίτιση του *Vibrio fischeri* κατά 20 % (GL<sub>20</sub>). Αυτές οι τιμές GL<sub>20</sub> για την κάθε ουσία έχουν προκύψει από τις τιμές EC<sub>20</sub>, οι οποίες προσδιορίζονται από γραμμική παλινδρόμηση των λογαρίθμων των τιμών της συνάρτησης Γ και της αντίστοιχης συγκέντρωσης. Τα βήματα για τον υπολογισμό αυτών των τιμών αναφέρονται στο Κεφάλαιο 3, §3.4.6.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του πίνακα 4. προκύπτει ότι οι εξεταζόμενες ουσίες που περιέχονταν σε δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα, μετά την επεξεργασία με τη μέθοδο UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> εμφάνισαν μικρή τοξικότητα. Πιο αναλυτικά το 1/3 των εξεταζόμενων ουσιών (TCS, IBP, KTP) σε συγκεντρώσεις μικρότερες των 80 ng/L

προκάλεσαν 20 % αναχαίτιση της φωταύγειας του βακτηρίου *Vibrio fischeri*. Για τις υπόλοιπες ουσίες για το ίδιο ποσοστό αναχαίτισης χρειάστηκαν τουλάχιστον οι διπλάσιες συγκεντρώσεις. Τελικά τα διαλύματα των ουσιών δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα μετά την επεξεργασία με την εφαρμογή UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> χαρακτηρίζονται ως λίγο τοξικά, σύμφωνα με τη μέθοδο βιοφωταυγείας του *Vibrio fischeri*.

#### 4.4.7 Σύγκριση αποτελεσμάτων μεθόδου UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ως προς τη τοξικότητα μεταξύ υπερκάθαρου νερού και δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων

Στη πρώτη περίπτωση οι εξεταζόμενες χημικές ενώσεις (triclosan, bisphenol – A, nonyphenol, nonyphenol monoethoxylates, nonyphenol diethoxylates, diclofenac, naproxen, ibuprofen, ketoprofen) αρχικής συγκέντρωσης 2000 ng/L περιέχονταν σε υπερκάθαρο νερό. Στη συνέχεια προστέθηκε υπεροξείδιο του υδρογόνου (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) με συγκέντρωση 12 mg/L και μετά το δείγμα εκτέθηκε σε υπεριώδη ακτινοβολία (έντασης 150 mJ/cm<sup>2</sup>). Τα αποτελέσματα του προσδιορισμού της τοξικότητας έδειξαν ότι τα δείγματα που προέκυψαν μετά την επεξεργασία με τη μέθοδο UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ακτινοβολία ήταν λίγο τοξικά.

Στη δεύτερη περίπτωση οι ίδιες χημικές ενώσεις αρχικής συγκέντρωσης 1000 ng/L περιέχονταν σε δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα. Στη συνέχεια προστέθηκε υπεροξείδιο του υδρογόνου (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) με συγκέντρωση 12 mg/L και μετά το δείγμα εκτέθηκε σε υπεριώδη ακτινοβολία (έντασης 150 mJ/cm<sup>2</sup>). Όμοια με τη προηγούμενη περίπτωση τα δείγματα που προέκυψαν μετά την επεξεργασία με τη μέθοδο UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ακτινοβολία χαρακτηρίστηκαν ως λίγο τοξικά.

Συμπερασματικά προκύπτει ότι και στις δύο περιπτώσεις παρουσιάζεται μικρή τοξικότητα των ουσιών μετά από την επεξεργασία με την υπεριώδη ακτινοβολία (έντασης 150 mJ/cm<sup>2</sup>) σε συνδυασμό με υπεροξείδιο του υδρογόνου (συγκέντρωσης 12 mg/L). Ωστόσο σύμφωνα με τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα και για τις δύο περιπτώσεις που αναφέρονται στον Πίνακα 4.54 προκύπτουν κάποιες διαφορές.

Συγκρίνοντας τα EC<sub>20</sub> δηλαδή τις συγκεντρώσεις που προκαλούν 20 % αναχαίτιση, προκύπτει ότι στη περίπτωση του υπερκάθαρου νερού, για τη πλειοψηφία των ουσιών απαιτούνται τουλάχιστον οι διπλάσιες συγκεντρώσεις σε σχέση με τη περίπτωση των δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων. Αυτές οι διαφοροποιήσεις

πιθανόν να οφείλονται στην παρουσία οργανικών ενώσεων που περιέχονται στα λύματα. Πιο συγκεκριμένα λόγω του ότι το υπεροξείδιο του υδρογόνου αποτελεί ένα ισχυρό οξειδωτικό σε συνδυασμό με την υπεριώδη ακτινοβολία υπάρχει το ενδεχόμενο να διασπών τόσο τις ουσίες που έχουν προστεθεί στα λύματα όσο και άλλες οργανικές ουσίες που περιέχονται σε αυτά. Το αποτέλεσμα είναι ότι υπάρχει πιθανότητα τα προϊόντα τέτοιων διασπάσεων να είναι πιο τοξικά από τις αρχικές ενώσεις.

Πίνακας 4.27 Σύγκριση αποτελεσμάτων προσδιορισμού τοξικότητας με τη μέθοδο UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> μεταξύ υπερκάθαρου νερού και δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων

ΟΥΣΙΑ	ΥΠΕΡΚΑΘΑΡΟ ΝΕΡΟ		ΔΕΥΤΕΡΟΒΑΘΜΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΑ ΛΥΜΑΤΑ	
	EC <sub>20</sub> (ng/L)	GL <sub>20</sub>	EC <sub>20</sub> (ng/L)	GL <sub>20</sub>
TCS	235	4	65	4
BPA	635	3	210	4
NP	605	3	802	4
NP <sub>1</sub> EO	450	3	298	4
NP <sub>2</sub> EO	539	3	189	4
DCF	583	3	193	4
NPX	672	3	152	4
IBP	694	3	76	4
KTP	118	2	36	4

#### 4.4.8 Προσδιορισμός της τοξικότητας της NP και της BPA στη φωτοβόλο ιδιότητα του *Vibrio fischeri*.

Σε υπερκάθαρο νερό προστέθηκε ποσότητα των ενώσεων ώστε να προκύψουν τελικά διαλύματα NP και BPA συγκέντρωσης 1 µg/L και 3 µg/L αντίστοιχα. Τα δείγματα αυτά εκτέθηκαν σε υπεριώδη ακτινοβολία (UV) έντασης 150 mJ/cm<sup>2</sup>. Έπειτα μετρήθηκε η επίδραση της τοξικότητας των δειγμάτων αυτών στο βακτήριο *Vibrio fischeri*. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 4.28 Αποτελέσματα προσδιορισμού τοξικότητας των NP και BPA με τη μέθοδο βιοφωταυγείας του *Vibrio fischeri*.

Χημική ένωση	GL (1/αραίωση)	% αναχαίτιση
<b>NP</b>	2	< 10
	10	< 10
<b>BPA</b>	2	< 10
	10	< 10
	20	< 10

Με βάση τον Πίνακα 4.24 προκύπτει ότι οι ουσίες NP και BPA που περιέχονται σε υπερκάθαρο νερό και εκτίθενται στην υπεριώδη ακτινοβολία (έντασης 150 mJ/cm<sup>2</sup>) ουσιαστικά λόγω του ότι το ποσοστό αναχαίτισης είναι μικρότερο του 10 % δεν προκαλούν τοξικότητα, σύμφωνα με τη μέθοδο βιοφωταυγείας του *Vibrio fischeri*.

Συγκρίνοντας βιβλιογραφικά δεδομένα για τις ίδιες ουσίες με παρόμοιες συγκεντρώσεις έχει πραγματοποιηθεί πείραμα προσδιορισμού της τοξικότητας τους σε υπερκάθαρο νερό, αφού είχε προηγηθεί χλωρίωση των δειγμάτων. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι στη περίπτωση που εφαρμόζεται η μέθοδος της χλωρίωσης τα διαλύματα των NP και BPA χαρακτηρίστηκαν ως ιδιαίτερα τοξικά με τιμές GL<sub>20</sub> 199 και 178 αντίστοιχα (Μπούρας, 2011)

Έτσι με βάση το κριτήριο της τοξικότητας προκύπτει ότι η μέθοδος απολύμανσης των λυμάτων με την εφαρμογή υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) λόγω του ότι δεν σχηματίζονται κατά την επεξεργασία τοξικά παραπροϊόντα είναι προτιμότερη έναντι της χλωρίωσης.

#### 4.4.9 Σύγκριση μεθόδων απολύμανσης (χλωρίωση, UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ως προς τη τοξικότητα με τη μέθοδο βιοφωταυγείας του *Vibrio fischeri*.

Σε αυτή τη παράγραφο γίνεται αναφορά σε τρεις μεθόδους απολύμανσης:

- 1) Χλωρίωση
- 2) Υπεριώδης ακτινοβολία σε συνδυασμό με υπεροξείδιο του υδρογόνου (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)
- 3) Υπεριώδης ακτινοβολία (UV)



Το κριτήριο με το οποίο συγκρίνονται είναι ποια μέθοδος προκαλεί μεγαλύτερη τοξικότητα, ως προς τη συγκέντρωση των εξεταζόμενων ουσιών της παρούσας εργασίας (triclosan, bisphenol – A, nonyphenol, nonyphenol monoethoxylates, nonyphenol diethoxylates, diclofenac, naproxen, ibuprofen, ketoprofen). Πιο συγκεκριμένα και για τις τρεις μεθόδους έχουν προσδιοριστεί για κάθε μία ουσία οι συγκεντρώσεις αυτών που προκαλούν 20 % αναχαίτιση στην εκπομπή φωτός του *Vibrio fischeri*, σε διάλυμα υπερκάθαρου νερού.

Τα αποτελέσματα από τον προσδιορισμό της τοξικότητας αναφέρονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 4.29 Συγκριτικός πίνακας ως προς τη τοξικότητα τριών μεθόδων απολύμανσης

ΟΥΣΙΑ	ΧΛΩΡΙΩΣΗ	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	UV*
	EC <sub>20</sub> (ng/L)	EC <sub>20</sub> (ng/L)	EC <sub>20</sub> (ng/L)
TCS	3,6	738	-
BPA	3,4	635	-
NP	11,5	605	-
NP <sub>1</sub> EO	12,5	450	-
NP <sub>2</sub> EO	5,2	539	-
DCF	6,7	583	-
NPX	4,1	672	-
IBP	4,3	694	-
KTP**	-	118	-

\* Στη περίπτωση της μεθόδου UV δεν αναφέρονται αποτελέσματα διότι από τα πειραματικά δεδομένα της παρούσας εργασίας δεν προσδιορίστηκε για καμία ουσία η τιμή EC<sub>20</sub>, καθώς τα ποσοστά αναχαίτισης ήταν μικρότερα του 10 %.

\*\* Στη περίπτωση της KTP για τη μέθοδο της χλωρίωσης δεν υπάρχουν δεδομένα.

Με βάση τα δεδομένα του Πίνακα 4.24 εφαρμόζοντας τη χλωρίωση σε υπερκάθαρο νερό ως μέθοδο απολύμανσης προκύπτει ότι ακόμα και πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις κάθε ουσίας είναι ικανές να προκαλέσουν 20 % αναχαίτιση. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα

το διάλυμα των ουσιών σε υπερκάθαρο νερό που έχει υποστεί χλωρίωση να είναι ιδιαίτερα τοξικό. Ένας λόγος που παρατηρείται αυτή η υψηλή τοξικότητα είναι κατά τη χλωρίωση σχηματίζονται παράγωγα – μεταβολίτες των ουσιών αυτών με το διαλυμένο χλώριο, οι οποίες είναι πιο τοξικές από τις αρχικές. (Μπούρας, 2011)

Στη περίπτωση που εφαρμόζεται η μέθοδος UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> προκύπτει ότι απαιτούνται πολύ υψηλότερες συγκεντρώσεις κάθε ουσίας σε σχέση με τη χλωρίωση για να προκαλέσουν το ίδιο ποσοστό αναχαίτισης. Οπότε συγκρίνοντας ως προς τη τοξικότητα τις μεθόδους χλωρίωσης και UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, φαίνεται ότι η δεύτερη έχει σημαντικό πλεονέκτημα.

Τέλος στη περίπτωση που σαν μέθοδος απολύμανσης θα χρησιμοποιηθεί μόνη της η υπεριώδης ακτινοβολία (UV), με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα προέκυψε ότι η έκθεση των ουσιών σε αυτή δεν θα προκαλέσει τοξικότητα.

Συμπερασματικά συγκρίνοντας τις τρεις αυτές μεθόδους ως προς τη τοξικότητα προέκυψε ότι η εφαρμογή της υπεριώδους ακτινοβολίας (μέθοδος UV) είναι η πιο ενδεδειγμένη.

# *ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5*

*Συμπεράσματα*

## 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ολοκληρώνοντας την παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία, εξήχθησαν σημαντικά συμπεράσματα όσων αφορά την συμπεριφορά των εξεταζόμενων ενδοκρινικών διαταρακτών (triclosan, bisphenol – A, nonyphenol, nonyphenol monoethoxylates, nonyphenol diethoxylates) και φαρμακευτικών ενώσεων (diclofenac, naproxen, ibuprofen, ketoprofen) σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, τα οποία θα μπορούσαν με τη σειρά τους να χρησιμοποιηθούν ως δεδομένα για περαιτέρω έρευνα.

Πιο συγκεκριμένα για τις τρεις μεθόδους απομάκρυνσης που εξετάστηκαν, υπεριώδης ακτινοβολία (UV), υπεριώδης ακτινοβολία σε συνδυασμό με υπεροξείδιο του υδρογόνου (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) και προσρόφηση με ενεργό άνθρακα σε σκόνη (PAC) αλλά και από τα πειράματα τοξικότητας που πραγματοποιήθηκαν μπορούμε να συμπεράνουμε τα παρακάτω.

- Από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με την υπεριώδη ακτινοβολία (UV) σε δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα, φάνηκε ότι για τις τυπικές εντάσεις UV ακτινοβολίας που εφαρμόζονται στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων (25 – 150 mJ/cm<sup>2</sup>), η διεργασία αυτή δεν θα μπορούσε να αποτελέσει μια αποτελεσματική μέθοδο για την απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών και φαρμακευτικών ουσιών. Πιο αναλυτικά προέκυψε ότι για τις τυπικές εντάσεις UV ακτινοβολίας, μόνο για τρεις (TCS, DCF, KTP) από τις εννέα εξεταζόμενες ουσίες επετεύχθηκε ικανοποιητική απομάκρυνση της τάξεως 30 – 50 %. Για τις υπόλοιπες ουσίες (BPA, NP, NP<sub>1</sub>OE, NP<sub>2</sub>OE, NPX, IBP) η απομάκρυνση ήταν αμελητέα (< 10 %). Καλύτερα αποτελέσματα προέκυψαν στη περίπτωση που εφαρμόστηκε μεγάλη ένταση UV ακτινοβολίας (1000 mJ/cm<sup>2</sup>). Πιο συγκεκριμένα το ποσοστό απομάκρυνσης των TCS, DCF, KTP, NP<sub>2</sub>OE αυξήθηκε άνω του 80 %. Ωστόσο για τις υπόλοιπες ουσίες δεν παρουσιάστηκε βελτίωση του ποσοστού απομάκρυνσης.
- Στα πειράματα που εφαρμόστηκε συνδυασμένη χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας με υπεροξείδιο του υδρογόνου (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), μελετήθηκε η αποτελεσματικότητα της μεθόδου αυτής ως προς την απομάκρυνση των ίδιων ουσιών που εξετάστηκαν με τη μέθοδο UV. Παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> του βελτίωσε σημαντικά την απόδοση της μεθόδου. Πιο συγκεκριμένα για τις τυπικές εντάσεις UV που

εφαρμόζονται στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων ( $< 150 \text{ mJ/cm}^2$ ), παρατηρήθηκε αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης από περίπου 10 % (χωρίς τη προσθήκη  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) τουλάχιστον σε 20 % για τις ακόλουθες ουσίες: BPA, NP, NPX,  $\text{NP}_2\text{OE}$ . Από αμελητέα έως καμία μεταβολή παρατηρήθηκε για τις ουσίες  $\text{NP}_2\text{OE}$  και IBP. Σημαντική επίδραση του  $\text{H}_2\text{O}_2$  παρατηρήθηκε μόνο για τη KTP, φτάνοντας σε ποσοστό απομάκρυνσης 90 %. Τέλος για τις ουσίες TCS και DCF, από τα πειραματικά αποτελέσματα δεν υπήρξε σαφής εικόνα για την αποτελεσματικότητα της μεθόδου UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ .

- Συμπερασματικά η προσρόφηση στον ενεργό άνθρακα σε σκόνη (PAC) είναι μία μέθοδος που προσφέρει σημαντικά αποτελέσματα στην απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών και στις φαρμακευτικών ουσιών από τα λύματα. Συνολικά φάνηκε ότι για μικρές συγκεντρώσεις PAC (15 mg/L) η απομάκρυνση των εξεταζόμενων ουσιών ήταν μικρότερη του 40 %, με εξαίρεση τη BPA (60 % απομάκρυνση). Αντίθετα στη περίπτωση που προστέθηκαν υψηλότερες συγκεντρώσεις PAC (50 – 100 mg/L) τα αποτελέσματα που προέκυψαν ήταν ιδιαίτερα ικανοποιητικά, καθώς τα ποσοστά απομάκρυνσης για την πλειοψηφία των ουσιών (εκτός  $\text{NP}_1\text{OE}$ ,  $\text{NP}_2\text{OE}$ ) κυμάνθηκαν από 50 – 90 %. Ωστόσο σε ορισμένες περιπτώσεις φάνηκε ότι η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης της εξεταζόμενης ουσίας επηρέασε αρνητικά το ποσοστό απομάκρυνσης.
- Η εφαρμογή υπερϊώδους ακτινοβολίας (UV) σε δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα για την απομάκρυνση των εξεταζόμενων ουσιών (EDCs & PhACs), δεν παρουσίασε τοξικότητα (με τη μέθοδο προσδιορισμού της βιοφωταύγειας του *Vibrio fischeri*). Αντίθετα στη περίπτωση που εφαρμόστηκε συνδυασμένη χρήση υπερϊώδους ακτινοβολίας με υπεροξείδιο του υδρογόνου (UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ ) παρατηρήθηκε μικρή τοξικότητα. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στην αντίδραση του  $\text{H}_2\text{O}_2$  (το οποίο είναι ιδιαίτερα οξειδωτικό) αφενός με οργανικές ενώσεις που προϋπήρχαν στα λύματα και αφετέρου με τις ουσίες που προστέθηκαν, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό τοξικών παραπροϊόντων. Τέλος συγκρίνοντας τρεις μεθόδους απολύμανσης λυμάτων, με κριτήριο τη συγκεκριμένη μέθοδο προσδιορισμού της τοξικότητας προέκυψε το συμπέρασμα ότι μικρότερο κίνδυνο εμφάνισης τοξικών παραπροϊόντων παρουσιάζει η μέθοδος UV και στη συνέχεια ακολουθεί η μέθοδος UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  και τέλος η χλωρίωση.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

### Ηλεκτρονική βιβλιογραφία

- <http://invenio.lib.auth.gr/record/109123/files/Arditsoglou.pdf?version=1>
- [http://nemertes.lis.upatras.gr/jspui/bitstream/10889/1463/1/Nimertis\\_Drilia%28cm%29.pdf](http://nemertes.lis.upatras.gr/jspui/bitstream/10889/1463/1/Nimertis_Drilia%28cm%29.pdf)
- [http://www.ekke.gr/estia/Cooper/Synedrio\\_PSM/nannou.pdf](http://www.ekke.gr/estia/Cooper/Synedrio_PSM/nannou.pdf)
- <http://invenio.lib.auth.gr/record/109123/files/Arditsoglou.pdf?version=1>
- <http://nemertes.lis.upatras.gr/jspui/bitstream/10889/238/1/249.pdf>
- <http://www.eng.ucy.ac.cy/gaia/files/30.pdf>
- [http://www.eng.ucy.ac.cy/gaia/files/leflets/info\\_ecotox.pdf](http://www.eng.ucy.ac.cy/gaia/files/leflets/info_ecotox.pdf)
- <http://wikipedia.qwika.com/en2el/Triclosan>

### Μεταπτυχιακές εργασίες

- Crosina Q. K. (2006) A Bench-scale Evaluation of the Removal of Selected Pharmaceuticals and Personal Care Products by UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Drinking Water Treatment. A thesis presented to the University of Waterloo in fulfillment of the thesis requirement for the degree of Master of Applied Science in Civil Engineering. Waterloo, Ontario, Canada.
- Μπούρας Α.Σ., (2011) Διερεύνηση της τύχης ενδοκρινικών διαταρακτών και φαρμακευτικών ουσιών κατά τη χλωρίωση επεξεργασμένων αστικών λυμάτων.

### Ελληνική βιβλιογραφία

- Κουζέλη – Κατσίρη Α., (2004). «Προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα – Διαχείριση Βιομηχανικών αποβλήτων».
- Κουζέλη – Κατσίρη Α., (1992). «Μέθοδοι βελτίωσης ποιότητας πόσιμου νερού».
- Λέκκας Θ., (1996). Περιβαλλοντική Μηχανική Ι, Διαχείριση Υδατικών Πόρων, Technograph, Αθήνα, σελ 507.
- Μήτρακας Μ., (1996). «Ποιοτικά χαρακτηριστικά και Επεξεργασία νερού».
- Τσώνης Σ., (2003). «Καθαρισμός νερού».

### Ξενόγλωσση βιβλιογραφία

- Ahel M., Giger W., Koch M., (1994a). Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment – I. Occurrence and transformation in sewage treatment. *Water Research*, [Online], vol 28, No 5, pp 1131-1142.
- Ahel M., Scully F.E., Hoigne J., Giger, W., (1994b). Photochemical Degradation of Nonylphenol and Nonylphenol Polyethoxylates in Natural Waters. *Chemosphere*, [Online], vol 28, No 7, pp 1361-1368.
- Andreozzi R., Raffaele M., Nicklas P., (2003). Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in the aquatic environment. *Chemosphere*, [Online], vol 50, No 10, pp 1319-1330
- Baeza C., Knappe D. R.U., (2011). Transformation kinetics of biochemically active compounds in low-pressure UV Photolysis and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation processes. *Water Research*, vol 45, pp 4531 – 4543.
- Beetge E., du Plessis J., Müller D.G., Goosen C., van Rensburg F.J., (2000). The influence of the physicochemical characteristics and pharmacokinetic properties of selected NSAID's on their transdermal absorption. *International Journal of Pharmaceutics*, [Online], vol 193, No 2, pp 261-264
- Benabdallah El-Hadj, T., Dosta, J., Marquez-Serrano, R., Mata-Alvarez, J., (2007). Effect of ultrasound pretreatment in mesophilic and thermophilic anaerobic digestion with emphasis on naphthalene and pyrene removal. *Water Research*, [Online], vol 41, No 1, pp 87-94.
- Bennie D.T., Sullivan C.A., Lee H.B., Peart T.E., Maguire R.J., (1997). Occurrence of alkylphenols and alkylphenol mono- and diethoxylates in natural waters of the Laurentian Great Lakes basin and the upper St. Lawrence River. *The Science of the Total Environment*, [Online], vol 193, No 3, pp 263-275.
- Bester K., (2003). Triclosan in a sewage treatment process – balances and monitoring data. *Water Research*, [Online], vol 37, No 16, pp 3891-3896.
- Birkett J.W., Lester J.N., (2003). *Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Processes*, Lewis Publishers, London.
- Boyd G.R., Reemtsma H., Grimm D.A., Mitra S., (2003). Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface and treated waters of Louisiana, USA and Ontario, Canada. *The Science of the Total Environment*, [Online], vol 311, No 1-3, pp 135-149.

- Busser H.R., Poiger T. and Muller M.D.. (1998) Occurrence of the fate of pharmaceuticals drug Diclofenac in surface waters: rapid photodegradation in a lake. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 3449-3456.
- Cantwell M.G., Wilson B.A., Zhu J., Wallace G.T., King J.W., Olsen C.R., Burgess R.M., Smith J.P., (2010). Temporal trends of triclosan contamination in dated sediment cores from four urbanized estuaries: Evidence of preservation and accumulation. *Chemosphere*, [Online], vol 78, No 4, pp 347-352.
- Chau W.C., Wu J., Cai Z., (2008). Investigation of levels and fate of triclosan in environmental waters from the analysis of gas chromatography coupled with ion trap mass spectrometry. *Chemosphere*, [Online], vol 73, No 1, Supplement 1, pp S13-S17.
- Chen X., Pauly U., Rehfus S., Bester K, (2009). Personal care compounds in a reed bed sludge treatment system. *Chemosphere*, [Online], vol 76, No 8, pp 1094-1101.
- Chen P.J., Linden K.G., Hinton D.E., Kashiwada S., Rosenfeldt E.J., Kullman S.W., ( 2006). Biological assessment of bisphenol A degradation in water following direct photolysis and UV advanced oxidation. *Chemosphere* 65, 1094–1102.
- Chu W., (2001). Modeling the Quantum Yields of Herbicide 2,4-D Decay in UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Process. *Chemosphere*. 44 935-941.
- Clara M., Kreuzinger N., Strenn B., Gans O., Kroiss H., (2005). The solids retention time—a suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater treatment plants to remove micropollutants. *Water Res* 39:97–106.
- Cleuvers M., (2004). Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxen, and acetylsalicylic acid. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, [Online], vol 59, No 3, pp 309-315
- Cleuvers M. (2003). Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects. *Toxicology Letters*, 142,185-194.
- Colborn T., Vom Saal F. S., Soto A.M ., (1993). Developmental effects of endocrine-disrupting chemicals in wildlife and humans.
- Daughton C.G. and Ternes T., (1999). Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Agents of Subtle Change? *Environ. Health Persp.*, 107(6), 907- 938.



- Diaz-Reval, M.I., Ventura-Martinez, R., Deciga-Campos, M., Terron, J.A., Cabre, F., Lopez-Munoz, F.J., (2004). Evidence of a central mechanism of action of S-(+)-ketoprofen. *European Journal of Pharmacology*, [Online], vol 483, No 2-3, pp 241-248
- Drewes J.E., hemming J., Ladenburger S.J., Schaaauer J., Sonzogni W., (2005). An assessment of endocrine disrupting activity changes during wastewater treatment through the use of bioassays and chemical measurements. *Water Environ Res* 77:12–23.
- Eaton A., Clesceri L., Rice E., Greenberg A., (2005). *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*, 21<sup>st</sup> edition.
- Eckenfelder W., (2000). *Industrial water pollution control*, Mc Graw Hill, Environmental engineering series, p. 417-421.
- Fair P.A., Lee H., Adams J., Darling, C., Pacepavicius G., Alae M., Bossart G.D., Henry N., Muir D., (2009). Occurrence of triclosan in plasma of wild Atlantic bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus*) and in their environment. *Environmental Pollution*, [Online], vol 157, No 8-9, pp 2248-2254.
- Fang Y., Chun H., Xuexiang H., Jiuhui Q., Min Y., (2009). Degradation of selected pharmaceuticals in aqueous solution with UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Water Research* 43 1766 – 1774
- Fauser P., Vikelsøe J., Sørensen P. and Carlsen L. (2003), “Phthalates, nonylphenols and LAS in an alternately operated wastewater treatment plant—fate modelling based on measured concentrations in wastewater and sludge”, *Water Res.*, p. 1260-1295.
- Federle T.W., Kaiser S.K. and B.A. Nuck, (2002). Fate and Effects of Triclosan in Activated Sludge. *Environmental Toxicology and Chemistry*, p. 1330-1337.
- Fent K., Weston A.A., Caminada D., (2006). Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology*, [Online], vol 76, No 2, pp 122-159.
- Fürhacker, M., Scharf, S., Weber, H., (2000). Bisphenol A: emissions from point sources. *Chemosphere*, [Online], vol 41, No 5, pp 751-756.
- Gagnon C., Lajeunesse A., Cejka P., Gagne F., and Hausler R., (2008). Degradation of Selected Acidic and Neutral Pharmaceutical Products in a Primary-Treated Wastewater by Disinfection Processes. *Ozone: Science and Engineering*, 30: 387–392.

- Giger W., Ahel M., Koch M., Laubscher H.U., Schaffner C., Schneider J., (1987). Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants and of nitrilotriacetate in sewage treatment. *Water Sci. Technol.* 1(9):449–60.
- Glaze W.H., Kang J., and Chapin D.H., (1987). The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. *Ozone Science and Engineering.* 9 335-352.
- Glaze, W.H., Schep R., Chauncey W., Ruth E.C., Zarnoch J. J., Aieta E.M., Tate C. H., and McGuire M.J. (1990). Evaluating Oxidants for the Removal of Model Taste and Odor Compounds from a Municipal Water Supply. *Journal of American Water Works Assoc.* 82 79-84.
- Hagmar L., (2003). Polychlorinated biphenyls and thyroid status in humans: a review. *Thyroid* 13, 1021 – 1028.
- Halldin K., Holm L., Ridderstrale Y., Brunstrom B., (2003). Reproductive impairment in Japanese quail (*Coturnix japonica*) after in ovo exposure to o,p' – DDT. *Arch. Toxicol.* 77, 116 – 122.
- Halling-Sorensen B., Nors Nielsen S., Lanzky P.F., Ingerslev F., Holten Lutzhoft H.C. and Jorgensen S.E., (1998). Occurrence, Fate and Effects of Pharmaceuticals in the Environment- A Review. *Chemosphere*, 36(2), 357-393.
- Hay A.G., Dees P.M., Saylera G.S., (2001). Growth of a bacterial consortium on triclosan. *FEMS Microbiology Ecology*, p. 105-112.
- Heidler J., Halden R.U., (2007). Mass balance assessment of triclosan removal during conventional sewage treatment. *Chemosphere*, [Online], vol 66, No 2, pp 362-369.
- Heidler J. and Halden R., (2006). Mass balance assessment of triclosan removal during conventional sewage treatment. *Chemosphere*, (in press).
- Hemming J.M., Waller W.T., Chow M.C., Denslow N.D., Venables B., (2001). Assessment of estrogenicity and toxicity of a domestic wastewater effluent flowing through a constructed wetland system using biomarkers in male fathead minnows (*Pimaphales promelas rafinesque* 1820). *Environ. Toxicol. Chem.* 20, 2268 – 2275.
- Hernández – Leal L., Temmink H., Zeeman G., Buisman C.J.N., (2011). Removal of micropollutants from aerobically treated grey water via ozone and activated carbon. vol 45.

- Hernando M., Mezcuca M., Fernandez-Alba A., Barcelo D., (2006). Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. *Talanta*, 69 : 334–342.
- Hirsch R., Ternes T., Haberer K. and Kratz K.L. (1999). Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *The Science of the Total Environment*, 225, 109-118.
- Hoeger B., Kollner B., Dietrich D.R., 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.
- Hua W., Bennett E.R., Letcher R.J., (2005). Triclosan in waste and surface waters from the upper Detroit River by liquid chromatography-electrospray-tandem quadrupole mass spectrometry. *Environment International*, [Online], vol 31, No 5, pp 621-630.
- Ikehata K., Naghashkar N.J., and El-Din M.G., (2006). Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review. *OzoneSci. Eng.*, 28:353–414.
- Isidori M., Lavorgna M., Nardelli A., Parrella A., Previtiera L., Rubino M., (2005). Ecotoxicity of naproxen and its phototransformation products, *Science of the Total Environment*, 348 : 93– 101.
- Jacobsen P. and Berglind L., (1988) Persistence of Oxytetracycline in Sediments from Fish Farms. *Aquaculture*, 70, 365-370.
- Jorgensen S.E. and Halling-Sorensen B., (2000). Drugs in the environment. *Chemosphere*, 40, 691-699.
- Kang J., Kondo, F., Katayama Y., (2006). Human exposure to bisphenol A. *Toxicology*, [Online], vol 226, No 2-3, pp 79-89.
- Kim Y., Nicell J.A., (2006). Laccase-catalyzed oxidation of bisphenol A with the aid of additives. *Process Biochemistry*, [Online], vol 41, No 5, pp 1029-1037.
- Kim I., Yamashita N., Tanaka H., (2009a). Performance of UV and UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes for the removal of pharmaceuticals detected in secondary effluent of a sewage treatment plant in Japan. *Journal of Hazardous Materials* 166 1134–1140

- Kim I., Yamashita N., Tanaka H., (2009b). Photodegradation of pharmaceuticals and personal care products during UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatments. *Chemosphere* 77 518–525.
- Kim I., Tanaka H., (2009c). Photodegradation characteristics of PPCPs in water with UV treatment. *Environment International* 35 793–802.
- Kosjek T., Heath E., Krbavcic A., (2005). Determination of non-steroidal anti-inflammatory drug (NSAIDs) residues in water samples. *Environment International*, [Online], vol 31, No 5, pp 679-685
- Kruithof J.C., Kamp P.C., Martijn B.J., (2007). UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment: a practical solution for organic contaminant control and primary disinfection. *Ozone Science & Engineering* 29 (4), 273e280.
- Lagana A., Bacaloni A., Leva I.D., Faberi A., Fago G., Marino A., (2004). Analytical methodologies for determining the occurrence of endocrine disrupting chemicals in sewage treatment plants and natural waters. *Anal Chim Acta* 501:79–88.
- Laville N., Ait-Aissa S., Gomez E., Casellas .C, Porcher J.M., (2004). Effects of human pharmaceuticals on cytotoxicity, EROD activity and ROS production in fish hepatocytes. *Toxicology*, 196, 41-55.
- Lin Yu-Chen A., Yu Tsung-Hsien, Lateef Shaik Khaja, (2009). Removal of pharmaceuticals in secondary wastewater treatment processes in Taiwan. *Journal of Hazardous Materials* 167 1163–1169.
- McAvoy D., Schatowitz B., Jacob M., Hauk A. and Eckhoff W.S., (2002). Measurement of triclosan in wastewater treatment systems. *Environmental Toxicology and Chemistry*, p. 1323-1329.
- McClellan K., Halden R.U., (2010). Pharmaceuticals and personal care products in archived U.S. biosolids from the 2001 EPA national sewage sludge survey. *Water Research*, [Online], vol 44, No 2, pp 658-668
- Mendes A., (2002). The endocrine disrupters: a major medical challenge. *Food and chemical toxicology*, [Online], vol 40, No 6.
- Mohapatra D.P., Brar S.K., Tyagi R.D., Surampalli R.Y., (2010). Physico-chemical pre-treatment and biotransformation of wastewater and wastewater Sludge – Fate of Bisphenol A. *Chemosphere*, [Online], vol 78, No 8, pp 923-941.

- Morant S.V., Robinson G.C., (1994). Association of upper gastrointestinal toxicity of non-steroidal anti-inflammatory drugs with continued exposure: cohort study, *British Medical Journal*, vol. 315, pp 1333-1337.
- Morito K., Aomori T., Kinjo J., Hasegawa J., Ogawa S., Inoue S., Muramitsu M., Masamune Y., (2002). Interacion of phytoestrogens with estrogen alpha and beta. *Biol. Pharmaceut. Bull.* 25
- Nadell J., Bruno J., Varady J., Segre E.J., (1974). Effect of naproxen and of aspirin on bleeding time and platelet aggregation. *Clin Pharmacol.* vol. 14, pp 176-82.
- Nakada N., Shinohar H., Murata A., Kiri K., Managaki S., Sato N., Takada H., (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*, [Online], vol 41, No 19, pp 4373-4382
- Nakada N., Tanishima T., Shinohara H., Kiri K., Takada H., (2006). Pharmaceutical chemicals and endocrine disrupters in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment, *Water Research*, vol. 40, No 17, pp 3297-3303.
- Neamtu M. and Frimmel F. (2006). Photodegradation of endocrine disrupting chemical nonylphenol by simulated solar UV-irradiation. *Science of the Total Environment*, p. 295-306.
- Nowotny N., Epp B., Vonsonnt C., (2007). Quantification and Modeling of the Elimination Behavior of Ecologically Problematic Wastewater Micropollutants by Adsorption on Powdered and Granulated Activated Carbon. *Environ. Sci. Technol.*, 41, 2050-2055.
- Ogawa H., Kitamura H., Miyata N., (2005). Biodegradation of endocrine disrupting chemicals in aerobic and anaerobic sludges. *Jpn J Water Treat Biol* 41:83–92 (in Japanese).
- Palanza P., Morellini F., Parmigiani S., von Saal F.S., (1999). Prenatal exposure to endocrine disrupting chemicals and effects on behavioural development. *Neurosci. Biobehav. Rev.* 23, 1011 – 1027.

- Parsons, S.A. and Williams M., (2004). "Introduction" Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment. Ed. Simon Parsons. London, UK. IWA Publishing.
- Pereira V.J., Linden K.G., Weinberg H.S., (2007). Evaluation of UV irradiation for photolytic and oxidative degradation of pharmaceutical compounds in water. *Water Research* 41 4413 – 4423
- Petersen A, Olsen J.E. and Dalsgaard A., (1997). Antibiotikaresistente bakterier i det kvatiske miljø. *Dansk Veterinærtidsskrift*, 80(16), 15-8.
- Planas C., Guadayolb J.M., Droguet M., Escalas A., Rivera J., Caixach J., (2002). Degradation of polyethoxylated nonylphenols in a sewage treatment plant, Quantitative analysis by isotopic dilution-HRGC/MS, *Water Res.* vol.36, pp 982–988.
- Radjenovic J., Petrovic M., Barcelo 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 Research*, [Online], vol 43, No 3, pp 831-841
- Rainsford K.D., (1999). Profile and mechanisms of gastrointestinal and other side effects of nonsteroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs). *The American Journal of Medicine*, [Online], vol 107, No 6, pp 27-35.
- Richardson M.L. and Bowron J.M., (1985). The fate of Pharmaceuticals chemicals in the aquatic environment-A Review. *J. Pharm. Pharmacol.* 37, 1-12.
- Rogers H.R., (1996). Sources, behaviour and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludges. *The Science of the Total Environment*, [Online], vol 185, No 1-3, pp 3-26.
- Rosenfeldt E.J., Linden K.G., (2004). Degradation of endocrine disrupting chemicals bisphenol A, ethinyl estradiol, and estradiol during UV photolysis and advanced oxidation processes. *Environmental Science and Technology* 38, 5476–5483.
- Säfström C., (2008). Reduction of active pharmaceutical ingredients and oestrogens in wastewater – using powdered activated carbon. *Water and Environmental Engineering*, Department of Chemical Engineering, Lund University.

- Sanchez-Prado L., Llompart M., Loes M., Garcia-Jares C., Bayona J. and Cela R. (2006). Monitoring the photochemical degradation of triclosan in wastewater by UV light and sunlight using solid-phase microextraction. *Chemosphere*, p. 1338-1.
- Sax N.I., (1975). Dangerous properties of industrial chemicals. In *Toxicology of Phenol*. Von Nostrand, New York, p. 458-1008.
- Scheurell M., Franke S., Shah R.M., Huhnerfuss H., (2009). Occurrence of diclofenac and its metabolites in surface water and effluent samples from Karachi, Pakistan. *Chemosphere*, [Online], vol 77, No 6, pp 870-876.
- Serrano D., Suárez S., Lema J.M., Omil F., (2011). Removal of persistent pharmaceutical micropollutants from sewage by addition of PAC in a sequential membrane bioreactor. *Water Research* 45 5323 – 5333
- Sichel C., Garcia C., Andrea K., (2011) Feasibility studies: UV/chlorine advanced oxidation treatment for the removal of emerging contaminants. *Water Research* 45 6371 – 6380
- Shishir K.B., Hyeong W.K., Jeong-Eun O., Hung-Suck P., (2011). Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea. *Science of the Total Environment* 409 4351–4360.
- Singer P.L. (1949) Occupational oligospermia. *J. Am. Med Assoc.* 149,1249.
- Snyder S.A., Adhamb S., Reddingc A.M., Cannonc F.S. DeCarolisb J., Oppenheimerb J., Werta E.C., Yoond Y., (2007). Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals *Desalination* 202 156–181.
- Snyder S.A., Westerhoff P., Yoon Y., and Sedlak D.L., (2003). Pharmaceuticals, Personal Care Products, and Endocrine Disruptors in Water: Implication for the Water Industry, *Environ. Eng. Sci.*, 20:449–469.
- Soares A., Guieysse B., Jefferson B., Cartmell E., Lester J.N., (2008). Nonylphenol in the environment: A critical review on occurrence, fate, toxicity, and treatment in wastewaters. *Environment International*, [Online], vol 34, No 7, pp 1033-1049.

- Stasinakis A.S., Gatidou G., Mamais D., Thomaidis N.S., Lekkas T.D., (2008). Occurrence and fate of endocrine disrupters in Greek sewage treatment plants, *Water Research*, vol. 42, No 6-7, pp 1796-1804.
- Stumpf M., Ternes T.A., Wilken R.D., Rodrigues S.V. and Baumann W., (1999). Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. *Sci. Total Environ.*, 225, 135-141.
- Ternes T.A., Herrmann N., Bonerz M., Knacker T., Siegrist H., Joss A. (2004). A rapid method to measure the solid–water distribution coefficient (Kd) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge. *Water Research*, [Online], vol 38, No 19, pp 4075-4084.
- Ternes T.A., (2001). Pharmaceuticals and metabolites as contaminants of the aquatic environment. In: Daughton, C.G., Jones-Lepp, T. (Eds.), *Pharmaceuticals and 250 Personal Care Products in the environment: Symposium Series 791*, American Chemical Society, Washington DC, 39-54.
- Ternes T.A., (1998). Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Wat. Res.*, 32(11), 3245-3260.
- Thompson A., Griffin P. and Cartmell E., (2005). The fate and Removal of Triclosan during Wastewater Treatment. *Water Environmental Research*, p. 63-67.
- Triebkorn R., Heyd A., Casper H., Kohler H.R., Ferling H., Negele R. and Schwaiger J., (2002). Nephrotoxicity of anti-inflammatory drug diclofenac in rainbowtrout (*Oncorhynchus mykiss*). *Book of Abstracts of SETAC Europe 12th Annual Meeting: Challenges in Environmental Risk Assessment and Modeling, Linking basic and applied research*, Vienna, Austria.
- Tuhkanen T.A., (2004). “UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes.” *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*. Ed. Simon Parsons. London, UK. IWA Publishing..
- Urase T., Kikuta T., (2005). Separate estimation of absorption and degradation of pharmaceutical substances and estrogens in the activated sludge process. *Water Research*, [Online], vol 39, No 7, pp 1289-1300.
- U.S Army Corps of Engineering (2001) « Department of the Army»



- Vethaak A.D., Lahr J., Schrap S.M., Belfroid A.C., Rijs G.B., Gerritsen A., (2005). An integrated assessment of estrogenic contamination and biological effects in the aquatic environment of the Netherlands. *Chemosphere* 59:511–24.
- Vognaa D., Marottab R., Napolitanoa A., Andreozzib R., d'Ischiaa M., (2004). Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and ozone. *Water Research* 38 414–422.
- Wang C., Yediler A., Lienert D., Wang Z., Kettrup A., (2002). Toxicity evaluation of reactive dyestuffs, auxiliaries and selected effluents in textile finishing industry to luminescent bacteria *Vibrio fischeri*. *Chemosphere*, 46: 339-34.
- Wang G., Wu F., Zhang X., Luo M., Deng N., (2006). Enhanced photodegradation of bisphenol A in the presence of  $\beta$ -cyclodextrin under UV light. *Chem Technol Biotechnol* 81:805–811.
- Westerhoff P., Yoon Y., Snyder S., 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.
- Ying G., Kookana R.S., (2007). Triclosan in wastewaters and biosolids from Australian wastewater treatment plants. *Environment International*, [Online], vol 33, No 2, pp 199-205 .
- Ying G., Yu X., Kookana R.S., (2007). Biological degradation of triclocarban and triclosan in a soil under aerobic and anaerobic conditions and comparison with environmental fate modelling. *Environmental Pollution*, [Online], vol 150, No 3, pp 300-305.
- Ying G., Kookana R. S., (2006). Triclosan in wastewaters and biosolids from Australian wastewater treatment plants. *Environment International*, (in press).
- Ying G., Williams B., Kookana R., (2002). Environmental fate of alkylphenol ethoxylates – a review. *Environmental International*, [Online], vol 28, No 3, pp 215-226.
- Yoona Y., Westerhoffa P., Snyder S., Esparzaa M., (2003). HPLC-fluorescence detection and adsorption of bisphenol A, 17 $\beta$ -estradiol, and 17 $\alpha$ -ethynyl estradiol on powdered activated carbon. *Water Research* Volume 37, Issue 14, Pages 3530–3537.

- Yu Z. , Peldszus S., and Huck P.M., (2009). Adsorption of Selected Pharmaceuticals and an Endocrine Disrupting Compound by Granular Activated Carbon. 2. Model Prediction. *Environ. Sci. Technol.*, 43, 1474–1479 NSERC Chair in Water Treatment.
- Yu Z., Peldszus S., and Huck P.M., (2008). Adsorption characteristics of selected pharmaceuticals and an endocrine disrupting compound—Naproxen, carbamazepine and nonylphenol on activated carbon. *Water Research* 42 2873 – 2882.
- Yu J., Bouwer E., Coelhan M., (2006). Occurrence and biodegradability studies of selected pharmaceuticals and personal care products in sewage effluent. *Agricultural water management*, 86 : 72 – 80.
- Zimmer A. and Kreuter J., (1992). Rucklauf von Alt-Arzneimitteln in Apotheken. *Pharmazeutische Zeitung*, 137, 3986-3995.
- Zisiou E., Pinto P.C.A.G., Saraina M.L.M.F.S., Siquet C., Lima J.L.F.C., (2005). Sensitive sequential injection determination of naproxen based on interaction with  $\beta$ -cyclodextrin. *Talanta*, [Online], vol 68, No 2, pp 226-230
- Zoltán J., Sarolta B., Dániel G., Ferenc K., (2008). Study of Endocrine Disrupting Chemicals in Environment, *Environmental Engineering*, vol. 5, No. 3, p 49.