



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

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

**ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΧΛΩΡΙΩΣΗΣ ΣΤΗΝ  
ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΚΩΝ  
ΡΥΠΑΝΤΩΝ ΣΕ ΒΙΟΛΟΓΙΚΩΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΑ  
ΛΥΜΑΤΑ**

***Ανάργυρος Καναράς***

Πολιτικός Μηχανικός Ε.Μ.Π.

«ΕΠΙΣΤΗΜΗ &  
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ  
ΥΔΑΤΙΚΩΝ  
ΠΟΡΩΝ»

Επιβλέπων : Κ. Νουτσόπουλος, Λέκτορας Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Οκτώβριος 2012



## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Μετά την ολοκλήρωση αυτής της 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 υποψήφιες διδάκτορες, Αντωνίου Κορνηλία και Κουμάκη Έλενα καθώς επίσης και η εργαζόμενη στο εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας Γιολδάση Μαριάννα, χωρίς τη βοήθεια των οποίων, η διεκπεραίωση της παρούσας εργασίας θα ήταν ανέφικτη. Επιπρόσθετα, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους εργαζόμενους στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας για το κλίμα συνεργασίας αλλά και την άμεση βοήθειά τους, σε κάθε δυσκολία που αντιμετώπισα.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Δανιήλ Μαμάη για την μετάδοση μέρους του ατέρμονου πάθους του για μελέτη πάνω στο αντικείμενο της περιβαλλοντικής μηχανικής.

Αργύρης Καναράς

Οκτώβριος, 2012

## Περιεχόμενα

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	i
ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	vi
Extended abstract .....	viii
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
1.1. Σκοπός .....	2
1.2. Διάρθρωση της εργασίας.....	2
2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΙΣΗ .....	3
2.1. ΕΝΔΟΚΡΙΝΙΚΟΙ ΔΙΑΤΑΡΑΚΤΕΣ .....	3
2.1.1. Τρικλοζάνη – Triclosan (TCS) .....	3
2.1.1.1. Δομή και ιδιότητες.....	3
2.1.1.2. Πηγές και χρήσεις.....	4
2.1.1.3. Επιπτώσεις στο περιβάλλον και τους οργανισμούς – Μεταβολική τύχη ...	4
2.1.1.4. Επίδραση του χλωρίου στην τρικλοζάνη.....	6
2.1.2. Δισφαινόλη A - Bisphenol A (BPA) .....	9
2.1.2.1. Δομή και ιδιότητες.....	9
2.1.2.2. Πηγές και χρήσεις.....	10
2.1.2.3. Επιπτώσεις στο περιβάλλον και τους οργανισμούς – Μεταβολική τύχη .	11
2.1.2.4. Επίδραση της χλωρίωσης στην BPA .....	14
2.1.3. Εννεύλοφαινόλη - Nonylphenol (NP), Αιθοξυλιωμένες εννεύλοφαινόλες – Nonylphenol ethoxylates (NPE <sub>1</sub> O, NPE <sub>2</sub> O).....	16
2.1.3.1. Δομή και ιδιότητες.....	16
2.1.3.2. Πηγές και χρήσεις.....	17
2.1.3.3. Επιπτώσεις στο περιβάλλον και τους οργανισμούς – Μεταβολική τύχη .	17
2.1.3.4. Επίδραση της χλωρίωσης στην εννεύλοφαινόλη και στις αιθοξυλιωμένες εννεύλοφαινόλες .....	18

2.2.	ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ.....	23
2.2.1.	Ιμπουπροφένη - Ibuprofen (IBP) .....	23
2.2.1.1.	Δομή και ιδιότητες.....	23
2.2.1.2.	Πηγές και χρήσεις .....	23
2.2.1.3.	Επιπτώσεις στο περιβάλλον και τους οργανισμούς – Μεταβολική τύχη .	24
2.2.1.4.	Επίδραση της χλωρίωσης στην Ιμπουπροφένη .....	24
2.2.2.	Ναπροξένη – Naproxen (NPX).....	25
2.2.2.1.	Δομή και ιδιότητες.....	25
2.2.2.2.	Πηγές και χρήσεις .....	25
2.2.2.3.	Επιπτώσεις στο περιβάλλον και τους οργανισμούς – Μεταβολική τύχη .	26
2.2.2.4.	Επίδραση της χλωρίωσης στο naproxen .....	27
2.2.3.	Κετοπροφένη - Ketoprofen (KTP).....	31
2.2.3.1.	Δομή και ιδιότητες.....	31
2.2.3.2.	Πηγές και χρήσεις .....	31
2.2.3.3.	Επιπτώσεις στο περιβάλλον και τους οργανισμούς – Μεταβολική τύχη .	32
2.2.3.4.	Επίδραση της χλωρίωσης στο ketoprofen .....	32
2.2.4.	Δικλοφενάκη - Diclofenac.....	33
2.2.4.1.	Δομή και ιδιότητες.....	33
2.2.4.2.	Πηγές και χρήσεις .....	34
2.2.4.3.	Επιπτώσεις στο περιβάλλον και τους οργανισμούς – Μεταβολική τύχη .	35
2.2.4.4.	Επίδραση της χλωρίωσης στο diclofenac .....	35
2.3.	ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΑ .....	38
2.3.1.	Βενζοτριαζόλες – BTs.....	38
2.3.1.1.	Δομή και ιδιότητες.....	38
2.3.1.2.	Πηγές και χρήσεις .....	40
2.3.1.3.	Επιπτώσεις στο περιβάλλον και τους οργανισμούς – Μεταβολική τύχη .	41

2.3.2.	Βενζοθειαζόλες.....	44
2.3.2.1.	Δομή και ιδιότητες.....	44
2.3.2.2.	Πηγές και χρήσεις.....	46
2.3.2.3.	Επιπτώσεις στο περιβάλλον και τους οργανισμούς – Μεταβολική τύχη .	47
2.3.2.4.	Επίδραση της χλωρίωσης στην Βενζοθειαζόλη.....	49
3.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ .....	50
3.1.	Χλωρίωση δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων για απομάκρυνση ενδοκρινικών και φαρμακευτικών ουσιών.....	50
3.2.	Εξακρίβωση του ρόλου του pH στις συγκεντρώσεις των ουσιών και στην απομάκρυνσή τους μέσω χλωρίωσης .....	52
3.3.	Εξακρίβωση του ρόλου της συγκέντρωσης των αιωρούμενων στερεών στις συγκεντρώσεις των ουσιών και στην απομάκρυνσή τους μέσω χλωρίωσης .....	53
3.4.	Προσδιορισμός στερεών.....	54
3.4.1.	Αρχή της μεθόδου .....	54
3.4.2.	Προσδιορισμός ολικών αιωρούμενων στερεών .....	55
3.4.3.	Προσδιορισμός αιωρούμενων οργανικών στερεών.....	56
3.5.	Προσδιορισμός χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD).....	56
3.5.1.	Γενικά.....	56
3.5.2.	Αρχή της μεθόδου .....	57
3.5.3.	Προσδιορισμός ολικού COD με φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός .....	59
3.5.4.	Προσδιορισμός διαλυτού COD με φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός .....	59
3.6.	Προσδιορισμός θολότητας .....	60
3.6.1.	Γενικά.....	60
3.6.2.	Αρχή της μεθόδου .....	60
3.6.3.	Προσδιορισμός θολότητας με τη νεφελομετρική μέθοδο .....	61
3.7.	Προσδιορισμός pH .....	61

3.8.	Προσδιορισμός φαρμακευτικών ουσιών και ενδοκρινικών διαταρακτών .....	62
3.8.1.	Προκατεργασία.....	62
3.8.2.	Παραγωγοποίηση.....	62
3.8.3.	Ανάλυση με Αέρια Χρωματογραφία - Φασματομετρία Μάζας.....	62
4.	ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ .....	67
4.1.	Επαλήθευση της σχέσης του συντελεστή οκτανόλης-νερού με την κατανομή των υπό εξέταση ουσιών στην υγρή και στερεά φάση. ....	67
4.2.	Χλωρίωση δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων από την ΚΕΛΨ .....	72
4.3.	Εξακρίβωση του ρόλου του pH στις συγκεντρώσεις των ουσιών και στην απομάκρυνσή τους μέσω χλωρίωσης .....	113
4.4.	Εξακρίβωση του ρόλου της συγκέντρωσης των αιωρούμενων στερεών στην απομάκρυνση των αντιδιαβρωτικών ουσιών μέσω της χλωρίωσης.....	130
5.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	135
6.	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	138
6.1.	ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ .....	138
6.2.	ΕΛΛΗΝΙΚΗ.....	151
6.3.	ΙΣΤΟΣΕΛΙΔΕΣ .....	152

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας, η οποία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου σε συνεργασία με το Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών, είναι η διερεύνηση της τύχης ενδοκρινικών διαταρακτών, φαρμακευτικών και αντιδιαβρωτικών ουσιών κατά τη χλωρίωση επεξεργασμένων αστικών λυμάτων καθώς και η εξακρίβωση του ρόλου του pH και της συγκέντρωσης των αιωρούμενων στερεών στην διεργασία αυτή.

Αρχικά, πραγματοποιήθηκε χλωρίωση δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων από το ΚΕΛΨ στα οποία είχαν προστεθεί οι εξεταζόμενες ενώσεις σε επίπεδα συγκεντρώσεων παρόμοια με αυτά που ανιχνεύονται σε μονάδες επεξεργασίας αστικών λυμάτων. Πέραν της αποτελεσματικότητας της διεργασίας αυτής στην απομάκρυνση των ενώσεων, εξετάστηκαν και δυο από τις σημαντικότερες παραμέτρους που συντελούν σε αυτό, η συνολική διάρκεια της χλωρίωσης και η εξάρτηση από τη συγκέντρωση του υπολειμματικού χλωρίου. Από τα πειράματα χλωρίωσης φάνηκε, πως η οξειδωτική αυτή διεργασία δεν μπορεί να αποτελέσει μια λυσιτελής μέθοδος στο πρόβλημα της απομάκρυνσης ενδοκρινικών διαταρακτών, φαρμακευτικών ουσιών και αντιδιαβρωτικών ουσιών από μονάδες επεξεργασίας αστικών αποβλήτων. Ειδικά για τις τελευταίες, η χλωρίωση φαίνεται να μην τις επηρεάζει καθόλου

Ακολούθησαν πειράματα με στόχο τον προσδιορισμό του ρόλου του pH στην χλωρίωση και στην απομάκρυνση των υπό μελέτη ουσιών. Στα δείγματα προστέθηκαν οι προς εξέταση ουσίες, σε τιμές συγκεντρώσεων ίδιες με αυτές του πειράματος της χλωρίωσης και ρυθμίστηκε το pH σε τρεις διαφορετικές τιμές: 6, 7.5 και 10. Φάνηκε από τα αποτελέσματα του πειράματος ότι η συγκέντρωσή των ουσιών, χωρίς την προσθήκη χλωρίου, μειώνεται σε τιμές pH πέραν της ουδέτερης περιοχής. Η επίδραση του pH στην απομάκρυνση των υπό εξέταση ουσιών σε γενικές γραμμές βρέθηκε όπως αναμενόταν από την ανασκόπηση της βιβλιογραφίας. Τούτέστιν, η απομάκρυνση μειώνεται σε τιμές pH πέραν της ουδέτερης περιοχής.

Στην συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν πειράματα, με στόχο τη διαπίστωση του ρόλου της συγκέντρωσης των αιωρούμενων στερεών στην χλωρίωση και στην απομάκρυνση των εν λόγω ουσιών. Στα δείγματα προστέθηκαν οι προς εξέταση ουσίες, σε τιμές συγκεντρώσεων ίδιες με αυτές του πειράματος της χλωρίωσης και ρυθμίστηκε η συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών, στα επεξεργασμένα λύματα του ΚΕΛΨ σε τρεις διαφορετικές τιμές: 0, 20 και 70 mg/l. Από τα πειράματα αυτά, δεν μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα καθώς λόγω



αστοχίας της στήλης του αέριου χρωματογράφου μετρήθηκαν αποκλειστικά οι μεταβολές στην απομάκρυνση των αντιδιαβρωτικών ουσιών σε σχέση με τη συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών και είδαμε και παραπάνω πως αυτές οι ουσίες δεν επηρεάζονται γενικά από την επαφή τους με το χλώριο.

Τέλος, αποφασίστηκε να διερευνηθεί η κατανομή των υπό μελέτη ουσιών στην υγρή και στην στερεά φάση των βιολογικά επεξεργασμένων λυμάτων του ΚΕΛΨ και να εξετάσουμε κατά πόσο αυτή συνάδει με την θεωρητική κατανομή που αποκρυσταλλώνεται στον συντελεστή οκτανόλης-νερού, καθώς και με την υπάρχουσα βιβλιογραφία. Σε γενικές γραμμές προέκυψε το συμπέρασμα ότι όταν θέλουμε να εξετάσουμε κατά πόσο ένας μικροοργανικός ρύπος έχει την τάση να προσροφάται στα στερεά των λυμάτων, ένας καλός ποιοτικός δείκτης είναι η τιμή του συντελεστή οκτανόλης – νερού. Χρησιμοποιείται η λέξη ‘ποιοτικός’ γιατί για μικρές διαφορές μεταξύ των τιμών του συντελεστή οκτανόλης – νερού δεν μπορούν να εξαχθούν στέρεες προβλέψεις για το ποια από τις ουσίες θα βρεθεί σε μεγαλύτερη ποσότητα στην υγρή ή στη στερεά φάση. Παρόλα αυτά, μπορούμε να πούμε ότι επιβεβαιώνεται, η τάξη πίσω από τους δείκτες του συντελεστή οκτανόλης – νερού και φυσικά της διαλυτότητας, όσον όμως αυτή αφορά κατηγορίες οργανικών ενώσεων. Αυτή επιτάσσει τις αντιδιαβρωτικές ενώσεις να βρίσκονται σε συντριπτικό ποσοστό στην υγρή φάση, ένα αξιοπρεπές, ποσοτικά, μέρος των ενδοκρινικών διαταρακτών να μεταναστεύει στην στερεή φάση και οι φαρμακευτικές ενώσεις να στέκονται κάπου ανάμεσα.

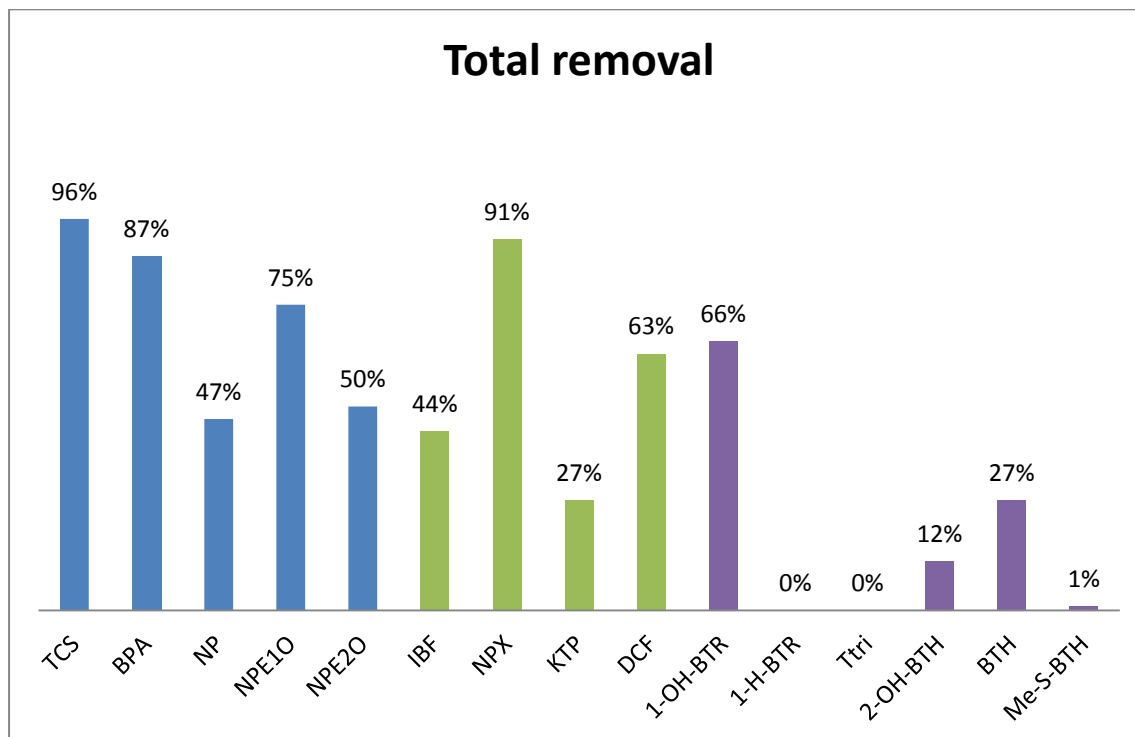
## **Extended abstract**

The scope of this master thesis study was to investigate the fate of endocrine disruptors, pharmaceuticals compounds and corrosion inhibitors during chlorination process, in biologically treated municipal wastewater, and to examine the role of pH and the concentration of suspended solids in this process. The study was conducted at the Sanitary Engineering Laboratory of the School of Civil Engineering, at the National Technical University of Athens in collaboration with the Laboratory of Analytical Chemistry of the University of Athens.

The compounds that we will delve into are separated in three groups, endocrine disruptors, pharmaceutical compounds and corrosion inhibitors. The first group consists of triclosan, bisphenol-A, nonylphenol, nonylphenol mono-ethoxylate and nonylphenol di-ethoxylate, the second one contains the compounds ibuprofen, naproxen, ketoprofen and diclofenac and, finally, the third one benzotriazole, tolyltriazole, 1-hydroxybenzotriazole, benzothiazole, 2-hydroxybenzothiazole and 2-methylthiobenzothiazole. The endocrine disruptors are tested because of their high estrogenic, androgenic and thyroid activity. The pharmaceuticals are used as antibiotics, analgesics and antiseptics and their characteristics, like polarity and the presence of acidic and basic functional groups, make them more dangerous than traditional pollutants. Corrosion inhibitors seem to be ubiquitous in the aquatic environment and cause health problems affecting the skin and lungs.

Chlorination experiments were carried out on secondary treated wastewater. The samples were collected from the wastewater treatment plant of Psitallia and the examined compounds were spiked at concentrations levels, similar to those detected at the entrance of urban wastewater treatment plants, approximately 1µg/L. The value of the initial concentration of chlorine was 25 mg/L and the duration of the process was 40 minutes, at 20°C and pH 7.29. Other than the removal efficiency of the process on the examined compounds, two important parameters which contribute to this were tested: the duration of the process and the initial concentration of residual chlorine. Results showed that through the process of chlorination the percentage removal is quite unsatisfactory for the majority of the compounds under investigation. Specifically for corrosion inhibitors, chlorination had no effect on them. With the exception of Triclosan, bisphenol A, NPE<sub>1</sub>O, naproxen, diclofenac and 1-hydroxybenzotriazole, compounds that chlorination reduce to very low levels in just a few minutes of contact, for the rest of them, chlorination can have good results if it is combined

with other processes, like for instance UV. Total removal of each compound is depicted on the following diagram.



Also, experiments took place in order to investigate the role of pH in the removal of the xenobiotics under inquiry through the chlorination of treated wastewater. Again, the compounds were spiked at concentrations levels, similar to those detected at the entrance of urban wastewater treatment plants, approximately  $1\mu\text{g/L}$ . The value of the initial concentration of chlorine was  $15\text{ mg/L}$  and the duration of the process was as was needed in order to achieve  $\text{Ct}=80\text{ mg}\cdot\text{min/l}$ , at  $21.10\text{C}$ . Last but not least, pH was adjusted to three distinct levels: 6, 7.5 and 10. Results as expected from the literary review, showed that the removal efficiency of chlorination is reduced in acidic and alkaline conditions.

Moreover, experiments were carried out in order to determine the role of the concentration of suspended solids in the removal of the examined compounds, by chlorination. It is a known fact that suspended solids consist of organic matter and therefore, they may play a rather competitive role in the consumption of chlorine. Once again, the compounds were spiked at concentrations levels, similar to those detected at the entrance of urban wastewater treatment plants, approximately  $1\mu\text{g/L}$ . The value of the initial concentration of chlorine was  $15\text{ mg/L}$  and the duration of the process was as much as needed in order to achieve  $\text{Ct}=80\text{ mg}\cdot\text{min/l}$ . SS concentration was adjust to three distinct levels: 0, 20 and  $70\text{ mg/l}$ .

Finally, the distribution of these compounds in the liquid or solid phase of the treated wastewater was closely examined. The scope of this examination was to see if the theoretical distribution of a xenobiotic, depicted in the octanol-water coefficient, will or will not, derive from the laboratory tests. The results was that octanol-water coefficient is a qualitative indicator and when values are similar, there is no certainty which compound will show more sorptive tendencies. Besides that, we were able to conclude from our experiments that the dominant, if not the whole, percentage of corrosion inhibitors will be solute in the liquid phase, whereas a significant portion of endocrine disruptors will be seen in the solid phase. In the case of the pharmaceuticals, their sorptive tendency stands roughly in the middle compared to the two groups mentioned above.

## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία 80 χρόνια η επιστημονική κοινότητα έχει εντοπίσει και μελετήσει ορισμένες συνθετικές και φυσικές οργανικές χημικές ενώσεις οι οποίες έχουν την ικανότητα να μιμούνται, να παρεμποδίζουν ή να μεταβάλουν τις φυσικές ορμόνες του ενδοκρινικού συστήματος των ζωντανών οργανισμών. Οι ουσίες αυτές είναι γνωστές ως ενδοκρινικοί διαταράκτες (EDCs) και συνδέονται με πληθώρα δυσμενών επιπτώσεων στους ανθρώπους και το περιβάλλον. Τα φάρμακα είναι χημικές ενώσεις που τις έχει δημιουργήσει ο άνθρωπος. Στόχος της χρήσης των φαρμάκων είναι η θεραπεία και η πρόληψη ασθενειών. 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. Πριν από τη δεκαετία του '90 δεν είχε αναπτυχθεί η ιδέα για την εκτίμηση τις περιβαλλοντικής επικινδυνότητας των φαρμακευτικών ουσιών (Phs) που κατέληγαν στο περιβάλλον. Πρόσφατα, ανιχνεύθηκαν σε επιφανειακά και υπόγεια νερά φαρμακευτικές ουσίες, μερικές εκ των οποίων έχουν συνδεθεί με οικολογικές επιπτώσεις ακόμα και σε ιδιαίτερα χαμηλές συγκεντρώσεις. Η βενζοτριαζόλη και τα παράγωγά της (BTs) είναι οργανικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται ευρέως ως προστασία έναντι της διάβρωσης αλλά και σαν αντιψυκτικά. Οι ουσίες αυτές, έχουν χαρακτηριστεί ως ιδιαίτερα τοξικές για το υδάτινο περιβάλλον. Σημαντικό χαρακτηριστικό της πλειοψηφίας αυτών των ουσιών είναι η ανθεκτικότητα τους και η σχετικά δύσκολη βιοαποδόμησή τους. Έρευνες που εκθέτουν την παρουσία τους στο νερό έχουν προκαλέσει ανησυχία στην κοινή γνώμη και στους αρμόδιους κρατικούς θεσμούς. Αν και οι συγκεντρώσεις που απελευθερώνονται στο περιβάλλον είναι ιδιαίτερα χαμηλές (ng/l), η εισαγωγή τους στο περιβάλλον είναι συνεχής και σε συνδυασμό με την ανθεκτικότητά τους δημιουργείται συσσώρευση αυτών των ουσιών σε μεγαλύτερες ακόμη συγκεντρώσεις. Τέλος, τα δεδομένα για την τύχη των ενώσεων αυτών είτε κατά την επεξεργασία πόσιμου νερού είτε κατά την επεξεργασία λυμάτων είναι περιορισμένα. Πολυάριθμες μελέτες έχουν δείξει πως η επεξεργασία που πραγματοποιείται στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων δεν είναι ικανή να οδηγήσει στην πλήρη απομάκρυνση τους.

## **1.1. Σκοπός**

Στο πλαίσιο του επιστημονικού ενδιαφέροντος που έχει δημιουργηθεί για την απομάκρυνση μικροοργανικών ρύπων από το υδάτινο περιβάλλον, εκπονήθηκε η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία στο εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η διερεύνηση της τύχης συγκεκριμένων ενώσεων των τριών παραπάνω κατηγοριών κατά τη διεργασία της χλωρίωσης, σε βιολογικώς επεξεργασμένα αστικά λύματα. Επίσης, στα πλαίσια της εργασίας αυτής πραγματοποιήθηκε προσπάθεια προσδιορισμού της επίδρασης του pH και της συγκέντρωσης των αιωρούμενων στερεών (SS) στην απομάκρυνση των εν λόγω ρύπων από τα επεξεργασμένα λύματα μέσω της χλωρίωσης.

## **1.2. Διάρθρωση της εργασίας**

Η εργασία αυτή περιλαμβάνει πέραν του παρόντος κεφαλαίου της «ΕΙΣΑΓΩΓΗΣ» ακόμα τέσσερα κεφάλαια.

Στο δεύτερο κεφάλαιο παρουσιάζεται το θεωρητικό υπόβαθρο και γίνεται βιβλιογραφική ανασκόπηση σχετικά με το θέμα της εργασίας. Παρουσιάζονται οι χημικές ιδιότητες και η δομή των εξεταζόμενων ενώσεων, καθώς και οι τρόποι παραγωγής και χρήσης τους. Ακολουθεί αναφορά στις επιπτώσεις των ενώσεων αυτών στο περιβάλλον και τους οργανισμούς. Στη συνέχεια αναλύεται η συμπεριφορά των ενώσεων αυτών, όσον αφορά τη βιοαποδόμησή, τους σε μονάδες επεξεργασίας λυμάτων. Τέλος, ακολουθεί η περιγραφή της απομάκρυνσης των ενώσεων αυτών μέσω της διεργασίας της χλωρίωσης.

Στο τρίτο κεφάλαιο περιγράφονται η σειρά εκτέλεσης των πειραμάτων αλλά και τα πειραματικά πρωτόκολλα που ακολουθήθηκαν για την διεξαγωγή τους. Περιγράφονται επίσης οι μέθοδοι που ακολουθήθηκαν για τη διεξαγωγή των εργαστηριακών αναλύσεων.

Στο τέταρτο κεφάλαιο πραγματοποιείται ανάλυση και σχολιασμός των αποτελεσμάτων των εργαστηριακών αναλύσεων, καθώς και σύγκριση τόσο μεταξύ τους όσο και με αντίστοιχα βιβλιογραφικά δεδομένα.

Στο πέμπτο κεφάλαιο πραγματοποιείται σύνοψη των βασικότερων συμπερασμάτων που προέκυψαν κατά την ανάλυση των αποτελεσμάτων καθώς και προτάσεις για διεξαγωγή περαιτέρω έρευνας μελλοντικά.

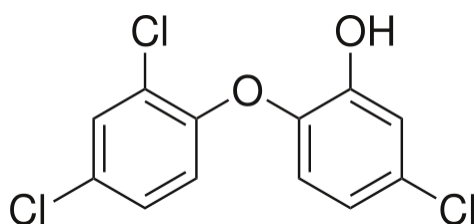
## 2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΙΣΗ

### 2.1. ΕΝΔΟΚΡΙΝΙΚΟΙ ΔΙΑΤΑΡΑΚΤΕΣ

#### 2.1.1. Τρικλοζάνη – Triclosan (TCS)

##### 2.1.1.1. Δομή και ιδιότητες

Η τρικλοζάνη (κατά IUPAC:5-χλώρο-2-(2,4-δίχλωρο φαίνοξυ)-φαινόλη) είναι μια χλωριωμένη οργανική αρωματική ένωση με δύο δακτυλίους φαινόλης.



Εικόνα 1:Χημική δομή της TCS  
Πηγή: Bester, (2003)

Είναι μια σχετικά σταθερή, λιπόφιλη, μη πτητική και δύσκολα υδρολύσιμη ένωση που σε κανονικές συνθήκες βρίσκεται σε στερεή κατάσταση με τη μορφή λευκής σκόνης και έχει ελαφρά αρωματική οσμή. Παρουσιάζει καλή διαλυτότητα σε αιθανόλη, μεθανόλη, διαιθυλεθέρα και ισχυρές βάσεις, όπως το υδροξείδιο του νατρίου, σε αντίθεση με το νερό. Προσοφάται εύκολα σε οργανικά υποστρώματα.

Πίνακας 1: Χημικές ιδιότητες της Τρικλοζάνης

Μοριακός τύπος	$C_{12}H_7Cl_3O_2$	Chen, <i>et al.</i> , (2009)
Μοριακό βάρος	290 g/mole	Chen, <i>et al.</i> , (2009)
Τάση ατμών	0,00062 Pa στους 25 °C	Ying and Kookana, (2007)
Διαλυτότητα στο νερό	4,612 mg/L 10 mg/L στους 20 °C 2-4,6 mg/L στους 25 °C	Chen, <i>et al.</i> , 2009 Chau, <i>et al.</i> , (2008), Hua, <i>et al.</i> , (2005)
Σημείο τήξης	136,79 °C	Ying, <i>et al.</i> , (2007)
Σημείο βρασμού	373,62 °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)
pKa	8,1	Chau, <i>et al.</i> , (2008)

### **2.1.1.2. Πηγές και χρήσεις**

Η τρικλοζάνη είναι μια αντιβακτηριδιακή και αντιμυκητιακή ουσία που χρησιμοποιείται εδώ και αρκετές δεκαετίες σε ιατρικά σκευάσματα αλλά και προϊόντα οικιακής χρήσης ως αντισηπτικός παράγοντας, όπως σαπούνια, στοματικά διαλύματα, κρέμες σώματος, απορρυπαντικά πιάτων, οδοντόκρεμες, αποσμητικά, και απολυμαντικά χεριών. Εκτιμάται ότι η ετήσια παγκόσμια παραγωγή είναι 1500 t κάθε χρόνο, εκ των οποίων περίπου το 25% παράγεται στην Ευρώπη (Chen, et al., 2009). Εκτιμάται ότι στις ΗΠΑ περισσότεροι από 300 τόνοι το χρόνο εναποτίθενται στα παραγόμενα λύματα, γεγονός που κατατάσσει την τρικλοζάνη στους 10 πρώτους οργανικούς ρυπαντές που εμφανίζονται στα λύματα, με παρουσία στο 58% των ρευμάτων των ΗΠΑ. Έχει αποδειχθεί ότι επιφέρει δραστική μείωση στη μόλυνση από βακτήρια και μύκητες, ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις της τάξης του 0,1 – 0,3% κατ' όγκο (Heidler and Halden, 2007 ; Chau, et al., 2008).

### **2.1.1.3. Επιπτώσεις στο περιβάλλον και τους οργανισμούς – Μεταβολική τύχη**

Στην είσοδο μονάδων επεξεργασίας λυμάτων έχουν παρατηρηθεί εύρη συγκεντρώσεων της τρικλοζάνης από 1,86 ως 26,8 μg/l και στην έξοδο από 0,027 ως 2,7 μg/l (Heidler *et al*, 2007). Όσον αφορά συγκεντρώσεις στο φυσικό υδάτινο περιβάλλον, συνήθως αυτές είναι κάτω από το όριο ανίχνευσης, με μέγιστες τιμές να παρατηρούνται σε επιφανειακά νερά των ΗΠΑ και να είναι της τάξης του 2,3 μg/l και από 1,6 ως 6,75 μg/l σε ρεύματα όπου εισέρχονται πρωτοβάθμια επεξεργασμένα λύματα, ενώ σε ιζήματα του γλυκού νερού οι συγκεντρώσεις κυμαίνονται από 800 έως 53.000 μg/kg. Τέλος, όσον αφορά τα χερσαία οικοσυστήματα, τα επίπεδα της τρικλοζάνης στο νερό των πόρων του εδάφους στο οποίο έχει προστεθεί τροποποιημένη λάσπη είναι από 0,201 έως 273,3 μg/l για τιμές pH 7-9 (Chalew *et al*, 2009). Σε συνήθεις συγκεντρώσεις η τρικλοζάνη λειτουργεί ως βιοκτόνο, στοχεύοντας στην κυτταρική μεμβράνη των μικροοργανισμών (Russell, 2004), ωστόσο σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις επηρεάζει κυρίως κάποια βακτήρια, αναστέλλοντας τη σύνθεση λιπαρών οξέων. Η αναστολή αυτή επιτυγχάνεται μέσω της ενζυμικής σύνδεσης της τρικλοζάνης με το ένζυμο ENR, γεγονός που αυξάνει τη συγγένεια του ενζύμου με το NAD<sup>+</sup>. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός σταθερού σύμπλοκου το οποίο δεν είναι σε θέση να συμμετάσχει στη σύνθεση των λιπαρών



οξέων. Ωστόσο, οι ανθρώπινοι οργανισμοί δεν διαθέτουν το ένζυμο ENR και δεν επηρεάζονται. Μελέτες έχουν δείξει ότι η τρικλοζάνη μπορεί να αντιδράσει με το νερό της βρύσης προς σχηματισμό χλωροφορμίου ή άλλων ενδιάμεσων προϊόντων, όπως η 2,4-διχλωροφαινόλη. Ωστόσο τα περισσότερα από αυτά τα ενδιάμεσα προϊόντα μπορούν, υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας, να μετατραπούν σε μικρό ποσοστό σε διοξίνες, μερικές εκ των οποίων όμως είναι εξαιρετικά τοξικές και ισχυροί ενδοκρινικοί διαταράκτες. Ιατρικές έρευνες έχουν δείξει ότι η έκθεση των οργανισμών σε φαινόλες, άρα και στην τρικλοζάνη, προκαλεί ερεθισμό του δέρματος, αλλά λόγω της ικανότητας των φαινολών να απενεργοποιούν τις αισθητήριες νευρικές απολήξεις πολλές φορές δεν παρατηρείται πόνος. Άλλες μελέτες έχουν δείξει ότι η επαφή με την τρικλοζάνη μπορεί να προκαλέσει φωτοαλλεργική δερματίτιδα, εφόσον το δέρμα εκτεθεί στην ηλιακή ακτινοβολία. Σε πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε ποντίκια φάνηκε ότι η τρικλοζάνη μπορεί να επηρεάσει το μεταβολισμό των ορμονών του θυρεοειδή, προκαλώντας μείωση της θερμοκρασίας του σώματος και μια γενική κατασταλτική δράση του κεντρικού νευρικού συστήματος (Glazer, 2004). Σε περιπτώσεις εσωτερικής έκθεσης ακόμη και σε μικρές ποσότητες, μπορεί να εμφανιστούν συμπτώματα όπως κρύος ιδρώτας, κυκλοφορική κατάπτωση, σπασμοί, κώμα, ακόμα και θάνατος. Η μακροχρόνια και επαναλαμβανόμενη έκθεση σε πολλά προϊόντα που περιέχουν τρικλοζάνη, όπως φυτοφάρμακα, μπορεί να βλάψει το συκώτι, τα νεφρά, την καρδιά και τους πνεύμονες και να προκαλέσει παράλυση, στείρωση, εγκεφαλικές αιμορραγίες, ορμονικές διαταραχές, και ανοσοποιητική καταστολή. Τέλος, λόγω της εκτεταμένης της χρήσης, έχει ανιχνευθεί στο αίμα του ομφάλιου λώρου των βρεφών αλλά και στο μητρικό γάλα των θηλαζουσών μητέρων (Lark, 2004). Εντούτοις, σε συνήθεις περιβαλλοντικές συνθήκες ο κίνδυνος από την έκθεση σε τρικλοζάνη είναι σχεδόν αμελητέος, και σημαντικές επιδράσεις εμφανίστηκαν μόνο σε υδάτινους οργανισμούς, όπως στα ψάρια και κυρίως τα φύκια. Επίσης, η τρικλοζάνη είναι πολύ σταθερή χημικά, με αποτέλεσμα να αποβάλλεται από τους οργανισμούς πολύ αργά, γεγονός που μπορεί να προκαλέσει βιοσυσσώρευση σε επικίνδυνα επίπεδα (Rule et al, 2005). Ακόμη, η παρουσία της στο περιβάλλον σε συνήθη επίπεδα συγκεντρώσεων παραμένει για πολύ μεγάλα χρονικά διαστήματα, προκαλώντας τοξικές επιπτώσεις στους υδρόβιους μικροοργανισμούς. Επιπρόσθετα, η τρικλοζάνη μπορεί να αναστείλει τη φωτοσύνθεση των φυκιών, τα οποία είναι υπεύθυνα για ένα μεγάλο μέρος της φωτοσυνθετικής δραστηριότητας του πλανήτη (Ricart et al, 2010). Τέλος, κατά την

επεξεργασία των λυμάτων σε συμβατικές μονάδες επεξεργασίας που λειτουργούν με συστήματα ενεργού ιλύος, ένα μέρος της τρικλοζάνης απομακρύνεται, ενώ το υπόλοιπο παραμένει προσροφημένο στην παραγόμενη λάσπη και εξέρχεται από τις μονάδες επεξεργασίας (Singer et al, 2002·Heidler et al, 2007).

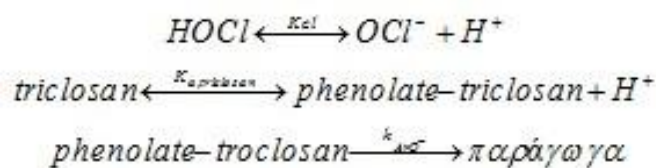
**Πίνακας 2: Τοξικότητα της τρικλοζάνης Πηγή: Ying, et al., (2007)**

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

#### **2.1.1.4. Επίδραση του χλωρίου στην τρικλοζάνη**

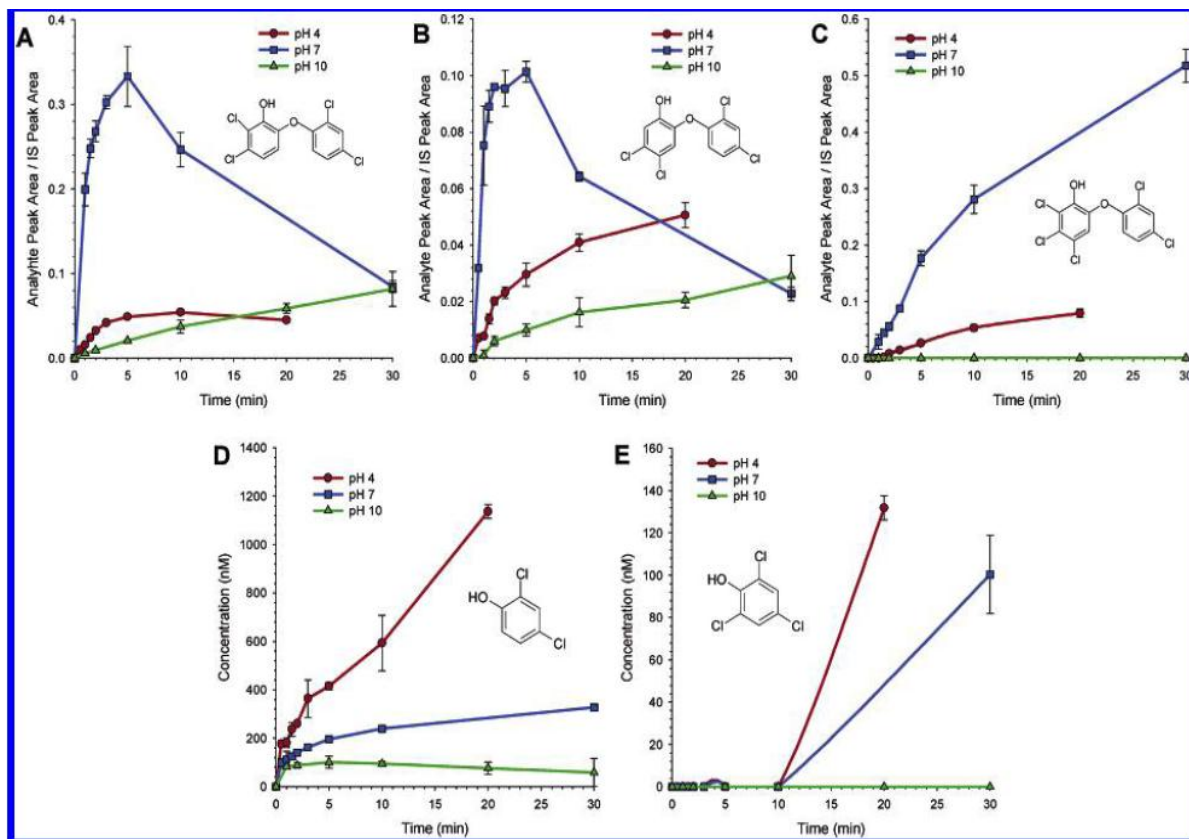
Η τρικλοζάνη αντιδρά άμεσα με το ελεύθερο χλώριο δίνοντας μια κινητική συνολικά δεύτερης τάξης, πρώτης τάξης ως προς τη συγκέντρωση του χλωρίου και πρώτης ως προς τη συγκέντρωση της τρικλοζάνης. Η κινητική αυτή επηρεάζεται από το pH μόνο όταν αυτό αποκτά ακραίες τιμές. Κατά την αντίδραση της τρικλοζάνης με υποχλωριώδες οξύ, έπειτα από αναλύσεις με αέρια χρωματογραφία - φασματομετρία μάζας ανιχνεύθηκαν τρεις χλωρο – φαίνοξυ - φαινόλες και δυο χλωροφαινόλες. Οι χλωρο – φαίνοξυ - φαινόλες περιελάμβαναν δυο μονοχλωριωμένα παράγωγα της τρικλοζάνης, την (5,6-διχλωρο-2-(2,4-διχλωροφαινοξυ) φαινόλη και την 4,5-διχλωρο-2-(2,4-διχλωροφαινοξυ) - φαινόλη) και ένα διχλωριωμένο παράγωγο, την (4,5,6-τριχλωρο- (2,4-διχλωροφαινοξυ) φαινόλη), ως αποτέλεσμα της διαδικασίας της ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης της τρικλοζάνης. Όσον αφορά τις χλωροφαινόλες, η 2,4 – διχλωροφαινόλη εντοπίστηκε κάτω από συνθήκες και μορφές στις οποίες πραγματοποιείται αιθερική διάσπαση της τρικλοζάνης, ενώ η 2,4,6-τριχλωροφαινόλη σχηματίστηκε μέσω ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης της 2,4 – διχλωροφαινόλης σε συνθήκες παρουσίας ελεύθερου χλωρίου. Τέλος, χλωροφόρμιο σχηματίστηκε κατά την παρουσία περίσσειας ελεύθερου χλωρίου (Rule *et al*, 2005). Σε πειράματά τους οι Rule *et al*. (2005) έδειξαν ότι η τρικλοζάνη αντιδρά άμεσα με το ελεύθερο χλώριο και η κινητική της αντίδρασης είναι εξαρτώμενη του pH του διαλύματος, καθώς όταν η τρικλοζάνη ήταν απύσασ, η απώλεια του ελεύθερου χλωρίου ήταν αμελητέα, και όταν δεν υπήρχε ελεύθερο χλώριο η συγκέντρωση της τρικλοζάνης παρέμεινε σταθερή. Επίσης, ο ρυθμός αντίδρασης αυξήθηκε με την αύξηση του pH στο διάστημα τιμών από 3,5

έως 6,5 και μειώθηκε με την αύξηση της τιμής πάνω από 8. Ο μηχανισμός αυτής της αντίδρασης φαίνεται παρακάτω:



**Εικόνα 2: Μηχανισμός αντίδρασης της τρικλοζάνης με το HOCl (Rule et al, 2005)**

Το στοιχειακό χλώριο θεωρείται γενικά ισχυρότερο οξειδωτικό από το HOCl, και η παρουσία του θα μπορούσε να οδηγήσει σε ταχύτερη αντίδραση και υψηλότερα ποσοστά. Πραγματοποιήθηκαν ακόμη πειράματα στα οποία εξετάσθηκε η δραστηριότητα της 2,4-διχλωροφαινόλης με το ελεύθερο χλώριο και το αποτέλεσμα ήταν μόνο ο σχηματισμός της 2,4,6-τριχλωροφαινόλης. Πέραν αυτών των δύο προϊόντων, καμία επιπλέον διχλωροφαινόλη ή τριχλωροφαινόλη δεν ανιχνεύθηκε κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Με βάση τις δομές των ενδιάμεσων Α, Β, και Γ όπως φαίνεται στην εικόνα 3 ο σχηματισμός της 2,4-διχλωροφαινόλης είναι εύλογο ότι προέκυψε από το σύστημα των 2,3-διχλωροφαινόλης, 3,4-διχλωροφαινόλης και 2,3,4-τριχλωροφαινόλης. Δεδομένου ότι καμία από αυτές τις ενώσεις δεν εντοπίστηκε, είναι πιθανή είτε η διάνοιξη του φαινολικού δακτυλίου της τρικλοζάνης πριν ή μετά την διάσπαση του αιθερικού δεσμού, είτε ότι αυτές οι χλωροφαινόλες αντιδρούν τόσο άμεσα ώστε δεν μπορούν να ανιχνευθούν. Για να εξεταστεί το δεύτερο ενδεχόμενο, διεξήχθησαν πειράματα όπου ελέγχθηκε η δραστηριότητα των ενδιάμεσων αυτών προϊόντων κατά την αντίδραση με ελεύθερο χλώριο θεωρώντας συνθήκες ψευδο-πρώτης τάξης με τις ενώσεις να βρίσκονται σε περίσσεια και τιμή pH = 7. Από τα αποτελέσματα που προέκυψαν φάνηκε ότι η ταχύτητα σχηματισμού της 3,4-διχλωροφαινόλης και της 2,3,4-τριχλωροφαινόλης ήταν παρόμοιες με αυτή της 2,4-διχλωροφαινόλης στο ίδιο pH. Η παρατήρηση αυτή οδηγεί στο συμπέρασμα πως αν οι δύο αυτές ενώσεις είχαν διαμορφωθεί ως ενδιάμεσα θα έπρεπε να ήταν ανιχνεύσιμες. Για την περίπτωση της 2,3-διχλωροφαινόλης, αν και αντιδρά γρηγορότερα από τις προηγούμενες, ήταν και πάλι πιο αργή σε σχέση με αυτήν της τρικλοζάνης, άρα θα έπρεπε και αυτή να έχει ανιχνευθεί. Οι παρατηρήσεις αυτές δείχνουν ότι η διάσπαση του φαινολικού δακτυλίου της τρικλοζάνης συμβαίνει παράλληλα, ή πολύ κοντά χρονικά, με τη διάσπαση του αιθερικού δεσμού του φαινολικού δακτυλίου προς σχηματισμό της 2,4-διχλωροφαινόλης (Rule et al, 2005).



**Εικόνα 3: Σχηματισμός και διάσπαση των A: 5,6-δίχλωρο-2-(2,4-δίχλωροφαινόξυ)φαινόλης, B: 4,5 δίχλωρο-2-(2,4-δίχλωροφαινόξυ)φαινόλης, C: 4,5,6- τρίχλωρο-2-(2,4-δίχλωροφαινόξυ)φαινόλης, D: 2,4-δίχλωροφαινόλης, E: 2,4,6- τριχλωροφαινόλης για τιμές pH 4,7 και 10. (Πειραματικές συνθήκες: [TCS]<sub>0</sub>=5,05μM, [free chlorine]<sub>0</sub>=14,2 μM, [NaHCO<sub>3</sub>]=2 μM ) (Rule et al, 2005)**

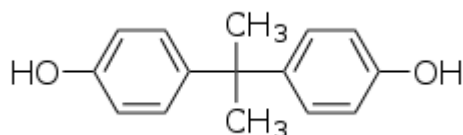
Μελέτες έχουν δείξει ότι οι χλωριωμένες φαινόλες μπορούν να λειτουργήσουν ως πρόδρομες ουσίες για το σχηματισμό χλωροφορμίου. Συγκεκριμένα για την περίπτωση της τρικλοζάνης διεξήχθησαν πειράματα όπου προστέθηκε περίσσεια χλωρίου σε 10πλάσια ποσότητα από τη στοιχειομετρική αναλογία και μετρήθηκε η παραγόμενη ποσότητα χλωροφορμίου για διαφορετικές τιμές pH. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το χλωροφόρμιο παράγεται ευκολότερα σε τιμές pH 5, 6, 8 και 9, δηλαδή γύρω από ουδέτερες τιμές pH, και πολύ δυσκολότερα σε ιδιαίτερα όξινες ή βασικές συνθήκες, γεγονός που αποδεικνύει τη σημαντική επίδραση του pH. Συνοψίζοντας, βάσει όλων όσων προαναφέρθηκαν, σχηματισμός χλωροφορμίου από την αντίδραση της τρικλοζάνης με ελεύθερο χλώριο θα μπορούσε να προκύψει είτε από τη διάσπαση του φαινολικού δακτυλίου, είτε από τη διάσπαση της 2,4-δichλωροφαινόλης. Για την εξεύρεση του κυρίαρχου μηχανισμού εξετάστηκε η παραγωγή χλωροφορμίου κατά την αντίδραση της 2,4-δichλωροφαινόλης με το ελεύθερο χλώριο σε συνθήκες παρόμοιες με εκείνες που χρησιμοποιήθηκαν για την

τρικλοζάνη. Διαπιστώθηκε ότι η παραγόμενη ποσότητα είναι μια τάξη μεγέθους μικρότερη από τις ποσότητες χλωροφορμίου που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης της τρικλοζάνης με το χλώριο. Η διαπίστωση αυτή υποδεικνύει πως η πλειονότητα του παραγόμενου χλωροφορμίου προέρχεται από τη διάσπαση και οξείδωση του φαινολικού δακτυλίου, και όχι από τις αντιδράσεις της παραγόμενης 2,4-διχλωροφαινόλης, μέσω της αιθερικής διάσπασης. Εάν λάβουμε υπόψη πως όλα τα παραπάνω αποτελέσματα προέκυψαν από πειράματα στα οποία οι χρησιμοποιούμενες ποσότητες τρικλοζάνης ήταν της τάξης των mg/L (750 mg/L), ενώ οι ποσότητες που έχουν παρατηρηθεί στα φυσικά νερά είναι της τάξης των ng/L, θα μπορούσαμε να υποστηρίξουμε πως οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στο περιβάλλον είναι ήσσονος σημασίας. Δεν θα μπορούσε να ειπωθεί όμως το ίδιο και για τις περιπτώσεις οικιακής κατανάλωσης, όπου οι συγκεντρώσεις της τρικλοζάνης είναι πολύ μεγαλύτερες σε αρκετά προϊόντα, αλλά και σε μονάδες επεξεργασίας λυμάτων, όπου χρησιμοποιείται συνήθως το χλώριο για την απολύμανση της τελικής εκροής. Πειράματα έδειξαν ότι η τρικλοζάνη απομακρύνεται τάχιστα μέσω της διαδικασίας της χλωρίωσης. Ωστόσο, όταν τα λύματα είναι χλωριωμένα, τα υψηλά επίπεδα αμμωνίας μπορεί να συντελέσουν αποτελεσματικά στο σχηματισμό ανόργανων και οργανικών χλωραμινών. Σε γενικές γραμμές, οι χλωραμίνες έχουν μικρότερη οξειδωτική δράση από το ελεύθερο χλώριο και αντιδρούν με την τρικλοζάνη με πολύ βραδύτερο ρυθμό. Αυτή η χαμηλότερη δραστηριότητα των χλωραμινών θα μπορούσε να εξηγήσει την ανίχνευση τρικλοζάνης σε αρκετές μονάδες επεξεργασίας λυμάτων (Rule *et al*, 2005). Όπως προαναφέρθηκε, κατά την έκθεσή της σε χλώριο, όπως σε μονάδες επεξεργασίας λυμάτων ή κατά την απολύμανση πόσιμου νερού, η τρικλοζάνη σχηματίζει κατά τη διαδικασία της χλωρίωσης τα χλωριωμένα παράγωγά του 4,5-διχλωρο-2-(2,4-διχλωροφαινοξυ) φαινόλη (4-Cl-TCS), 5,6-διχλωρο-2-(2,4-διχλωροφαινοξυ) φαινόλη (6-Cl-TCS), και 4,5,6-τριχλωρο-2-(2,4-διχλωροφαινοξυ) φαινόλη (4,6-Cl-TCS).

## **2.1.2. Δισφαινόλη A - Bisphenol A (BPA)**

### **2.1.2.1. Δομή και ιδιότητες**

Η Δισφαινόλη A (κατά IUPAC είναι 4,4- διύδροξυ-2,2 διφαινύλο προπάνιο) είναι μια μη πτητική, λιπόφιλη και υδρόφοβη οργανική ένωση που διαθέτει δυο λειτουργικές φαινολικές ομάδες, οι οποίες ενώνονται μεταξύ τους μέσω δύο συνδεδεμένων μεθυλίων.



**Εικόνα 4 : Χημική δομή της BPA (Fiege et al ,2002)**

Σε συνθήκες περιβάλλοντος βρίσκεται σε στερεή κατάσταση, υπό μορφή κόκκων, νιφάδων ή κρυστάλλων χρώματος λευκού ή ανοιχτού καφέ. Πρόκειται για μια οργανική ένωση με χαμηλή ικανότητα μεταβολής φάσεων σε συνθήκες περιβάλλοντος. Σε περίπτωση που η BPA απελευθερωθεί στο έδαφος παρουσιάζει χαμηλή κινητικότητα, ενώ στην ατμόσφαιρα παραμένει σε σωματιδιακή μορφή. Κατά την ανάμειξή της με το νερό υπόκειται σε βιοαποδόμηση, προσρόφηση σε αιωρούμενα στερεά και ιζήματα, καθώς και φωτοδιάσπαση. Τέλος, έχει διαπιστωθεί ότι ατμοί της BPA στην ατμόσφαιρα υφίστανται φωτοοξείδωση (Staples *et al*, 1998).

**Πίνακας 3:Χημικές ιδιότητες της Δισφαινόλης Α**

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

### 2.1.2.2. Πηγές και χρήσεις

Η BPA είναι μια από τις πιο σημαντικές και ευρέως παραγόμενες χημικές ουσίες διεθνώς. Το 1980 η παραγωγική ικανότητα παγκοσμίως ανερχόταν στο 1 εκατομμύριο τόνους, ενώ το 2009 υπερέβη τους 2,2 εκατομμύρια τόνους. Το 2003 η κατανάλωση στις ΗΠΑ ήταν 856.000 τόνοι, εκ των οποίων το 72% χρησιμοποιούνταν στην παραγωγή πολυκαρβονυλικών πλαστικών και το 21% στην παραγωγή εποξικών ρητίνων. Λιγότερο από το 5% της παραγόμενης BPA χρησιμοποιούνταν σε εφαρμογές που αφορούσαν την παραγωγή τροφίμων (Gehring *et al*, 2002). Το 1993 περίπου 109 τόνοι, τουτέστιν το 0,017%

της συνολικής παραγωγής των 640.000 τόνων της παραγόμενης BPA, ανιχνεύθηκαν ελεύθεροι στον αέρα, στα επιφανειακά νερά και σε μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, ενώ μια επιπλέον ποσότητα ίση με το 0,085% ανακυκλώθηκε, οδηγήθηκε προς υγειονομική ταφή ή αποτεφρώθηκε (Staples *et al*, 1998). Η πλειονότητα της παραγόμενης BPA χρησιμοποιείται ως ενδιάμεσο προϊόν για την παραγωγή πολυκαρβονυλικών και εποξικών ρητινών, επιβραδυντικών φλόγας, και άλλων ειδικών προϊόντων. Τα τελικά προϊόντα για την κατασκευή των οποίων χρησιμοποιείται η BPA είναι κόλλες, προστατευτικά επιχρίσματα, χρώματα με τη μορφή σκόνης, προστατευτικά τζαμιών παραθύρων, οικοδομικά υλικά, ψηφιακοί δίσκοι, φακοί επαφής, χαρτί επιστρώσεων ή θερμικό, ενισχυτικό σε βαφές, αλλά και για την ενθυλάκωση ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών εξαρτημάτων. Στα απόβλητα που προκύπτουν από τη χρήση της BPA για την παραγωγή άλλων ενώσεων ή τελικών προϊόντων περιλαμβάνονται οι διαφυγές BPA κατά την αποθήκευση, εκφόρτωση, θέρμανση, καθώς και οι πετρελαιοκηλίδες από θαλάσσια ατυχήματα (Staples *et al*, 1998).

### **2.1.2.3. Επιπτώσεις στο περιβάλλον και τους οργανισμούς – Μεταβολική τύχη**

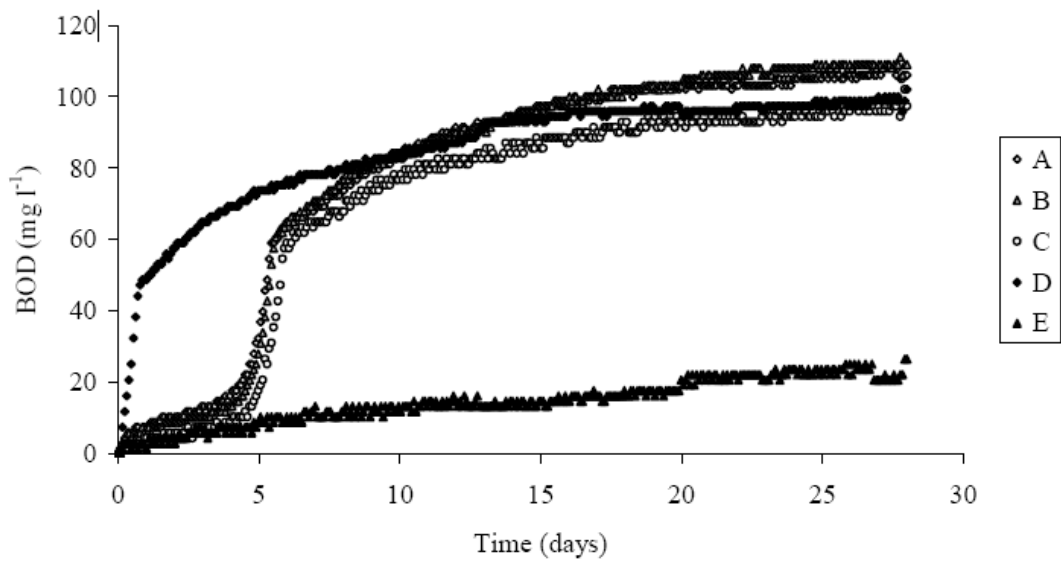
Μελέτες έδειξαν πως η BPA μπορεί να επηρεάσει την ανάπτυξη και την αναπαραγωγή των υδρόβιων οργανισμών, με τα ψάρια να αποτελούν το πιο ευαίσθητο είδος. Ενδοκρινικές διαταραχές που σχετίζονται με τα ψάρια, τα υδρόβια ασπόνδυλα, τα αμφίβια και τα ερπετά έχουν αναφερθεί σε επίπεδα έκθεσης χαμηλότερα από εκείνα στα οποία εμφανίζεται οξεία τοξικότητα. Οι περισσότερες ενδοκρινικές διαταραχές έχουν παρατηρηθεί σε ένα εύρος συγκεντρώσεων το οποίο κυμαίνεται μεταξύ 1μg/L και 1mg/L. Σε πρόσφατη έρευνα εντοπίστηκαν τιμές στον ποταμό Ρήνο της τάξης των 0,119 μg/L, ενώ στις ΗΠΑ, σε ρεύματα χαμηλής ροής, ανιχνεύθηκαν συγκεντρώσεις από 1,1E-5 μέχρι 14 μg/L, με τις περισσότερες τιμές να είναι, ωστόσο, κάτω του 0,1 μg/L. Όσον αφορά τις συγκεντρώσεις της BPA σε λύματα, έπειτα από μελέτη που πραγματοποιήθηκε από τους Stasinakis *et al* (2008) σε 6 εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων στον ελληνικό χώρο στις οποίες τα λύματα υφίστανται δευτεροβάθμια επεξεργασία, προέκυψαν οι ακόλουθες παρατηρήσεις. Από τα 30 δείγματα εισερχόμενων και εξερχόμενων λυμάτων που συλλέχθηκαν, μόνο στα 23 δείγματα παρατηρήθηκε εμφάνιση της BPA, με τη μέση συγκέντρωση στα εισερχόμενα να ανέρχεται στα 0,73 mg/L και τιμές που δεν

ξεπερνούσαν τα 1,25 mg/L και μέση τιμή στα εξερχόμενα 0,15 mg/L και μέγιστη τιμή 1,1 mg/L. Για την περίπτωση του συστήματος ενεργού ιλύος, η μέση συγκέντρωση ήταν περίπου 0,53 mg/L και οι παρατηρούμενες τιμές δεν υπερέβησαν το 1,75 mg/L, επαληθεύοντας έτσι τιμές που έχουν αναφερθεί από άλλα βιβλιογραφικά δεδομένα. Τέλος, 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.

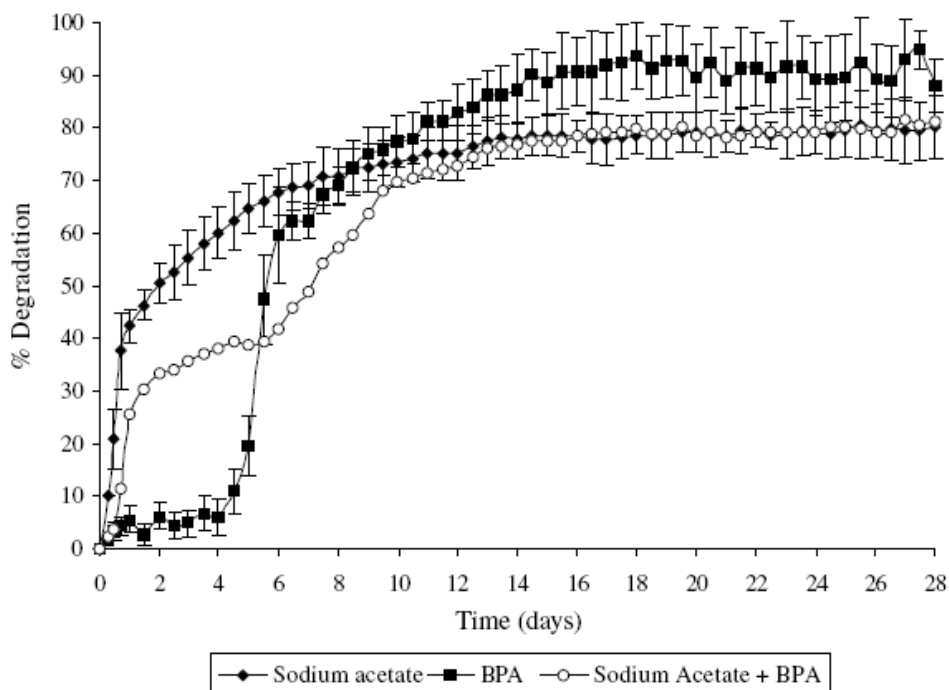
Από μελέτες έχει αποδειχθεί ότι η BPA βιοδιασπάται εύκολα σε βιολογικά συστήματα επεξεργασίας λυμάτων. Συγκεκριμένα οι Turner και Watkinson πραγματοποίησαν πειράματα διάρκειας 30 ημερών σε ημισυνεχές σύστημα ενεργού ιλύος. Κατά τη δοκιμασία αυτή μετρήθηκε η αερόβια αποδόμηση της BPA με τις τιμές της να φτάνουν το 87 με 95% (Turner and Watkinson, 1986). Οι Matsui *et al* (1975), απέδειξαν ότι η BPA αποσυντίθεται εύκολα σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων στην Ιαπωνία, αφού πρώτα γίνει 'εγκλιματισμός' του συστήματος στην BPA. Γενικότερα σε συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων έχει αποδειχθεί ότι η BPA εμφανίζει υψηλά επίπεδα βιοαποδόμησης της τάξης του 87% και πάνω, εφόσον έχει προηγηθεί εγκλιματισμός της βιομάζας στην BPA. Οι Stasinakis *et al* (2006, 2008) σε πείραμά τους μελέτησαν τη βιοαποδόμηση και το χρόνο ημιζωής της BPA χρησιμοποιώντας την OECD 301F μέθοδο. Χρησιμοποιώντας κινητική πρώτης τάξης για να περιγραφεί η βιοαποδόμηση, ο χρόνος ημιζωής υπολογίστηκε σε  $1,3 \pm 0,1$  ημέρες. Για να διερευνηθεί η βιοαποδόμηση της BPA χρησιμοποιήθηκαν τρεις φιάλες που περιείχαν την υπό εξέταση ένωση, μια φιάλη που περιείχε οξικό νάτριο γνωστής συγκέντρωσης, και μια φιάλη στην οποία είχε προστεθεί βιομάζα ώστε να ελεγχθεί η ενδογενής αναπνοή. Το οξικό νάτριο βιοδιασπάστηκε εντελώς κατά τη διάρκεια του πειράματος (28 ημέρες) και η BPA μετά από αρχική φάση υστέρησης περίπου 4,5 ημερών βιοδιασπάστηκε σε ποσοστό  $87,8 \pm 6,9\%$ . Πιο συγκεκριμένα, το ποσοστό υποβάθμισης της ανήλθε στο 10% με την πάροδο 4,5 ημερών και υπερέβη το 60% μετά από 6,3 ημέρες. Τα αποτελέσματα αυτά ταυτίζονται με τον



αυστηρό 'κανόνα' περί άμεσης βιοαποδόμησης της BPA τα οποία την θέλουν να μην είναι ανθεκτική σε περιβαλλοντικές συνθήκες.



**Εικόνα 5: Αερόβια διάσπαση της BPA με χρήση της μεθόδου OECD 301F. Οι φιάλες A,B,C περιείχαν BPA, η φιάλη D ήταν το δείγμα ελέγχου και η φιάλη E ήταν το control δείγμα (Stasinakis et al, 2006)**

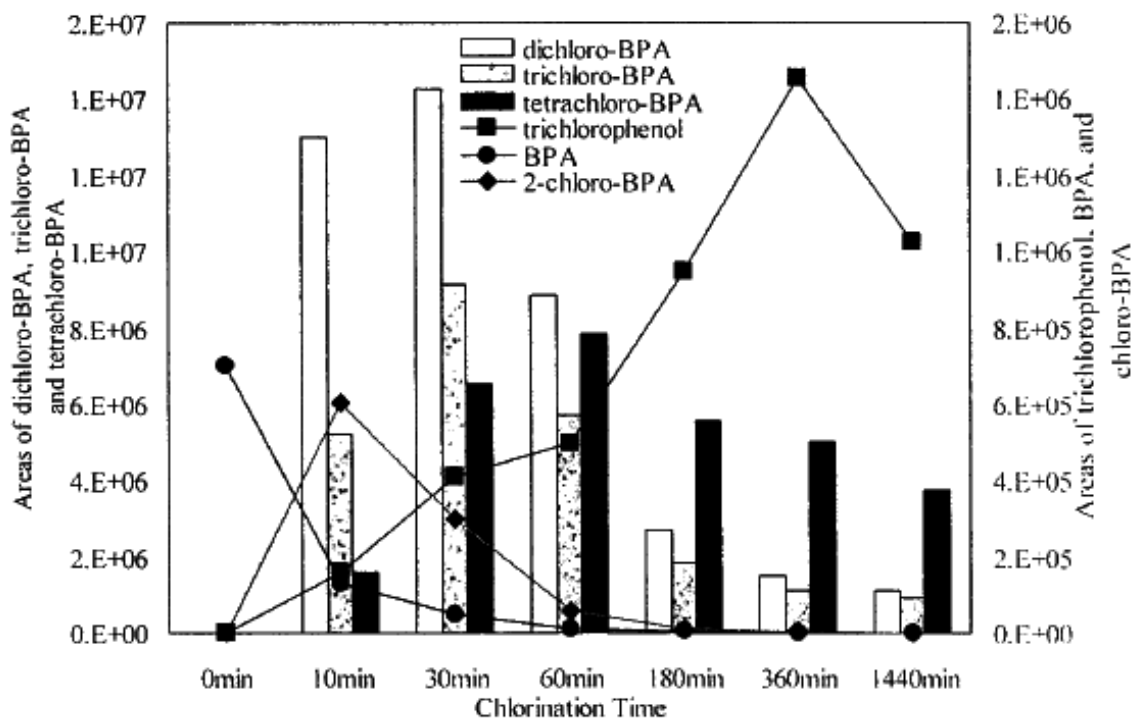


**Εικόνα 6: Αερόβια βιοαποδόμηση της BPA χρησιμοποιώντας τη μέθοδο OECD 301F. (Πραγματοποιήθηκαν τρεις επαναλήψεις με BPA, οχτώ με τριυδρικό οξικό νάτριο ως δείγματα ελέγχου και μια με BPA και τριυδρικό οξικό νάτριο ως δείγμα ελέγχου της τοξικότητας) (Stasinakis et al, 2008)**

#### 2.1.2.4. Επίδραση της χλωρίωσης στην BPA

Για να εκτιμηθεί η οιστρογονική δραστηριότητα της BPA από τους Ying Hu *et al* κατά τη χλωρίωση σε υδατικό μέσο πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις όπου χρησιμοποιήθηκαν 500 µg/L BPA και 1,46 mg/L υποχλωριώδους νατρίου (pH 7,5) στους 25 °C. 13 προϊόντα εμφανίστηκαν στο χλωριωμένο διάλυμα εκ των οποίων η 4-χλωρο-BPA, η 2,6'-διχλωρο-BPA, η 2,6-διχλωρο-BPA, η 2,2',6'-τριχλωρο-BPA, η 2,2',6,6'-τετράχλωρο-BPA, η τριχλωροφαινόλη, η 4-ισοπρόπυλο-2-υδροξυ-φαινόλη και έξι είδη πολυχλωριωμένων φαινοξυφαινολών (PCPPs). Για το σχηματισμό των ενώσεων αυτών προτάθηκαν τρεις κύριοι μηχανισμοί: (1) αντιδράσεις υποκατάστασης χλωρίου στον αρωματικό δακτύλιο ακολουθούμενες από αφυδάτωση ώστε να διαμορφωθεί η τελική χλωρο - υποκατεστημένη BPA, (2) αντιδράσεις υποκατάστασης χλωρίου ακολουθούμενες από διάσπαση της α-C της θετικά φορτισμένης ισοπροπυλικής ρίζας και της β'- C αρνητικά φορτισμένης βενζολικής, προς σχηματισμό της τριχλωροφαινόλης και της 4-ισοπρόπυλο- 2-υδροξυ φαινόλης και (3) το σχηματισμό των PCPPs. Αναλυτικότερα στο πείραμά τους χρησιμοποίησαν διάλυμα στο οποίο προστέθηκαν 3,5mg BPA καθαρότητας 99% σε 7 L υπερκάθαρου νερού με το pH και τη θερμοκρασία να διατηρούνται σταθερά στο 7,5 και στους 25 °C αντίστοιχα. Δείγμα ενός λίτρου λήφθηκε πριν τη διαδικασία της χλωρίωσης ώστε να προσδιοριστεί η οιστρογονική δραστηριότητα πριν την προσθήκη χλωρίου. Έπειτα προστέθηκαν 1,46 mg/L HOCl και λήφθηκαν δείγματα μετά από 10, 30, 60, 180, 360 και 1440 min και οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με LC-MS και NMR. Από το πρώτο δείγμα των 10min φάνηκε πως η BPA αντέδρασε άμεσα με το υποχλωριώδες οξύ και τα χλωριωμένα προϊόντα που εμφανίστηκαν ήταν η 2,6'-διχλωρο-BPA, η 2,6-διχλωρο-BPA, η 2,2',6'-τριχλωρο-BPA και η 2,2',6,6'-τετράχλωρο-BPA. Επίσης ανιχνεύθηκε και ποσότητα τριχλωροφαινόλης η οποία ωστόσο οφείλεται σε μετασχηματισμό κάποιου από τα προηγούμενα 4 προϊόντα. Αν και η εμφάνιση των PCPPs έχει αναφερθεί κατά τη διάρκεια της χλωρίωσης φαινολών ή αλκυλοφαινολών στο νερό, η αφθονία είναι χαμηλότερη από ότι σε αυτό το πείραμα και ο σχηματισμός τους οφείλεται στην αντίδραση μεταξύ της τριχλωροφαινόλης με τη δίχλωρο-BPA και την τριχλωρο-BPA. Από την ανάλυση του δείγματος μετά από 60min χλωρίωσης δεν ανιχνεύθηκε καθόλου μονόχλωρο- BPA ενώ οι ποσότητες των δίχλωρο-, τριχλωρο- και τετράχλωρο- BPA μειώθηκαν. Επίσης στο χρωματογράφημα ανιχνεύθηκαν νέες ενώσεις οι οποίες αντιστοιχούσαν στα PCPPs και οι δύο βασικότερες προέρχονταν από την αντίδραση μεταξύ τριχλωρο-BPA και τριχλωροφαινόλης και μεταξύ δυο μορίων τριχλωροφαινόλης.

Επίσης διαπιστώθηκε πως μέσα στα πρώτα 10 λεπτά απομακρύνθηκε το 80% περίπου της BPA και ενώ ο σχηματισμός των παραγόμενων προϊόντων ήταν συνάρτηση του χρόνου επαφής της χλωρίωσης για την περίπτωση της τριχλωροφαινόλης φάνηκε ότι σε χρόνους άνω των 360 min αποτελούσε το κυρίαρχο προϊόν της διάσπασης. Να επισημανθεί ακόμη πως το ποσό της τριχλωροφαινόλης αυξήθηκε με το χρόνο αντίδρασης ακόμη και όταν η BPA είχε φτάσει σε μη ανιχνεύσιμα επίπεδα, γεγονός που υποδηλώνει ότι ο σχηματισμός της οφείλεται και σε αντιδράσεις μεταξύ των χλωριωμένων παραγώγων με το υποχλωριώδες νάτριο (Εικόνα 7).



**Εικόνα 7 : Μεταβολή της αφθονίας της BPA και των προϊόντων της με το χρόνο χλωρίωσης (Ying Hu et al, 2002)**

Σε άλλη μελέτη, οι Korshin *et al* (2006), διαπίστωσαν πως κατά τη συμβατική μέθοδο χλωρίωσης η BPA υπόκειται σε μια ραγδαία υποβάθμιση σχηματίζοντας μια σειρά χαμηλού μοριακού βάρους χλωριωμένα οργανικά είδη. Οι κυρίαρχες ενώσεις που εντοπίστηκαν ήταν χλωροξικά οξέα (Haas) αλλά το 80% των συνολικών οργανικών αλογονούχων (TOX) αποτελούνταν από μη ταυτοποιήμενες ενώσεις. Κατά την πραγματοποίηση μετρήσεων για τον υπολογισμό των TOX φάνηκε πως με τη χλωρίωση έχουμε ενσωμάτωση του χλωρίου στο οργανικό υπόστρωμα και μοριακή διάσπαση της BPA σε μικρότερα θραύσματα. Έτσι η χλωρίωση της BPA συνοδεύεται από το σχηματισμό μόνο- έως τετρα- χλωριομένων παραγώγων, τριχλωροφαινόλης, ισοπροπυλική υδροξυφαινόλης

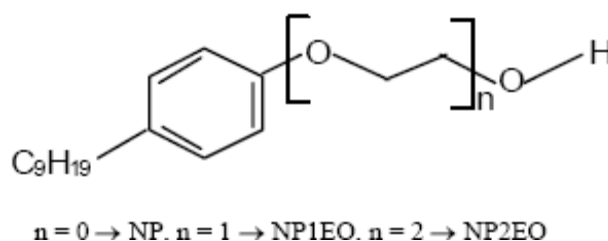
και πολυχλωριωμένων φαινοξυ-φαινολών που πιθανώς σχετίζονται με την αυξημένη ενδοκρινική δραστηριότητα της χλωριωμένης BPA.

### 2.1.3. Εννεύλοφαινόλη - Nonylphenol (NP), Αιθοξυλιωμένες εννεύλοφαινόλες - Nonylphenol ethoxylates (NPE<sub>1</sub>O, NPE<sub>2</sub>O)

#### 2.1.3.1. Δομή και ιδιότητες

Η Εννεύλοφαινόλη (κατά IUPAC 4 - (2,4 - διμεθυλεπταν - 3 -υλο) είναι μία οργανική, ξενοβιοτική 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 (NPE<sub>1</sub>O), και δι-αιθοξυλιωμένη εννεύλοφαινόλη (NP<sub>2</sub>EO). Γενικά 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 8: Χημική δομή των NP, NPE<sub>1</sub>O, NPE<sub>2</sub>O (στις αγκύλες της εικόνας προσδιορίζεται η αιθοξυλική μονάδα) Πηγή :Benabdallah, (2006)**

**Πίνακας 4: Φυσικοχημικές ιδιότητες των NP, NPEs Πηγή: Soares, et al., (2008)**

	NP	NPE <sub>1</sub> O	NPE <sub>2</sub> O
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 °C)	3,02 mg/L (20 °C)	3,38 mg/L (20 °C)
logK <sub>ow</sub>	4,48	4,17	4,21

### **2.1.3.2. 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)

### **2.1.3.3. Επιπτώσεις στο περιβάλλον και τους οργανισμούς - Μεταβολική τύχη**

Η διάσπαση των πολύ-αιθοξυλιωμένων εννεύλιοφαινολών (NPnEOs) αρχίζει από την υδρόφιλη αλυσίδα σχηματίζοντας στη συνέχεια τοξικότερους και επίμονους μεταβολίτες όπως η NPE1O και η NPE2O. (Planas, et al., 2002) Ακόμη οι NP, NP1EO και NP2EO 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 πολύ-αιθοξυλιωμένες εννεύλιοφαινόλες (NPnEOs) εμφάνισαν μεγαλύτερη τοξικότητα στους υδρόβιους οργανισμούς (π.χ. ψάρια) απ' ό,τι στα θηλαστικά.

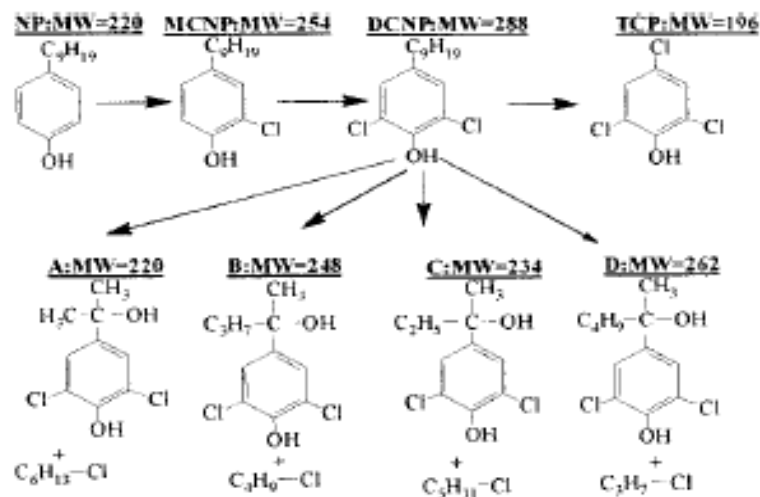
Όσον αφορά την μεταβολική τους τύχη οι Ahel, et al. αναφέρουν ότι κατά τη διάρκεια της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων το 30 – 35 % των NPnEO μετατρέπεται σε NP1EO, NP2EO και NP, ενώ κατά τη πρωτοβάθμια επεξεργασία επικρατούν ενώσεις με μεγαλύτερο μήκος αλυσίδας. (Birkett and Lester, 2003). Οι 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 NP1EO και NP2EO που σχηματίζονται είναι λιγότερο υδατοδιαλυτές με αποτέλεσμα να προσροφώνται στην ιλύ. Στη συνέχεια όταν η ιλύς σταθεροποιείται οι NP1EO και NP2EO μετατρέπονται στη NP. Σε συστήματα ενεργού ιλύος έχει παρατηρηθεί ότι η απομάκρυνση των εννεύλοφαινολικών 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' ό,τι 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 %.

#### **2.1.3.4. Επίδραση της χλωρίωσης στην εννεύλοφαινόλη και στις αιθοξυλιωμένες εννεύλοφαινόλες**

Οι Ying Hu *et al* (2002), μελέτησαν τη χλωρίωση της 4-NP σε υδατικό διάλυμα και με χρήση GC-MS ανιχνεύτηκαν 7 συνολικά προϊόντα, η 2-χλώρο-4-NP, η 2,6-δίχλωρο-4-NP, η τριχλωροφαινόλη, η 4-πρόπυλο-2'-ύδροξυ-φαινόλη, η 4-ισοβούτυλο-2'-ύδροξυ-φαινόλη, η 4-ισοαμυλική-2'-ύδροξυ-φαινόλη και η 4-ισοπεντυλική- 2'-ύδροξυ-φαινόλη. Το πείραμα πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας 2 mg/L NP σε 4 L υπερκάθαρου νερού, σε θερμοκρασία 25<sup>0</sup>C και τιμή pH 7,5. Αφαιρέθηκε μισό λίτρο από το διάλυμα πριν χλωριωθεί ώστε να μελετηθεί η οιστρογονική δραστηριότητα πριν τη χλωρίωση και στο εναπομείναν δείγμα προστέθηκε υποχλωριώδες νάτριο ώστε η τελική συγκέντρωση να είναι 1,3 mg/L. Έπειτα λήφθηκαν δείγματα σε 10, 60, 120, 180, 240 και 600 min αντίστοιχα. Από το πείραμα φάνηκε πως από τα πρώτα κιόλας 10 λεπτά η NP αντέδρασε με το υποχλωριώδες νάτριο δίνοντας τα πρώτα παράγωγα τα οποία ήταν η 2-χλώρο-4-NP (MCNP) και η 2,6-

δίχλωρο-4-NP (DCNP). Ωστόσο με τη πάροδο μιας ώρας δεν ανιχνεύθηκε καθόλου NP αλλά ούτε και τα προηγούμενα παράγωγά της και το νέο σχηματιζόμενο προϊόν ήταν η 2,4,6-τριχλωροφαινόλη (TCP) καθώς και 4 ακόμη προϊόντα σε μικρότερες ποσότητες από ότι η τριχλωροφαινόλη. Ο σχηματισμός της τριχλωροφαινόλης αποδεικνύει διάσπαση του δεσμού μεταξύ του α-C και του β-C του βενζολίου. Επιπλέον από το GC-MS ανιχνεύθηκαν τέσσερις ακόμα ενώσεις σε μικρότερες ποσότητες οι οποίες έπειτα από ταυτοποίηση ήταν η 4-πρόπυλο-2'-ύδροξυ-φαινόλη, η 4-ισοβούτυλο-2'-ύδροξυ-φαινόλη, η 4-ισοαμυλική-2'-ύδροξυ-φαινόλη και η 4-ισοπεντυλική-2'-ύδροξυ-φαινόλη. Οι δομές αυτές προέκυψαν πιθανώς από την διάσπαση του α-C και του β-C της ενολικής ρίζας της διχλωροφαινόλης σχηματίζοντας έτσι τα 4 προηγούμενα προϊόντα όπως φαίνεται και στην παρακάτω εικόνα.



**Εικόνα 9 :** Διαδικασία αντίδρασης μέσω υποκατάστασης του χλωρίου μεταξύ της NP και του υποχλωριώδους νατρίου και σχηματισμός των προϊόντων τους (όπου **A:** 4-πρόπυλο-2'-ύδροξυ-φαινόλη, **B:** 4-ισοαμυλική-2'-ύδροξυ-φαινόλη, **C:** 4-ισοβούτυλο-2'-ύδροξυ-φαινόλη, **D:** 4-ισοπεντυλική-2'-ύδροξυ-φαινόλη) (Ying-Hu et al, 2002)

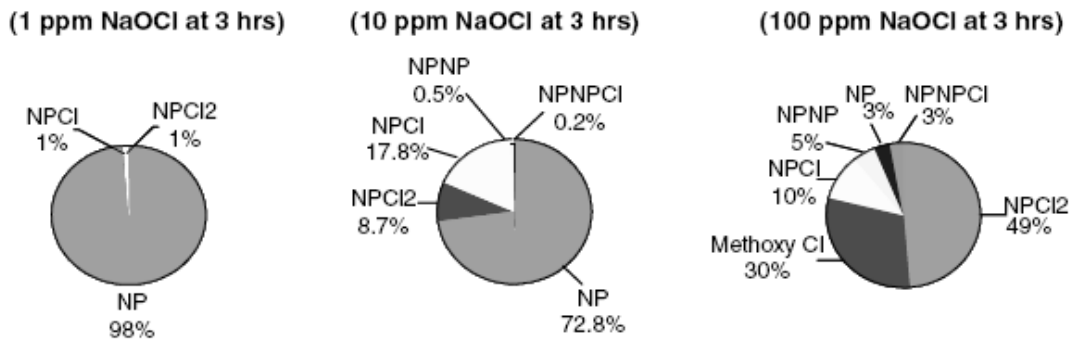
Επίσης να επισημάνουμε πως ανάλογα με το χρόνο χλωρίωσης η αναλογία των παραγόμενων προϊόντων μεταβαλλόταν. Διαπιστώθηκε λοιπόν πως η NP αντέδρασε άμεσα με το υποχλωριώδες νάτριο και το 84% περίπου αυτής είχε απομακρυνθεί από τα 10 πρώτα λεπτά της χλωρίωσης και μεταξύ των 10 και 60 λεπτών της διαδικασίας κυρίαρχες ποσοτικά ενώσεις ήταν η μονοχλωριωμένη και η διχλωριωμένη NP, ενώ ο σχηματισμός της τριχλωροφαινόλης και των άλλων τεσσάρων παραγώγων πραγματοποιήθηκε μετά την πάροδο των 120 λεπτών. Να σημειωθεί πως ο σχηματισμός της τριχλωροφαινόλης άρχισε να πραγματοποιείται μετά την απομάκρυνση όλης της NP. Οδηγούμαστε έτσι στο

συμπέρασμα ότι η τριχλωροφαινόλη σχηματίζεται από την αντίδραση μεταξύ της διχλωροφαινόλης και του υποχλωριώδους νατρίου. Συνοψίζοντας λοιπόν τις παραπάνω παρατηρήσεις, καταλήγουμε πως η διαδικασία της χλωρίωσης περιλαμβάνει μια αντίδραση υποκατάστασης του χλωρίου ακολουθούμενη από υδρόλυση, αντιδράσεις υποκατάστασης του χλωρίου ακολουθούμενες από διάσπαση του α-C της ενολικής ρίζας και του β- C της βενζολικής και τέλος, άλλη μια αντίδραση υποκατάστασης του χλωρίου ακολουθούμενη από τη διάσπαση του α-C και του β-C της ενολικής ρίζας του μορίου της NP.4

Σε άλλη μελέτη ο Thurman (2006), προσδιόρισε τα παραγόμενα προϊόντα από τη χλωρίωση της NP σε συνάρτηση της συγκέντρωσης χλωρίου που χρησιμοποιήθηκε. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία 25<sup>0</sup>C και τιμή pH 7,5 ενώ για τη δημιουργία διαλύματος χρησιμοποιήθηκε υπερκάθαρο νερό και NP συγκέντρωσης 100 ng/L. Για τη χλωρίωση του διαλύματος χρησιμοποιήθηκε υποχλωριώδες νάτριο σε συγκεντρώσεις 1, 10 και 100 ppm. Για την χαμηλότερη τιμή υποχλωριώδους νατρίου (1ppm) παρατηρήθηκε πως η αντίδραση με την NP ήταν άμεση και τα παραγόμενα προϊόντα ήταν η μονοχλωριωμένη και η διχλωριωμένη NP, με την πρώτη να υπερτερεί. Για την περίπτωση όπου προστέθηκε υποχλωριώδες νάτριο συγκέντρωσης 10ppm παρατηρήθηκαν και πάλι τα ίδια προϊόντα με τη διαφορά ότι στην περίπτωση αυτή είχαμε μετασχηματισμό της μονοχλωριωμένης NP σε διχλωριωμένη. Τέλος κατά την προσθήκη της μεγαλύτερης τιμής συγκέντρωσης παρατηρήθηκε ο σχηματισμός μιας ποικιλίας προϊόντων συμπεριλαμβανομένων δυο ισομερών του διμερούς του διφαινυλεθέρα της NP και άλλων δυο ισομερών του διφαινυλεθέρα της μονόχλωρο-NP. Οι ενώσεις αυτές σχηματίστηκαν αμέσως πριν την πάροδο 3 ωρών κατά τη χρήση συγκέντρωσης 100 ppm υποχλωριώδους νατρίου. Επίσης παρατηρήθηκε ότι ο σχηματισμός της τριχλωρο-NP υστερούσε σε σχέση με το σχηματισμό του διμερούς του αιθέρα της NP παρά τη συνεχή χλωρίωση. Το ίδιο συνέβη και για την περίπτωση του διμερούς του αιθέρα της διχλωριωμένης NP. Αυτό αποδεικνύει πως ο σχηματισμός του διφαινυλεθέρα προτιμάται από το σχηματισμό του διφαινυλεθέρα της χλωριωμένης NP. Ένας πιθανός λόγος του φαινομένου αυτού είναι πως το διμερές επηρεάζεται λιγότερο από το χλώριο και είναι λιγότερο δραστικό λόγω της αδρανοποίησης κατά το διμερισμό. Στοιχεία που επιβεβαιώνουν την υπόθεση αυτή είναι πως οι αναλογίες των ισομερών του διμερούς ήταν οι ίδιες μεταξύ χλωριωμένων και μη δειγμάτων. Τέλος, ο



σχηματισμός τριμερών της NP ήταν μηδενικός. Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζονται οι αναλογίες των προϊόντων που σχηματίστηκαν.



**Εικόνα 10 : Προϊόντα χλωρίωσης όπως προσδιορίστηκαν με χρήση υγρής χρωματογραφίας, για διαφορετικές τιμές συγκέντρωσης υποχλωριώδους νατρίου σε χρόνο 3 ωρών (Thurman, 2006)**

Όπως φαίνεται και από τα παραπάνω διαγράμματα τα κύρια προϊόντα που εμφανίζονται στη χαμηλότερη δόση υποχλωριώδους νατρίου είναι η μονοχλωριωμένη και η διχλωριωμένη NP και αποτελούν το 2% του συνόλου μετά από το πέρας 3 ωρών χλωρίωσης. Να τονίσουμε στο σημείο αυτό πως οι αναλογίες αυτές παρατηρούνται συνήθως σε περιπτώσεις χλωρίωσης σε βιομηχανική κλίμακα. Για συγκέντρωση 10 ppm ο σχηματισμός των προϊόντων ήταν ταχύτερος και ποσοστό σχεδόν 30% δημιουργήθηκε με τα σημαντικότερα εξ αυτών να είναι κατά σειρά 4-NPCl, 4-NPCl<sub>2</sub>, 4-NP-DPE, 4-NPCl-DPE και ίχνη μέθοξυ- αντιδρώντων. Για την περίπτωση των 100 ppm παρατηρήθηκε διάσπαση του 97% της 4-NP και οι αναλογίες των παραγώγων που ανιχνεύτηκαν ήταν 4-NPCl<sub>2</sub>, 4-μέθοξυ-NP, 4-NPCl, 4-NP-DPE και 4-NPCl-DPE σε φθίνουσα σειρά. Παρατηρούμε ότι η περαιτέρω χλωρίωση οδήγησε στο μετασχηματισμό της μονοχλωριωμένης NP σε διχλωριωμένη καθώς οι μέθοξυ- ενώσεις που ανιχνεύθηκαν είναι πολύ πιθανό να οφείλονται στη χρήση του διαλύματος 10% μεθανόλης που χρησιμοποιήθηκε όπως απαιτούσε η εφαρμογή της μεθόδου. Ωστόσο, η παρατήρηση αυτή είναι εξαιρετικά σημαντική καθώς, όπως έχει αποδειχθεί και σε άλλες μελέτες, η κινητική που εκφράζει τη διάσπαση της 4-NP προτείνει ταχύτερους ρυθμούς διάσπασης από τους αναμενόμενους, όπως σε περιπτώσεις λυμάτων, γεγονός που οφείλεται στο σχηματισμό μέθοξυ- αντιδρώντων στην περίπτωση πειραμάτων εργαστηριακής κλίμακας σε σχέση με επιτόπιες μελέτες σε μονάδες επεξεργασίας.

Στην ίδια μελέτη του ο Thurman, προσδιόρισε τα παραγόμενα προϊόντα από τη χλωρίωση των NPE<sub>1-2</sub>Os σε συνάρτηση της συγκέντρωσης χλωρίου που χρησιμοποιήθηκε.

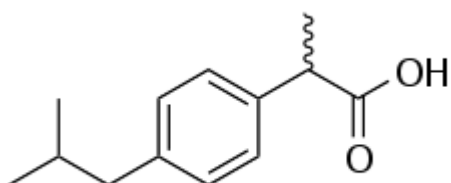
Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία 25<sup>0</sup>C και τιμή pH 7,5 ενώ για τη δημιουργία διαλύματος χρησιμοποιήθηκε υπερκάθαρο νερό και NPE<sub>1</sub>O και NPE<sub>2</sub>O συγκέντρωσης 100 ng/L. Για τη χλωρίωση του διαλύματος χρησιμοποιήθηκε υποχλωριώδες νάτριο σε συγκεντρώσεις 1, 10 και 100 ppm. Από τα πειράματα προέκυψε πως οι δύο αυτές ενώσεις ήταν δύσκολο να διασπαστούν κατά τη διαδικασία της χλωρίωσης με NaOCl αλλά ίσως ήταν δυνατό να διασπαστούν με χρήση ενός ισχυρότερου διαλύματος ClO<sub>2</sub>. Το συμπέρασμα αυτό προέκυψε καθώς κατά την ανάλυση του χρωματογραφήματος που προέκυψε από τον αέριο χρωματογράφο εμφανίστηκαν μικρές μόνο κορυφές οι οποίες αντιστοιχούσαν σε χλωριωμένα πρωτονιωμένα μόρια των NPEOs. Επίσης ούτε μονοχλωριωμένα παράγωγα της NPE<sub>1</sub>O ούτε μέθοξυ- αντιδρώντα βρέθηκαν μετά από διάρκεια του πειράματος μιας εβδομάδας. Επίσης οι Lenz *et al* (2004), μελέτησαν την αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης των NPE<sub>1</sub>O και NPE<sub>2</sub>O αρχικών συγκεντρώσεων 500 - 300.000 ng/L μέσω οξειδωτικής διεργασίας όπως η χλωρίωση χρησιμοποιώντας NaOCl συγκέντρωσης 0,5 mg/L και ClO<sub>2</sub> συγκέντρωσης 0,4-0,6 mg/L. Τα αποτελέσματα τα οποία προέκυψαν από ανάλυση με HPLC-MS έδειξαν πως η παρουσία του ClO<sub>2</sub> έδειξε υψηλή αποτελεσματικότητα στην απομάκρυνση των NPE<sub>1</sub>O και NPE<sub>2</sub>O της τάξης του 94% και 92% αντίστοιχα, ενώ για την περίπτωση του NaOCl εμφανίστηκε οριακή μόνο μείωση. Τέλος οι Maki *et al* (1998), μελέτησαν και αυτοί την επίδραση της χλωρίωσης στα αιθοξυλιωμένα παράγωγα της NP. Η διάρκεια της χλωρίωσης ανήλθε στις 24 ώρες, η αρχική συγκέντρωση των NPE<sub>1</sub>O και NPE<sub>2</sub>O ήταν 60 nM και η συγκέντρωση του υπολειμματικού χλωρίου 1 mg/L. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία 20<sup>0</sup>C, τιμή pH 7 και απουσία φωτός. Τα αποτελέσματα προέκυψαν με χρήση GC-MS και έδειξαν πως για το συνολικό χρόνο των 24 ωρών το ποσοστό απομάκρυνσης ήταν μεγαλύτερο του 90%, ενώ τα αντίστοιχα χλωριωμένα παράγωγά τους είχαν μόλις σχηματιστεί. Επίσης προκειμένου να ελέγξουν την επίδραση του pH στη διαδικασία της χλωρίωσης πραγματοποίησαν τα πειράματα διάρκειας 21 ωρών, σε διαφορετικές τιμές pH, με συγκέντρωση υπολειμματικού χλωρίου 1 mg/L. Παρατηρήθηκε πως η απομάκρυνση των NPEOs άρχισε να μειώνεται για τιμές pH πάνω από 7. Μια ακόμη παράμετρος που εξετάστηκε ήταν η επίδραση της συγκέντρωσης του υπολειμματικού χλωρίου, χρησιμοποιώντας συγκεντρώσεις μεταξύ 2,5 και 10 mg/L και τιμή pH 7. Από τα αποτελέσματα προέκυψε πως αύξηση της συγκέντρωσης μείωνε την συγκέντρωση των NPE<sub>1</sub>O και NPE<sub>2</sub>O ενώ ο σχηματισμός των χλωριωμένων παραγώγων μεγιστοποιήθηκε και έμεινε σταθερός για τιμές συγκέντρωσης πάνω από 7,5 mg/L.

## 2.2. ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ

### 2.2.1. Ιμπουπροφένη - Ibuprofen (IBP)

#### 2.2.1.1. Δομή και ιδιότητες

Η ιμπουπροφένη (κατά IUPAC (RS)-2-(4-(2-μεθυλοπροπυλο) φαινυλ) προπανοϊκό οξύ) είναι ένα μη στεροειδές αντιφλεγμονώδες φάρμακο.



Εικόνα 11: Χημική δομή του ibuprofen (Carballa et al, 2004)

Πρόκειται για μία ουσία που παρουσιάζει χαμηλή διαλυτότητα στο νερό και χαρακτηρίζεται ως μέτρια υδρόφοβη. (Nakada, et al., 2007)

Πίνακας 5: 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

#### 2.2.1.2. Πηγές και χρήσεις

Η παρουσία της IBP 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. Το IBP χαρακτηρίζεται από

ιδιαίτερα υψηλή κινητικότητα σε υδάτινο περιβάλλον καθώς έχει ανιχνευθεί σε λύματα και σε ποταμούς κοντά σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας (Buser *et al*, 1999). Σε υδάτινα όμως περιβάλλοντα είναι ιδιαίτερα ασταθές με χρόνο ημίσειας ζωής  $t_{50}$  μικρότερο της μιας ημέρας (Pomati *et al*, 2004).

### **2.2.1.3. Επιπτώσεις στο περιβάλλον και τους οργανισμούς – Μεταβολική τύχη**

Έχει αναφερθεί από τον Cleuners, (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.

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 IBP 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.

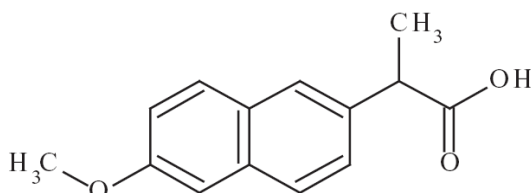
### **2.2.1.4. Επίδραση της χλωρίωσης στην Ιμπουπροφένη**

Οι Gibs *et al* (2007), μελέτησαν την επίδραση του υπολειμματικού χλωρίου στο IBU ως προς το χρόνο επαφής σε δείγματα πόσιμου νερού. Ο χρόνος επαφής ήταν 1,3,6,8 και 10 ημέρες, η αρχική συγκέντρωση του IBP 0,5  $\mu\text{g/L}$  και η συγκέντρωση της υπολειμματικού χλωρίου ίση με 1,2  $\text{mg/L}$ . Για την περίπτωση του IBP παρατηρήθηκε πως κατά την αύξηση του χρόνου χλωρίωσης η συγκέντρωση της υπολειμματικής μάζας του αυξήθηκε κατά 4% χωρίς να έχουν διευκρινιστεί τα αίτια της αύξησης αυτής.

## 2.2.2. Ναπροξένη – Naproxen (NPX)

### 2.2.2.1. Δομή και ιδιότητες

Η Ναπροξένη (κατά IUPAC (S) – 6 – methoxy– α – methyl – 2– naphthaleneacetic acid) είναι μία χημική ένωση που κατατάσσεται στα μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα (NSAIDs).



Εικόνα 12: Χημική δομή της NPX Πηγή: Kosjek, *et al.*, (2005)

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).

Πίνακας 6: 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

### 2.2.2.2. 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).

### 2.2.2.3. Επιπτώσεις στο περιβάλλον και τους οργανισμούς – Μεταβολική τύχη

Κατάλοιπα φαρμακευτικών ουσιών αλλά και οι μεταβολίτες τους συνήθως εμφανίζονται στο υδατικό περιβάλλον σε επίπεδο ιχνών, όμως ακόμη και στα χαμηλά αυτά επίπεδα συγκέντρωσης (ng/L ή µg/L), μπορούν να προκαλέσουν αρνητικές επιδράσεις στους οργανισμούς. Από τα υπάρχοντα βιβλιογραφικά δεδομένα το naproxen έχει ανιχνευθεί σε μονάδες επεξεργασίας λυμάτων σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονταν από 273 έως 2134 ng/L με το μέσο όρο όμως αυτών να το αναφέρουν στα 1847 ng/L. Άμεση συνέπεια του γεγονότος αυτού είναι η εμφάνιση του naproxen στα επιφανειακά ύδατα ως αποτέλεσμα εκβολής των επεξεργασμένων λυμάτων σε αυτά. Οι τιμές συγκεντρώσεων που ανιχνεύθηκαν ήταν μεταξύ 68 και 266 ng/L με την πλειονότητα αυτών να κυμαίνονται γύρω από στα 260 ng/L (Hernando *et al*, 2006).

Η ευρεία χρήση των φαρμακευτικών αντιφλεγμονωδών ουσιών έχει οδηγήσει στην ανίχνευσή τους στα εξερχόμενα λύματα σε πολλές μονάδες επεξεργασίας στην Ευρώπη. Όπως ήταν αναμενόμενο οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν σε κάθε μονάδα επεξεργασίας ήταν μεγαλύτερες από αυτές που είχαν προβλεφθεί με βάση τα δεδομένα κατανάλωσης σε εθνικό επίπεδο. Επίσης, οι προβλεπόμενες τιμές ήταν ίδιας τάξης μεγέθους μεταξύ των χωρών ωστόσο οι πηγές διέφεραν σημαντικά. Εξάιρεση αποτελεί η χώρα της Γερμανίας στην οποία καθώς στην κατανάλωση φαρμάκων δεν περιλαμβάνεται η χρήση σε νοσοκομειακές μονάδες. Συγκεκριμένα, για την περίπτωση του naproxen στα εξερχόμενα λύματα ανιχνεύθηκαν συγκεντρώσεις μέχρι και 8,4 µg/L.

Από μελέτες έχει αποδειχθεί ότι το naproxen ως ένωση είναι βιοαποδομήσιμη σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων αλλά σε ποσοστό το οποίο να το καθιστά ανιχνεύσιμο στα εξερχόμενα λύματα. Ο McNeal (2011), χρησιμοποίησε βιομάζα από μονάδα επεξεργασίας αστικών λυμάτων και σε διάλυμα που περιείχε 10% ανάμικτο υγρό, αμμωνία και βιταμίνες προσέθεσαν naproxen συγκέντρωσης 0,4 και 1 mg/L. Παρατήρησαν πως εντός 3 και 10 ημερών αντίστοιχα το naproxen είχε διασπαστεί πλήρως.

Επίσης, οι Carballa *et al* (2004), μελέτησαν τη συμπεριφορά του naproxen κατά μήκος μιας μονάδας επεξεργασίας λυμάτων, σε περιοχή της Ισπανίας με πληθυσμό 100.000 κατοίκους, το οποίο αποτελούνταν από τα στάδια της προεπεξεργασίας, πρωτοβάθμιας επεξεργασίας και δευτεροβάθμιας επεξεργασίας. Η πρωτοβάθμια επεξεργασία αποτελείται

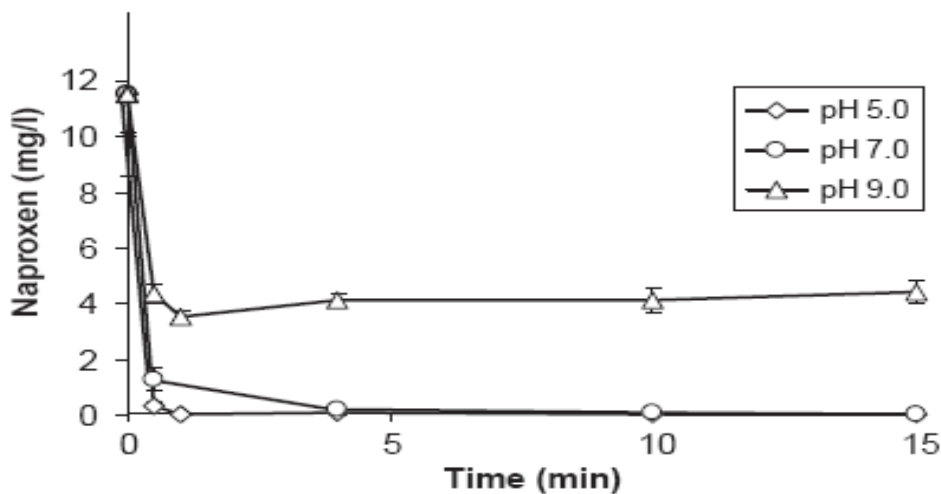
από δεξαμενές καθίζησης και η δευτεροβάθμια από σύστημα ενεργού ιλύος (βιολογικός αντιδραστήρας και δεξαμενή καθίζησης). Οι συγκεντρώσεις naproxen που ανιχνεύθηκαν στην είσοδο κυμαινόταν από 1,8 – 4,6 μg/L, τιμές που ανιχνεύονται στις περισσότερες μονάδες επεξεργασίας με βάση βιβλιογραφικά δεδομένα. Παρατηρήθηκε λοιπόν πως κατά την προεπεξεργασία και το στάδιο της πρωτοβάθμιας καθίζησης δεν πραγματοποιήθηκε σημαντική απομάκρυνση γεγονός αναμενόμενο λόγω της όξινης δομής και του χαμηλού συντελεστή κατανομής υγρών-στερεών που του επιτρέπει να μένει κυρίως στην υδατική φάση. Ωστόσο κατά τη διάρκεια της βιολογικής επεξεργασίας παρατηρήθηκε σημαντική απομάκρυνση της τάξης του 40 – 55% με την υπόλοιπη ποσότητα να εξέρχεται της εγκατάστασης. Θεωρείται πως βασικός μηχανισμός της απομάκρυνσης είναι η προσρόφηση στα αιωρούμενα σωματίδια του συστήματος ενεργού ιλύος.

Ακόμη, οι Yu *et al* (2006), πραγματοποίησαν batch πειράματα στα οποία χρησιμοποιήθηκε ανάμικτο υγρό από εγκατάσταση επεξεργασίας αστικών αποβλήτων, αραιωμένο 1:1000 το οποίο τοποθετήθηκε σε φιάλες υπό συνεχή αερισμό και προστέθηκε naproxen σε συγκεντρώσεις 1, 10 και 50 μg/L. Για την μικρότερη τιμή συγκέντρωσης παρατηρήθηκε σημαντικό ποσοστό διάσπασης μέχρι και 80% τις πρώτες 15 ημέρες με την συγκέντρωση του να σταθεροποιείται μετέπειτα στα 0,2 μg/L μέχρι το πέρας των πειραμάτων. Για την περίπτωση των 50 μg/L παρατηρήθηκε απομάκρυνση της τάξης του 90% κατά τις 20 πρώτες ημέρες από όπου και έπειτα η συγκέντρωση σταθεροποιήθηκε.

#### **2.2.2.4. Επίδραση της χλωρίωσης στο naproxen**

Οι Boyd *et al* (2005), πραγματοποίησαν πειράματα χλωρίωσης του naproxen με άμεσο σκοπό να προσδιορίσουν την απομάκρυνση του από την υδατική φάση αλλά και το σχηματισμό των τελικών και ενδιάμεσων προϊόντων. Δευτερεύων στόχος ήταν η μελέτη της επίδρασης του naproxen και των παραγώγων της χλωρίωσης στις αερόβιες διεργασίες. Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε naproxen συγκέντρωσης 10 mg/L σε υπερκάθαρο νερό στο οποίο προστέθηκε χλώριο συγκέντρωσης 100 mg/L σε pH 6,3 και θερμοκρασία 23<sup>0</sup>C. Ο συνολικός χρόνος χλωρίωσης ήταν 7 ημέρες και ο προσδιορισμός των προϊόντων έγινε με χρήση υγρής χρωματογραφίας. Για τον προσδιορισμό της επίδρασης της χλωρίωσης χρησιμοποιήθηκε διάλυμα naproxen 100 mg/L σε τιμές pH 5, 7 και 9. Τα αποτελέσματα προέκυψαν με χρήση αέριου χρωματογράφου. Για τη μελέτη της επίδρασης

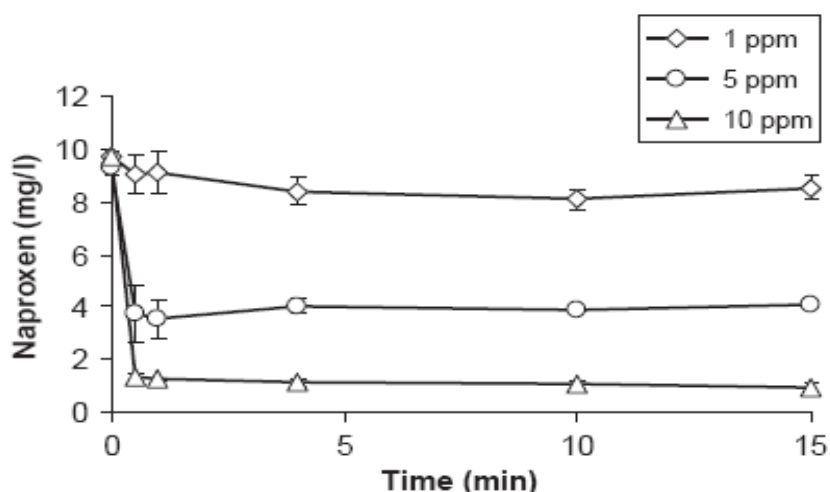
της συγκέντρωσης χλωρίου χρησιμοποιήθηκαν συγκεντρώσεις 1, 5 και 10 mg/L. Τα αποτελέσματα για τον προσδιορισμό των ενδιάμεσων και τελικών προϊόντων προέκυψαν από το χρωματογράφημα και παρατηρήθηκε ότι μετά από 6 min η κορυφή που αντιστοιχούσε στο naproxen είχε εξαφανιστεί και τέσσερις νέες κορυφές είχαν σχηματιστεί. Τα νέα αυτά προϊόντα μετασχηματίστηκαν και διασπάστηκαν με αποτέλεσμα την εμφάνιση δυο μόνο ορατών κορυφών μετά το πέρας 7 ημερών και το τέλος του πειράματος. Παρατηρήθηκε ακόμη, πως τα ενδιάμεσα προϊόντα σχηματίστηκαν άμεσα κατά την πρώτη ώρα, αλλά σταδιακά απομακρύνθηκαν προς σχηματισμό σε ολοένα και μεγαλύτερο βαθμό των τελικών προϊόντων. Επίσης με το τέλος του πειράματος η αρχική ποσότητα του naproxen είχε μετατραπεί σε μια συγκεκριμένη τελική ένωση. Ένα βασικό ακόμη συμπέρασμα που προέκυψε είναι πως ναι μεν το naproxen μετασχηματίστηκε σε μια διαφορετική τελική ένωση, ωστόσο δεν αδρανοποιήθηκε. Σε συστήματα επεξεργασίας νερού και υγρών αποβλήτων όμως, τα 30 min που απαιτούνται για την μικροβιακή καταπολέμηση ίσως δεν είναι αρκετός χρόνος επαφής με το ελεύθερο χλώριο ώστε να υπάρξει απομάκρυνση του naproxen. Επίσης, οι ρυθμοί αντίδρασης θα ήταν μικρότεροι και περισσότερος χρόνος θα χρειαζόταν για την ολοκλήρωση των χημικών αντιδράσεων σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις όπως σε συστήματα επεξεργασίας (1-100 µg/L naproxen και 0,5-1 mg/L χλωρίνης) με αποτέλεσμα η παρουσία του σε φυσικά ύδατα και σε μονάδες επεξεργασίας αποβλήτων να είναι εμφανής. Όσον αφορά την επίδραση του pH και της δόσης χλωρίου χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα τιμών pH 5, 7 και 9 για χρόνο χλωρίωσης 15 min και τα αποτελέσματα φαίνονται στην παρακάτω εικόνα.



**Εικόνα 13 : Επίδραση του pH στη χλωρίωση του naproxen για γραμμομοριακή αναλογία naproxen/χλωρίου, 0,06:1 και θερμοκρασία  $23\pm 1^{\circ}\text{C}$ .**



Από το διάγραμμα, παρατηρούμε πως οι αντιδράσεις μεταξύ naproxen και χλωρίου ήταν ταχείες και πλησίασαν την ολοκλήρωσή τους ακόμα και στα 30 sec. Επίσης από τα αποτελέσματα φαίνεται πως το naproxen μετασχηματίστηκε άμεσα με τα ποσοστά απομάκρυνσης να ανέρχονται στο 99,7% για τιμή pH 5, στο 99,2% για pH 7 και στο 61,5% για pH 9. Τα αυξημένα ποσοστά απομάκρυνσης στις τιμές 5 και 7 οφείλονται στη δραστικότητα του ελεύθερου χλωρίου στο εύρος αυτό τιμών, καθώς βρίσκεται με τη μορφή υποχλωριώδους οξέος η οποία ευνοεί την αντίδραση οξειδωσης με το naproxen. Για την περίπτωση υψηλών τιμών pH η κυρίαρχη μορφή χλωρίου είναι ανιόντα υποχλωριώδους, τα οποία καλούνται να αντιδράσουν με την ανιοντική μορφή του naproxen, αφού όπως αναφέραμε και παραπάνω πρόκειται για ένα ασθενές οξύ με τιμή  $pK_a$  4,2. Η αντίδραση μεταξύ των δυο αυτών ανιοντικών μορφών είναι λιγότερο αποτελεσματική σε σύγκριση με την αντίστοιχη σε χαμηλές τιμές pH, με αποτέλεσμα η οξείδωση του naproxen να ευνοείται σε μονάδες επεξεργασίας λυμάτων. Ακόμη σημαντικά αποτελέσματα προέκυψαν και από τη διαφορετική δοσολογία χλωρίου 1-10 mg/L. Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 13 ο ρυθμός και η έκταση της αντίδρασης αυξάνεται με την αύξηση της δόσης χλωρίου και συγκεκριμένα απαιτήθηκε μοριακή αναλογία naproxen/χλωρίου μικρότερη από 3:1 για την αφαίρεση του από την υδατική φάση.



**Εικόνα 14: Επίδραση της δόσης χλωρίου στη χλωρίωση του naproxen συγκεντρώσεις χλωρίου 1 ppm, 5 ppm και 10 ppm**

Επίσης, οι Quintana *et al* (2010), μελέτησαν τη διάσπαση του naproxen μέσω της διαδικασίας της χλωρίωσης. Σε δοχεία όγκου 22 ml προστέθηκαν 10 ml υπερκάθαρου

νερού, όγκος παροχην ώστε η τελική συγκέντρωση του διαλύματος να είναι 1 mg/L, και ποσότητα Cl<sub>2</sub> ώστε η συγκέντρωση στο διάλυμα να είναι 10 mg/L. Το pH ρυθμίστηκε στην ουδέτερη περιοχή (7,1) και το πείραμα διήρκεσε 24h. Από το διάλυμα αυτό λαμβανόταν δείγμα όγκου 1 ml στο οποίο προσέθεταν ασκορβικό οξύ τελικής συγκέντρωσης 0,6 mg/ml. Επίσης πραγματοποιήθηκαν και περαιτέρω πειράματα προκειμένου να προσδιοριστεί η κινητική της αντίδρασης της χλωρίωσης όπου προστέθηκε παροχην μικρότερης συγκέντρωσης (50 mg/L) σε διάφορες τιμές συγκεντρώσεων χλωρίου 1 – 10 mg/L. Τέλος για την αναγνώριση των προϊόντων της χλωρίωσης χρησιμοποιήθηκε διάλυμα υπερκάθαρου νερού με 2 mg/L συγκέντρωση παροχην και 5 mg/L Cl<sub>2</sub>. Όσον αφορά τη διάσπαση του παροχην παρατηρήθηκε πλήρης διάσπαση στο χρόνο των 24 ωρών. Έπειτα σε μια προσπάθειά τους να εμβαθύνουν περισσότερο στην επίδραση της χλωρίωσης προσπάθησαν να προσδιορίσουν τους παράγοντες που επηρεάζουν τη χλωρίωση αλλά και τις μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις. Οι εξεταζόμενοι παράγοντες ήταν δυο το pH και η συγκέντρωση του χλωρίου. Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων αποδείχτηκε πως ο σημαντικότερος παράγοντας ήταν η συγκέντρωση του χλωρίου, καθώς αύξηση της συγκέντρωσης επιτάχυνε τη διάσπαση του παροχην προκαλώντας μείωση του χρόνου ημιζωής του παροχην ( $t_{1/2}$ ) όπως φαίνεται και στον παρακάτω πίνακα.

**Πίνακας 7: Επίδραση της συγκέντρωσης του χλωρίου και του pH στο χρόνο διάσπασης του παροχην (Quintana et al, 2010)**

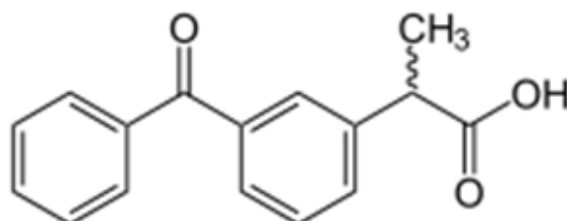
pH	χλώριο (mg/L)	$t_{1/2}$ (min)
5,7	5,5	46,8
8,3	5,5	124
7	1	446
7	10	51,3

Από τα αποτελέσματα η ένωση που προέκυψε μετά τη χλωρίωση ήταν το Cl-παροχην το οποίο σχηματίστηκε μετά από χρόνο χλωρίωσης περίπου 14min. Παρά την πλήρη διάσπαση του δεν ανιχνεύτηκαν άλλα παράγωγα ή η παραγωγή τους ήταν τόσο μικρή ώστε να μην είναι ανιχνεύσιμα.

## 2.2.3. Κετοπροφένη - Ketoprofen (KTP)

### 2.2.3.1. Δομή και ιδιότητες

Το ketoprofen (κατά IUPAC είναι (RS)-2-(3-βενζολο-φαίνυλο) προπανοϊκό οξύ) 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 15 : Χημική δομή του ketoprofen (Kommuru et al, 1998)

Πίνακας 8: 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

### 2.2.3.2. Πηγές και χρήσεις

Η ketoprofen είναι μία δραστική ουσία και 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)

### **2.2.3.3. Επιπτώσεις στο περιβάλλον και τους οργανισμούς – Μεταβολική τύχη**

Οι Wang et al (2008), μελέτησαν τις επιπτώσεις του ketoprofen στους μικροοργανισμούς που περιέχονται σε ένα σύστημα ενεργού ιλύος χρησιμοποιώντας συγκεντρώσεις που κυμαίνονταν από 10 ως 100  $\mu\text{M}$ . Πραγματοποίησαν batch πειράματα χρησιμοποιώντας βιομάζα την οποία διατηρούσαν σε συνθήκες αερισμού παρέχοντας οξυγόνο ώστε η συγκέντρωσή του στο διάλυμα να είναι 5-6  $\text{mg/L}$  και η θερμοκρασία διατηρούνταν στους 20°C. Στα δείγματα στα οποία δεν προστέθηκε naproxen, σημαντική κυτταρική ανάπτυξη παρατηρήθηκε κατά τις τρεις πρώτες ημέρες των πειραμάτων ενώ σε αυτά που προστέθηκε η φαρμακευτική ουσία διαπιστώθηκε πως η μικροβιακή ανάπτυξη παρεμποδίστηκε και για τις δύο περιπτώσεις συγκεντρώσεων κατά 43% σε διάστημα 3 ημερών, ενώ σε δεύτερη σειρά πειραμάτων παρατηρήθηκε επίσης μείωση του ρυθμού αποξυγόνωσης κατά 39% για συγκέντρωση ketoprofen 10  $\mu\text{M}$ . Επίσης διαπιστώθηκε πως η απομάκρυνση του ketoprofen ήταν ελάχιστη δικαιολογώντας έτσι την παρεμποδιστική δράση του έναντι της ανάπτυξης των μικροοργανισμών είτε λόγω της ύπαρξης της μητρικής ένωσης, είτε λόγω των μεταβολιτών της που πιθανώς σχηματίστηκαν στο σύστημα. 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 50 $\mu\text{g/L}$ . 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,.

### **2.2.3.4. Επίδραση της χλωρίωσης στο ketoprofen**

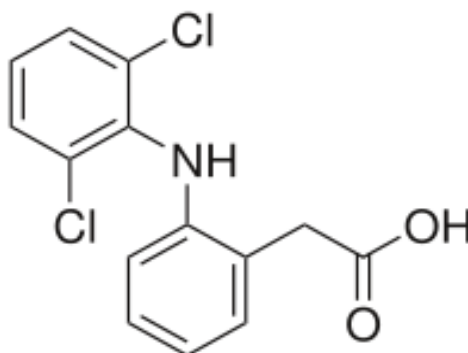
Οι Pinkston και Sedlak (2004), πραγματοποίησαν πειράματα με σκοπό να μελετήσουν την επίδραση της χλωρίωσης στο ketoprofen. Χρησιμοποίησαν διάλυμα που περιείχε την

ουσία σε αρχική συγκέντρωση 10-20  $\mu\text{M}$  και αναλογία μαζών χλωρίου/ουσίας 30:1. Οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν σε γυάλινα δοχεία, σε θερμοκρασία  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  και για διάφορες τιμές pH από 5 ως 10. Για τον τερματισμό της διαδικασίας της χλωρίωσης προστέθηκαν 100 $\mu\text{L}$  θειοθειικού νατρίου συγκέντρωσης 0,1M. Από τα αποτελέσματα φάνηκε πως για διάστημα χλωρίωσης 5 ημερών το ketorprofen δεν εμφάνισε σημαντική απομάκρυνση ανεξαρτήτως των τιμών pH που χρησιμοποιήθηκαν.

## 2.2.4. Δικλοφενάκη - Diclofenac

### 2.2.4.1. Δομή και ιδιότητες

Το diclofenac (κατά IUPAC 2-(2-(2,6-διχλωρο φαινυλο αμινο) φαινυλ) ακετικό οξύ) είναι ένα μη στεροειδές αντιφλεγμονώδες φάρμακο. Χορηγείται κυρίως σε ασθενείς που πάσχουν από αρθρίτιδα και ρευματοειδείς ασθένειες. (Scheurell, et al., 2009)



Εικόνα 16 : Χημική δομή του diclofenac (Zhang et al, 2008)

Πίνακας 9: Φυσικοχημικές ιδιότητες της DCF Πηγή: Busser, et al., (1998)

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ DCF	
Μοριακός τύπος	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{NO}_2 \cdot \text{Na}$
Μοριακό βάρος	318,14 g/mol
Υδατοδιαλυτότητα	2425 mg/L
$\log K_{ow}$	4,51
$pK_a$	4

Τέλος όπως και οι υπόλοιπες φαρμακευτικές ουσίες που μελετήθηκαν έτσι και το diclofenac εμφανίζει ιδιαίτερη φωτοευαισθησία, ακόμα και υπό την επίδραση του ηλιακού φωτός (Brown *et al*, 2007).

#### **2.2.4.2. Πηγές και χρήσεις**

Το diclofenac είναι ένα μη στεροειδές αντιφλεγμονώδες φάρμακο που χρησιμοποιείται για την αντιμετώπιση φλεγμονών και την ανακούφιση από τον πόνο. Χρησιμοποιείται ως αναλγητικό σε παθήσεις όπως η αρθρίτιδα ή οξείες βλάβες. Μπορεί ακόμη να χρησιμοποιηθεί για τη μείωση των πόνων περιόδου και της δυσμηνόρροιας (Zhang *et al*, 2008). Ο ακριβής μηχανισμός δράσης του diclofenac δεν είναι απόλυτα γνωστός, αλλά με βάση τα υπάρχοντα δεδομένα θεωρείται πως ο κύριος μηχανισμός που ευθύνεται για την αντιφλεγμονώδη, αντιτυρετική και αναλγητική δράση είναι η αναστολή της σύνθεσης των προσταγλανδινών, μέσω της αναστολής της κυκλοοξυγενάσης όπως συμβαίνει και με τα περισσότερα αντιφλεγμονώδη της κατηγορίας του. Επίσης φαίνεται να επιδεικνύει βακτηριοστατική δράση αναστέλλοντας τη σύνθεση του βακτηριακού DNA (Dutta *et al*, 2000).

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.

### **2.2.4.3. Επιπτώσεις στο περιβάλλον και τους οργανισμούς – Μεταβολική τύχη**

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)

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' ότι 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.

### **2.2.4.4. Επίδραση της χλωρίωσης στο diclofenac**

Οι Quintana *et al* (2010), μελέτησαν τη διάσπαση του diclofenac μέσω της διαδικασίας της χλωρίωσης. Σε δοχεία όγκου 22 ml προστέθηκαν 10 ml υπερκάρου νερού, όγκος diclofenac ώστε η τελική συγκέντρωση του διαλύματος να είναι 1 µg/L και

ποσότητα Cl<sub>2</sub> ώστε η συγκέντρωση στο διάλυμα να είναι 10 mg/L. Το pH ρυθμίστηκε στην ουδέτερη περιοχή (7,1) και το πείραμα διήρκεσε 24h. Από το διάλυμα αυτό λαμβανόταν δείγμα όγκου 1 ml στο οποίο προσέθεταν ασκορβικό οξύ τελικής συγκέντρωσης 0,6 mg/ml. Επίσης πραγματοποιήθηκαν και περαιτέρω πειράματα προκειμένου να προσδιοριστεί η κινητική της αντίδρασης της χλωρίωσης όπου προστέθηκε naproxen μικρότερης συγκέντρωσης (50 µg/L) σε διάφορες τιμές συγκεντρώσεων χλωρίου 1 – 10 mg/L. Τέλος για την αναγνώριση των προϊόντων της χλωρίωσης χρησιμοποιήθηκε διάλυμα υπερκάθαρου νερού με 2 µg/L συγκέντρωση diclofenac και 5 mg/L Cl<sub>2</sub>. Όσον αφορά τη διάσπαση του diclofenac παρατηρήθηκε πλήρης διάσπαση στο χρόνο των 24 ωρών. Έπειτα σε μια προσπάθειά τους να εμβαθύνουν περισσότερο στην επίδραση της χλωρίωσης, προσπάθησαν να προσδιορίσουν τους παράγοντες που επηρεάζουν τη χλωρίωση, αλλά και τις μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις. Οι εξεταζόμενοι παράγοντες ήταν δυο, το pH και η συγκέντρωση του χλωρίου. Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων αποδείχτηκε πως ο σημαντικότερος παράγοντας ήταν η τιμή του pH, καθώς μείωση αυτής κατά 2,5 μονάδες και περνώντας από την ελαφρώς βασική περιοχή στη ελαφρώς όξινη, και για ίδια τιμή συγκέντρωσης χλωρίου, επιτεύχθηκε σημαντική μείωση του t<sub>1/2</sub>. Αντίθετα για σταθερή τιμή pH και αύξηση της συγκέντρωσης χλωρίου κατά 10 φορές η μεταβολή ήταν αρκετά μικρότερη, όπως φαίνεται και στον παρακάτω πίνακα.

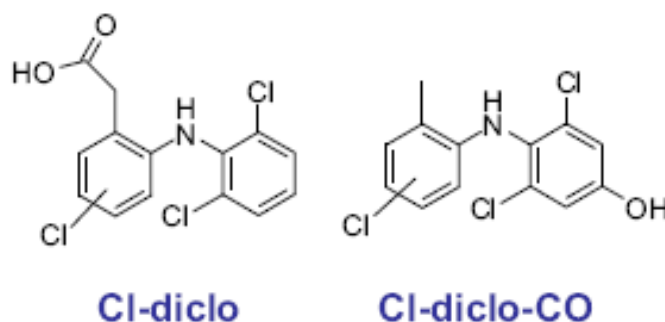
**Πίνακας 10 : Επίδραση της συγκέντρωσης του χλωρίου και του pH στο χρόνο διάσπασης του naproxen (Quintana et al, 2010)**

pH	χλώριο (mg/L)	t <sub>1/2</sub> (min)
5,7	5,5	5,4
8,3	5,5	328,3
7	1	325,2
7	10	72,6

Τα προϊόντα που προέκυψαν από τη διαδικασία της χλωρίωσης για συγκέντρωση χλωρίου 2 mg/L ήταν το χλώρο - diclofenac (Cl-diclo) και το Cl-diclo-CO, τα οποία σχηματίστηκαν μετά από χρόνο αντίδρασης 15 και 17,5 min αντίστοιχα. Για την περίπτωση του Cl-diclo-CO ο εμπειρικός του τύπος αντιστοιχεί στην απώλεια μιας καρβονυλομάδας (C=O) από τα δύο μονοχλωριωμένα προϊόντα. Συγκεκριμένα πιστεύεται πως ο σχηματισμός της οφείλεται σε μια ενδιάμεση λακτόνη κατά την αποκαρβοξυλίωση και την οξειδωση του διχλωριωμένου

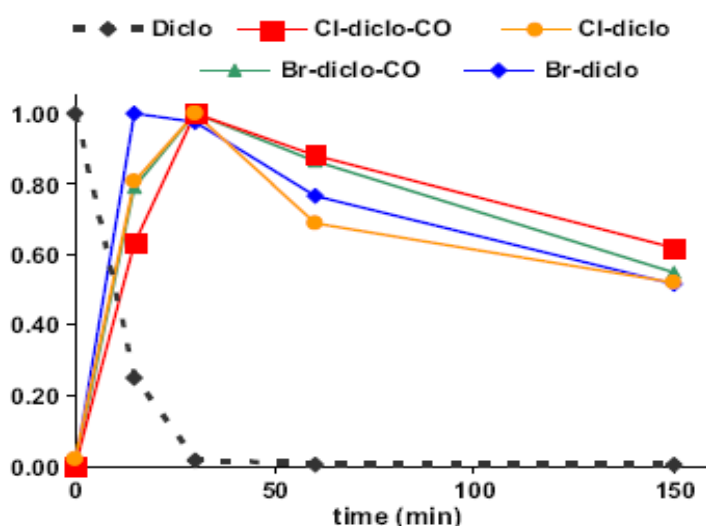


δακτυλίου στη θέση 4. Έτσι το προϊόν που προκύπτει είναι υδροξυλιωμένο στη θέση 4 του διχλωριωμένου βενζολικού δακτυλίου. Οι δομές των δυο αυτών παραγώγων φαίνονται στην παρακάτω εικόνα.



**Εικόνα 17 : Χημική δομή των προϊόντων της χλωρίωσης του diclofenac (Quintana et al, 2010)**

Ωστόσο, ο σχηματισμός των ενώσεων αυτών δεν εξαρτιόταν μόνο από το χρόνο αντίδρασης, αλλά ο περιοριστικός παράγοντας ήταν η συγκέντρωση της χλωρίνης στο διάλυμα. Συγκεκριμένα η συγκέντρωση του χλωρίου επηρεάζει ιδιαίτερα το σχηματισμό του Cl-diclo-CO. Η αύξηση της συγκέντρωσης οδηγεί στον ταχύτερο σχηματισμό της χλωραμίνης, η οποία αποτελεί απαραίτητο ενδιάμεσο για την περαιτέρω υδροξυλίωση και αποκαρβοξυλίωση, αντιδράσεις που οδηγούν στο σχηματισμό του τελικού προϊόντος. Επίσης, το pH αποτελεί ιδιαίτερα σημαντικό παράγοντα καθώς σχετίζεται με την αύξηση της δραστηριότητας του HOCl έναντι των ανιόντων του.



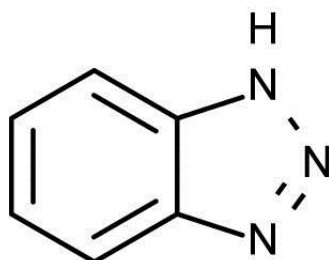
**Εικόνα 18 : Σχηματισμός παραπροϊόντων diclofenac (pH 7, Cl<sub>2</sub> 10 mg/L, Br<sub>2</sub> 100 mg/L). Τα αποτελέσματα στον κάθετο άξονα έχουν προκύψει από κανονικοποίηση (Quintana et al, 2010)**

## 2.3. ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΑ

### 2.3.1. Βενζοτριαζόλες – BTs

#### 2.3.1.1. Δομή και ιδιότητες

Η βενζοτριαζόλη (κατά IUPAC 1H-Benzotriazole) είναι μια ετεροκυκλική οργανική ένωση που περιέχει τρία άτομα αζώτου. Η ένωση αυτή είναι άοσμη και πολική και χρησιμοποιείται ευρύτατα σε διάφορους τομείς.



Εικόνα 19: Χημική δομή της βενζοτριαζόλης (Helmenstine, 2004)

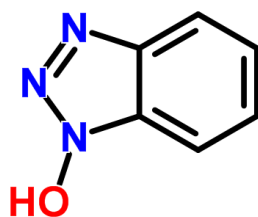
Πρόκειται για μία ουσία ελαφρώς διαλυτή στο νερό (20g/L), και διαλυτή σε πολλούς οργανικούς διαλύτες. Έχει χαμηλή τάση ατμών, και σε κανονικές συνθήκες βρίσκεται σε στερεή κατάσταση με τη μορφή λευκής σκόνης. (Katritzky et al., 1991)

Πίνακας 11: Φυσικοχημικές ιδιότητες της ΒΤΑ (Chempider)

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΒΤΑ	
Μοριακός τύπος	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub>
Μοριακό βάρος	119,12 g/mol
logK <sub>ow</sub>	1,44
pKa	8,2

Εκτός από την ΒΤΑ, από την ίδια κατηγορία ενώσεων, μελετήθηκαν και οι εξής παράγωγες και ομοειδείς ενώσεις:

- **ΗΟΒΤ** (κατά IUPAC 1H-Benzotriazol-1-ol)

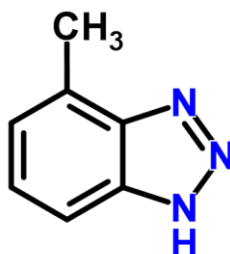


Εικόνα 20: Χημική δομή της HOBT (Chemspider)

Πίνακας 12: Φυσικοχημικές ιδιότητες της HOBT (Chemspider)

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ HOBT	
Μοριακός τύπος	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O
Μοριακό βάρος	135.12 g/mol
logK <sub>ow</sub>	0.11
Σημείο τήξεως	159°C

- **Tolyltriazole**(κατά IUPAC 4-Methyl-2H-benzotriazole)



Εικόνα 21: Χημική δομή της Ttri (Chemspider)

Τολυλτριαζόλη ονομάζουμε την βενζοτριαζόλη, όταν περιέχει ομάδες μεθυλίου στους αρωματικούς δακτυλίους (Cancilla et al.,1997).

Πίνακας 13: Φυσικοχημικές ιδιότητες της Ttri (Chemspider)

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ Ttri	
Μοριακός τύπος	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub>
Μοριακό βάρος	133.15 g/mol

<i>logK<sub>ow</sub></i>	1,71
Σημείο τήξεως	97°C
Σημείο βρασμού	311οC
Διαλυτότητα (25°C)	3069 mg/l

### 2.3.1.2. Πηγές και χρήσεις

Η βενζοτρίαζόλη χρησιμοποιείται ως αντιδιαβρωτικό, ως σταθεροποιητής πλαστικών και ως χημικό ενδιάμεσο για την παραγωγή βαφών, φαρμακευτικών προϊόντων και αντιμυκητιακών. Επίσης χρησιμοποιείται στη μεταλλουργία και στη συντήρηση έργων τέχνης ως αντιδιαβρωτικό, και στον κατασκευαστικό κλάδο ως καθαριστικό σκωρίας και προστατευτικό επίστρωμα μεταλλικών κατασκευών. Λειτουργεί επίσης ως αναστολέας διάβρωσης σε συστήματα ψύξεως νερού οχημάτων, καυστήρων και σε μηχανήματα καθαριστηρίου. Επιπλέον, περιλαμβάνεται σε κάποιες μορφές καθαριστικών πλυντηρίου πιάτων ως αντιθαμβωτικό μεταλλικών σκευών και ασημικών, και ως προστατευτικό διάβρωσης των μεταλλικών μερών σε διάφορα μηχανήματα. Άλλες χρήσεις της βενζοτρίαζόλης είναι ως συστατικά συνθετικών λιπαντικών και υδραυλικών υγρών για την προστασία από την οξείδωση αυτών των υλικών. Στη βιομηχανία των ηλεκτρονικών χρησιμοποιείται για την επεξεργασία υλικών συσκευασίας ηλεκτρονικών στελεχών από χαλκό, και για να αυξάνεται ο χρόνος ζωής των πολυμερών που χρησιμοποιούνται ως μονωτές χάλκινων καλωδίων. Επίσης, η βενζοτρίαζόλη χρησιμοποιείται στη φωτογραφία ως αντιθαμβωτικό σε διαλύματα εμφάνισης φωτογραφιών. Τέλος, τα ψυκτικά λιπαντικά και οι υγροί αναστολείς διάβρωσης μπορεί να περιέχουν βενζοτρίαζόλη σε συγκέντρωση έως και 0,05%.

Οι Voutsas et al. (2006) έκαναν έρευνα για να μετρήσουν τις συγκεντρώσεις της βενζοτρίαζόλης σε εκροές Ε.Ε.Λ. και στον ποταμό Glatt στην Αυστρία. Βρέθηκε ότι στις εκροές από Ε.Ε.Λ. η συγκέντρωση της βενζοτρίαζόλης κυμαίνεται από 10 έως 100 µg/L, ενώ στον ποταμό το εύρος των συγκεντρώσεών της κυμαινόταν από 636 έως 3690 ng/L.

Οι Janna et al. (2011) σε μελέτη τους απέδειξαν την παρουσία βενζοτρίαζόλης και τολυλτριαζόλης σε λύματα, ποταμούς και στο πόσιμο της Βρετανίας και υποστήριξαν πως η χρήση τους ως στιλβωτικές ουσίες στις απορρυπαντικές ταμπλέτες και σκόνες πλυντηρίου πιάτων μπορεί να είναι η αιτία για την έντονη παρουσία τους στα αστικά

λύματα. Οι συγκεντρώσεις της βενζοτρίαζόλης και της τολυλτριαζόλης στις εισόδους των ΕΕΛ κυμαίνονταν από 840 έως 3605 ng/L και από 2685 έως 5700 ng/L αντίστοιχα, ενώ στο πόσιμο νερό κυμαίνονταν από 0,6 έως 79,4 ng/L και από 0,5 έως 69.8 ng/L αντίστοιχα. Ως εξήγηση για τη μικρότερη παρουσία της τολυλτριαζόλης στο επεξεργασμένο πόσιμο νερό απ' ό,τι στο νερό ποταμών αναφέρεται η πιο αποτελεσματική αφαίρεσή της με τη χρήση ενεργού άνθρακα. Επίσης, σε πανευρωπαϊκή έρευνα από τους Loos et al.(2010) η βενζοτρίαζόλη και η μεθυλβενζοτρίαζόλη ανιχνεύθηκαν σε περισσότερο από το 50% των δειγμάτων υπόγειων υδάτων που εξετάστηκαν, και σε συγκεντρώσεις έως 1,03 και 0,52 μg/L αντίστοιχα.

### **2.3.1.3. Επιπτώσεις στο περιβάλλον και τους οργανισμούς – Μεταβολική τύχη**

Μετά από επιδερμική έκθεση στη βενζοτρίαζόλη, παρατηρήθηκε σε μεταλλεργάτες μορφή δερματίτιδας. Πειράματα σε ζώα έδειξαν ότι η καθαρή βενζοτρίαζόλη προκαλεί σοβαρούς οφθαλμικούς ερεθισμούς, αλλά ελαφρές δερματικές ενοχλήσεις. Η βενζοτρίαζόλη δεν είναι λοιπόν ιδιαίτερα ερεθιστική για το δέρμα. Με βάση τα στοιχεία που ορίζουν τη θανατηφόρο τοξικότητα και τα κριτήρια της Ευρωπαϊκής Ένωσης, η βενζοτρίαζόλη μπορεί να χαρακτηριστεί ως ουσία βλαβερή μετά από εισπνοή και κατάποση.

Προς το παρόν, δεν υπάρχουν μελέτες πάνω στις βραχυπρόθεσμες τοξικές επιδράσεις της επανειλημμένης επαφής με τη βενζοτρίαζόλη. Μακροχρόνιες μελέτες πάνω στην καρκινογένεση δεν έχουν αποφέρει αρκετές αποδείξεις ότι η βενζοτρίαζόλη μπορεί να προκαλέσει καρκίνο στα ποντίκια, καθώς καρκίνος εμφανιζόταν πιο συχνά στις ομάδες ποντικιών που λάμβαναν μικρότερες δόσεις της, παρά μεγαλύτερες. Έτσι, το επίπεδο μη παρατήρησης δυσμενών επιδράσεων (NOAEL) δεν έχει καθοριστεί, καθώς τα αποτελέσματα που παρατηρήθηκαν στα ποντίκια (όπως καρκίνοι του εγκεφάλου στα αρσενικά και του θυρεοειδούς στα θηλυκά) προέκυψαν από τις χαμηλότερες δόσεις. Το κατώτατο επίπεδο στο οποίο παρατηρούνται δυσμενείς επιπτώσεις (LOAEL) καθορίστηκε στο 295 mg/kg bw/d για τους αρουραίους και στο 1455 mg/kg bw/d για τα ποντίκια.

Σε πειράματα *in vitro*, η βενζοτρίαζόλη είναι μεταλλαξιογόνα για τα είδη *S. Typhimurium* TA 1535 και *E. Coli*, αλλά όχι για τα κύτταρα των ωοθηκών των κινέζικων

ποντικών. Παρ' όλα αυτά, με ειδικές μεθόδους έχει διαπιστωθεί ότι δεν προκαλεί αλλοιώσεις στο DNA σε πειράματα που έγιναν στο E Coli. Γενικά, δεν υπάρχουν επαρκή στοιχεία που να πιστοποιούν αναπαραγωγική τοξικότητα.

Υπάρχουν επίσης νέα στοιχεία που έχουν προκύψει από in vitro παρατήρηση, αλλά όχι και in vivo προς το παρόν, τα οποία υποδεικνύουν πως η βενζοτρίαζόλη επηρεάζει τα επίπεδα οιστρογόνων στα ψάρια. Καθώς υπάρχουν και ενδείξεις πως η βενζοτρίαζόλη μπορεί να είναι και καρκινογόνος για τον άνθρωπο, στην Αυστραλία έχει καθιερωθεί για το πόσιμο νερό το όριο ασφαλείας των 7 ng/ L για την τολουτριαζόλη. Ενώ οι μελέτες για τις βενζοτρίαζόλες είναι σχετικά νέο πεδίο έρευνας (των τελευταίων 8 ετών), τα έως τώρα στοιχεία υποδεικνύουν πως πιθανότατα είναι ιδιαίτερα διαδεδομένος περιβαλλοντικός ρύπος.

Οι Pillard et al. (2001) έκαναν έρευνα για να συγκρίνουν την τοξικότητα της βενζοτρίαζόλης σε τρεις συνήθεις μικροοργανισμούς, το *Vibrio fischeri*, το *C. dubia* και το *P. promelas*. Οι κατώτατες συγκεντρώσεις στις οποίες άρχισαν να παρατηρούνται δυσμενείς επιδράσεις είναι τέσσερις τάξεις μεγέθους παραπάνω από τις συγκεντρώσεις της βενζοτρίαζόλης σε ρυπασμένους υδροφορείς.

Το 2000 διενεργήθηκαν πειράματα και στατιστικά τεστ από την πολεμική αεροπορία των Η.Π.Α. για να βρεθεί αν η τολουτριαζόλη έχει κάποια επιρροή στη μικροβιακή αναπνοή και αναπαραγωγή σε τρεις ομάδες βακτηρίων του είδους *Bacillus*.

Τα αποτελέσματα της έρευνας δεν έδειξαν κάποια μετρήσιμη τοξικότητα σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Η αναπνοή των μικροοργανισμών δεν τροποποιήθηκε στατιστικά όταν ήρθαν σε επαφή με 50 έως 100ppm τολουτριαζόλης. Αυτό το αποτέλεσμα συμφωνεί με τα ευρήματα της Mitchell(2000) από παρόμοιες έρευνές της πάνω σε δύο διαφορετικές ομάδες κοκκοειδών μικροοργανισμών. Στα 500ppm τολουτριαζόλης, η κατανάλωση οξυγόνου από τις τρεις ομάδες μικροοργανισμών αυξήθηκε. Αυτό υποδεικνύει πως σε συγκεντρώσεις 500ppm η τολουτριαζόλη ενεργοποιεί τη μικροβιακή αναπνοή. Το αποτέλεσμα αυτό δεν ήταν εμφανές σε όλα τα χρονικά στάδια της έρευνας. Η Mitchell (2000) παρατήρησε πως στη συγκεκριμένη συγκέντρωση η τολουτριαζόλη εμπόδιζε την αναπνοή ορισμένων κοκκοειδών μικροοργανισμών, ενώ δεν είχε κανένα αποτέλεσμα σε άλλους. Σε συγκεντρώσεις 1000ppm η τολουτριαζόλη βρέθηκε τοξική και για τις τρεις ομάδες μικροοργανισμών. Η

τοξική επίδραση εμφανίστηκε πολύ γρήγορα, καθώς σε όλες τις περιπτώσεις η αναπνοή περιορίστηκε από τα πρώτα 9 λεπτά.

Οι Weiss et al.(2005) μελέτησαν την παρουσία τριών τύπων βενζοτρίαζόλης σε αστικά λύματα. Για τη βενζοτρίαζόλη οι συγκεντρώσεις που παρατηρήθηκαν ήταν 12 µg/L, για την 4-τολυτρίαζόλη ήταν 2,1 µg/L, και για την 5-τολυτρίαζόλη 1,3 µg/L, και κάθε μία από αυτές αφαιρούνταν κατά την επεξεργασία των λυμάτων με διαφορετικό. Η απομάκρυνση στην ιλύ ήταν 37% για τη βενζοτρίαζόλη, όμως για την 4-τολυτρίαζόλη δεν παρατηρήθηκε σχεδόν καμία απομάκρυνση. Σε εργαστηριακά πειράματα βιοαποικοδόμησης, η 5-τολυτρίαζόλη ορυκτοποιήθηκε πλήρως, ωστόσο η 4-τολυτρίαζόλη ορυκτοποιήθηκε μόνο κατά 25%. Αποδείχθηκε επίσης ότι η χρήση βιομεμβράνης βελτίωνε την απομάκρυνση των ουσιών αυτών κατά την επεξεργασία των λυμάτων, και με τη χρήση του όζοντος η αφαίρεση ήταν σχεδόν πλήρης, σε δόση 1 mg για O<sub>3</sub>/ mg διαλυμένου οργανικού άνθρακα.

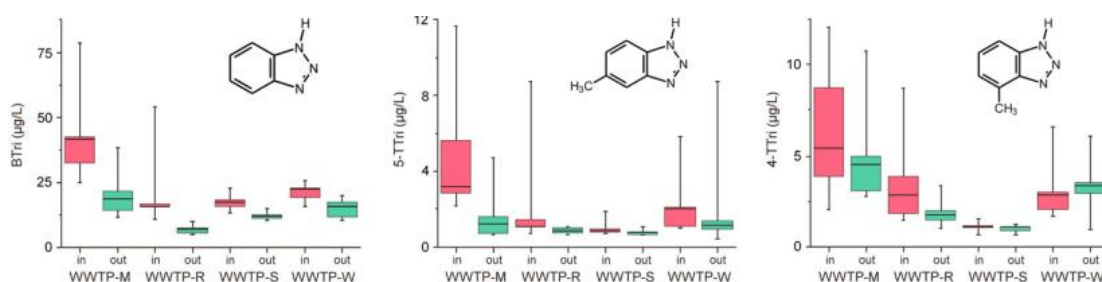
Οι Voutsas et al. (2006) έκαναν έρευνα για να μετρήσουν την απομάκρυνση της βενζοτρίαζόλης και της τολυτρίαζόλης σε 10 Ε.Ε.Λ. στην Αυστρία. Τα αποτελέσματα της ερευνάς αυτής φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

ΕΕΛ		Συγκεντρώσεις (µg/L)					
		Βενζοτρίαζόλη			Τολυτρίαζόλη		
		Είσοδος	Έξοδος	Απομάκρυνση	Είσοδος	Έξοδος	Απομάκρυνση
1	Fallanden	22	12	45%	4	1,8	55%
2	Bassersdorf	60	58	3%	1,1	0,9	18%
		75	30	60%	1,1	0,8	27%
		73	50	32%	1,6	0,7	56%
3	Dubendorf	17	11	35%	2,3	0,7	70%
4	Kloten-Opfikon	14	11	21%	2,7	1,8	33%
5	Niederglatt	64	82	-28%	3,2	2,3	28%
		68	100	-47%	3,1	2,4	23%
6	Bulach	39	15	62%	2,9	1,2	59%
		27	13	52%	2,5	1,2	52%
7	Glattfelden	15	13	13%	0,2	0,1	50%
8	Stadel	14	11	21%	2,3	0,6	74%
9	Monchaltorf	13	11	15%	5,6	3,8	32%
10	Uster	16	11	31%	5,4	1,9	65%

**Πίνακας 14:Οι συγκεντρώσεις της BTR και Ttri στα αστικά απόβλητα και τα ποσοστά απομάκρυνσης σε 10 Αυστριακές ΕΕΛ.**

Οι Matamoros et al., το 2010 κατέγραψαν τις συγκεντρώσεις και την απομάκρυνση βενζοθειαζολών και βενζοτριαζολών σε μια συμβατική εγκατάσταση επεξεργασίας αστικών λυμάτων, καθώς και σε δύο τεχνητούς υδροβιότοπους. Για τη βενζοτριαζόλη, η απομάκρυνση βρέθηκε πως κυμαίνεται από 65 έως 70% στις συμβατικές ΕΕΛ, και από 89 έως 93% σε τεχνητούς υδρότοπους. Η καλύτερη απόδοση των τεχνητών υδροβιότοπων στην αφαίρεση των ουσιών αυτών μπορεί να αποδοθεί στη συμβολή της βιοαποδόμησης, της φωτοδιάσπασης και την απορρόφηση από τα φυτά.

Τέλος, οι Reemtsma et al. (2010), υπολόγισαν ότι η απομάκρυνση της βενζοτριαζόλης σε τέσσερις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων στο Βερολίνο κυμάνθηκε από 20 έως 70% για την 5-TTri, από 30 έως 55% για τη ΒΤ, και σχεδόν αμελητέα για την 4-TTri.

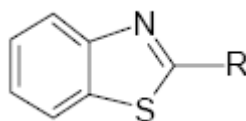


**Εικόνα 22: Συγκεντρώσεις της (α) BTRi, (β) 5-TTri και (γ) 4-TTri στην είσοδο και έξοδο 4 ΕΕΛ του Βερολίνου**

## 2.3.2. Βενζοθειαζόλες

### 2.3.2.1. Δομή και ιδιότητες

Οι βενζοθειαζόλες είναι ξενοβιοτικές, ετεροκυκλικές ενώσεις που αποτελούνται από ένα δακτύλιο βενζολίου ενωμένο με ένα δακτύλιο θειαζόλης. Η γενική τους δομή φαίνεται στο σχήμα.



**Εικόνα 23: Χημική δομή των βενζοτριαζολών (Helmenstine, 2004)**



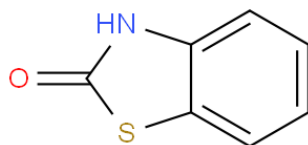
**Πίνακας 15:Φυσικοχημικές ιδιότητες της ΒΤΗ (Chemspider)**

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΒΤΗ	
Μοριακός τύπος	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> NS
Μοριακό βάρος	135.19 g/mol
logK <sub>ow</sub>	2,17
Διαλυτότητα(mg/l) 25°C	4300

Πρόκειται για μία ουσία διαλυτή στο νερό, και σε πολλούς οργανικούς διαλύτες. Σε κανονικές συνθήκες βρίσκεται σε υγρή κατάσταση με τη κίτρινου υγρού με δυσάρεστη οσμή.

Εκτός από την ΒΤΗ, από την ίδια κατηγορία ενώσεων, μελετήθηκαν και οι εξής παράγωγες και ομοειδείς ενώσεις:

- **2-Benzothiazolol** (κατά IUPAC 1,3-Benzothiazol-2(3H)-one)

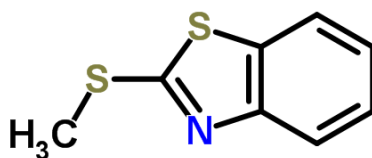


**Εικόνα 24: Χημική δομή της 2-ΟΗ-ΒΤΗ (Helmenstine, 2004)**

**Πίνακας 16:Φυσικοχημικές ιδιότητες της 2-ΟΗ-ΒΤΗ (Chemspider)**

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ 2-ΟΗ-ΒΤΗ	
Μοριακός τύπος	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> NOS
Μοριακό βάρος	151.18 g/mol
logK <sub>ow</sub>	1,76
Σημείο τήξεως	141°C
Σημείο βρασμού	339°C
Διαλυτότητα (25°C)	2354 mg/l

- **2-(Methylthio)benzothiazole** (κατά IUPAC 2-(Methylsulfanyl)-1,3-benzothiazole)



Εικόνα 25: Χημική δομή της MTBTH (Chempider)

Πίνακας 17: Φυσικοχημικές ιδιότητες της MTBTH (Chempider)

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ MTBTH	
Μοριακός τύπος	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> NS <sub>2</sub>
Μοριακό βάρος	181.27 g/mol
logK <sub>ow</sub>	1,83
Σημείο τήξεως	46°C
Σημείο βρασμού	310°C
Διαλυτότητα (25°C)	110.8 mg/l

### 2.3.2.2. Πηγές και χρήσεις

Η βενζοθειαζόλη εισέρχεται στο περιβάλλον από μια πληθώρα πηγών, όπως είναι η έκλυση προϊόντων από λάστιχο, αλλά και από σωματίδια καουτσούκ και αντιψυκτικά για αεροσκάφη. Έτσι, λοιπόν, πολλές βενζοθειαζόλες έχουν ανιχνευθεί στο υδάτινο περιβάλλον. Η βενζοθειαζόλη, καθώς επίσης και η μεθυλ-θειο-βενζοθειαζόλη, οι οποίες έχουν ταυτοποιηθεί σαν ρυπαντές επιφανειακών νερών, έχουν βρεθεί σε ποτάμια και στο πόσιμο νερό. Οι Rogge et al. το 1993 ανίχνευσαν

συγκέντρωση ΒΤ στα 4,4 mg/L σε σκόνη από δρόμους της Pasadena. Επίσης, η βενζοθειαζόλη έχει ανιχνευθεί σε δείγματα από ψάρια (Runge και Steinhart, 1990). Σημαντική είναι η παρουσία τους σε απόβλητα βυρσοδεψείων.

**Πίνακας 18: Συγκεντρώσεις βενζοθειαζόλης σε διάφορα υδάτινα σώματα (TU Berlin, 2003)**

Χώρα	Δείγμα	Συγκεντρώσεις (μg/L)
Γερμανία	ατμόσφαιρα	ποιοτικά ανιχνεύσιμο
ΗΠΑ	Απόβλητα εργοστασίου ελαστικών	20-60
ΗΠΑ	Ποταμός	2,3-23
Ανταρκτική	Θάλασσα	0,006-0,037

### **2.3.2.3. Επιπτώσεις στο περιβάλλον και τους οργανισμούς – Μεταβολική τύχη**

Οι τοξικές και οικοτοξικές επιδράσεις των παραγώγων των βενζοθειαζολών έχουν περιγραφεί από τους Reemtsma et al. το 1995. Η αναστολή της φωταύγειας του *V. fishery* μετρήθηκε (EC50) και βρέθηκε ίση με 3 mg/L για τη βενζοθειαζόλη. Οι ίδιοι παρατήρησαν σε ιζήματα αναστολή της διαδικασίας της νιτροποίησης σε επίπεδα συγκεντρώσεων 0,1 έως 0,3 mg/L ΒΤ, ενώ ο Hendricks et al. το 1994 μελέτησε την τοξικότητα της ΒΤ στο είδος *Daphnia magna* και προέκυψε ότι η τιμή EC50 ίση με 50 mg/L. Τέλος, η βενζοθειαζόλη έχει μέση θανατηφόρα δόση (με κατάποση) για τα ποντίκια LD50 = 900 mg/Kg (Sax, 1984).

Σε μελέτη των H. E. Wever και H. Verachtert του 1997, αναφέρεται ότι η ικανότητα βιοαποδόμησης των βενζοθειαζολών έχει κυρίως μελετηθεί σε επίπεδα συγκεντρώσεων που παρατηρούνται σε συμπυκνωμένα βιομηχανικά λύματα. Τα μεταβολικά μονοπάτια των βενζοθειαζολών παραμένουν άγνωστα. Αυτό οφείλεται εν μέρει στο γεγονός ότι δεν υπάρχουν διαθέσιμες καλλιέργειες βακτηρίων ενός τύπου, ικανές να αποδομήσουν τη βενζοθειαζόλη. Η απομόνωση των ειδών *Rhodococcus rhodochrous* και *Rhodococcus erythropolis*, που αναπτύσσονται σε συνθήκες παρουσίας ΟΒΤ και ΒΤ, ήταν ένα πρώτο βήμα για την αποκάλυψη του μεταβολικού μονοπατιού της αποδόμησης της βενζοθειαζόλης. Παρ' όλα αυτά, δεν υπάρχουν μελέτες που να

αφορούν την ταυτοποίηση των ενδιάμεσων προϊόντων και των ενζύμων που λαμβάνουν μέρος σε αυτή τη διεργασία.

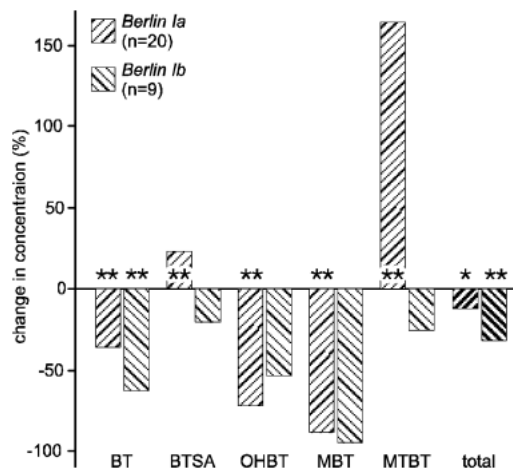
Οι D. E. De Vos et al. σε πειράματά τους το 1993 κατάφεραν να απομονώσουν κάποια είδη μικροοργανισμών, τα οποία μπορούν να αποικοδομήσουν τη 2-υδροξυβενζοθειαζόλη. Οι μικροοργανισμοί αυτοί ήταν όλοι Gram θετικοί, ραβδόμορφοι, δημιουργούσαν σπορία σε ακραίες συνθήκες περιβάλλοντος και πιθανόν ανήκουν στο είδος *Bacillus*. Ο μέσος χρόνος δημιουργίας τους σε συνθήκες παρουσίας OBT ήταν 12 ώρες, με συντελεστή βιομάζας (Y) 0,63. Οι μικροοργανισμοί αυτοί μπορούν επίσης να βιοαποδομήσουν και τη βενζοθειαζόλη, αλλά όχι τη 2-μερκαπτο-βενζοθειαζόλη, η οποία φάνηκε ότι ήταν ανασταλτική στην ανάπτυξή τους.

Σύμφωνα με μελέτη του TU Berlin (2003), μικτές καλλιέργειες βακτηρίων σε αερόβιες συνθήκες είναι ικανές να χρησιμοποιήσουν τις βενζοθειαζόλες ως μοναδική πηγή άνθρακα, αζώτου και ενέργειας. Η BT, η OHBT και η MBT και η MTBT εξετάστηκαν σε ξεχωριστά πειράματα. Η BT και η OHBT μπορούν να αποδομηθούν μικροβιακά στο νερό σε σχετικά μικρό χρόνο, ενώ η MTBT αποδείχθηκε σταθερή σε αερόβιες συνθήκες. Η αναερόβια επεξεργασία δεν επηρέασε την OHBT, ενώ η MTBT αποδομήθηκε μερικώς. Σε συνθήκες φωτόλυσης στο νερό και σε λύματα, βρέθηκε πως η MTBT παρήγαγε δύο σταθερά φωτοπροϊόντα: τη βενζοθειαζόλη (BT) και την υδροξυβενζοθειαζόλη (OHBT).

Οι Matamoros et al. το 2010 κατέγραψαν τις συγκεντρώσεις και την απομάκρυνση βενζοθειαζολών και βενζοτρίαζολών σε μια συμβατική εγκατάσταση επεξεργασίας αστικών λυμάτων, καθώς και σε δύο τεχνητούς υδροβιότοπους. Αν και η BTA, η OHBT και η BT βρέθηκαν σε όλα τα δείγματα ανεπεξέργαστων λυμάτων, η Ttri βρέθηκε μόνο σε λύματα που προέρχονται και από βιομηχανίες. Οι συγκεντρώσεις των BT και BTA σε ανεπεξέργαστα λύματα κυμάνθηκαν μεταξύ 0,2 έως 2,2 mg/L και 0,06 έως 36,2 mg/L αντιστοίχως. Η απομάκρυνση των βενζοθειαζολών κυμάνθηκε από μηδέν έως 80% σε συμβατικές ΕΕΛ και από 83 έως 90% σε τεχνητούς υδροβιότοπους.

Ο Reemtsma et al. μελέτησαν το 2005 την παρουσία και την απομάκρυνση έξι βενζοθειαζολών σε τρεις ΕΕΛ. Οι συνολικές συγκεντρώσεις των βενζοθειαζολών κυμαίνονταν από 1,9 έως 6,7 μg/L, με το μεγαλύτερο ποσοστό στην κατανομή τους να καταλαμβάνεται από την BTSA (35-70%). Ειδικά η απομάκρυνση των βενζοθειαζολών μελετήθηκε σε εγκατάσταση τεταρτοβάθμιας επεξεργασίας. Η συνολική της συγκέντρωση μειώθηκε μόνο κατά 5 έως 28%. Στα όμβρια ύδατα οι συγκεντρώσεις των

βενζοθειαζολών υπερβαίνουν αυτές των λυμάτων κατά μία τάξη μεγέθους, υποδεικνύοντας ότι τα όμβρια ύδατα είναι μια σημαντική πηγή έκλυσης βενζοθειαζολών. Στα οικιακά λύματα, οι συνολικές συγκεντρώσεις των βενζοθειαζολών κυμαίνονταν σε ποσοστά 50% έως 80% των συγκεντρώσεων που μετρήθηκαν στα αστικά λύματα. Όλα αυτά αποδεικνύουν ότι οι βενζοθειαζόλες, μια κατηγορία πολικών και βιολογικά σημαντικών χημικών, απελευθερώνονται συνεχώς στο περιβάλλον με τα επεξεργασμένα λύματα και παρουσιάζουν μεγάλη διάρκεια ζωής στα επιφανειακά ύδατα.



**Εικόνα 26: Μεταβολή των συγκεντρώσεων συγκεκριμένων βενζοθειαζολών και της συνολικής ποσότητας της βενζοθειαζόλης σε ΕΕΛ του Βερολίνου. Οι αρνητικές τιμές δείχνουν απομάκρυνση ενώ οι θετικές παραγωγή (Reemtsma et al.2005).**

#### 2.3.2.4. Επίδραση της χλωρίωσης στην Βενζοθειαζόλη.

Οι Sechoing Lin και Robert M. Carlson το 1984 μελέτησαν την επίδραση υδατικών διαλυμάτων χλωρίου σε 18 οικολογικά σημαντικές οργανικές ενώσεις, ώστε να αποκαλύψουν τις χημικές μετατροπές των ουσιών αυτών κατά την επεξεργασία του πόσιμου νερού. Ανάμεσα σε αυτές ήταν και η βενζοθειαζόλη. Προέκυψε ότι σε ένα εύρος Ph από 5,3 έως 7 και για διάρκεια επαφής από 24-48h πάνω από το 90% της βενζοθειαζόλης μετατρέπεται σε 2-υδροξυ-βενζοθειαζόλη. Ουσιαστικά δηλαδή μια ρίζα υδροξυλίου προστιθεται στον άνθρακα ανάμεσα στο θείο και το άζωτο.



**Εικόνα 27: Μετατροπή της βενζοθειαζόλης σε 2-ύδροξυ-βενζοθειαζόλη κατά την χλωρίωση (Lin et Carlson,1984).**

### **3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ**

Τα πειράματα, που θα περιγραφούν σε αυτό το κεφάλαιο, πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του τμήματος Πολιτικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου από τον Ιούνιο έως τον Οκτώβριο του 2012. Τα δείγματα συλλεγόταν κάθε εβδομάδα από την εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων της Ψυτάλλειας και φυλάσσονταν στους 4°C μέχρι τη διεξαγωγή των πειραμάτων.

#### **3.1. Χλωρίωση δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων για απομάκρυνση ενδοκρινικών και φαρμακευτικών ουσιών**

##### Καθαρισμός σκευών

Όλα τα σκεύη που χρησιμοποιούνται πλένονται κατά σειρά με νερό βρύσης, υπερκάρθο νερό, καθαρή μεθανόλη και καθαρή ακετόνη.

##### Παρασκευή αραιωμένης χλωρίνης - χλωρίωση

Για την παρασκευή του διαλύματος χλωρίνης χρησιμοποιήθηκε ποσότητα χλωρίνης του εμπορίου από την οποία παρασκευάστηκε διάλυμα χλωρίνης 1000 mg/L. Η χλωρίωση πραγματοποιήθηκε σε δείγματα δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων προερχόμενα από την εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων της Ψυτάλλειας και στα οποία προσδιορίστηκε η τιμή pH, η τιμή ολικών αιωρούμενων στερεών, η θολότητα και η τιμή ολικού και διαλυτού COD.

##### Πειραματική διαδικασία

Σε δείγμα 4l δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων από την έξοδο του ΚΕΛ Ψυτάλλειας προσθέτουμε 960ng/l από τις ακόλουθες ενώσεις και το δείγμα τοποθετείται σε χώρο απουσία φωτός:

NP, NP1EO, NP2EO, TCS, BPA, DCF, NPX, KFN, IBF (EDCs & Phs)

Tolyltriazole [4-Me-Btri & 5-Me-Btri], Benzotriazole, Benzothiazole, Me-S-Benzothiazole (BTs)

Μετά από 15 min ανάδευση λαμβάνονται 1 δείγμα όγκου 100ml και 1 δείγμα 50ml. Στη συνέχεια το κάθε δείγμα διηθείται από μεμβράνη 0,45μ και έτσι δημιουργούνται 2 διηθημένα δείγματα και 2 μεμβράνες με το συγκρατούμενο υλικό. Ακολούθως, στα

δευτεροβάθμια λύματα γίνεται προσθήκη χλωρίου προκαθορισμένης συγκέντρωσης. Μετά από  $t_1$  min, χρόνο στον οποίο έχουμε εξασφαλίσει ότι  $Ct_1=40\text{mgCl}\cdot\text{min/l}$ , λαμβάνεται 1 δείγμα όγκου 100ml και 1 δείγμα 50ml στα οποία προσθέτουμε θειώδες νάτριο για την αποχλωρίωση ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ). Στη συνέχεια το κάθε δείγμα διηθείται από μεμβράνη 0,45μ και έτσι δημιουργούνται 2 διηθημένα δείγματα και 2 μεμβράνες με το συγκρατούμενο υλικό. Σε επόμενους χρόνους, στους οποίους έχουμε εξασφαλίσει δόσεις  $Ct$ ,  $80\text{mgCl}\cdot\text{min/l}$ ,  $150\text{mgCl}\cdot\text{min/l}$ ,  $300\text{mgCl}\cdot\text{min/l}$  και  $600\text{mgCl}\cdot\text{min/l}$  λαμβάνεται, κάθε φορά για κάθε δόση, 1 δείγμα όγκου 100ml και 1 δείγμα 50ml στα οποία προσθέτουμε θειώδες νάτριο για την αποχλωρίωση και τα διηθούμε. Η παραπάνω διαδικασία θα επαναληφτεί άλλες 2 φορές. Τελικά, ο συνολικός όγκος δειγμάτων είναι  $(6\cdot 100+6\cdot 50)\cdot 3=2700$  ml και ο αριθμός των απαιτούμενων μεμβρανών  $2\cdot 6=12$ . Σε όλα τα διηθημένα δείγματα θα γίνει προσθήκη HCl για ρύθμιση Ph στα 2,8. Οι μεμβράνες συντηρούνται στην κατάψυξη και τα διηθήματα στο ψυγείο.

#### Προσδιορισμός υπολειμματικού χλωρίου

Δείγμα όγκου 10 ml εισάγεται στην ειδική κυψελίδα του οργάνου και η ένδειξη που λαμβάνεται, πολλαπλασιασμένη με την τιμή της αραιώσης εάν έχει πραγματοποιηθεί, αντιστοιχεί στην τιμή της συγκέντρωσης του υπολειμματικού χλωρίου στο δείγμα τη συγκεκριμένη χρονική στιγμή.



**Εικόνα 28 : Συσκευή για την μέτρηση του υπολειμματικού χλωρίου τύπου HI Free chlorine ISM (όργανα HANNA)**

#### Μέθοδος εκχύλισης στερεής φάσης(Solid Phase Extraction)

Για την διαλυτοποίηση των στερεών που μένουν στις μεμβράνες μετά την διήθηση ορισμένου όγκου βιολογικά επεξεργασμένων λυμάτων του ΚΕΛΨ ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία: αρχικά οι μεμβράνες τοποθετήθηκαν σε θερμοκρασία 60°C για 40 λεπτά ώστε να φύγει η υγρασία. Στην συνέχεια τοποθετήθηκαν σε ποτήρια ζέσεως με 3ml υπερκάρθρο νερό και 5ml καθαρής μεθανόλης και αυτά με την σειρά τους σε συσκευή παραγωγής υπερήχων σε θερμοκρασία 50 °C και για χρονικό διάστημα 30 λεπτών. Τέλος, το υγρό που προέκυψε φυγοκεντρίθηκε σε ταχύτητα 410 rpm για 15 λεπτά και αραιώθηκε σε όγκο 100 ml υπερκάρθρου νερού.

### **3.2. Εξακρίβωση του ρόλου του pH στις συγκεντρώσεις των ουσιών και στην απομάκρυνσή τους μέσω χλωρίωσης**

Σε δείγμα 2l δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων από την έξοδο του ΚΕΛ Ψυτάλλειας προσθέτουμε 960ng/l από τις ακόλουθες ενώσεις:

NP, NP1EO, NP2EO, TCS, BPA, DCF, NPX, KFN, IBF (EDCs & Phs)

Tolyltriazole[4-Me-Btri & 5-Me-Btri], Benzotriazole, Benzothiazole, Me-S-

Benzothiazole (BTs)

Μετά από 15 min ανάδευση λαμβάνονται 1 δείγμα όγκου 100ml και 1 δείγμα 50ml. Στη συνέχεια το κάθε δείγμα διηθείται από μεμβράνη 0,45μ και έτσι δημιουργούνται 2 διηθημένα δείγματα και 2 μεμβράνες με το συγκρατούμενο υλικό. Έπειτα, γίνεται ρύθμιση του Ph στις τιμές 6, 7.5, 10 με την βοήθεια πρότυπων διαλυμάτων H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1N) και NaOH(1N). Ακολούθως, στα δευτεροβάθμια λύματα γίνεται προσθήκη χλωρίου συγκέντρωσης C=15mg/l. Μετά από t min, χρόνο στον οποίο έχουμε εξασφαλίσει ότι Ct=80mgCl\*min/l, λαμβάνεται 1 δείγμα όγκου 100ml και 1 δείγμα 50ml στα οποία προσθέτουμε θειώδες νάτριο για την αποχλωρίωση. Στη συνέχεια το κάθε δείγμα διηθείται από μεμβράνη 0,45μ και έτσι δημιουργούνται 2 διηθημένα δείγματα και 2 μεμβράνες με το συγκρατούμενο υλικό. Η παραπάνω διαδικασία θα επαναληφτεί άλλες 2 φορές για κάθε τιμή pH. Τελικά, ο συνολικός όγκος δειγμάτων είναι 10\*100+10\*50=1500 ml και ο αριθμός των απαιτούμενων μεμβρανών 2\*10=20. Σε όλα τα



διηθημένα δείγματα θα γίνει προσθήκη HCl για ρύθμιση Ph στα 2,8. Οι μεμβράνες συντηρούνται στην κατάψυξη και τα διηθήματα στο ψυγείο.

### **3.3. Εξακρίβωση του ρόλου της συγκέντρωσης των αιωρούμενων στερεών στις συγκεντρώσεις των ουσιών και στην απομάκρυνσή τους μέσω χλωρίωσης**

Σε δείγμα 1,3I δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων από την έξοδο του ΚΕΛ Ψυτάλλειας αφού διασφαλίσουμε ότι δεν υπάρχουν αιωρούμενα στερεά (διήθηση του δείγματος από μεμβράνη 0,45), προσθέτουμε 960ng/l από τις ακόλουθες ενώσεις:

NP, NP1EO, NP2EO, TCS, BPA, DCF, NPX, KFN, IBF (EDCs & Phs)

Tolyltriazole[4-Me-Btri & 5-Me-Btri], Benzotriazole, Benzothiazole, Me-S-Benzothiazole (BTs)

Μετά από 15 min ανάδευση λαμβάνονται 3 δείγματα όγκου 100ml και 3 δείγματα 50ml. Ακολούθως, σε όγκο 200ml από τα δευτεροβάθμια λύματα γίνεται προσθήκη χλωρίου. Μετά από t min, χρόνο στον οποίο έχουμε εξασφαλίσει ότι  $Ct=80\text{mgCl}^*\text{min/l}$ , λαμβάνεται 1 δείγμα όγκου 100ml και 1 δείγμα 50ml στα οποία προσθέτουμε θειώδες νάτριο για την αποχλωρίωση. Η παραπάνω διαδικασία θα επαναληφτεί άλλες 2 φορές σε δείγμα χωρίς αιωρούμενα στερεά. Έπειτα σε δείγμα 1,3I δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων από την έξοδο του ΚΕΛ Ψυτάλλειας αφού διασφαλίσουμε ότι η συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών είναι  $SS=20\text{mg/l}$ , προσθέτουμε 960ng/l από τις παραπάνω ενώσεις. Μετά από 15 min ανάδευση λαμβάνονται 3 δείγματα όγκου 100ml και 3 δείγματα 50ml. Ακολούθως, σε όγκο 200ml από τα δευτεροβάθμια λύματα γίνεται προσθήκη χλωρίου. Μετά από t min, χρόνο στον οποίο έχουμε εξασφαλίσει ότι  $Ct=80\text{mgCl}^*\text{min/l}$ , λαμβάνεται 1 δείγμα όγκου 100ml και 1 δείγμα 50ml στα οποία προσθέτουμε θειώδες νάτριο για την αποχλωρίωση. Στη συνέχεια το κάθε δείγμα διηθείται από μεμβράνη 0,45μ και έτσι δημιουργούνται 2 διηθημένα δείγματα και 2 μεμβράνες με το συκρατούμενο υλικό. Η παραπάνω διαδικασία θα επαναληφτεί άλλες 2 φορές σε δείγμα με  $SS=20\text{mg/l}$ . Τέλος, σε δείγμα 1,3I δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων από την έξοδο του ΚΕΛ Ψυτάλλειας αφού διασφαλίσουμε ότι η συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών είναι  $SS=70\text{mg/l}$ , προσθέτουμε 960ng/l από τις παραπάνω ενώσεις. Μετά από 15 min ανάδευση λαμβάνονται 3 δείγματα όγκου 100ml και 3 δείγματα 50ml. Ακολούθως, σε όγκο

200ml από τα δευτεροβάθμια λύματα γίνεται προσθήκη χλωρίου. Μετά από  $t$  min, χρόνο στον οποίο έχουμε εξασφαλίσει ότι  $Ct=80\text{mgCl}^*\text{min/l}$ , λαμβάνεται 1 δείγμα όγκου 100ml και 1 δείγμα 50ml στα οποία προσθέτουμε θειώδες νάτριο για την αποχλωρίωση. Στη συνέχεια το κάθε δείγμα διηθείται από μεμβράνη 0,45 $\mu$  και έτσι δημιουργούνται 2 διηθημένα δείγματα και 2 μεμβράνες με το συγκρατούμενο υλικό. Η παραπάνω διαδικασία θα επαναληφτεί άλλες 2 φορές σε δείγμα με  $SS=50\text{mg/l}$ . Σε όλα τα διηθημένα δείγματα θα γίνει προσθήκη HCl για ρύθμιση Ph στα 2,8. Οι μεμβράνες συντηρούνται στην κατάψυξη και τα διηθήματα στο ψυγείο.

### **3.4. Προσδιορισμός στερεών**

#### **3.4.1. Αρχή της μεθόδου**

Για το διαχωρισμό του νερού από τα στερεά απαιτείται εξάτμιση. Η εξάτμιση του νερού συνήθως γίνεται στους 103-105 $^{\circ}\text{C}$  ή 179-181 $^{\circ}\text{C}$ . Οι χαμηλότερες θερμοκρασίες συνήθως χρησιμοποιούνται όταν έχουμε δείγματα που περιέχουν οργανικές ουσίες που μπορεί να εξατμισθούν μαζί με το νερό στους 180 $^{\circ}\text{C}$ . Γενικά παρατηρείται πολύ μικρή απώλεια ανόργανων στερεών στους 103 $^{\circ}\text{C}$ . Μόνο κάποιες μικρές ποσότητες  $\text{CO}_2$  μπορεί να εκλυθούν λόγω μετατροπής των όξινων ανθρακικών σε ανθρακικά. Κάποια προβλήματα παρουσιάζονται κατά τον διαχωρισμό του νερού από τα στερεά στους 103 $^{\circ}\text{C}$  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 $^{\circ}\text{C}$ , 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 $^{\circ}\text{C}$ .

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  $\mu\text{m}$ ) 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 μεμβράνων 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:

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

### **3.4.2. Προσδιορισμός ολικών αιωρούμενων στερεών**

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, 50-100 ml για δείγματα πρωτοβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων και δευτεροβάθμιας εκροής και 5 ml όταν πρόκειται για ανάμικτο υγρό. Αφαιρούμε το φίλτρο με τη λαβίδα και τοποθετούμε το δείγμα στο φούρνο των 103°C για 1 hr. Με την πάροδο μιας ώρας εισάγουμε το δείγμα στον ξηραντήρα για περίπου 15 min και επαναλαμβάνουμε μέτρηση του βάρους του δείγματος χρησιμοποιώντας τον αναλυτικό ζυγό. Η συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών προκύπτει από την παρακάτω σχέση:

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

$m_{103^{\circ}C}$ : 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)

### 3.4.3. Προσδιορισμός αιωρούμενων οργανικών στερεών

Αφού ολοκληρωθεί η διαδικασία που ακολουθήθηκε στην παράγραφο 3.3.2 τοποθετούμε το φίλτρο σε φούρνο 550°C για 20 min με σκοπό την καύση των οργανικών στερεών. Αφαιρούμε το δείγμα από τον φούρνο και το τοποθετούμε σε ξηραντήρα. Στη συνέχεια μετρείται το βάρος του φίλτρου. Η συγκέντρωση των πτητικών αιωρούμενων στερεών υπολογίζεται από τη σχέση:

$$VSS (mg/lt) = \frac{m_{103^{\circ}C} - m_{550^{\circ}C}}{V} \quad \text{όπου}$$

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

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

V: ο όγκος του δείγματος (L)



Εικόνα 29 : Φούρνοι για τον προσδιορισμό ολικών (αριστερά) και οργανικών (δεξιά) στερεών

## 3.5. Προσδιορισμός χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD)

### 3.5.1. Γενικά

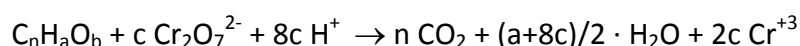
Η μέτρηση του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD) χρησιμοποιείται ευρύτατα για την μέτρηση του οργανικού φορτίου που περιέχεται σε αστικά ή βιομηχανικά λύματα. Το COD ορίζεται ως η ποσότητα του διχρωμικού καλίου που καταναλώνεται για την οξείδωση των οργανικών και ανόργανων ενώσεων που περιέχονται στο δείγμα. Για συγκεντρώσεις

COD μεγαλύτερες των 30-50 mg/l θεωρείται αξιόπιστη μέθοδος προσδιορισμού της συγκέντρωσης των οργανικών ενώσεων στα λύματα και προτιμάται συχνά από τη μέτρηση του βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (BOD), ιδιαίτερα στην περίπτωση τοξικών λυμάτων.

### 3.5.2. Αρχή της μεθόδου

Η μέτρηση του COD που έχει διάρκεια 2 περίπου ώρες, γίνεται σε έντονα όξινο περιβάλλον (50% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), σε θερμοκρασία 150°C και παρουσία Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> που προστίθεται ως καταλύτης για την αποτελεσματικότερη οξείδωση ορισμένων οργανικών ενώσεων. Κάτω από αυτές τις συνθήκες οι οργανικές ενώσεις οξειδώνονται σε CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub><sup>+1</sup>, PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, και το διχρωμικό ανιόν Cr<sup>+6</sup> (πορτοκαλί) σε χρωμικό Cr<sup>+3</sup> (πράσινο). Οι οργανικές ενώσεις οξειδώνονται είτε είναι βιοαποικοδομήσιμες είτε όχι με αποτέλεσμα το COD να εμφανίζεται σχεδόν πάντα μεγαλύτερο από τη μέτρηση του βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (BOD) που προσδιορίζει μόνο το κλάσμα των οργανικών ενώσεων που είναι βιοδιασπάσιμο. Οι μόνες ενώσεις που παρουσιάζουν κάποιο μειωμένο ποσοστό οξείδωσης είναι πτητικά οργανικά οξέα που λόγω της πτητικότητάς τους δεν οξειδώνονται τόσο αποτελεσματικά. Για την καλύτερη οξείδωση αυτών των ενώσεων προστίθεται Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

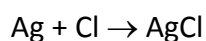
Η στοιχειομετρία της οξείδωσης του οργανικού άνθρακα κατά τον προσδιορισμό του COD δίνεται κατωτέρω:



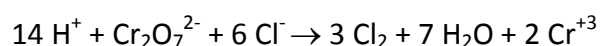
$$\text{όπου } c = 2/3 c + a/6 - b/3$$

Η ύπαρξη χλωριόντων παρεμβάλλεται στη μέτρηση του COD με δύο τρόπους:

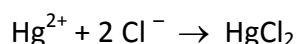
α) τα χλωριόντα δεσμεύουν τον άργυρο και ελαττώνουν έτσι την καταλυτική δράση του Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:



β) τα χλωριόντα οξειδώνονται από το διχρωμικό σε Cl<sub>2</sub>, αυξάνοντας έτσι πλασματικά την τιμή του COD του δείγματος, όπως φαίνεται από την ακόλουθη αντίδραση:



Σύμφωνα με την ανωτέρω αντίδραση 1 mg Cl προκαλεί αύξηση του COD κατά 0.22 mg. Η παρεμβολή αυτή απαλείφεται με την προσθήκη HgSO<sub>4</sub> και την δημιουργία σύμπλοκων HgCl<sub>2</sub> που δεν είναι οξειδώσιμα από το διχρωμικό κάλιο:



Μετά την οξείδωση της οργανικής ύλης με το διχρωμικό ανιόν, απαιτείται η μέτρηση της υπολειπόμενης συγκέντρωσης διχρωμικού καλίου για τον υπολογισμό της ποσότητας που καταναλώθηκε. Η μέτρηση της περίσσειας του διχρωμικού καλίου γίνεται είτε φασματογραφικά. Χρησιμοποιώντας φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός και σύμφωνα με το νόμο Beer-Lambert συσχετίζεται η απορροφητικότητα του δείγματος σε δεδομένο μήκος κύματος (620 nm) με τη συγκέντρωση του COD του δείγματος:

$$\log \frac{I_0}{I} = A = \alpha \cdot W \cdot [C] \quad \text{όπου}$$

$I$ , η ένταση μονοχρωματικού φωτός (620nm) που διερχόταν μέσα από το δείγμα

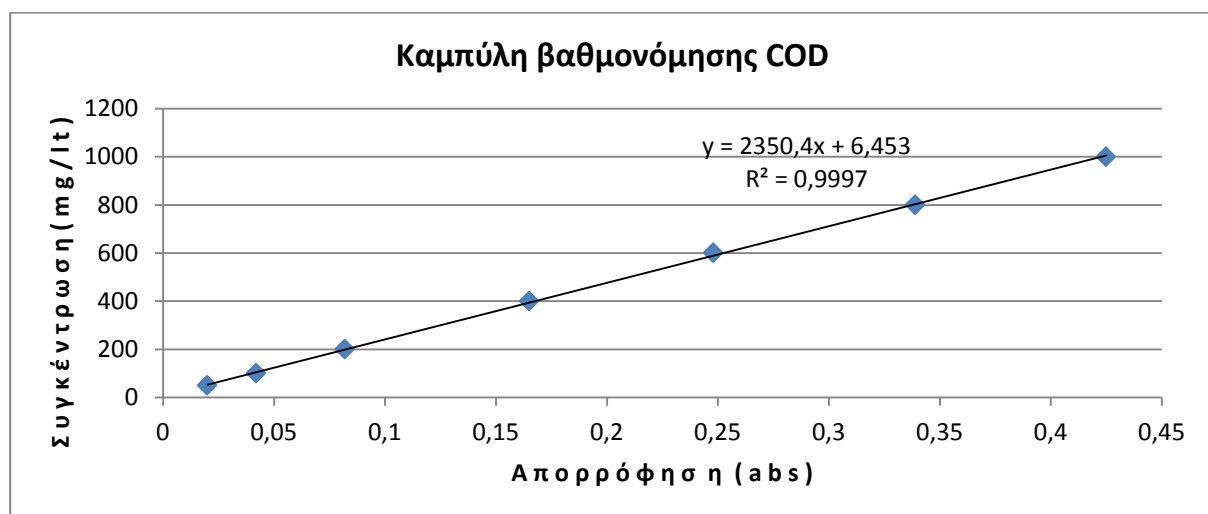
$I_0$ , η ένταση μονοχρωματικού φωτός (620nm) που διερχόταν μέσα από απεσταγμένο νερό με αντιδραστήρια (blank)

$A$ , απορροφητικότητα δείγματος

$W$ , μήκος δέσμης φωτός που διερχόταν διαμέσου της κυψελίδας που περιείχε το δείγμα (=1 cm για φασματοφωτόμετρο HACH DR2000)

$\alpha$ : σταθερά για δεδομένο διάλυμα και μήκος κύματος

Για τον προσδιορισμό της σταθεράς  $\alpha$ , χρησιμοποιείται μια σειρά από πρότυπα γνωστής συγκέντρωσης. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, έγινε η κατασκευή της πρότυπης καμπύλης βαθμονόμησης για τη μέτρηση του COD. Τα πρότυπα κατασκευάστηκαν από οξικό οξύ αρχικής συγκέντρωσης 20000 mg/L με κατάλληλες αραιώσεις και είχαν εύρος από 50-1000 mg/L. Οι απορροφήσεις των γνωστών συγκεντρώσεων των προτύπων μετρήθηκαν, στη συνέχεια, με φασματόμετρο ορατού φωτός. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο παρακάτω διάγραμμα.



Διάγραμμα 1 : Καμπύλη βαθμονόμησης COD

Άρα, η καμπύλη  $\psi=2350,4 \cdot x + 6,453$  χρησιμοποιήθηκε για συγκεντρώσεις COD από 50-1000 mg/L, όπου  $\psi$  η συγκέντρωση COD σε mg/L και  $x$  η μετρούμενη απορρόφηση. Η μέτρηση του ολικού και διαλυτού COD στηρίζεται στην εφαρμογή της μεθόδου που προτείνεται από το Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (Eaton *et al*, 2005).

Για τη διαδικασία χρησιμοποιούνταν:

- συσκευή χώνευσης φιαλιδίων,
- φιαλίδια COD με έτοιμα αντιδραστήρια: standard διχρωμικό κάλιο 0,1 N, πυκνό θειικό οξύ που περιέχει διαλυμένο  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  και θειικό υδράργυρο  $\text{HgSO}_4$  και
- φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου HACH DR 2000

### **3.5.3. Προσδιορισμός ολικού COD με φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός**

Προσθέτουμε 2 ml δείγματος στα φιαλίδια που περιέχουν τα αντιδραστήρια και τα κλείνουμε με προσοχή. Τοποθετούμε τα φιαλίδια και ένα δείγμα απεσταγμένου νερού στη συσκευή χώνευσης, όπου θερμαίνονται στους  $150^\circ\text{C}$ , για περίπου 1.5 hr. Αφήνουμε τα δείγματα να κρυώσουν για 20 min και στη συνέχεια μετρούμε τη συγκέντρωση του COD κάθε δείγματος χρησιμοποιώντας το φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου HACH DR2000 σε μήκος κύματος ίσο με 620 nm, αφού πρώτα μηδενίσουμε με το δείγμα του αποσταμένου νερού.

### **3.5.4. Προσδιορισμός διαλυτού COD με φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός**

Για τη μέτρηση του διαλυτού COD, το δείγμα, αρχικά, διηθούταν με τη βοήθεια αντλίας κενού, μέσα από μεμβράνη (με διάμετρο πόρων 0,45  $\mu\text{m}$ ) και 2 ml από το διήθημα εισάγονταν στα φιαλίδια με τα αντιδραστήρια.



**Εικόνα 30 : Θερμοστάτης για μέτρηση COD (αριστερά) και φασματοφωτόμετρο (δεξιά)**

### **3.6. Προσδιορισμός θολότητας**

#### **3.6.1. Γενικά**

Η θολότητα χρησιμοποιείται ως έμμεσος τρόπος προσδιορισμού της συγκέντρωσης των αιωρούμενων στερεών ενός δείγματος. 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 προσφέρουν προστασία σε παθογόνους μικροοργανισμούς που βρίσκονται μέσα σε βιοκροκίδες όπου δεν είναι εύκολο να τις διαπεράσει το απολυμαντικό μέσο.

#### **3.6.2. Αρχή της μεθόδου**

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 καθώς 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.

### **3.7. Προσδιορισμός pH**

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



**Εικόνα 31 : Φορητό pHμετρο τύπου 315i της WTW**

## **3.8. Προσδιορισμός φαρμακευτικών ουσιών και ενδοκρινικών διαταρακτών**

### **3.8.1. Προκατεργασία**

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 προσαρμόζονται 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 υπερκάθαρου νερού (3 x 2 mL), με φυσική ροή. Έπειτα το υγρό δείγμα περνά από τις φύσιγγες με ροή ~0.5 mL/min, χρησιμοποιώντας ένα δεκαπενταπλάσιο δυναμικό κενού. Μετά την εκχύλιση γίνεται έκπλυση των φυσιγγών με 2 mL όξινου υπερκάθαρου νερού (pH = 2.5) προκειμένου να απομακρυνθούν οι όποιες προσμίξεις έχουν κατακρατηθεί και κατόπιν αφήνονται να ξηραθούν με τη βοήθεια υποπίεσης για 60 λεπτά. Έπειτα από την ξήρανση, πραγματοποιείται έκλουση 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 στη συνέχεια εξατμίζεται ωσώτου ξηραθεί με τη βοήθεια αζώτου (N<sub>2</sub>). Τέλος, το στερεό υπόλειμμα υποβάλλεται σε παραγωγοποίηση.

### **3.8.2. Παραγωγοποίηση**

Η παραγωγοποίηση πραγματοποιείται με την προσθήκη 50 μL BSTFA + 1% TMCS και 10 μL πυριδίνης σε φιαλίδια χωρητικότητας 10 mL, τα οποία ανακινούνται με vortex (δονητή δοκιμαστικών σωλήνων) για 1 λεπτό. Η αντίδραση της παραγωγοποίησης εκτελείται στους 70°C για 20 λεπτά. Το παραγωγοποιημένο δείγμα αφήνεται να επανέλθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 10 λεπτά και έπειτα ακολουθεί ανάλυση στον αέριο χρωματογράφο.

### **3.8.3. 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:

$$K=C_S/C_M$$

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

### Στήλες

Όταν μια ουσία Α εισάγεται στον αεριοχρωματογράφο, παρασυρόμενη από την κινητή φάση εισέρχεται με αυτή στη στήλη. Στο θάλαμο 1, μέρος της ουσίας Α διαλύεται στην υγρή φάση με ταχύτερη αποκατάσταση ισορροπίας μεταξύ των δύο φάσεων (συντελεστής  $K$ ). Την επόμενη στιγμή, το μέρος της ουσίας Α, που βρίσκεται στην αέρια φάση, παρασυρόμενο από το φέρον αέριο εισέρχεται στο θάλαμο 2, όπου μέρος του διαλύεται στην υγρή φάση με ταχύτερη αποκατάσταση ισορροπίας, ενώ συγχρόνως νέα αέρια φάση εισέρχεται στο θάλαμο 1, με αποκατάσταση νέας ισορροπίας. Την επόμενη στιγμή, το μέρος της ουσίας Α 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<sub>R</sub>, και επομένως αύξηση του χρόνου αναλύσεως. Όταν η θερμοκρασία της στήλης διατηρείται σταθερή σε όλη τη διάρκεια της χρωματογράφησης, συχνά είναι δύσκολο να επιτευχθεί πλήρης διαχωρισμός και ανίχνευση των συστατικών ενός μίγματος όταν τα σημεία ζέσεως τους ή και οι πολικότητες τους καλύπτουν ευρείες περιοχές. Αυτό συμβαίνει γιατί οι κορυφές των πτητικότερων συστατικών (χαμηλά σημεία ζέσεως) εμφανίζονται η μία κοντά στην άλλη ή αλληλεπικαλύπτονται (μικρή διαχωριστικότητα), ενώ οι κορυφές των λιγότερο πτητικών ουσιών, είναι μικρού ύψους, πλατιές και σε ορισμένες περιπτώσεις απέχουν τόσο πολύ

μεταξύ τους (υπέρμετρη διαχωριστικότητα), ώστε ενώσεις υψηλού σημείου ζέσεως να μην ανιχνεύονται. Σε 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 θρικό, 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 φασματόμετρα 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 φασματόμετρο 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 φασματόμετρο μαζών δρα ως ανιχνευτής εξαιρετικής επιλεκτικότητας για το χρωματογραφικό σύστημα. Ο αναλυτής μαζών του φασματόμετρου 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 (30m x 0.25 $\mu$ 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 32 : Αέριος χρωματογράφος τύπου Agilent 7890A συζευγμένος με φασματογράφο μάζας Agilent 5975C**

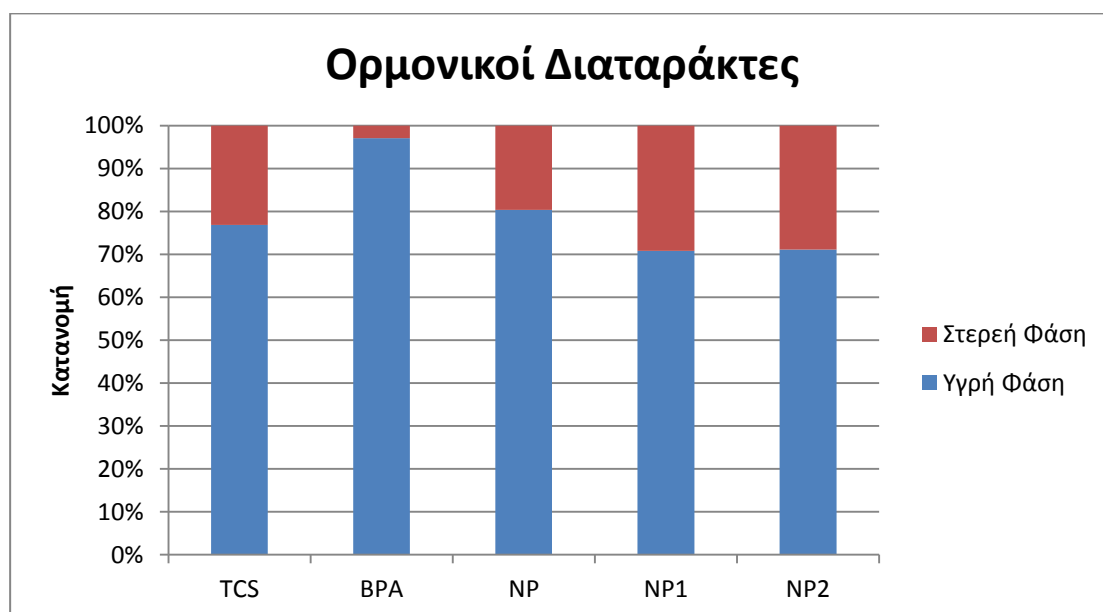
## 4. ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

### 4.1. Επαλήθευση της σχέσης του συντελεστή οκτανόλης-νερού με την κατανομή των υπό εξέταση ουσιών στην υγρή και στερεά φάση.

Αποφασίσαμε να διερευνήσουμε την κατανομή των υπό μελέτη ουσιών στην υγρή και στην στερεά φάση των βιολογικά επεξεργασμένων λυμάτων του ΚΕΛΨ και να εξετάσουμε κατά πόσο αυτή συνάδει με την θεωρητική κατανομή που αποκρυσταλλώνεται στον συντελεστή οκτανόλης-νερού, καθώς και με την υπάρχουσα βιβλιογραφία. Είναι σημαντικό να θυμηθούμε σε αυτό το σημείο έναν ορισμό για τον συντελεστή οκτανόλης – νερού. Ο συντελεστής οκτανόλης νερού είναι ένας δείκτης, ο οποίος αναπαριστά το λόγο της διαλυτότητας μιας ουσίας στην οκτανόλη (ένας μη πολικός διαλύτης) προς τη διαλυτότητά της στο νερό (ένας πολικός διαλύτης). Όσο πιο μεγάλη είναι η τιμή αυτού του δείκτη, τόσο πιο μη πολική είναι η υπό εξέταση ουσία. Ο συντελεστής οκτανόλης – νερού γενικά αντιπροσωπεύει την τάση μιας οργανικής ουσίας να απορροφάται στο έδαφος (U.S. Environmental Protection Agency, 2009).

#### *Ορμονικοί Διαταράκτες*

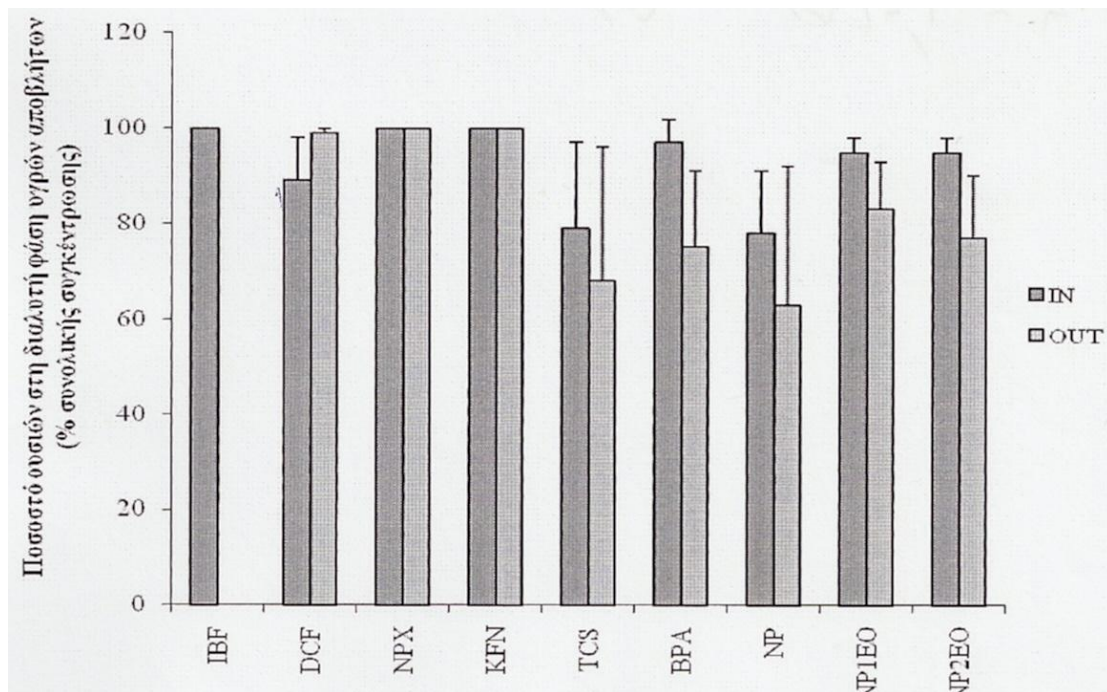
Στον επόμενο πίνακα δίνονται οι κατανομές στη στερεή και στην υγρή φάση των ορμονικών διαταρακτών, έτσι όπως μετρήθηκαν από τον αέριο χρωματογράφο.



**Διάγραμμα 2: Κατανομή των υπό μελέτη ορμονικών διαταρακτών στη στερεά και στην υγρή φάση**

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, ο ορμονικός διαταρράκτης που έχει το μεγαλύτερο συντελεστή οκτανόλης – νερού είναι η TCS, με τιμή  $\text{LogKow} = 5,4$ . Έτσι λοιπόν θα αναμέναμε αυτή να έχει τη μεγαλύτερη απορρόφηση στα στερεά. Εντούτοις, παρατηρούμε ότι η ουσία η οποία έχει τη μεγαλύτερη απορρόφηση στα στερεά είναι η NPE1O. Συγκρίνοντας την κατανομή που μετρήσαμε με την κατανομή που προέκυψε από έρευνα του Πανεπιστημίου Αθηνών (2011) προκύπτει μια σχετική ταύτιση, αφού η TCS στα δικά μας διαλυτά δείγματα βρέθηκε να είναι το 77% της αρχικής, ενώ στα αποτελέσματα του ΕΚΠΑ, για τα επεξεργασμένα λύματα, το ποσοστό της TCS στην υγρή φάση είναι περίπου 70%.

Αμέσως πιο χαμηλό συντελεστή οκτανόλης – νερού από αυτόν της TCS έχει η NP, με



**Διάγραμμα 3: Κατανομή των υπό μελέτη ουσιών στη στερεά και στην υγρή φάση στην είσοδο και στην έξοδο του ΚΕΛΨ(ΕΚΠΑ2011)**

τιμή  $\text{LogKow} = 4,48$ . Θα αναμέναμε λοιπόν η κατανομή της στα στερεά να είναι αρκετά υψηλή σε σχέση με τις άλλες ουσίες, όπως συμβαίνει στα αποτελέσματα των δειγμάτων του ΕΚΠΑ, στα οποία φαίνεται ένα ποσοστό της τάξης του 35% της αρχικής ποσότητας της NP, να έχει προσροφηθεί στα στερεά. Τουναντίον, στα δικά μας δείγματα το ποσοστό της NP που μετρήθηκε στην υγρή φάση των επεξεργασμένων λυμάτων βρέθηκε ίσο με 80%.

Αναφέρθηκε στην θεωρία, η χημική συγγένεια των NPE1O και NPE2O με την NP και μεταξύ τους. Έτσι, δεν μας προκαλεί έκπληξη η εγγύτητα των τιμών των συντελεστών

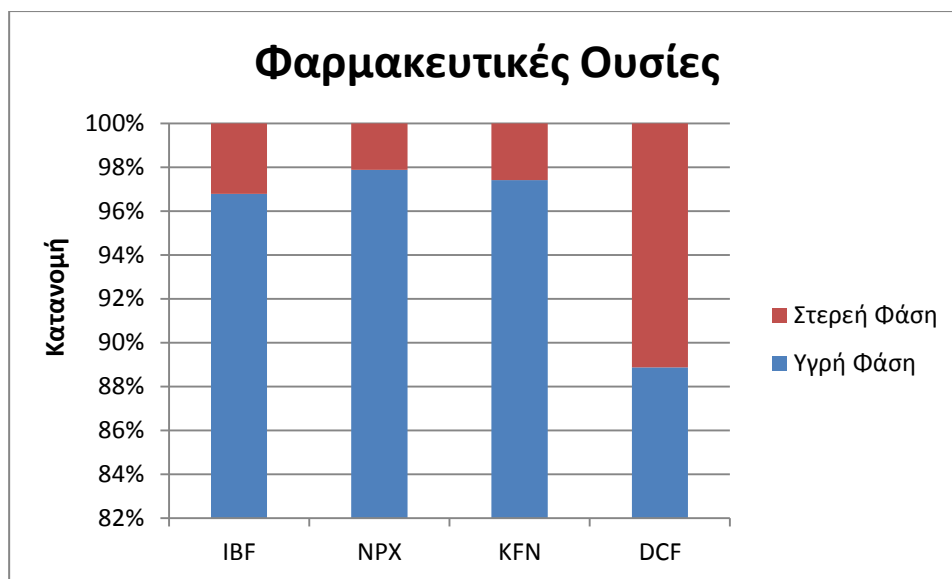


οκτανόλης - νερού των τριών αυτών ουσιών. Οι τιμές των συντελεστών οκτανόλης – νερού για τις δύο αυτές ουσίες, σύμφωνα με την βιβλιογραφία είναι 4,17 και 4,21 για την πρώτη και για την δεύτερη, αντιστοίχως. Παρατηρούμε ότι αυτή η χημική συγγένεια περιγράφεται και στο διάγραμμα που προέκυψε από τις μετρήσεις μας, αφού η κατανομή τους στις δύο φάσεις είναι ταυτόσημη. Σε σχέση όμως με τα αποτελέσματα του ΕΚΠΑ, οι μετρήσεις μας είναι πιο χαμηλά αφού το εύρος της κατανομής στην υγρή φάση που μας δίνει το διάγραμμα 3 για τις δύο ουσίες είναι γύρω στο 85% για την ΝΡΕ10 και κοντά στο 78% για την ΝΡ2. Στα δικά μας δείγματα η κατανομή των δύο υπό εξέταση ουσιών στην υγρή φάση υπολογίστηκε λίγο παραπάνω από 71% και για τις δύο.

Τελευταία θα αναφέρουμε την περίπτωση της ΒΡΑ, που με συντελεστή οκτανόλης – νερού  $\text{LogKow} = 3,4$  είναι η ουσία που θα αναμέναμε να βρούμε το μεγαλύτερο της ποσοστό, σε σύγκριση με τους άλλους ενδοκρινικούς διαταράκτες, στην υγρή φάση των επεξεργασμένων λυμάτων. Και πράγματι βλέπουμε ότι αυτό επαληθεύεται από τις μετρήσεις μας αφού η κατανομή της στην υγρή φάση είναι πάνω από 95%. Και σε αυτή την περίπτωση όμως, οι μετρήσεις μας δεν συμφωνούν με αυτές του ΕΚΠΑ όπου η κατανομή της ΒΡΑ στην υγρή φάση μετρήθηκε γύρω στο 80%.

### *Φαρμακευτικές Ουσίες*

Όπως αναφέρθηκε και στην θεωρία, οι φαρμακευτικές ουσίες λόγω του ότι εμφανίζουν μεγαλύτερες διαλυτότητες, στην ίδια θερμοκρασία, σε σχέση με τους ενδοκρινικούς διαταράκτες, γενικά θα εμφανίζουν και μεγαλύτερα ποσοστά στην υγρή φάση. Στον επόμενο πίνακα δίνονται οι κατανομές στη στερεή και στην υγρή φάση των φαρμακευτικών ουσιών, έτσι όπως μετρήθηκαν από τον αέριο χρωματογράφο.



**Διάγραμμα 4: Κατανομή των υπό μελέτη φαρμακευτικών ουσιών στη στερεά και στην υγρή φάση**

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η φαρμακευτική ουσία που έχει το μεγαλύτερο συντελεστή οκτανόλης – νερού είναι το KFN, με τιμή  $\text{LogKow} = 4.45$ . Έτσι λοιπόν θα αναμέναμε αυτή να έχει τη μεγαλύτερη απορρόφηση στα στερεά. Εντούτοις, παρατηρούμε ότι η ουσία η οποία έχει τη μεγαλύτερη απορρόφηση στα στερεά είναι η DCF. Συγκρίνοντας την κατανομή που μετρήσαμε με την κατανομή που προέκυψε από την έρευνα του ΕΚΠΑ προκύπτει μια σχετική διαφοροποίηση, αφού η DCF στα δικά μας διαλυτά δείγματα βρέθηκε να είναι το 89% της αρχικής, ενώ στα αποτελέσματα του ΕΚΠΑ, για τα επεξεργασμένα λύματα, το ποσοστό της DCF στην υγρή φάση είναι περίπου 99%.

Θα αναμέναμε, όπως είπαμε, η κατανομή της KFN στα στερεά να είναι αρκετά υψηλή σε σχέση με τις άλλες ουσίες, όπως περίπου συμβαίνει στα αποτελέσματα των δειγμάτων μας, στα οποία φαίνεται ένα ποσοστό της τάξης του 3% της αρχικής ποσότητας του KFN, να έχει προσροφηθεί στα στερεά. Τουναντίον, στα δείγματα του ΕΚΠΑ το ποσοστό του DCF που μετρήθηκε στην υγρή φάση των επεξεργασμένων λυμάτων βρέθηκε ίσο με 100%.

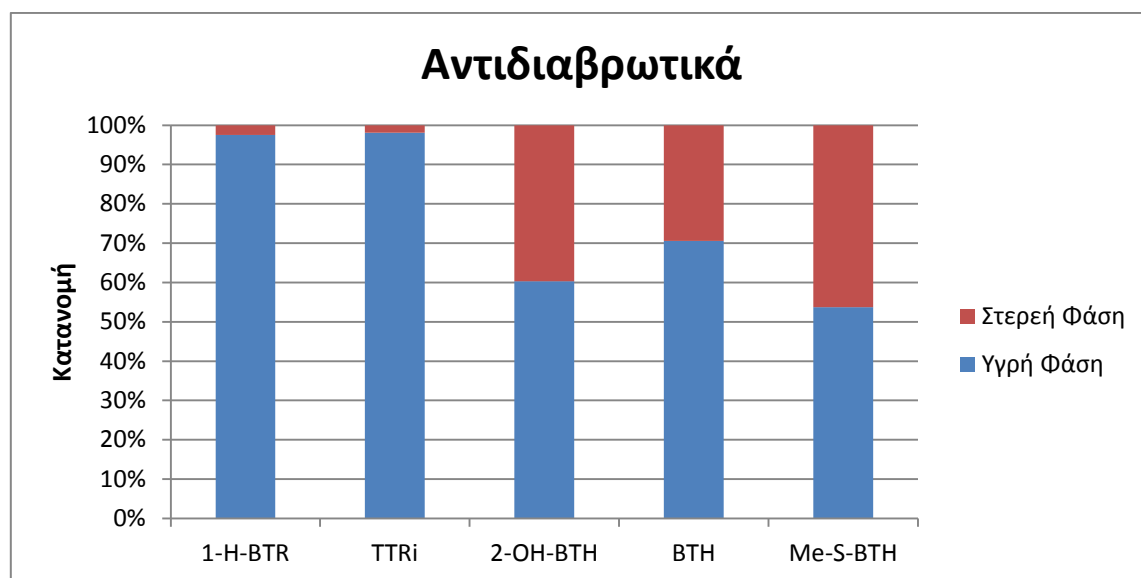
Στην συνέχεια θα δούμε την κατανομή της IBF, η οποία έχει συντελεστή οκτανόλης – νερού  $\text{LogKow} = 3,72$ . Στα δείγματά μας μετρήθηκε η κατανομή της μάζας της στην υγρή φάση ίση με 97%.

Τελευταία θα αναφέρουμε την περίπτωση της NPX, που με συντελεστή οκτανόλης – νερού  $\text{LogKow} = 3,22$  είναι η ουσία που θα αναμέναμε να βρούμε το μεγαλύτερο της ποσοστό, σε σύγκριση με τις άλλες φαρμακευτικές ουσίες, στην υγρή φάση των επεξεργασμένων λυμάτων. Και πράγματι βλέπουμε ότι αυτό επαληθεύεται από τις

μετρήσεις μας αφού η κατανομή της στην υγρή φάση είναι κοντά στο 98%. Και σε αυτή την περίπτωση, οι μετρήσεις μας συμφωνούν με αυτές του ΕΚΠΑ όπου η κατανομή της ΝΡΧ στην υγρή φάση μετρήθηκε γύρω στο 100%.

### Αντιδιαβρωτικά

Όπως αναφέρθηκε και στην θεωρία, οι αντιδιαβρωτικές ενώσεις λόγω του ότι εμφανίζουν μεγαλύτερες διαλυτότητες, στην ίδια θερμοκρασία, σε σχέση με τους ενδοκρινικούς διαταράκτες και τις φαρμακευτικές ουσίες, γενικά περιμένουμε ότι θα εμφανίζουν και μεγαλύτερα ποσοστά στην υγρή φάση. Στον επόμενο πίνακα δίνονται οι κατανομές στη στερεή και στην υγρή φάση των αντιδιαβρωτικών ουσιών, έτσι όπως μετρήθηκαν από τον αέριο χρωματογράφο.



**Διάγραμμα 5: Κατανομή των υπό μελέτη αντιδιαβρωτικών ουσιών στη στερεά και στην υγρή φάση**

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η αντιδιαβρωτική ουσία που έχει το μεγαλύτερο συντελεστή οκτανόλης – νερού είναι η ΒΤΗ, με τιμή  $\text{LogKow} = 2.01$ . Έτσι λοιπόν θα αναμέναμε αυτή να έχει τη μεγαλύτερη απορρόφηση στα στερεά. Εντούτοις, παρατηρούμε ότι η ουσία η οποία έχει τη μεγαλύτερη απορρόφηση στα στερεά είναι το παραγωγό της, Me-S-BTH, σε ποσοστό κοντά στο 45%, με τιμή  $\text{LogKow} = 1,83$ , ενώ η κατανομή της ΒΤΗ στην στερεή φάση είναι γύρω στο 30%

Αμέσως πιο χαμηλό συντελεστή οκτανόλης – νερού από αυτόν της Me-S-BTH έχει το άλλο παράγωγο της ΒΤΗ, η 2-OH-BTH, με τιμή  $\text{LogKow} = 1,76$ . Θα αναμέναμε λοιπόν η κατανομή της στα στερεά να είναι αρκετά υψηλή σε σχέση με τις βενζοτριαζόλες, όπως και

συμβαίνει στα αποτελέσματα των δειγμάτων μας, στα οποία φαίνεται ένα ποσοστό της τάξης του 40% της αρχικής ποσότητας του 2-OH-BTH, να έχει προσροφηθεί στα στερεά.

Στην συνέχεια θα δούμε την κατανομή της Ttri, η οποία έχει συντελεστή οκτανόλης – νερού  $\text{LogKow} = 1,71$ . Στα δείγματά μας μετρήθηκε η κατανομή της μάζας της στην υγρή φάση ίση με 97%.

Τελευταία θα αναφέρουμε την περίπτωση της BTR, που με τον χαμηλότερο συντελεστή οκτανόλης – νερού από όλες τις υπό εξέταση ενώσεις ( $\text{LogKow} = 1,44$ ), είναι η ουσία που θα αναμέναμε να βρούμε το μεγαλύτερο της ποσοστό, σε σύγκριση με τις άλλες αντιδιαβρωτικές ουσίες, στην υγρή φάση των επεξεργασμένων λυμάτων. Και πράγματι βλέπουμε ότι αυτό επαληθεύεται από τις μετρήσεις μας αφού η κατανομή της στην υγρή φάση είναι κοντά στο 97%.

Σε γενικές γραμμές συμπεραίνουμε ότι όταν θέλουμε να εξετάσουμε κατά πόσο μια ξενοβιοτική ουσία έχει την τάση να προσροφάται στα στερεά των λυμάτων, ένας καλός ποιοτικός δείκτης είναι η τιμή του συντελεστή οκτανόλης – νερού. Χρησιμοποιείται η λέξη ‘ποιοτικός’ γιατί για μικρές διαφορές μεταξύ των τιμών του συντελεστή οκτανόλης – νερού δεν μπορούν να εξαχθούν στέρεες προβλέψεις για το ποια από τις ουσίες θα βρεθεί σε μεγαλύτερη ποσότητα στην υγρή ή στη στερεά φάση. Παρόλα αυτά, μπορούμε να πούμε ότι επιβεβαιώνεται, η τάξη πίσω από τους δείκτες του συντελεστή οκτανόλης – νερού και φυσικά της διαλυτότητας, όσον όμως αυτή αφορά κατηγορίες οργανικών ενώσεων. Αυτή επιτάσσει τις αντιδιαβρωτικές ενώσεις να βρίσκονται σε συντριπτικό ποσοστό στην υγρή φάση, ένα αξιοπρεπές, ποσοτικά, μέρος των ενδοκρινικών διαταρακτών να μεταναστεύει στην στερεή φάση και οι φαρμακευτικές ενώσεις να στέκονται κάπου ανάμεσα.

#### **4.2. Χλωρίωση δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων από την ΚΕΛΨ**

Ο σκοπός του πειράματος αυτού ήταν διττός. Αρχικά ο προσδιορισμός της απομάκρυνσης μέσω της διεργασίας της χλωρίωσης, καθώς και η επίδραση της συγκέντρωσης του υπολειμματικού χλωρίου κατά τη διάρκεια του πειράματος στην απομάκρυνση των 15 ενδοκρινικών, φαρμακευτικών και αντιδιαβρωτικών ουσιών που εξετάζουμε στην εργασία αυτή, από τα δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα του ΚΕΛΨ. Στα δείγματα προστέθηκαν οι ουσίες σε συγκέντρωση 960 ng/L και χλωρίνη του εμπορίου

αρχικής συγκέντρωσης 25 mg Cl<sub>2</sub>/L. Στη συνέχεια το πείραμα όπως περιγράφηκε παραπάνω πραγματοποιήθηκε σε τρεις επαναλήψεις.

Αρχικά, μετρήθηκαν τα φυσικά χαρακτηριστικά των λυμάτων, που φαίνονται παρακάτω.

**Πίνακας 19: Φυσικά χαρακτηριστικά των επεξεργασμένων λυμάτων του πειράματος**

TSS (mg/l)	VSS (mg/l)	NTU	pH	COD tot (mg/l)	COD sol (mg/l)	T (°C)
31,0	24,3	17,1	7,29	56,01	16,25	20,5

Έπειτα, έγινε ένα πείραμα για να υπολογίσουμε τους χρόνους στους οποίους έπρεπε να αποχλωρίσουμε τα δείγματά μας ώστε να δούμε την απομάκρυνση των υπό εξέταση ουσιών σε συγκεκριμένες δόσεις χλωρίου και χρόνους επαφής. Τα αποτελέσματα των τριών δοκιμών που έγιναν φαίνονται παρακάτω.

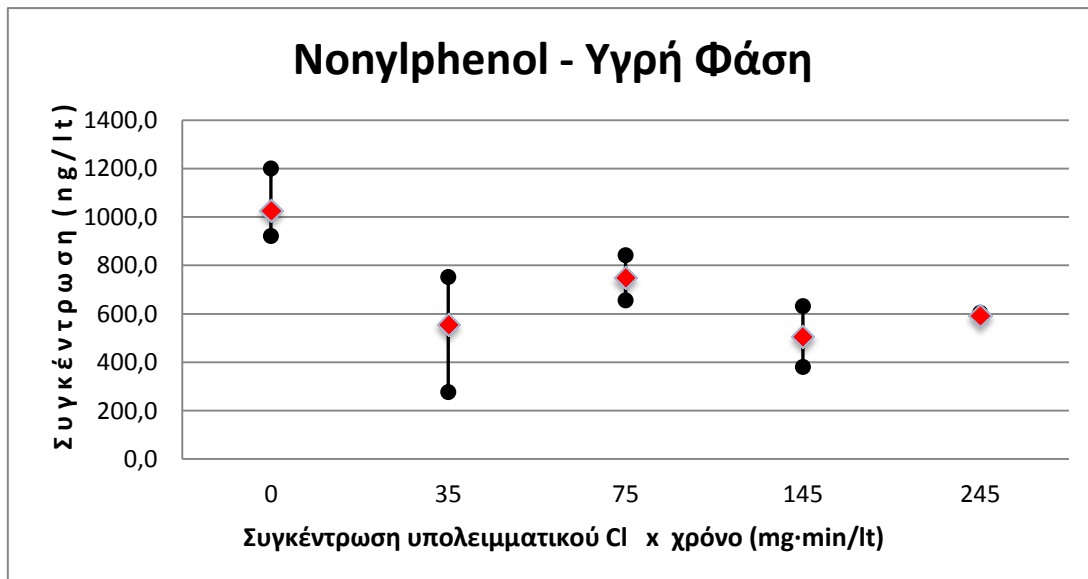
**Πίνακας 20: Αποτελέσματα δοκιμών χλωρίωσης**

	Χρόνος (min)	pH	Ελευθερο χλώριο (mg/l)	Υπολογισιμη δόση (mg*min/l)
Α δοκιμή	0,0	-	25	-
	2,5	7,86	13,6	34
	6,0	7,82	5,4	32,4
	15,0	7,67	9,4	141
	39,0	7,76	8,8	343,2
	90,0	7,81	5,9	531
Β δοκιμή	0,0	-	25	-
	2,5	7,75	14,0	35
	6,0	8,04	11,7	70,2
	15,0	8,02	12,7	190,5
	39,0	8,06	6,6	257,4
	90,0	8,02	3,0	270
Γ δοκιμή	0,0	-	25	-
	2,5	7,99	14,8	37
	6,0	8,04	12,6	75,6
	15,0	8,12	9,6	144
	39,0	8,37	6,0	234
	90,0	8,08	1,6	144

Αποφασίστηκε να δούμε τις απομακρύνσεις στις εξής δόσεις Ct(mg\*min/L):35,75,145 και 245.Ακολούθησε μέτρηση των συλλεγόμενων δειγμάτων και ανάλυσή τους στον αέριο χρωματογράφο με σκοπό να προσδιοριστεί η συνολική απομάκρυνση της κάθε ουσίας από

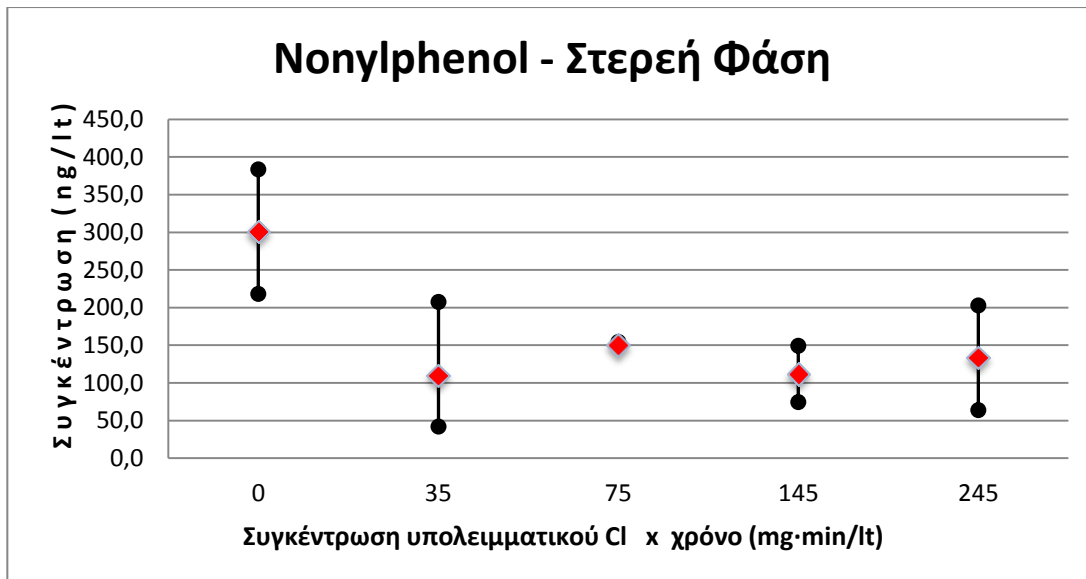
το διάλυμα μετά την επίδραση της χλωρίωσης. Η συγκέντρωση καθώς και το ποσοστό απομάκρυνσης της κάθε ουσίας στις παραπάνω δόσεις, για την υγρή και την στερεά φάση των επεξεργασμένων λυμάτων αλλά και συνολικά , εμφανίζονται στα παρακάτω διαγράμματα.

### Ορμονικοί Διαταράκτες

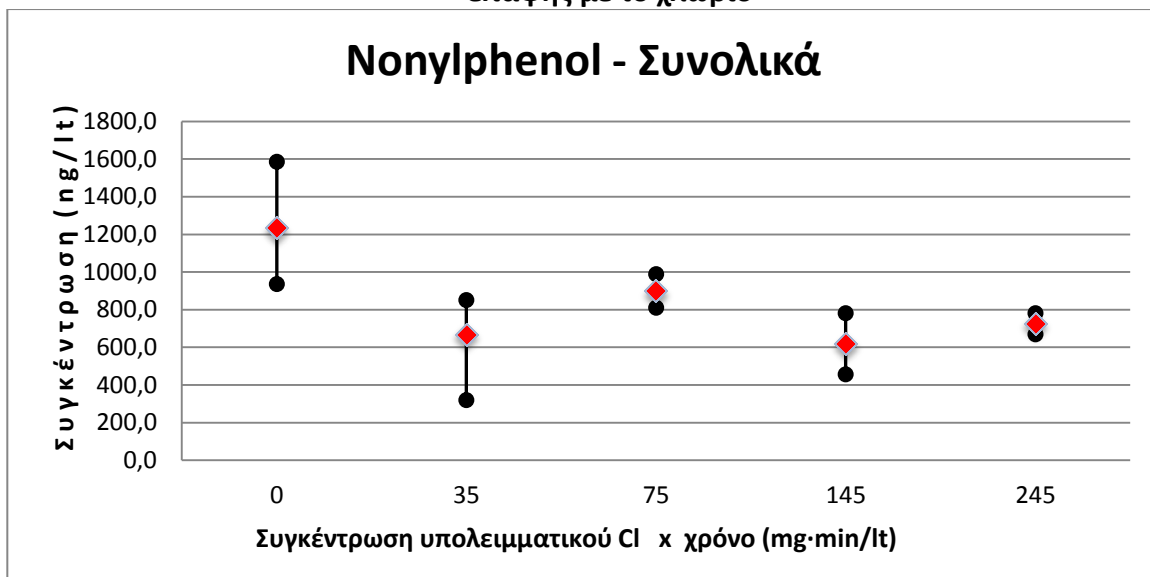


**Διάγραμμα 6: Μεταβολή της συγκέντρωσης της εννεϋλοφαινόλης στην υγρή φάση ως προς το γινόμενο συγκέντρωσης υπολειμματικού χλωρίου επί το χρόνο επαφής με το χλώριο**

Παρατηρούμε πως η αρχική τιμή συγκέντρωσης της εννεϋλοφαινόλης στο δείγμα ξεπερνούσε τα 960 ng/L γεγονός που σημαίνει πως η ουσία προϋπήρχε στο εξεταζόμενο δείγμα.



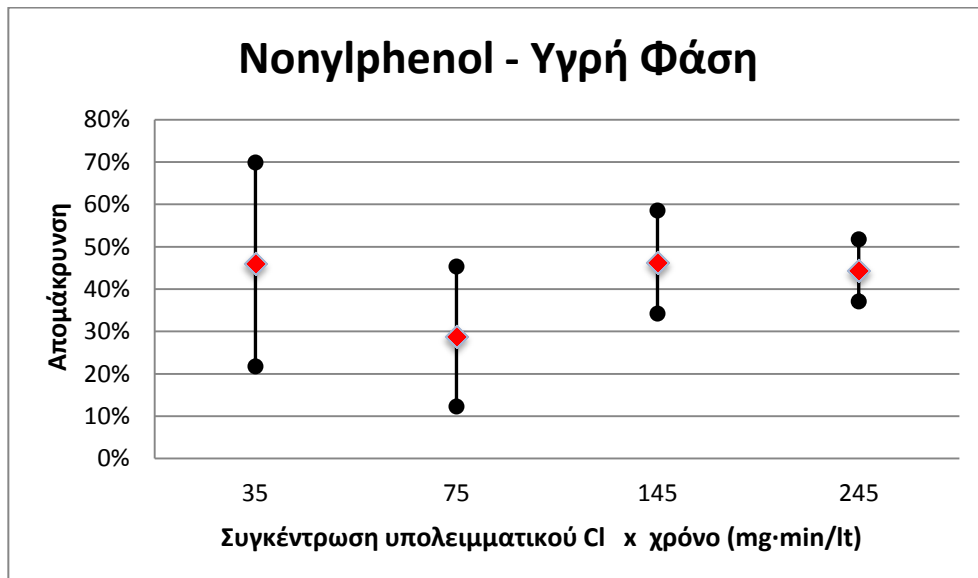
**Διάγραμμα 7:** Μεταβολή της συγκέντρωσης της εννεύλοφαινόλης στην στερεή φάση ως προς το γινόμενο συγκέντρωσης υπολειμματικού χλωρίου επί το χρόνο επαφής με το χλώριο



**Διάγραμμα 8:** Μεταβολή της συγκέντρωσης της εννεύλοφαινόλης ως προς το γινόμενο συγκέντρωσης υπολειμματικού χλωρίου επί το χρόνο επαφής με το χλώριο

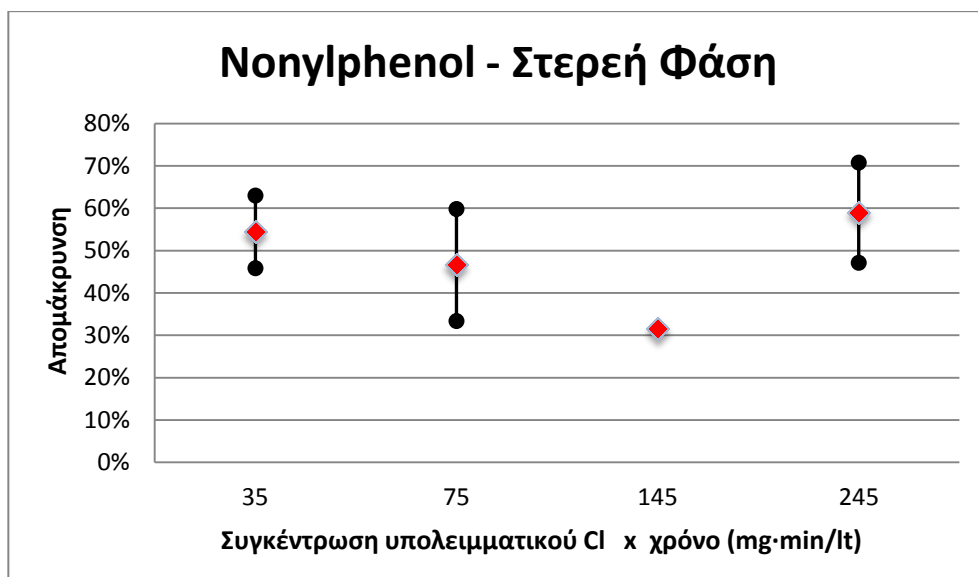
Εξετάζοντας και το διάγραμμα με την συνολική συγκέντρωση της NP παρατηρούμε ότι η αρχική κατανομή της NP στην υγρή φάση συμπίπτει με αυτή που υπολογίστηκε προηγουμένως, δηλαδή γύρω στο 80%. Επίσης, η συγκέντρωση της NP φαίνεται να παραμένει σχετικά σταθερή και στις δύο φάσεις με το πέρας του χρόνου, μετά την πρώτη επαφή με το χλώριο στα 2.5 λεπτά. Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα από αρχική συγκέντρωση 1030 ng/L καταλήγει σε 590 ng/L, δείχνοντας έτσι πως η διαδικασία της

χλωρίωσης μπορεί να είναι αρκετά αποτελεσματική μέθοδος, όσον αφορά την απομάκρυνσή της, αν συνδυαστεί και με βιολογική απομάκρυνση.



**Διάγραμμα 9: Απομάκρυνση της εννεύλοφαινόλης από την υγρή φάση ως προς το γινόμενο συγκέντρωσης υπολειμματικού χλωρίου επί το χρόνο χλωρίωσης**

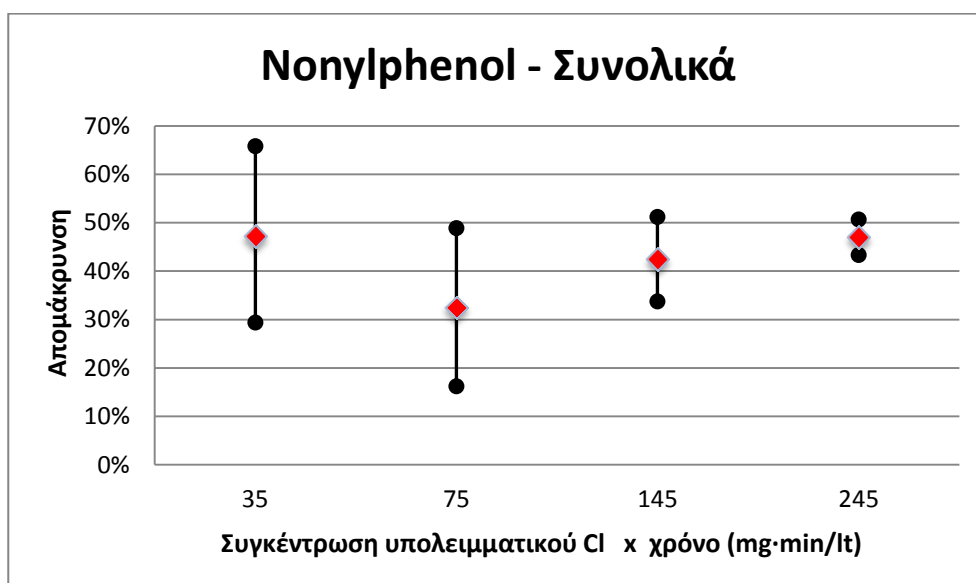
Όσον αφορά την απομάκρυνση της NP από την υγρή φάση των δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων κατά τη χλωρίωση συμπεραίνουμε πως είναι άμεση και από τα πρώτα κιόλας 2,5 λεπτά έχουμε απομάκρυνση της τάξης του 45% η οποία στη συνέχεια φαίνεται να παραμένει σταθερή μετά από 40 λεπτά. Θα πρέπει όμως εδώ να τονίσουμε το μεγάλο εύρος τιμών στην απομάκρυνση, ειδικά στις 2 πρώτες δόσεις.





**Διάγραμμα 10: Απομάκρυνση της εννεύλοφαινόλης από την στερεή φάση ως προς το γινόμενο συγκέντρωσης υπολειμματικού χλωρίου επί το χρόνο χλωρίωσης**

Η απομάκρυνση στα στερεά ακολουθεί την ίδια εικόνα με αυτήν στα διαλυτά δείγματα, με τις τιμές για κάθε δόση να είναι λίγο πιο αυξημένες (εκτός από αυτή στο  $Ct=145\text{mg}\cdot\text{min}/\text{L}$ ). Από το παρακάτω διάγραμμα παρατηρούμε πως η μεταβολή της συγκέντρωσης της εννεύλοφαινόλης και συγκεκριμένα η μείωσή της κατά τη διάρκεια της χλωρίωσης λαμβάνει μέρος σε σχετικά συνήθεις δόσεις. Σε πιο μεγάλες δόσεις και χρόνους επαφής ίσως το χλώριο να χάνει την δραστηριότητά του εξαιτίας της επαφής του με το φως.

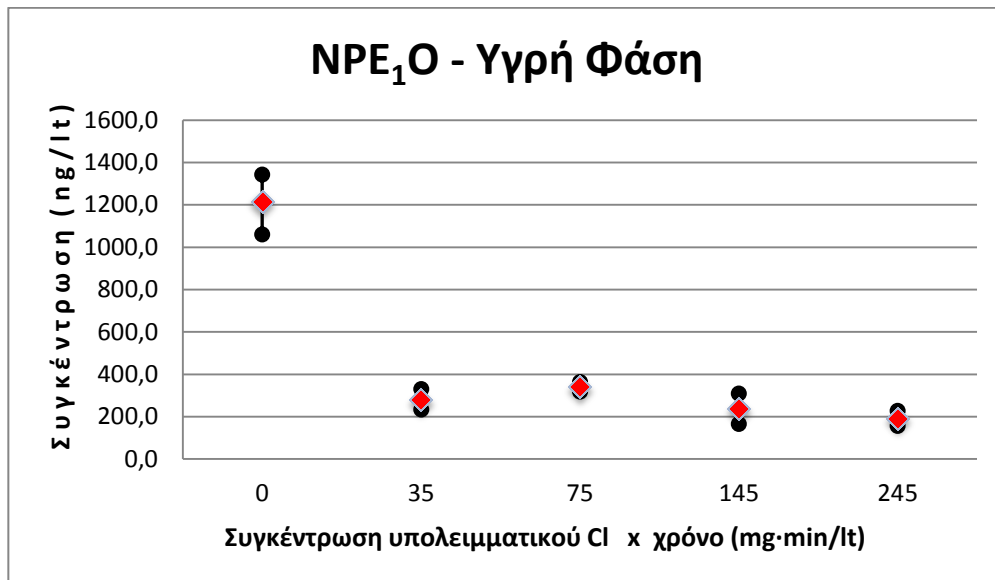


**Διάγραμμα 11: Συνολική απομάκρυνση της εννεύλοφαινόλης ως προς το γινόμενο συγκέντρωσης υπολειμματικού χλωρίου επί το χρόνο χλωρίωσης**

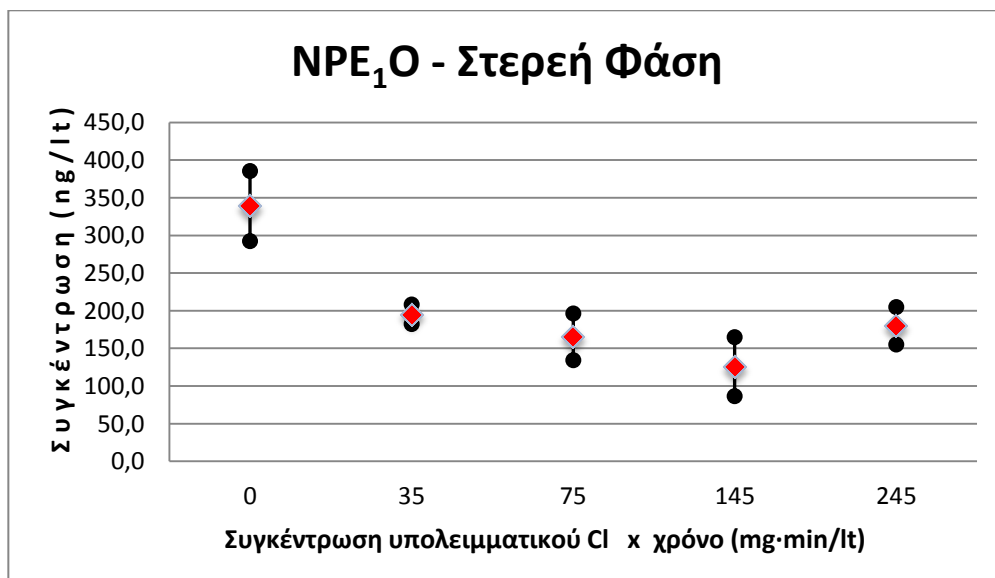
Από βιβλιογραφικά δεδομένα, σε πειράματα χλωρίωσης που πραγματοποιήσανε οι Ying Hu *et al*, χρησιμοποίησαν διάλυμα με συγκέντρωση NP 500  $\mu\text{g}/\text{L}$  και 1,3  $\text{mg}/\text{L}$  υποχλωριώδους νατρίου σε τιμή pH 7,5 και στους 25°C. Τα αποτελέσματά τους δεν εμφάνισαν αρκετή ομοιότητα με αυτά του παρόντος πειράματος καθώς από τα πρώτα κιόλας 10 λεπτά της χλωρίωσης παρουσιάστηκε μείωση της συγκέντρωσης κατά 84% (Ying Hu *et al*, 2002), πράγμα που συνέβη με παλιότερη διπλωματική του Εργαστηρίου Υγειονομικής Τεχνολογίας. Επίσης ο Thurman πραγματοποίησε σειρές πειραμάτων όπου χρησιμοποίησε διάλυμα υπερκάθαρου νερού στο οποίο προστέθηκαν 100  $\text{ng}/\text{L}$  NP και τρεις διαφορετικές τιμές συγκεντρώσεων 1,10 και 100 ppm. Η διάρκεια του πειράματος ήταν 3 ώρες και τα ποσοστά απομάκρυνσης για τις τρεις σειρές ήταν 2%, 30% και 97% αντίστοιχα (Thurman,

2006). Τέλος, οι Lenz et al. (2004) υπολόγισαν την απομάκρυνση της NP μέσω της χλωρίωσης με 0.5 mg/l NaClO. Η εν λόγω ουσία απομακρύνθηκε κάτω από τα όρια ανίχνευσης, αλλά η οιστρογονική δραστηριότητα αυξήθηκε.

Ακολουθούν τα διαγράμματα των NPE<sub>1</sub>O και NPE<sub>2</sub>O, ενώσεων που αποτελούν αιθοξυλιωμένα παράγωγα της εννεύλοφαινόλης.

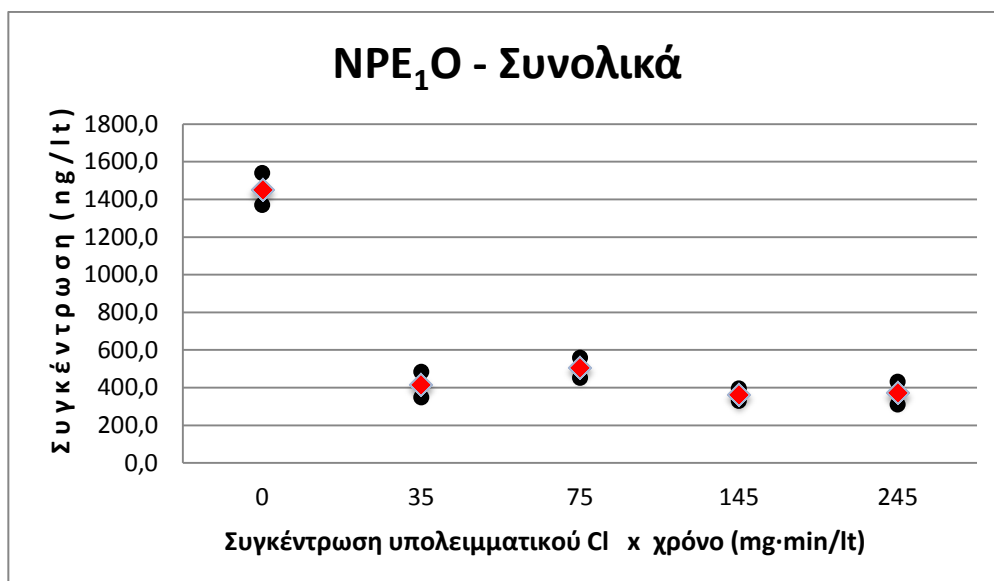


Διάγραμμα 12: Μεταβολή της συγκέντρωσης της NP<sub>1</sub>EO στην υγρή φάση κατά τη διάρκεια της χλωρίωσης



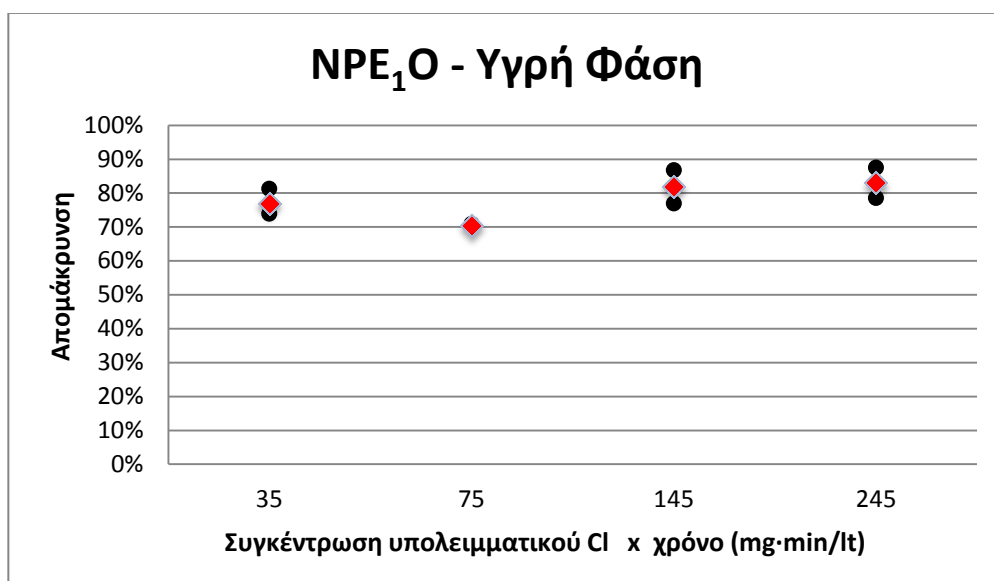
Διάγραμμα 13: Μεταβολή της συγκέντρωσης της NP<sub>1</sub>EO στην στερεά φάση κατά τη διάρκεια της χλωρίωσης

Εξετάζοντας και το διάγραμμα με την συνολική συγκέντρωση της NP παρατηρούμε ότι η αρχική κατανομή της NP στην υγρή φάση (84%) δεν συμπίπτει επακριβώς με αυτή που υπολογίστηκε προηγουμένως, δηλαδή γύρω στο 70%.

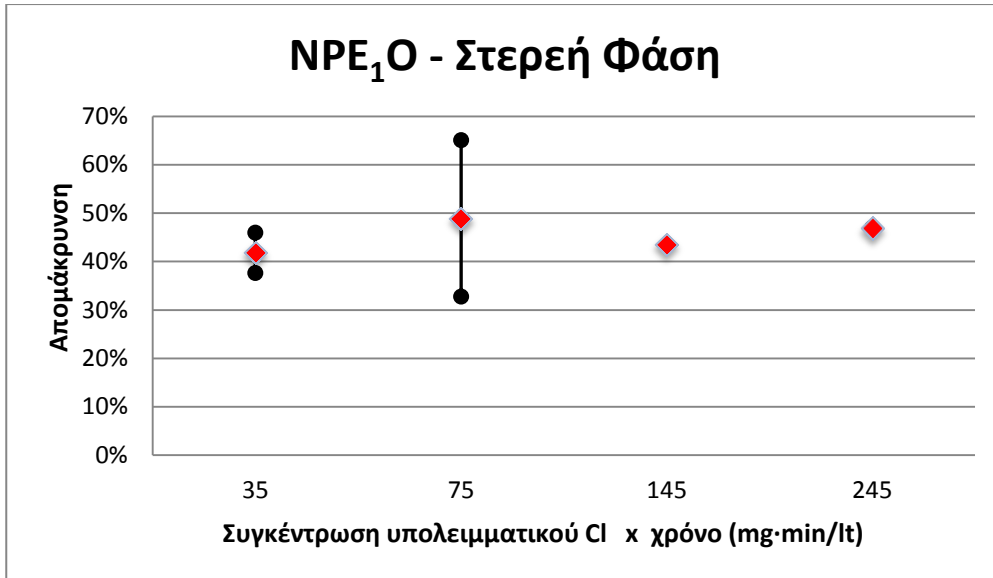


**Διάγραμμα 14:** Μεταβολή της συγκέντρωσης της NP<sub>1</sub>EO κατά τη διάρκεια της χλωρίωσης

Όπως προκύπτει από τα διαγράμματα η επίδραση της χλωρίωσης στην NP<sub>1</sub>EO είναι και σε αυτήν την περίπτωση άμεση και ραγδαία. Η απομάκρυνσή της από την υγρή φάση στα πρώτα 2,5 λεπτά ανέρχεται στο 77% περίπου και παραμένει σχετικά σταθερή καθόλη την διάρκεια του πειράματος.

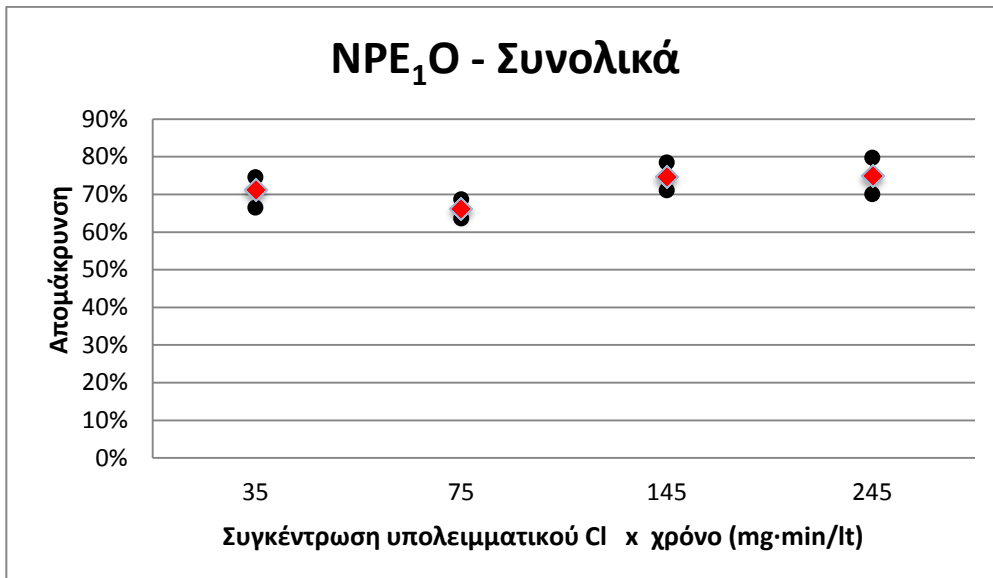


**Διάγραμμα 15:** Απομάκρυνση της NP<sub>1</sub>EO από την υγρή φάση ως προς το γινόμενο συγκέντρωσης υπολειμματικού χλωρίου επί το χρόνο χλωρίωσης



**Διάγραμμα 16:** Απομάκρυνση της NP<sub>1</sub>EO από την στερεή φάση ως προς το γινόμενο συγκέντρωσης υπολειμματικού χλωρίου επί το χρόνο χλωρίωσης

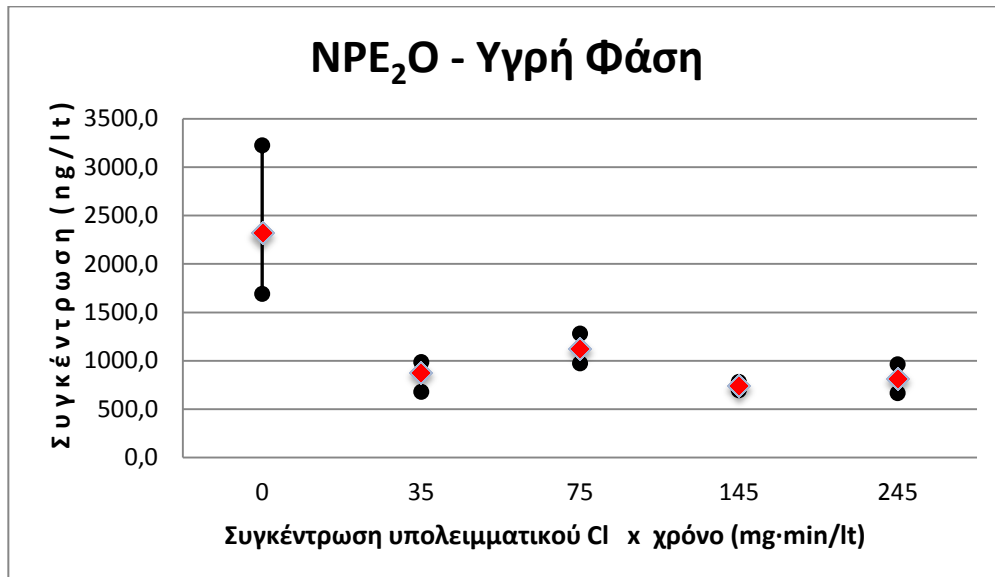
Η απομάκρυνση στα στερεά ακολουθεί την ίδια εικόνα με αυτήν στα διαλυτά δείγματα, με τις τιμές όμως για κάθε δόση να είναι μικρότερες.



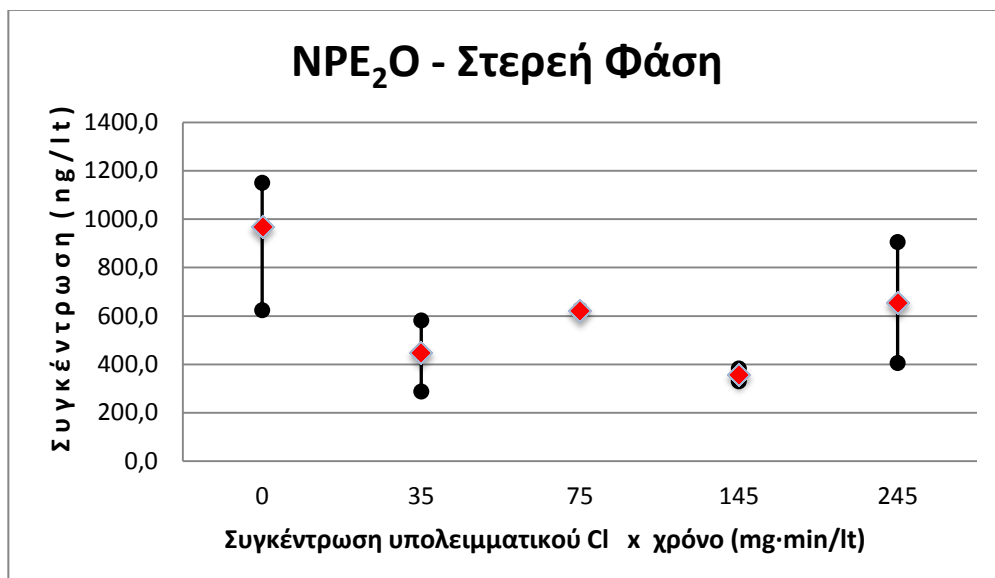
**Διάγραμμα 17:** Απομάκρυνση της NP<sub>1</sub>EO ως προς το γινόμενο συγκέντρωσης υπολειμματικού χλωρίου επί το χρόνο χλωρίωσης

Από άλλες μελέτες και σύμφωνα με τον Thurman, σε πείραμά του στο οποίο προσέθεσε NP<sub>1</sub>EO, συγκέντρωσης 100 ng/L, σε διάλυμα υπερκάθαρου νερού και συγκέντρωση υποχλωριώδους νατρίου σε συγκεντρώσεις 1,10 και 100 ppm, προέκυψε δυσκολία στην απομάκρυνση της NP<sub>1</sub>EO ακόμα και για διάρκεια χλωρίωσης μιας εβδομάδας (Thurman,

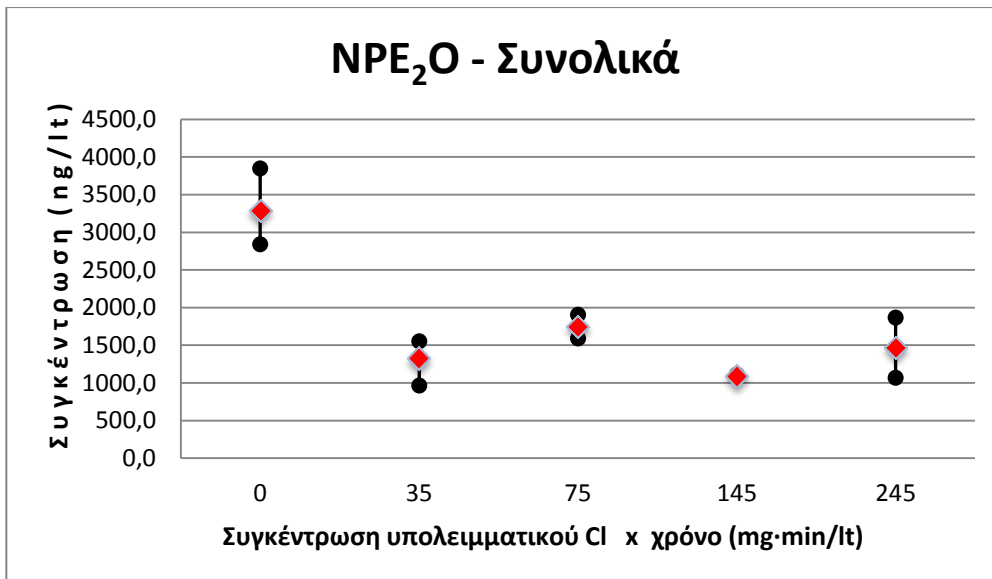
2006). Ωστόσο, με χρήση ισχυρότερου οξειδωτικού όπως το  $\text{ClO}_2$ , η απομάκρυνση έφτασε το 94% (Lenz *et al*, 2004). Εμείς, ωστόσο δεν συναντήσαμε αυτήν την δυσκολία αφού η τελική απομάκρυνση της NP10 έφτασε τελικά το 75% με το πέρας 40 λεπτών, ενώ και σε παλαιότερη διπλωματική του Εργαστηρίου Υγειονομικής Τεχνολογίας, η απομάκρυνση της NP1 έφτασε μόλις το 37% μετά το πέρας μιας ώρας. ). Τέλος, οι Lenz *et al*. (2004) υπολόγισαν την απομάκρυνση των NP1EO και NP2EO μέσω της χλωρίωσης με 0.5 mg/l  $\text{NaClO}$ . Οι εν λόγω ουσίες απομακρύνθηκαν οριακά, όπως και η οιστρογονική τους δράση.



Διάγραμμα 18: Μεταβολή της συγκέντρωσης της NP<sub>2</sub>EO στην υγρή φάση κατά τη διάρκεια της χλωρίωσης

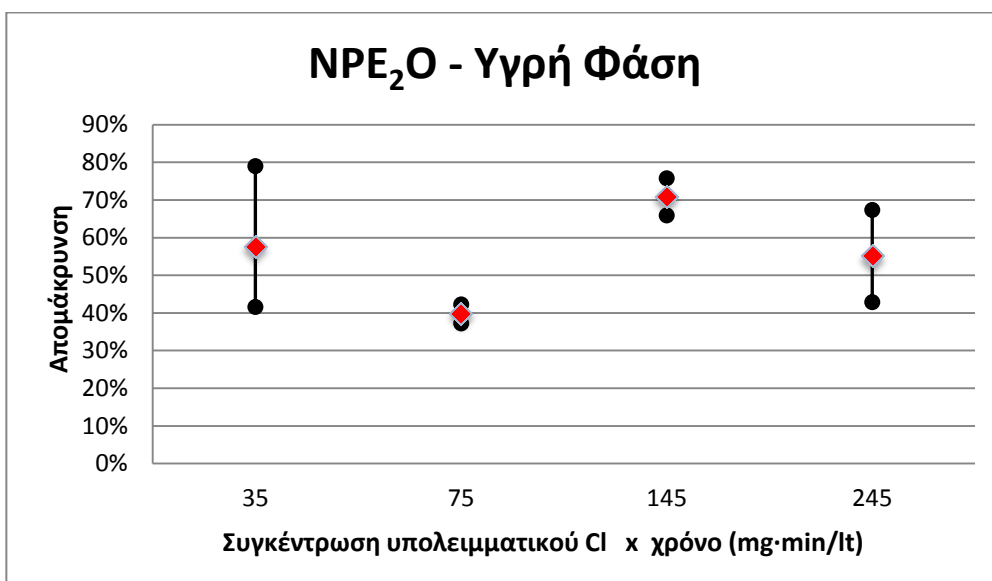


Διάγραμμα 19: Μεταβολή της συγκέντρωσης της NP<sub>2</sub>EO στην στερεά φάση κατά τη διάρκεια της χλωρίωσης



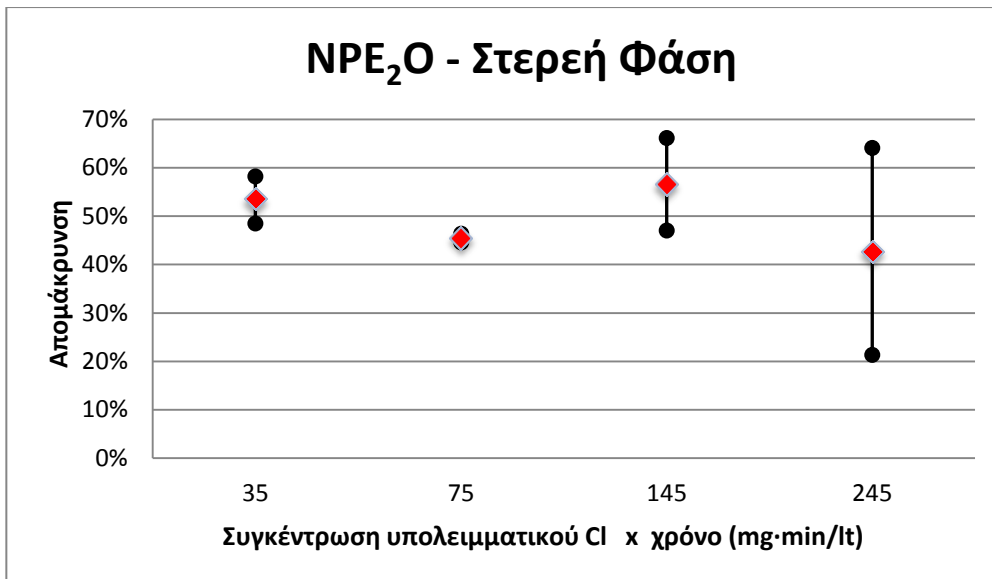
**Διάγραμμα 20: Μεταβολή της συγκέντρωσης της NP<sub>2</sub>EO κατά τη διάρκεια της χλωρίωσης**

Παρατηρούμε την μεγάλη αρχική συγκέντρωση (θυμίζουμε ότι εμείς βάλαμε 960 ng/l) τόσο στα διαλυτά μας δείγματα όσο και στα στερεά. Η κατανομή στην υγρή φάση κι εδώ συμπίπτει με το προηγούμενο πείραμα (70%).



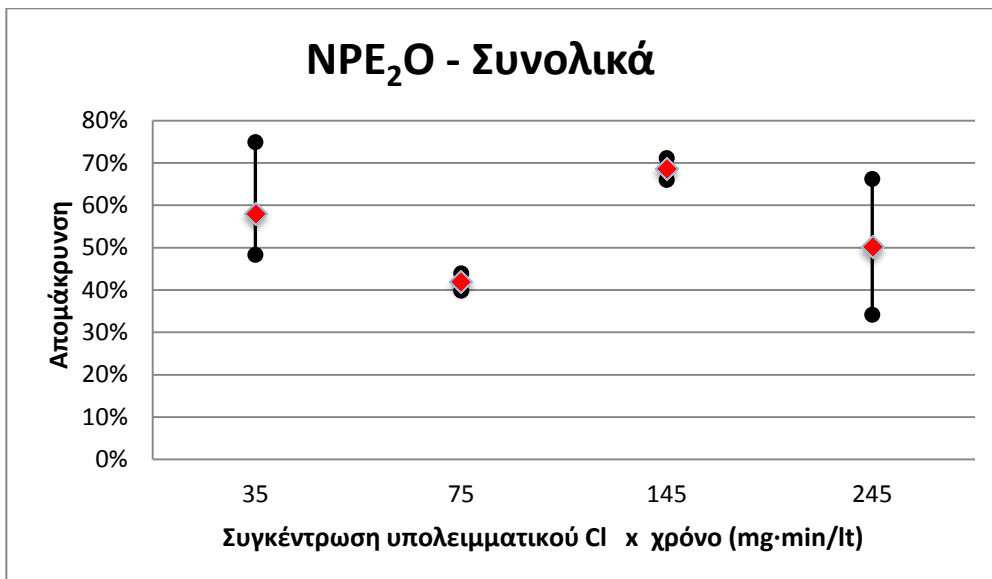
**Διάγραμμα 21: Απομάκρυνση της NP<sub>2</sub>EO από την υγρή φάση ως προς το γινόμενο συγκέντρωσης υπολειμματικού χλωρίου επί το χρόνο χλωρίωσης**

Όσον αφορά την απομάκρυνση από την υγρή φάση, αυτή φαίνεται να είναι σχετικά άμεση, αφού στα πρώτα 2,5 λεπτά από την πρώτη επαφή με το Cl έχει φτάσει στο 58%. Παρατηρούνται όμως κάποιες αυξομειώσεις με την πάροδο του χρόνου. Τελικά, η απομάκρυνση καταλήγει μετά το πέρασ 40 λεπτών στο ίδιο ποσοστό με την αρχή.



**Διάγραμμα 22:** Απομάκρυνση της NP<sub>2</sub>EO από την στερεή φάση ως προς το γινόμενο συγκέντρωσης υπολειμματικού χλωρίου επί το χρόνο χλωρίωσης

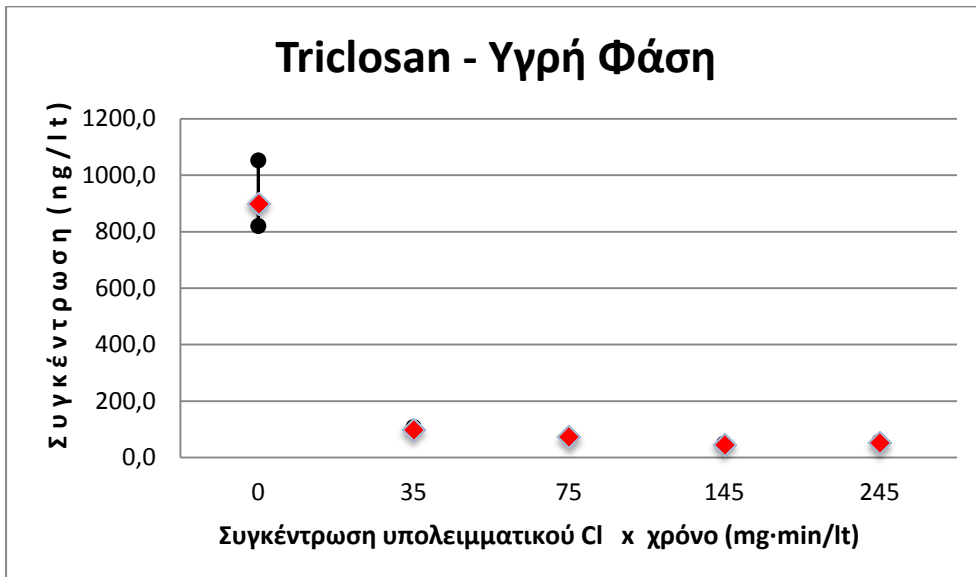
Στα στερεά η απομάκρυνση ακολουθεί λίγο πολύ την ίδια εικόνα με αυτή στην υγρή φάση. Εντύπωση προκαλεί το μεγάλο εύρος τιμών στη μεγάλη δόση (245 mg\*min/L).



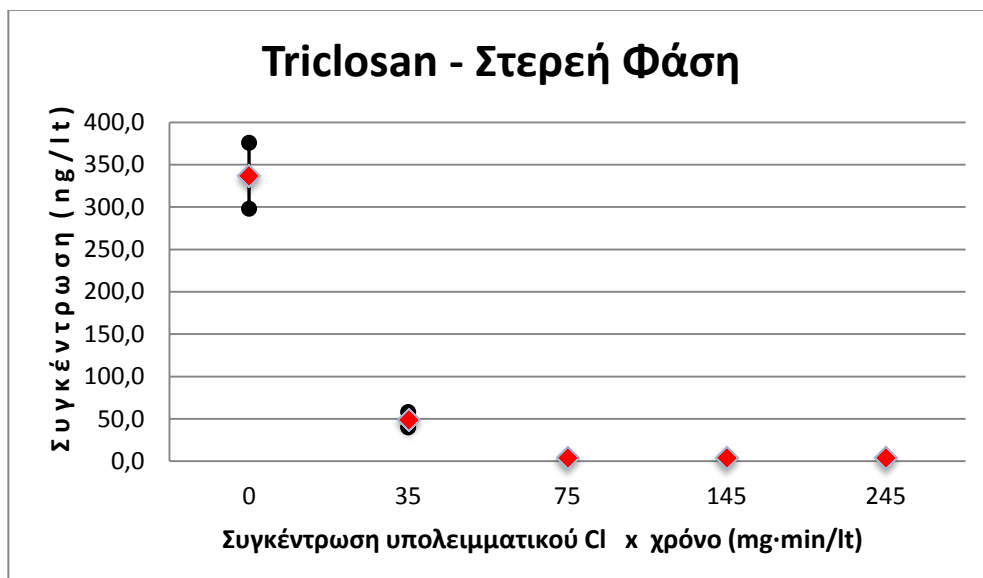
**Διάγραμμα 23:** Απομάκρυνση της NP<sub>2</sub>EO ως προς το γινόμενο συγκέντρωσης υπολειμματικού χλωρίου επί το χρόνο χλωρίωσης

Τέλος, και η συνολική απομάκρυνση παρουσιάζει διακυμάνσεις σε σχέση με το Ct, όπως τις είδαμε και στην υγρή και στη στερεή φάση. Στα πρώτα 2,5 λεπτά φτάνει σε ποσοστό κοντά στο 60% και καταλήγει με το πέρας του πειράματος στο 50%. Οπότε, συμπεραίνουμε ότι η απομάκρυνση της NP<sub>2</sub>EO παραμένει σχετικά σταθερή σε σχέση με το χρόνο.

Σε πειράματά τους οι Lenz *et al*, διαπίστωσαν πως η απομάκρυνση της NP<sub>2</sub>EO ήταν μικρή για χρήση του NaOCl ενώ για την περίπτωση ισχυρότερων οξειδωτικών όπως το ClO<sub>2</sub> η απομάκρυνση ήταν της τάξης του 92%. Τέλος, σε παλαιότερη διπλωματική του Τομέα Υδατικών Πόρων η απομάκρυνση της NP<sub>2</sub>EO στα πέντε πρώτα λεπτά μετρήθηκε περίπου 20%, ενώ μετά από μια ώρα χλωρίωσης είχε απομακρυνθεί το 52%, φτάνοντας σε μια συγκέντρωση γύρω στα 700 ng/L.



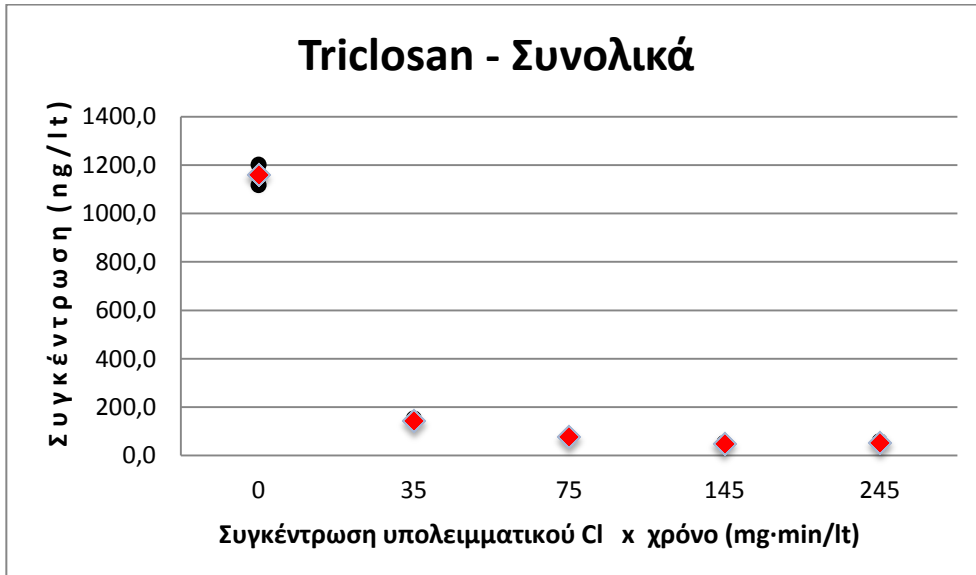
**Διάγραμμα 24 :** Μεταβολή της συγκέντρωσης της TCS στην υγρή φάση κατά τη διάρκεια της χλωρίωσης



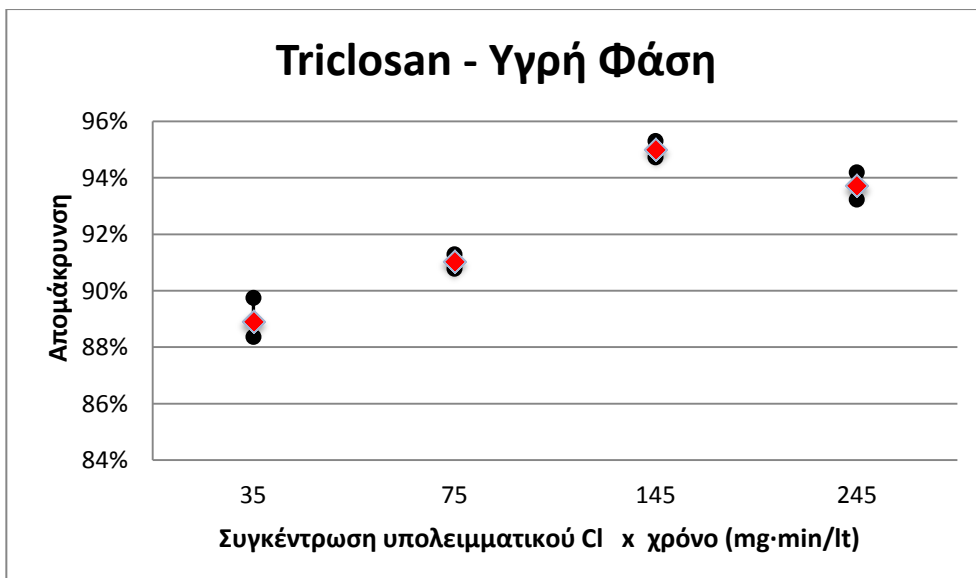
**Διάγραμμα 25:** Μεταβολή της συγκέντρωσης της TCS στην στερεά φάση κατά τη διάρκεια της χλωρίωσης



Για την τρικλοζάνη παρατηρούμε πάλι την μεγάλη αρχική συγκέντρωση (θυμίζουμε ότι εμείς βάλαμε 960 ng/l) τόσο στα διαλυτά μας δείγματα όσο και στα στερεά. Αυτό δείχνει την ευρεία της χρήση από τους κατοίκους του λεκανοπεδίου. Η κατανομή στην υγρή φάση κι εδώ συμπίπτει με το προηγούμενο πείραμα (77%).



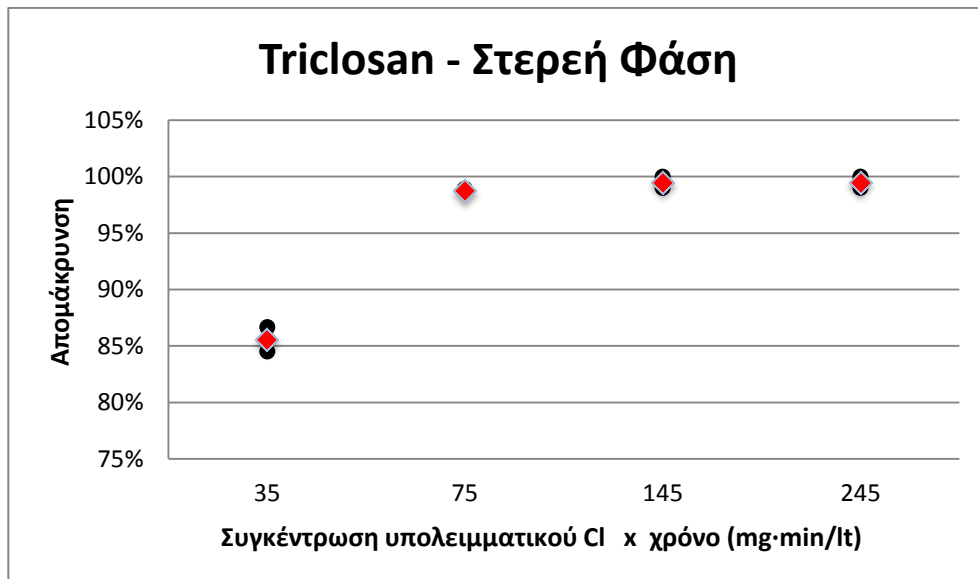
**Διάγραμμα 26: Μεταβολή της συγκέντρωσης της TCS κατά τη διάρκεια της χλωρίωσης**



**Διάγραμμα 27: Απομάκρυνση της TCS από την υγρή φάση ως προς το γινόμενο συγκέντρωσης υπολειμματικού χλωρίου επί το χρόνο χλωρίωσης**

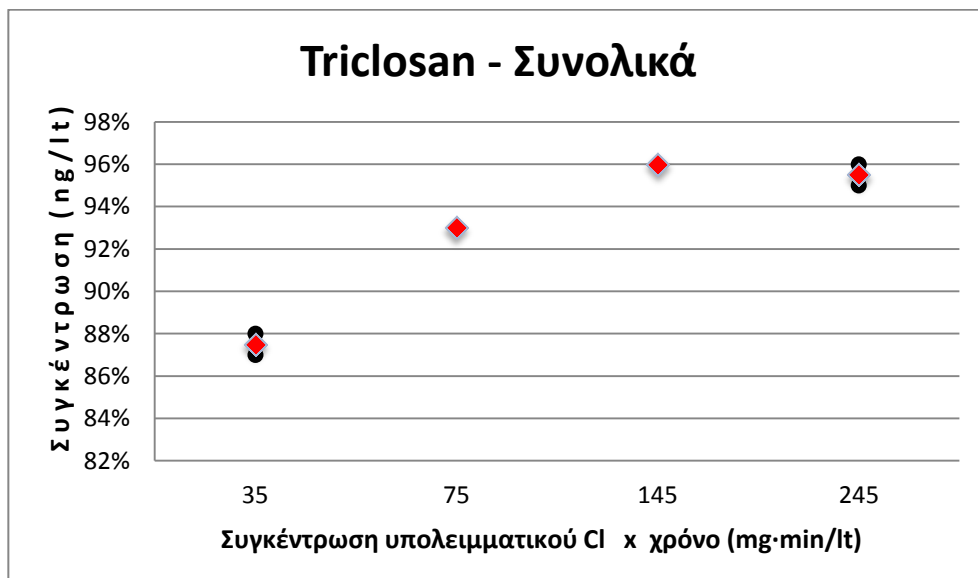
Όσον αφορά την απομάκρυνση από την υγρή φάση, αυτή φαίνεται να είναι άμεση και ραγδαία, αφού στα πρώτα 2,5 λεπτά από την πρώτη επαφή με το Cl έχει φτάσει στο 89%

και με την πάροδο του χρόνου αυξάνεται έως ότου να φτάσει στο 95% για τη δόση Ct=145 mg\*min/L.



Διάγραμμα 28: Απομάκρυνση της TCS από την στερεή φάση ως προς το γινόμενο συγκέντρωσης υπολειμματικού χλωρίου επί το χρόνο χλωρίωσης

Η απομάκρυνση στα στερεά είναι το ίδιο άμεση και απότομη από την αρχή του πειράματος και δείχνει να προσεγγίζει το απόλυτο μετά την παρέλευση 6 μόλις λεπτών.

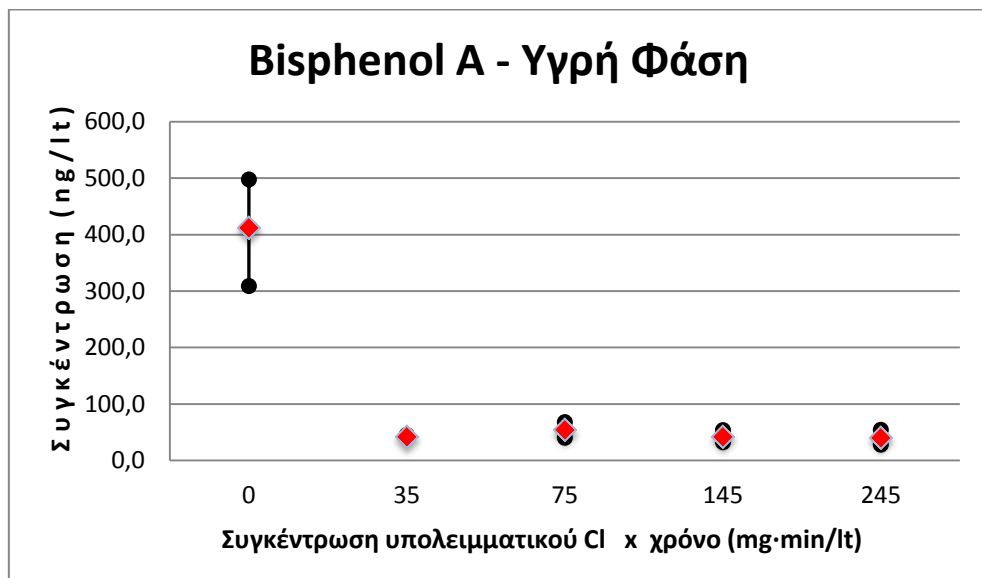


Διάγραμμα 29: Απομάκρυνση της TCS ως προς το γινόμενο συγκέντρωσης υπολειμματικού χλωρίου επί το χρόνο χλωρίωσης

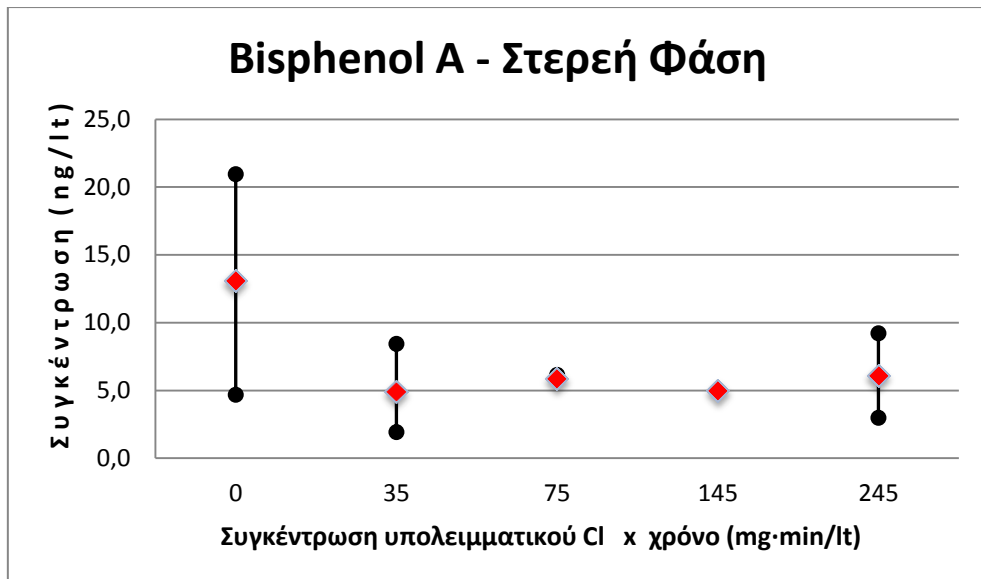
Η επίδραση λοιπόν της χλωρίωσης στην απομάκρυνση της TCS έχει καθοριστικά αποτελέσματα καθώς από τα 2,5 πρώτα κιόλας λεπτά παρατηρήθηκε απομάκρυνση της τάξης του 88% η οποία συνεχίστηκε και έφτασε μέχρι το 96%. Συμπεραίνουμε, λοιπόν, ότι η χλωρίωση είναι ένας εξαιρετικός τρόπος με τον οποίον μπορούμε να απομακρύνουμε αυτόν τον ορμονικό διαταρράκτη από τα βιολογικώς επεξεργασμένα αστικά λύματα.

Από τη βιβλιογραφία οι Rule *et al*, αναφέρουν πως από πειράματά τους, διαπίστωσαν πως η απομάκρυνση του triclosan ακολουθεί κινητική συνολικά δεύτερης τάξης, πρώτης τάξης ως προς το χλώριο και πρώτης ως προς το triclosan, συμπέρασμα που δεν μπορεί να επιβεβαιωθεί στο παρόν πείραμα. Ωστόσο, ανέφεραν πως η απομάκρυνση επιτεύχθηκε σε μεγάλο ποσοστό, σε μικρό χρονικό διάστημα όπως συνέβη άλλωστε και στο πείραμα μας.

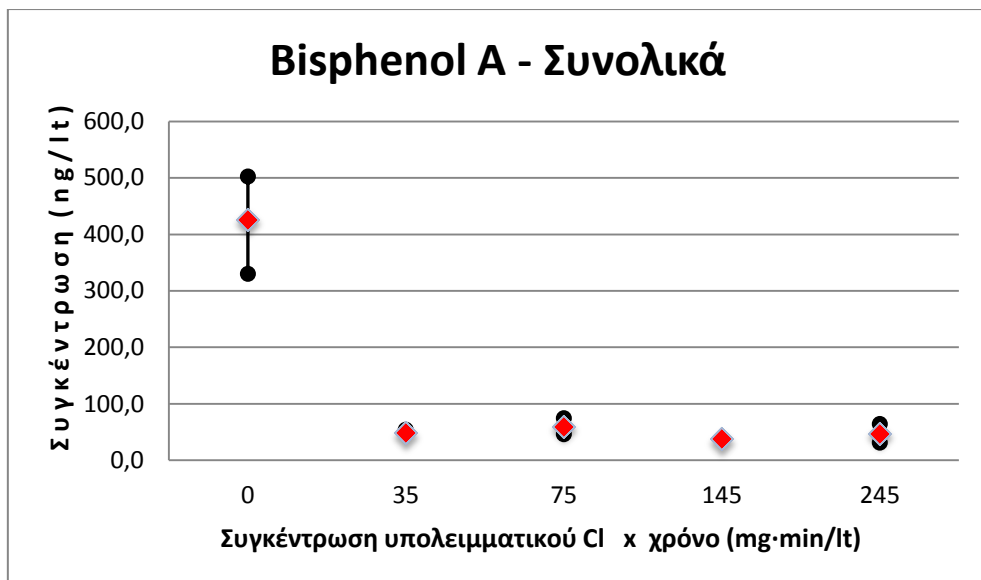
Για την τελευταία από τις ενδοκρινικές ουσίες που εξετάστηκαν, την BPA τα διαγράμματα που προέκυψαν φαίνονται παρακάτω.



**Διάγραμμα 30: Μεταβολή της συγκέντρωσης της BPA στην υγρή φάση κατά τη διάρκεια της χλωρίωσης**

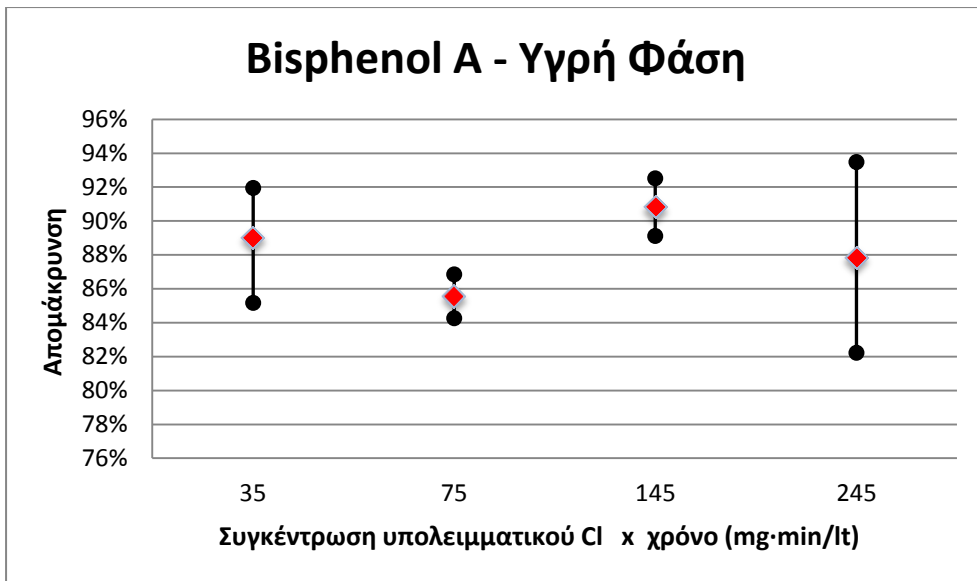


**Διάγραμμα 31:** Μεταβολή της συγκέντρωσης της BPA στην στερεά φάση κατά τη διάρκεια της χλωρίωσης

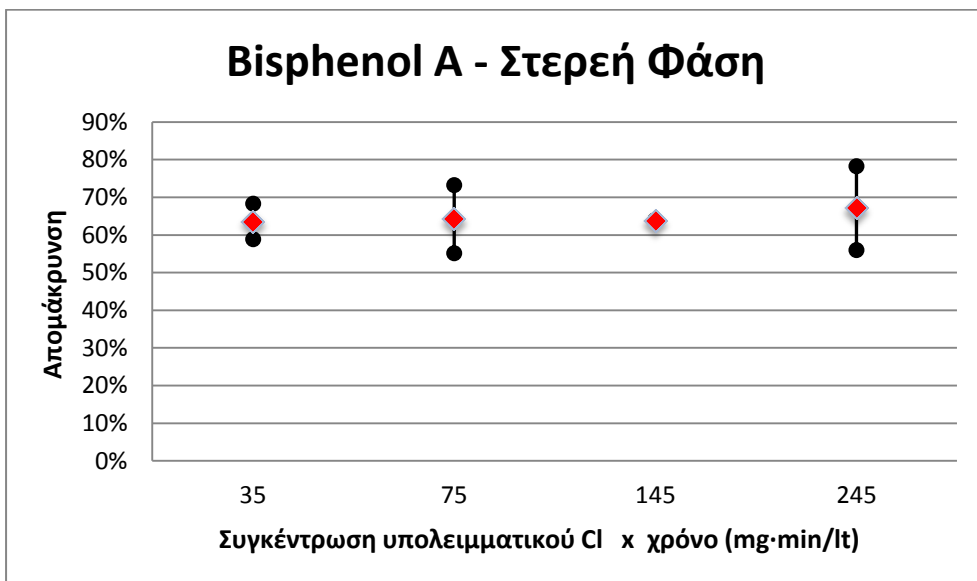


**Διάγραμμα 32:** Μεταβολή της συγκέντρωσης της BPA κατά τη διάρκεια της χλωρίωσης

Παρατηρούμε τη χαμηλή αρχική συγκέντρωση της BPA, που μετρήθηκε η μισή από αυτή που βάλαμε. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στη φωτοοξείδωση που υφίσταται η εν λόγω ουσία. Η κατανομή της ουσίας στην υγρή φάση προκύπτει από τα διαγράμματα ότι είναι η δεσπόζουσα, όπως ακριβώς και στο προηγούμενο πείραμα.

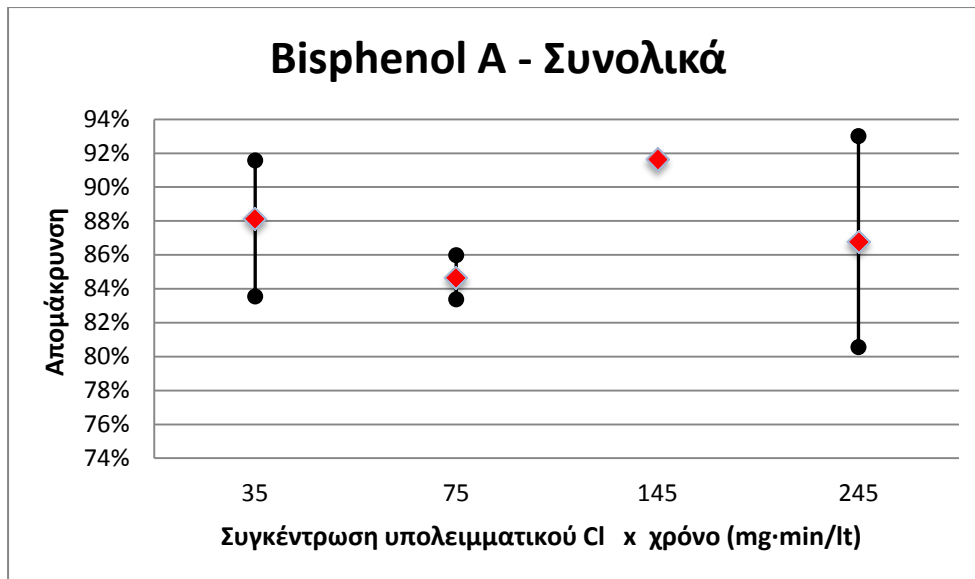


**Διάγραμμα 33:** Απομάκρυνση της BPA από την υγρή φάση ως προς το γινόμενο συγκέντρωσης υπολειμματικού χλωρίου επί το χρόνο χλωρίωσης



**Διάγραμμα 34:** Απομάκρυνση της BPA από την στερεή φάση ως προς το γινόμενο συγκέντρωσης υπολειμματικού χλωρίου επί το χρόνο χλωρίωσης

Η απομάκρυνση στα στερεά δεν είναι το ίδιο υψηλή όσο αυτή της υγρής φάσης και δείχνει να βαίνει σταθερή με την πάροδο του χρόνου, περίπου όπως και στην υγρή φάση.

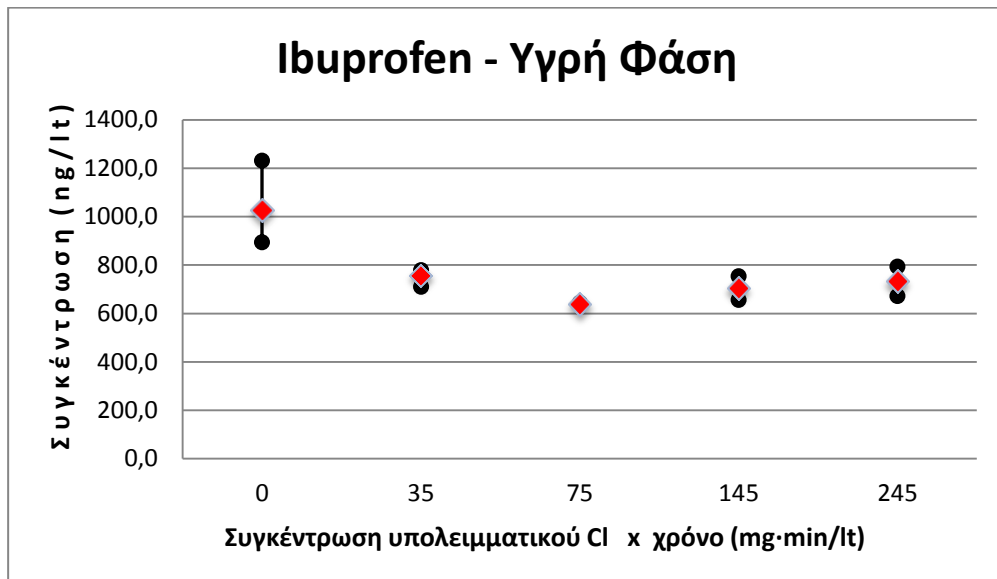


**Διάγραμμα 35: Απομάκρυνση της BPA ως προς το γινόμενο συγκέντρωσης υπολειμματικού χλωρίου επί το χρόνο χλωρίωσης**

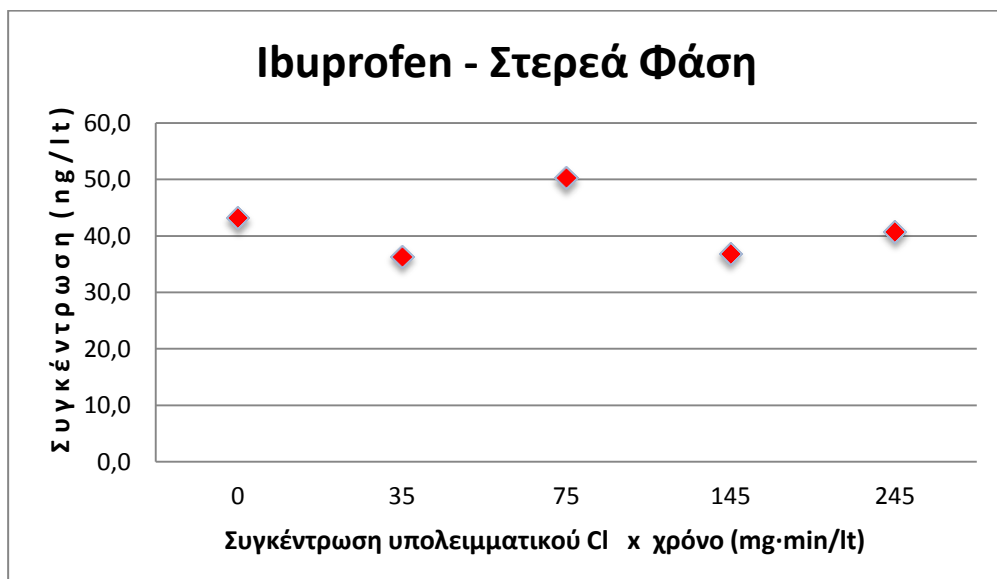
Τέλος, η συνολική απομάκρυνση παρουσιάζει διακυμάνσεις σε σχέση με το Ct, όπως περίπου την είδαμε και στην υγρή φάση. Στα πρώτα 2,5 λεπτά φτάνει σε ποσοστό κοντά στο 88% και καταλήγει με το πέρας του πειράματος στο 87%. Φαίνεται να δίνει ένα μέγιστο για Ct=145 mg\*min/L, συμπέρασμα το οποίο χωλαίνει στο γεγονός ότι στο συγκεκριμένο Ct είχαμε μόνο ένα μετρήσιμο δείγμα. Οπότε, συμπεραίνουμε γενικά ότι η απομάκρυνση της BPA παραμένει σχετικά σταθερή σε σχέση με το χρόνο. Τα αποτελέσματά μας αυτά συμφωνούν και με παλαιότερη διπλωματική εργασία του Τομέα. Σε αντίστοιχα πειράματα οι Ying Hu *et al*, χρησιμοποίησαν διάλυμα με συγκέντρωση BPA 500 µg/L και 1,46 mg/L υποχλωριώδους νατρίου σε τιμή pH 7,5 και στους 25°C. Τα αποτελέσματά τους εμφάνισαν μεγάλη ομοιότητα με αυτά του παρόντος πειράματος καθώς από τα πρώτα κιόλας 10 λεπτά της χλωρίωσης παρουσιάστηκε μείωση της συγκέντρωσης κατά 85% και η οποία μηδενίστηκε με το πέρας των 60 λεπτών (Ying Hu *et al*, 2002). Στα ίδια αποτελέσματα κατέληξαν και οι Korshin *et al*, οι οποίοι διαπίστωσαν ραγδαία απομάκρυνση πολύ μεγάλου ποσοστού σε μικρό χρονικό διάστημα (Korshin *et al*, 2006). Τέλος, οι Lenz *et al*. (2004) υπολόγισαν την απομάκρυνση της BPA μέσω της χλωρίωσης με 0.5 mg/l NaClO. Η εν λόγω ουσία απομακρύνθηκε κάτω από τα όρια ανίχνευσης, αλλά η οιστρογονική δράση της αυξήθηκε.

## Φαρμακευτικές Ουσίες

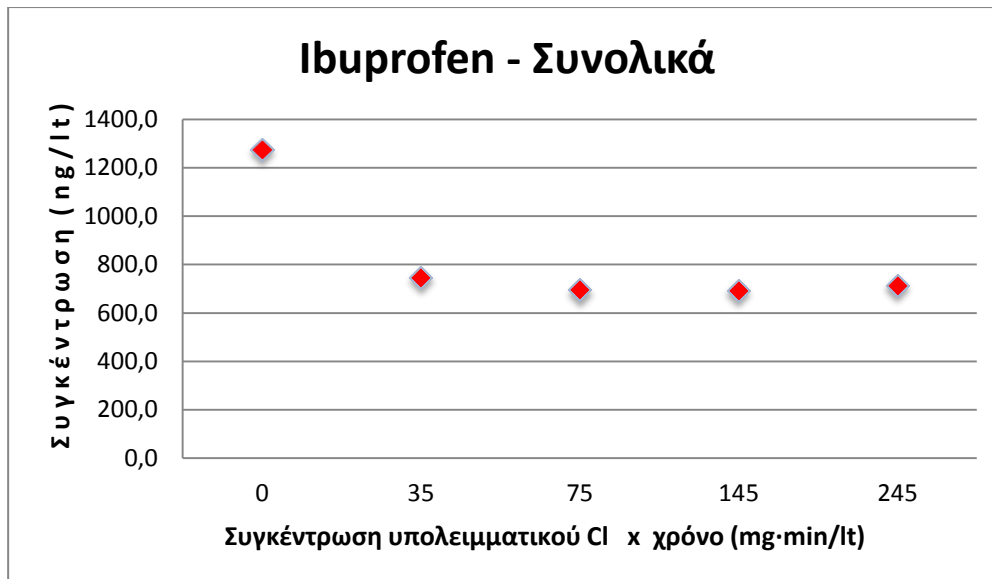
Συνεχίζοντας με τις φαρμακευτικές ενώσεις, θα παρουσιάσουμε τα διαγράμματα που προέκυψαν για το IBF.



Διάγραμμα 36: Μεταβολή της συγκέντρωσης της IBF στην υγρή φάση κατά τη διάρκεια της χλωρίωσης

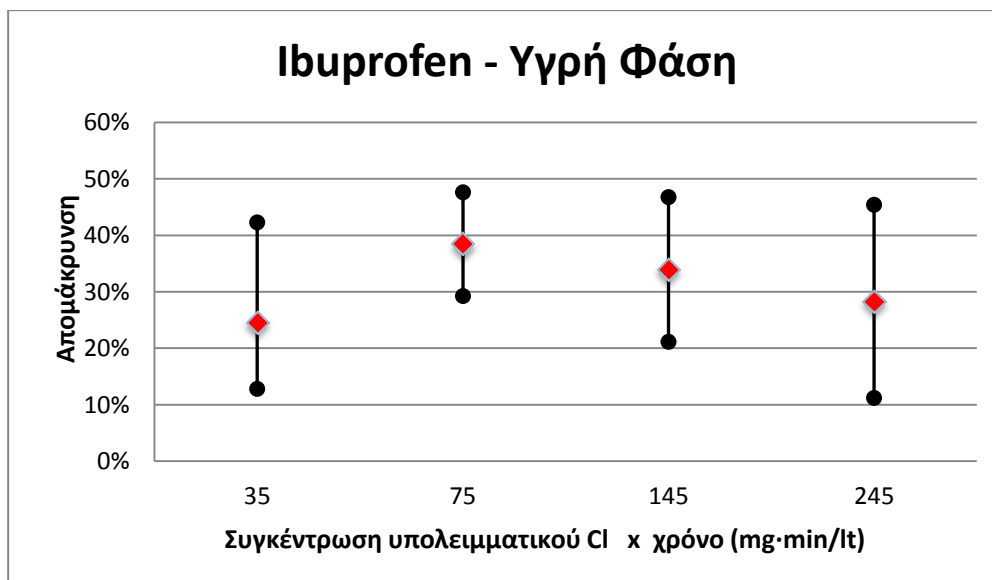


Διάγραμμα 37: Μεταβολή της συγκέντρωσης της IBF στην στερεά φάση κατά τη διάρκεια της χλωρίωσης



**Διάγραμμα 38: Μεταβολή της συγκέντρωσης της IBF κατά τη διάρκεια της χλωρίωσης**

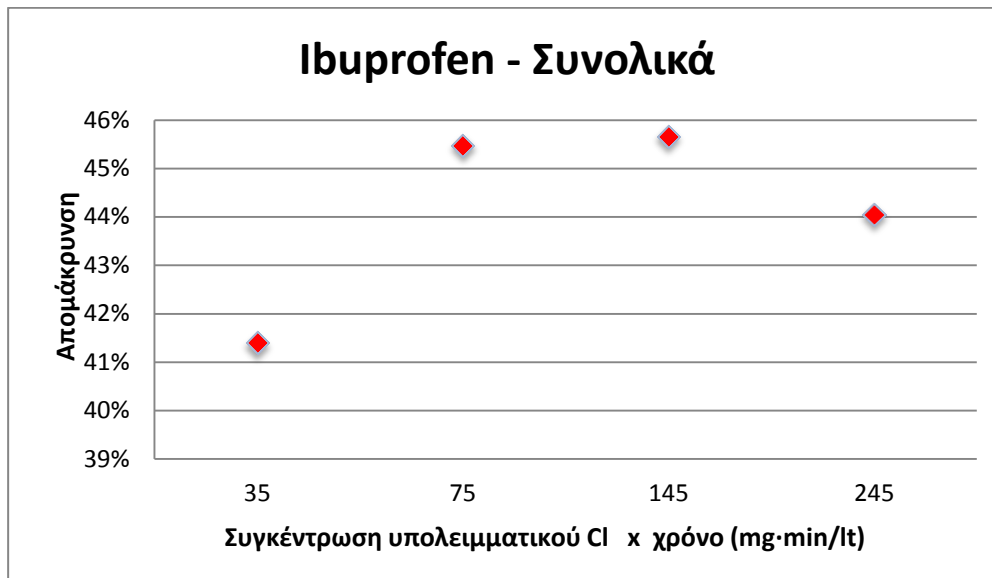
Παρατηρούμε την υψηλή αρχική συγκέντρωση της IBF, γεγονός που υποδεικνύει την παρουσία της και μετά τη βιολογική επεξεργασία. Η κατανομή της ουσίας στην υγρή φάση προκύπτει από τα διαγράμματα ότι είναι η δεσπόζουσα, όπως ακριβώς και στο προηγούμενο πείραμα.



**Διάγραμμα 39: Απομάκρυνση της IBF από την υγρή φάση ως προς το γινόμενο συγκέντρωσης υπολειμματικού χλωρίου επί το χρόνο χλωρίωσης**



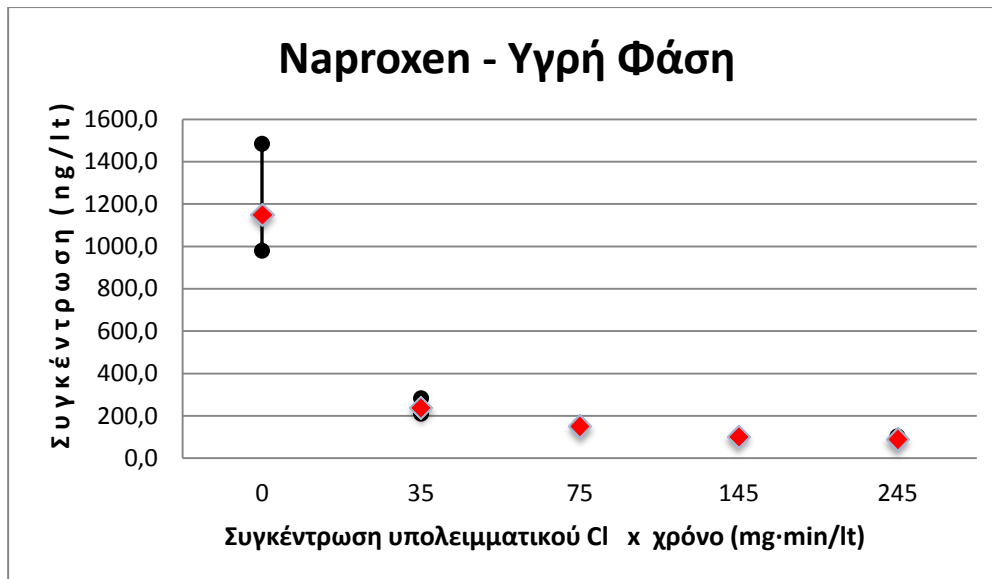
Όσον αφορά την απομάκρυνση από την υγρή φάση, αυτή φαίνεται να είναι μικρή στην αρχή του πειράματος σχετικά με τις προηγούμενες ουσίες, καθώς απομακρύνθηκε περίπου το 25% της αρχικής συγκέντρωσης στα διαλυτά μας δείγματα που μετρήθηκε ίση περίπου με 1000 ng/L. Με την πάροδο του χρόνου, αυτή φαίνεται να αυξάνεται στα 6 λεπτά επαφής με το CI και να σταθεροποιείται με το πέρας του πειράματος στο 30%.



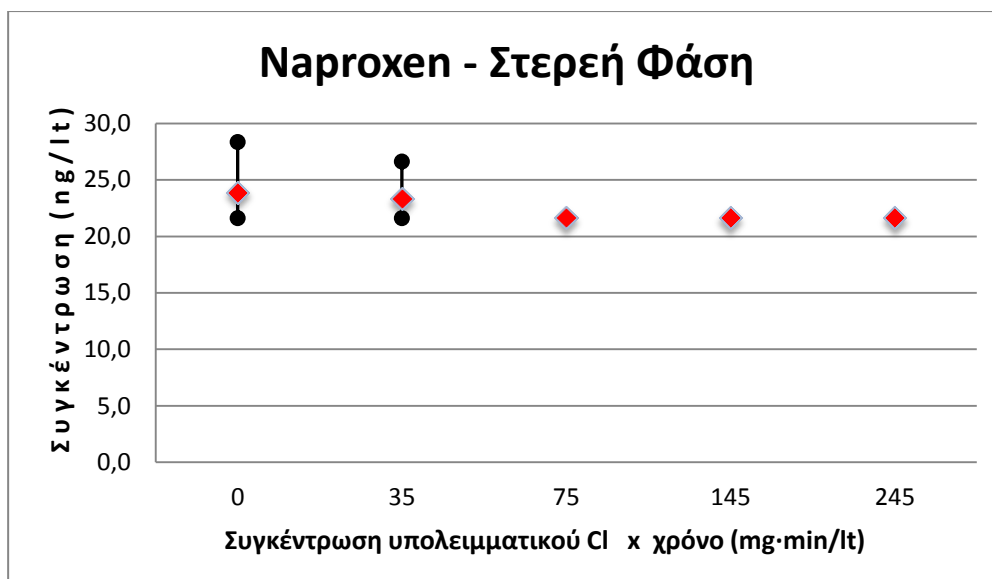
**Διάγραμμα 40: Απομάκρυνση της IBF ως προς το γινόμενο συγκέντρωσης υπολειμματικού χλωρίου επί το χρόνο χλωρίωσης**

Η συνολική απομάκρυνση της IBF ακολουθεί την ίδια εικόνα λόγω της υψηλής κατανομής της στην υγρή φάση. Φαίνεται να σταθεροποιείται σε ένα ποσοστό περίπου στο 45% από τα 6 λεπτά επαφής με το CI μέχρι το πέρας του πειράματος. Παρατηρούμε από τα διαγράμματα πως η απομάκρυνση του IBF πραγματοποιείται σταδιακά με την απομάκρυνση ενός σημαντικού ποσοστού στην αρχή της αντίδρασης για να συνεχιστεί η απομάκρυνση με μικρότερο ρυθμό, δείχνοντας πως η απομάκρυνση θα μπορούσε να συνδεθεί με τη διάρκεια της χλωρίωσης αλλά και τη συγκέντρωση του υπολειμματικού χλωρίου. Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με παλαιότερη διπλωματική εργασία του Τομέα.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων μας για το Naproxen.

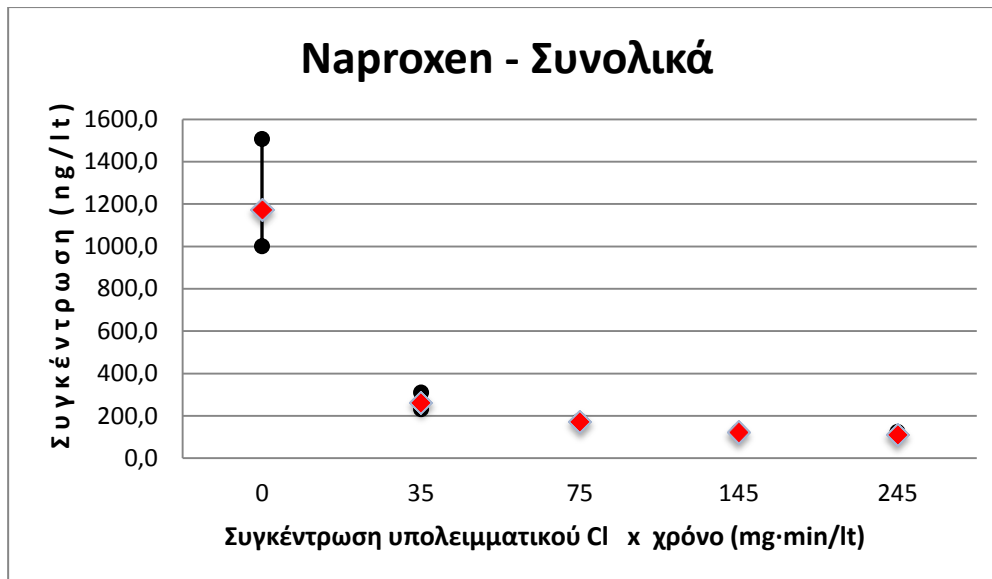


**Διάγραμμα 41:** Μεταβολή της συγκέντρωσης της NPX στην υγρή φάση κατά τη διάρκεια της χλωρίωσης



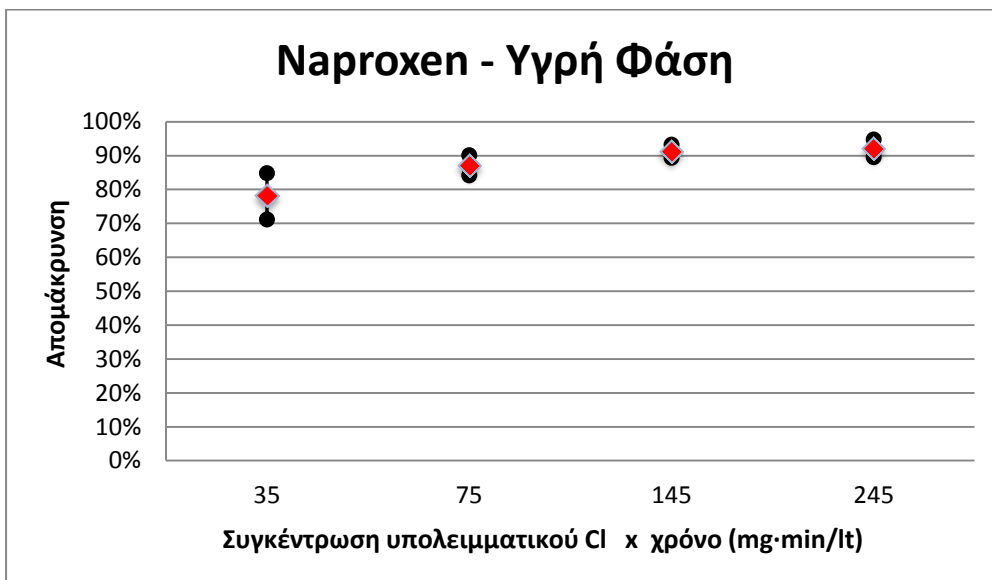
**Διάγραμμα 42:** Μεταβολή της συγκέντρωσης της NPX στην στερεή φάση κατά τη διάρκεια της χλωρίωσης

Η συγκέντρωση του NPX στην στερεή φάση της εξόδου είναι στο επίπεδο ιχνών και δείχνει να βαίνει σταθερή με την πάροδο του χρόνου. Είναι λογικό να υποθέσουμε ότι πέφτει θύμα του ανταγωνισμού με άλλες οργανικές ουσίες, που προσροφώνται σε μεγαλύτερο βαθμό στα στερεά και καταναλώνουν χλώριο.



**Διάγραμμα 43: Μεταβολή της συγκέντρωσης της NPX κατά τη διάρκεια της χλωρίωσης**

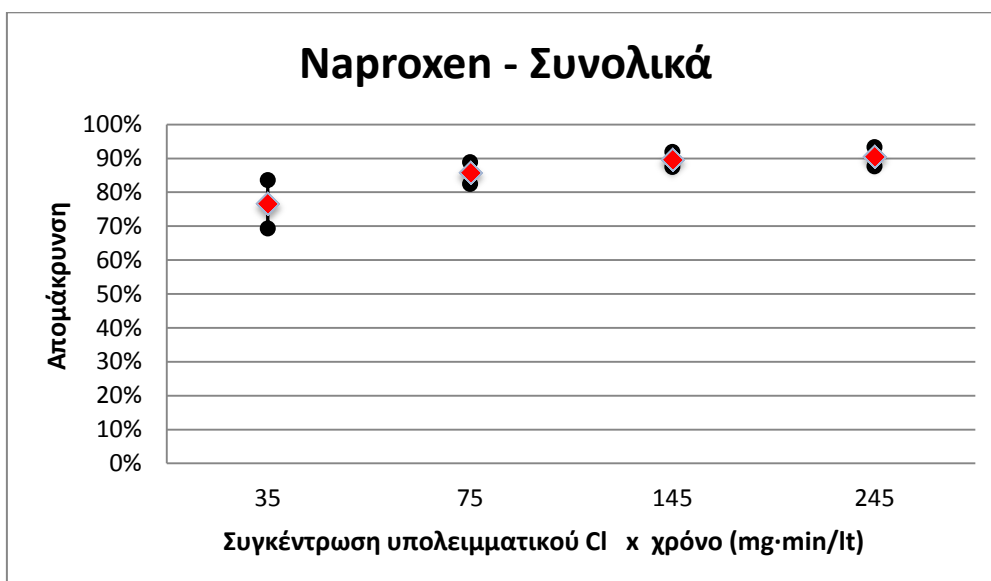
Ακόμα, παρατηρούμε την υψηλή αρχική συγκέντρωση της NPX, γεγονός που υποδεικνύει την παρουσία της και μετά τη βιολογική επεξεργασία. Η κατανομή της ουσίας στην υγρή φάση προκύπτει από τα διαγράμματα ότι είναι η δεσπόζουσα, όπως ακριβώς και στο προηγούμενο πείραμα.



**Διάγραμμα 44: Απομάκρυνση της NPX από την υγρή φάση ως προς το γινόμενο συγκέντρωσης υπολειμματικού χλωρίου επί το χρόνο χλωρίωσης**

Όσον αφορά την απομάκρυνση από την υγρή φάση, αυτή φαίνεται να είναι άμεση και ραγδαία, αφού στα πρώτα 2,5 λεπτά από την πρώτη επαφή με το Cl έχει φτάσει στο 78%

και σταδιακά, με την πάροδο του χρόνου αυξάνεται, ώστε με το πέρας του πειράματός μας να πιάσει το υψηλό ποσοστό του 92%.

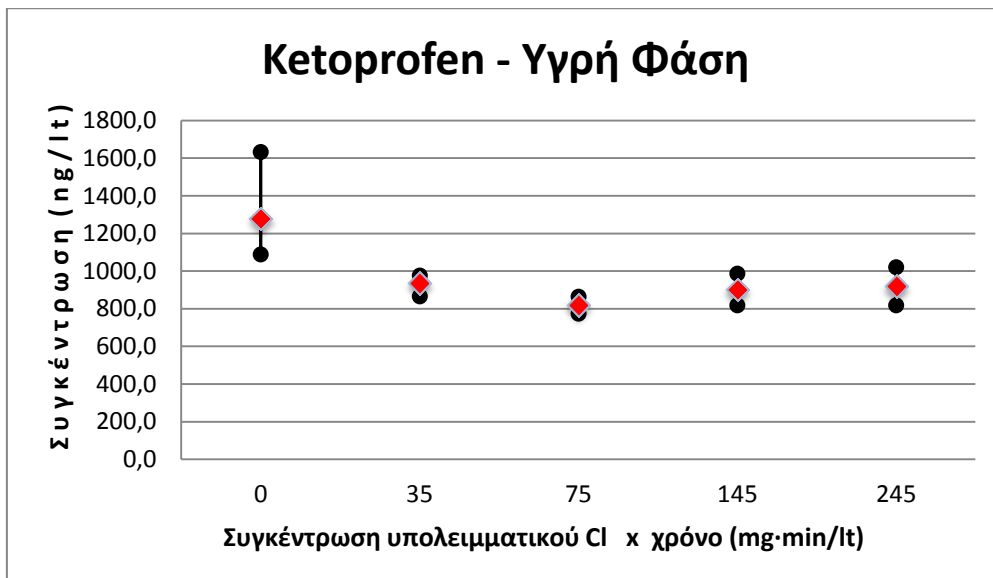


**Διάγραμμα 45: Απομάκρυνση της NPX ως προς το γινόμενο συγκέντρωσης υπολειμματικού χλωρίου επί το χρόνο χλωρίωσης**

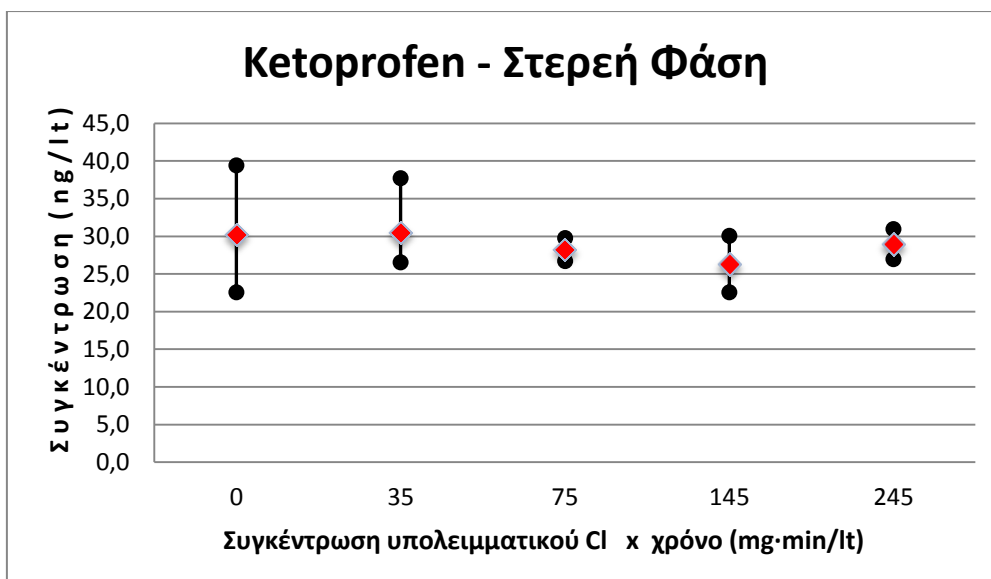
Η συνολική απομάκρυνση της NPX ακολουθεί επακριβώς την ίδια εικόνα λόγω της υψηλής κατανομής της στην υγρή φάση. Φαίνεται να σταθεροποιείται σε ένα ποσοστό περίπου στο 90% από τα 6 λεπτά επαφής με το Cl μέχρι το πέρας του πειράματος. Για την περίπτωση του naproxen, παρατηρούμε πως ο χρόνος χλωρίωσης που εφαρμόστηκε στο συγκεκριμένο πείραμα ήταν αρκετός ώστε να απομακρυνθεί σχεδόν όλη η ποσότητα καθώς η αρχική συγκέντρωση 1250 ng/L μειώνεται καταλήγοντας στα 100 ng/L μόνο. Να επισημάνουμε πως το ποσοστό απομάκρυνσης είναι ιδιαίτερα μεγάλο από τα 2.5 πρώτα κιόλας λεπτά, καθώς αγγίζει το 80% περίπου, ενώ διάρκεια χλωρίωσης 40 λεπτών προκαλεί απομάκρυνση της τάξης του 96%. Καθίσταται λοιπόν προφανής, η ευαισθησία του naproxen στην επίδραση της χλωρίωσης. Παρόμοια αποτελέσματα προέκυψαν και από μελέτη των Boyd *et al*, οι οποίοι χρησιμοποίησαν διάλυμα υπερκάθαρου νερού με συγκέντρωση naproxen 10 mg/L και προσέθεσαν χλώριο σε συγκέντρωση 10 ppm σε ουδέτερες τιμές pH. Από τα 2 πρώτα λεπτά παρατηρήθηκε απομάκρυνση του naproxen σε ποσοστό 90% για να σταθεροποιηθεί περίπου στο 95% για διάρκεια χλωρίωσης 15 λεπτών. Αναφέρουν επίσης πως η ολοκλήρωση των αντιδράσεων χλωρίωσης του naproxen πραγματοποιείται από το πρώτο κιόλας λεπτό, εξηγώντας έτσι το ποσοστό αυτό της απομάκρυνσης ενώ κατά την διάρκεια αυτών των αντιδράσεων σχηματίζονται ενδιάμεσα

τα οποία διατηρούν τη δραστική μορφή του naproxen για να μετατραπούν στη συνέχεια σε τελικά προϊόντα. Επίσης, σύμφωνα με τα αποτελέσματά τους, η αρχική δόση του χλωρίου που χρησιμοποιείται επηρεάζει το ποσοστό απομάκρυνσης (Boyd *et al*, 2005). Επίσης οι Quintana *et al*, πραγματοποίησαν πειράματα για την απομάκρυνση naproxen συγκέντρωσης 1 µg/L από διάλυμα υπερκάθαρου νερού με προσθήκη χλωρίου συγκέντρωσης 10 mg/L σε τιμή pH 7. Το πείραμα διήρκεσε 24 ώρες και η απομάκρυνσή του ήταν πλήρης, ενώ ο απαιτούμενος χρόνος για την απομάκρυνση του 50% υπολογίστηκε στα 50 min περίπου (Quintana *et al*, 2010). Τέλος, τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με παλαιότερη διπλωματική εργασία του Τομέα.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για το Ketoprofen.

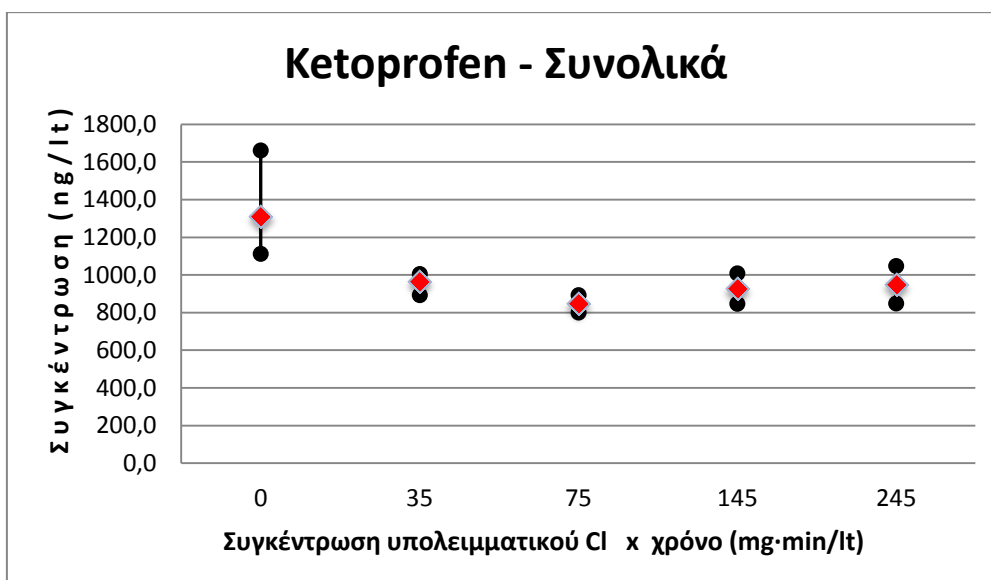


**Διάγραμμα 46: Μεταβολή της συγκέντρωσης της ΚΤΡ στην υγρή φάση κατά τη διάρκεια της χλωρίωσης**



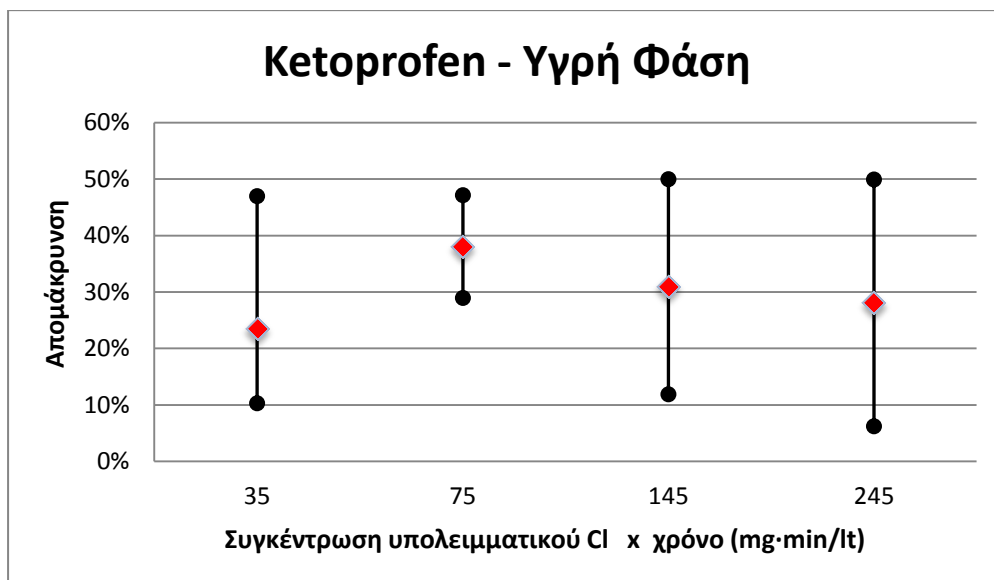
**Διάγραμμα 47:** Μεταβολή της συγκέντρωσης της ΚΤΡ στην στερεά φάση κατά τη διάρκεια της χλωρίωσης

Η συγκέντρωση του ΚΤΡ στην στερεή φάση της εξόδου είναι και αυτή στο επίπεδο ιχνών και δείχνει να βαίνει σταθερή με την πάροδο του χρόνου. Είναι λογικό πάλι να υποθέσουμε ότι πέφτει θύμα του ανταγωνισμού με άλλες οργανικές ουσίες, που προσροφόνται σε μεγαλύτερο βαθμό στα στερεά και καταναλώνουν χλώριο.



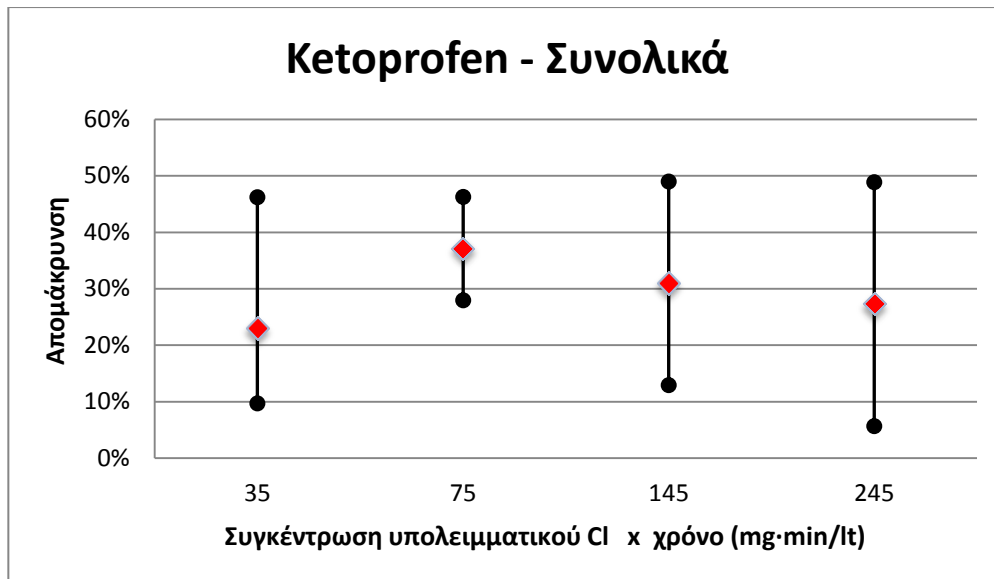
**Διάγραμμα 48:** Μεταβολή της συγκέντρωσης της ΚΤΡ κατά τη διάρκεια της χλωρίωσης

Πάλι κι εδώ, παρατηρούμε την υψηλή αρχική συγκέντρωση της ΚΤΡ, γεγονός που υποδεικνύει την παρουσία της και μετά τη βιολογική επεξεργασία λογικός απότοκος του γεγονότος ότι η κατανομή της ουσίας στην υγρή φάση που προκύπτει από τα διαγράμματα είναι η δεσπόζουσα, όπως φάνηκε ακριβώς και στο προηγούμενο πείραμα.



**Διάγραμμα 49: Απομάκρυνση της ΚΤΡ από την υγρή φάση ως προς το γινόμενο συγκέντρωσης υπολειμματικού χλωρίου επί το χρόνο χλωρίωσης**

Όσον αφορά την απομάκρυνση από την υγρή φάση, αυτή φαίνεται να είναι σχετικά μικρή, αφού στα πρώτα 2,5 λεπτά από την πρώτη επαφή με το Cl έχει φτάσει στο 24% και σταδιακά, με την πάροδο του χρόνου αυξάνεται οριακά, ώστε με το πέρας του πειράματός μας να πιάσει το υψηλό ποσοστό του 30% περίπου. Κρίνεται άσκοπο να δείξουμε την απομάκρυνση στην στερεά φάση, αλλά θα την συμπεριλάβουμε στο παρακάτω διάγραμμα με την συνολική απομάκρυνση.

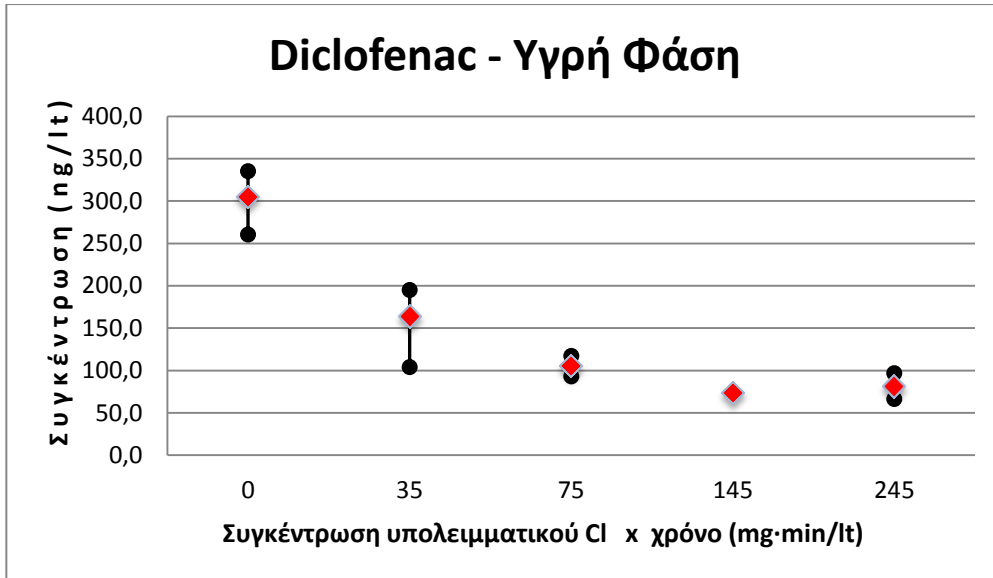


**Διάγραμμα 50:** Απομάκρυνση της KTP ως προς το γινόμενο συγκέντρωσης υπολειμματικού χλωρίου επί το χρόνο χλωρίωσης

Όσον αφορά, λοιπόν, την απομάκρυνσή του, από τα δεδομένα του διαγράμματος προκύπτει πως για διάρκεια χλωρίωσης μιας ώρας το ποσοστό απομάκρυνσης ήταν μόνο 27%, δείχνοντας έτσι πως η διεργασία της χλωρίωσης δεν είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική για την περίπτωση του ketoprofen. Σε παραπλήσια συμπεράσματα κατέληξαν και οι Pinkston και Sedlak οι οποίοι χρησιμοποίησαν διάλυμα συγκέντρωσης 15  $\mu\text{M}$  σε ketoprofen και προσέθεσαν χλώριο σε συγκέντρωση 30 φορές μεγαλύτερη. Η διαδικασία έλαβε χώρα σε τιμές pH από 5-10 και είχε διάρκεια 5 ημέρες, με το προκύπτον συμπέρασμα να είναι η μη αποτελεσματική απομάκρυνση της ουσίας (Pinkston and Sedlak, 2004).

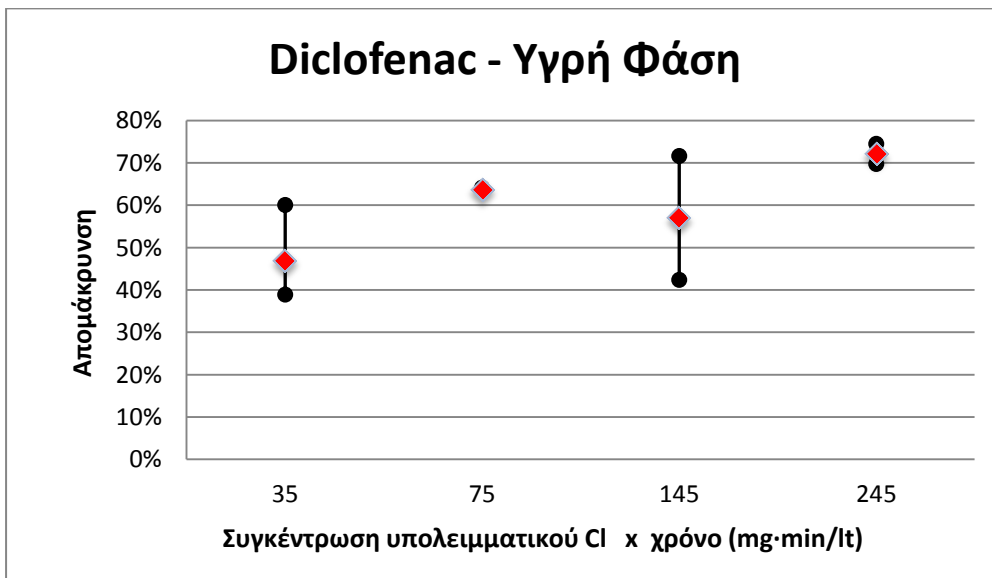
Παρακάτω, παρουσιάζονται διαγραμματικά, τα αποτελέσματα για το Diclofenac. Να αναφέρουμε σε αυτό το σημείο ότι για το DCF δεν καταφέραμε να μετρήσουμε δείγματα της στερεής φάσης και παρουσιάζουμε αποκλειστικά μετρήσεις δειγμάτων της διαλυτής φάσης.





**Διάγραμμα 51: Μεταβολή της συγκέντρωσης της DCF στην υγρή φάση κατά τη διάρκεια της χλωρίωσης**

Παρατηρούμε ότι η αρχική του συγκέντρωση είναι ιδιαίτερα χαμηλή σε σχέση με αυτήν που βάλαμε (960 ng/l). Αυτό, σίγουρα οφείλεται στο γεγονός ότι ένα μέρος της ουσίας προσροφήθηκε στην στερεή φάση και πιθανόν, ένα άλλο μέρος της να φωτοδιασπάστηκε, αφού όπως είδαμε και στην θεωρία, η DCF έχει ιδιαίτερη ευαισθησία στο ηλιακό φως.

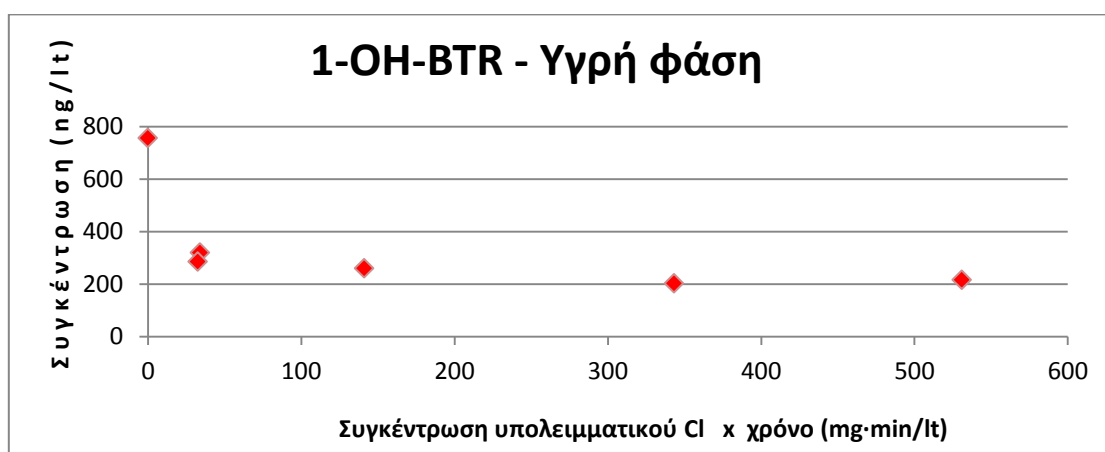


**Διάγραμμα 52: Απομάκρυνση της DCF από την υγρή φάση ως προς το γινόμενο συγκέντρωσης υπολειμματικού χλωρίου επί το χρόνο χλωρίωσης**

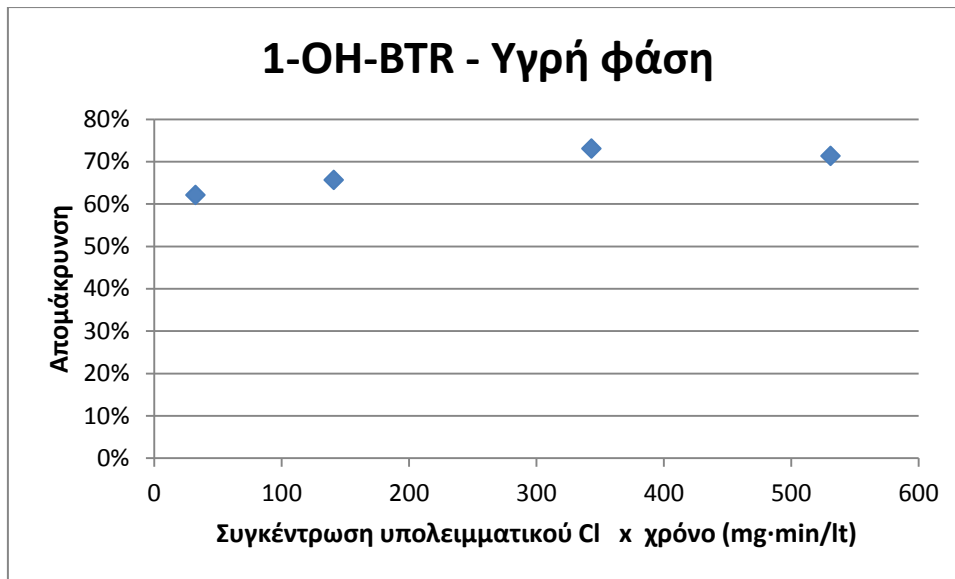
Όσον αφορά την απομάκρυνση, βλέπουμε ότι αυτή εξαρτάται άμεσα από τον χρόνο επαφής της DCF με το χρόνο. Στα πρώτα 2,5 λεπτά, η απομάκρυνση προσεγγίζει το 50% και βαθμιαία αυξάνεται για να φτάσει με το πέρας του πειράματος (40 λεπτά) στο 72%. Θα πρέπει, όμως να τονίσουμε σε αυτό το σημείο ότι η DFC στο πείραμά μας, δείχνει ιδιαίτερα ανθεκτική στο χλώριο σε σχέση με προηγούμενες μελέτες. Οι Quintana *et al* κατέληξαν στην πλήρη απομάκρυνση του diclofenac, σε πείραμα στο οποίο προσέθεσαν 1 μg/L diclofenac σε διάλυμα υπερκάρου νερού, με συγκέντρωση χλωρίου 10 mg/L και pH στην ουδέτερη περιοχή (Quintana *et al*, 2010). Με αυτό το συμπέρασμα, συμφωνεί και προηγούμενη διπλωματική του Τομέα.

### Αντιδιαβρωτικές Ουσίες

Συνεχίζοντας με τις αντιδιαβρωτικές ενώσεις, θα παρουσιάσουμε τα διαγράμματα που προέκυψαν για την 1-Υδροξυ-βενζοτρίαζόλη.



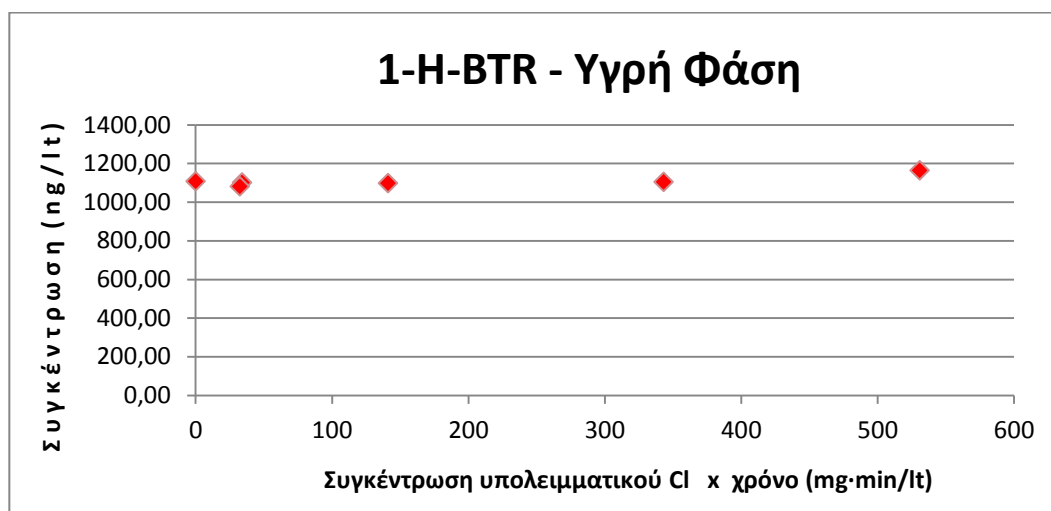
**Διάγραμμα 53: Μεταβολή της συγκέντρωσης της 1-OH-BTR στην υγρή φάση κατά τη διάρκεια της χλωρίωσης**



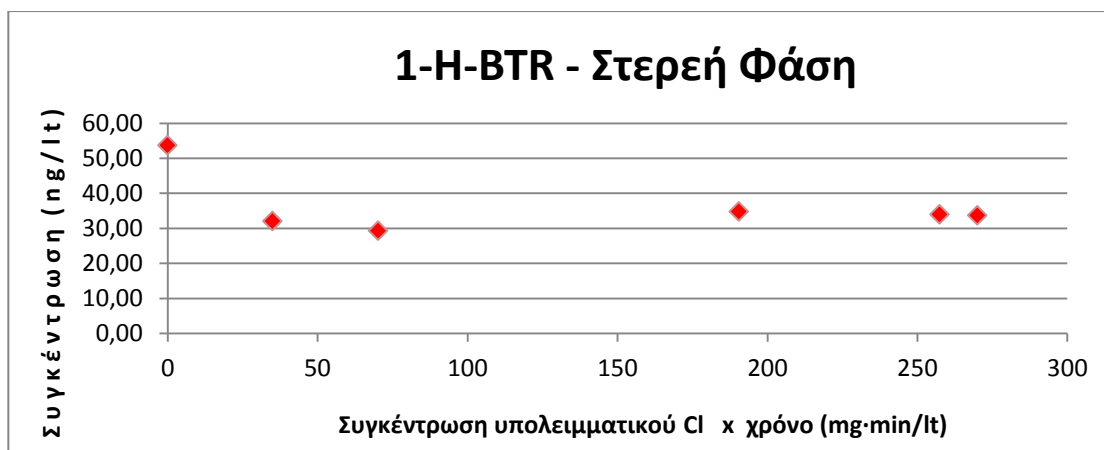
**Διάγραμμα 54: Απομάκρυνση της 1-OH-BTR από την υγρή φάση ως προς το γινόμενο συγκέντρωσης υπολειμματικού χλωρίου επί το χρόνο χλωρίωσης**

Η επίδραση λοιπόν της χλωρίωσης στην απομάκρυνση της 1-OH-BTR έχει θετικά αποτελέσματα καθώς από τα 2,5 πρώτα κίολας λεπτά επαφής με το Cl παρατηρήθηκε απομάκρυνση της τάξης του 62% η οποία συνεχίστηκε και έφτασε μέχρι το 71%. Συμπεραίνουμε, λοιπόν, ότι η χλωρίωση είναι ένας καλός τρόπος με τον οποίον μπορούμε να απομακρύνουμε την 1-OH-BTR από τα βιολογικά επεξεργασμένα αστικά λύματα.

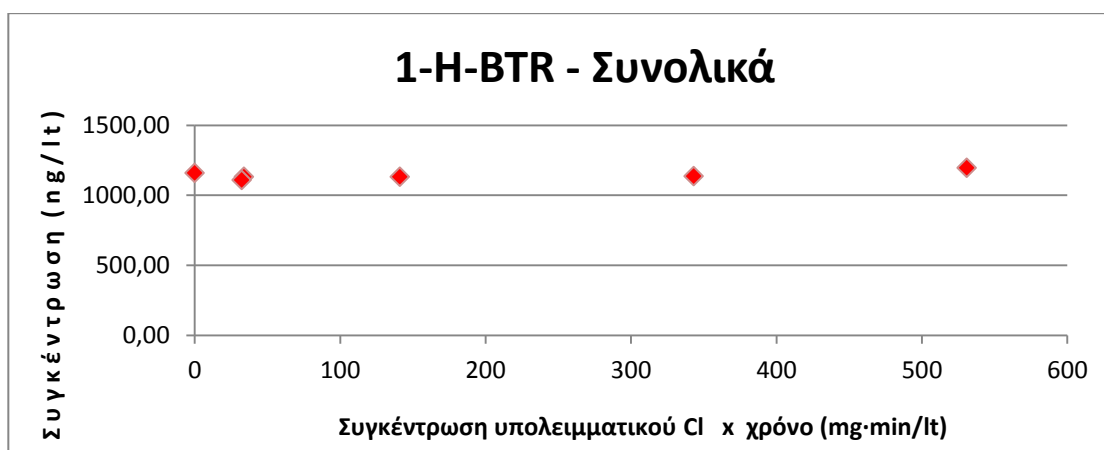
Ακολούθως, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του πειράματος χλωρίωσης για την βενζοτρίαζόλη.



**Διάγραμμα 55: Μεταβολή της συγκέντρωσης της BTR στην υγρή φάση κατά τη διάρκεια της χλωρίωσης**



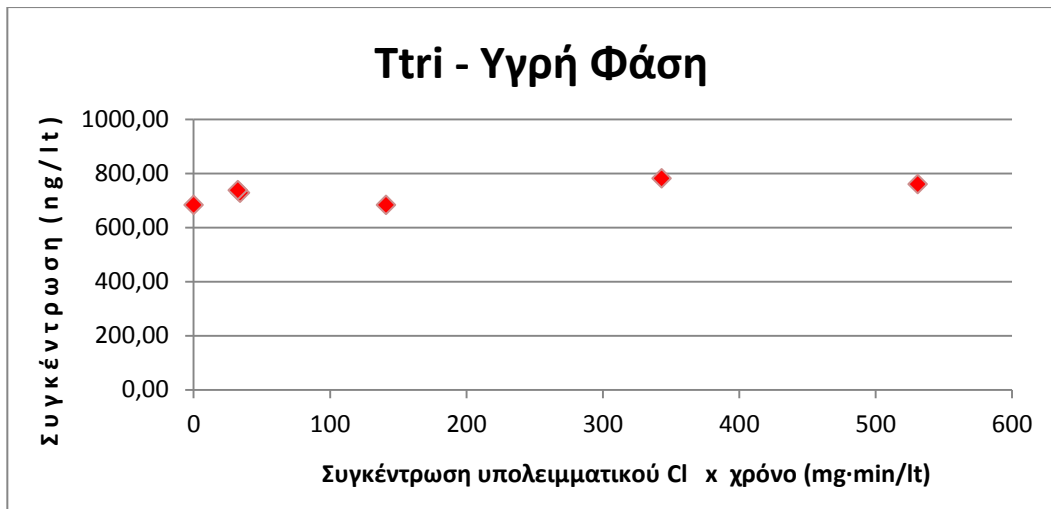
**Διάγραμμα 56:** Μεταβολή της συγκέντρωσης της BTR στην στερεά φάση κατά τη διάρκεια της χλωρίωσης



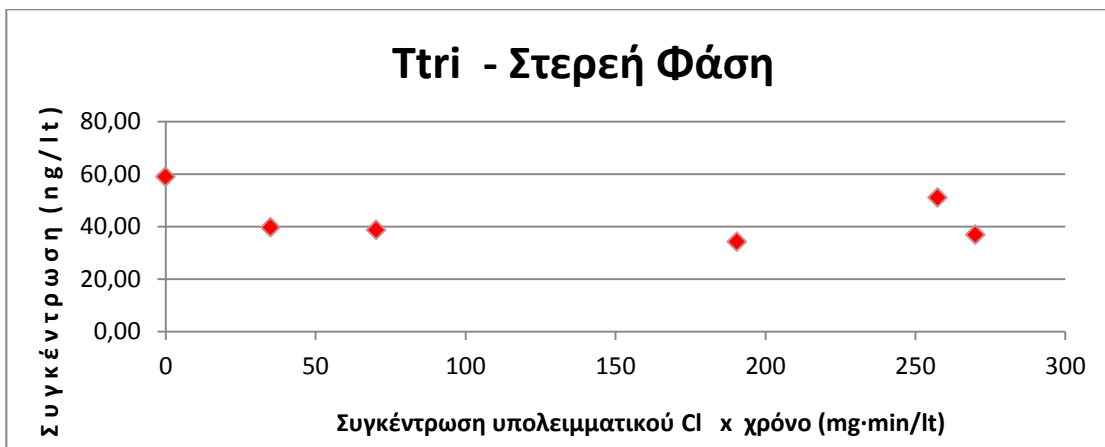
**Διάγραμμα 57:** Μεταβολή της συγκέντρωσης της BTR κατά τη διάρκεια της χλωρίωσης

Παρατηρούμε ουσιαστικά ότι δεν υπάρχει καμία επίδραση του Cl πάνω στη βενζοτρίαζόλη, τουλάχιστον όχι στα 40 λεπτά που τα φέρνουμε σε επαφή και όχι με αρχική συγκέντρωση Cl 25 mg/L. Έτσι, κρίνεται άσκοπο να δείξουμε διαγράμματα απομάκρυνσης. Η πτώση της συγκέντρωσης στα στερεά είναι πολύ μικρή, δεδομένου ότι η αρχική συγκέντρωση της ουσίας σε αυτά είναι σε επίπεδα ιχνών.

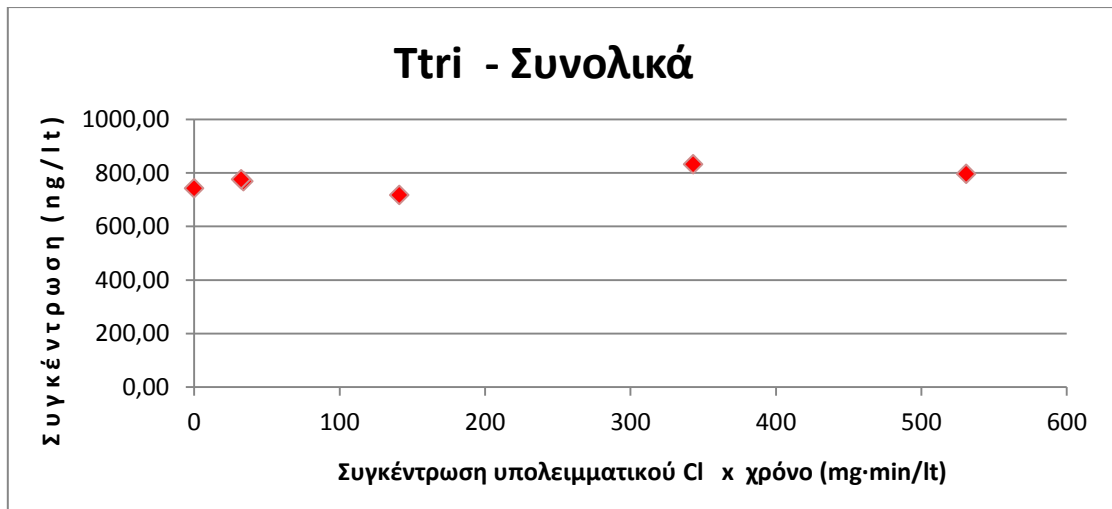
Στη συνέχεια, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για την τολυλτριαζόλη.



**Διάγραμμα 58:** Μεταβολή της συγκέντρωσης της Ttri στην υγρή φάση κατά τη διάρκεια της χλωρίωσης



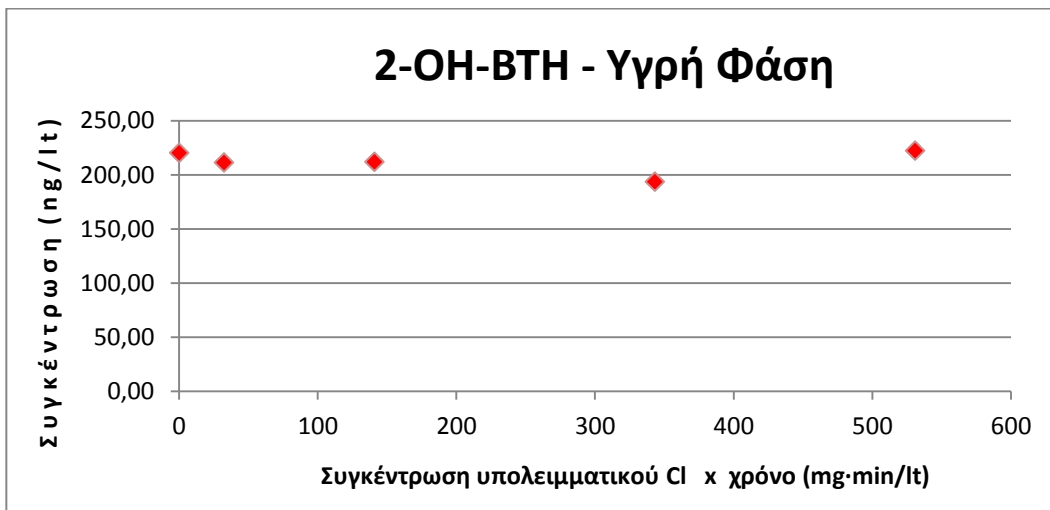
**Διάγραμμα 59:** Μεταβολή της συγκέντρωσης της Ttri στην στερεά φάση κατά τη διάρκεια της χλωρίωσης



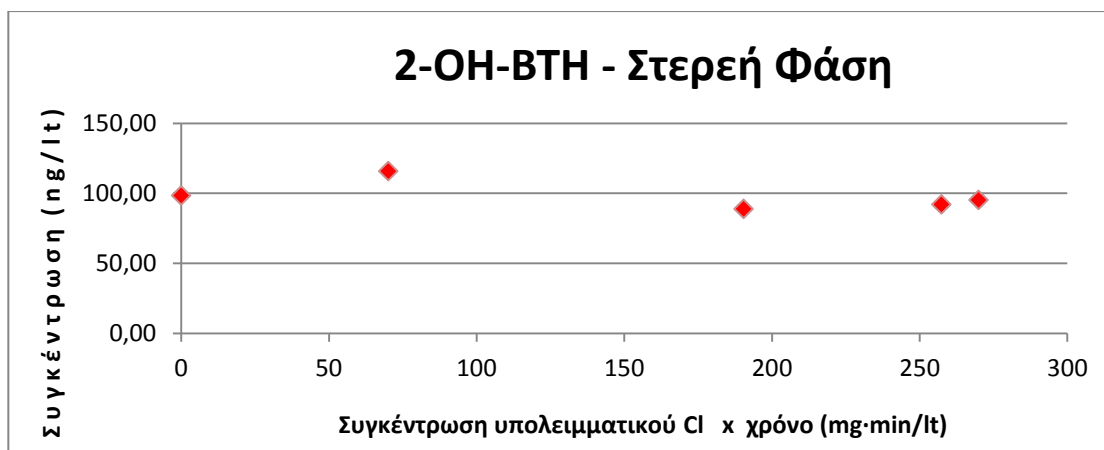
**Διάγραμμα 60: Μεταβολή της συγκέντρωσης της Ttri κατά τη διάρκεια της χλωρίωσης**

Όπως στη βενζοτριαζόλη, έτσι και στην τολυλτριαζόλη δεν φαίνεται να υπάρχει επίδραση του Cl στη συγκέντρωσή της.

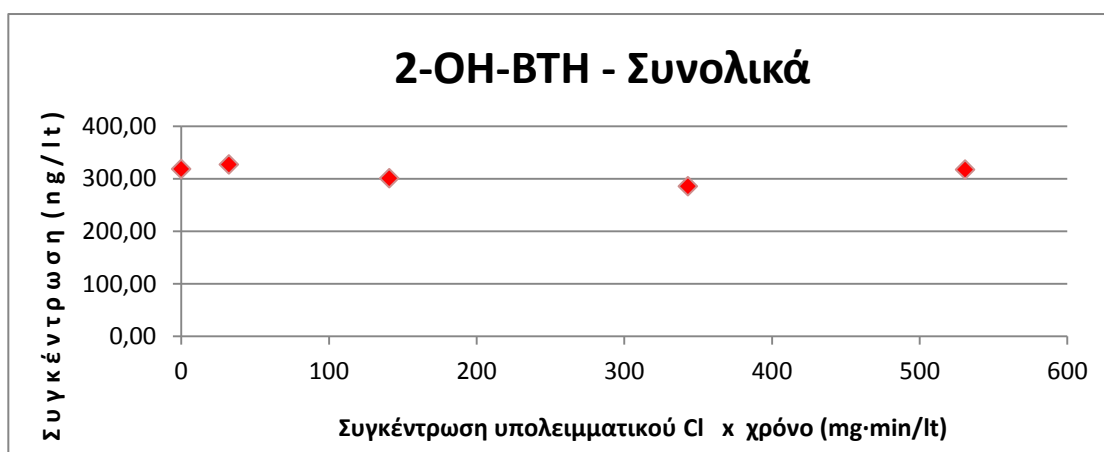
Παρακάτω, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεών μας για την 2-Υδροξυ-βενζοθειαζόλη.



**Διάγραμμα 61: Μεταβολή της συγκέντρωσης της 2-OH-BTH στην υγρή φάση κατά τη διάρκεια της χλωρίωσης**



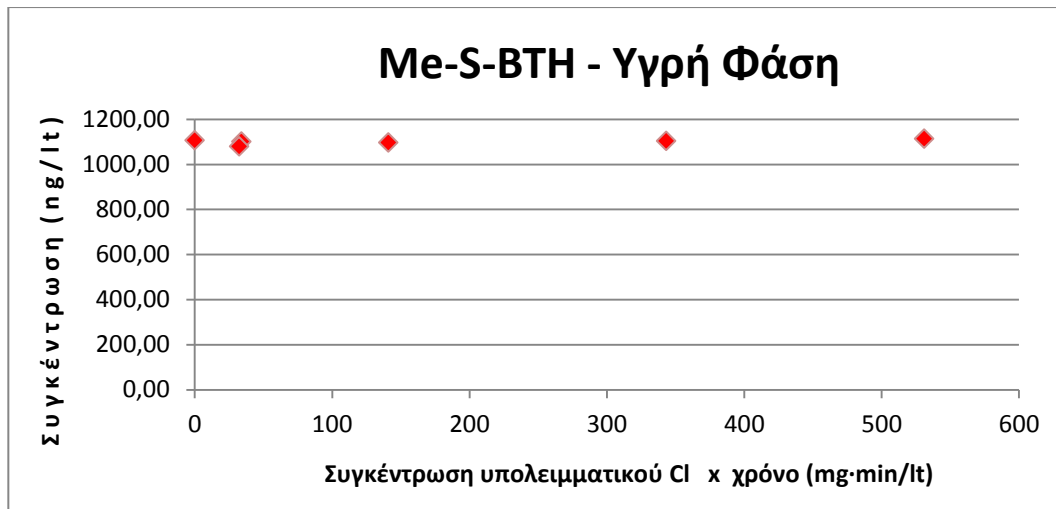
**Διάγραμμα 62:** Μεταβολή της συγκέντρωσης της 2-OH-BTH στην στερεά φάση κατά τη διάρκεια της χλωρίωσης



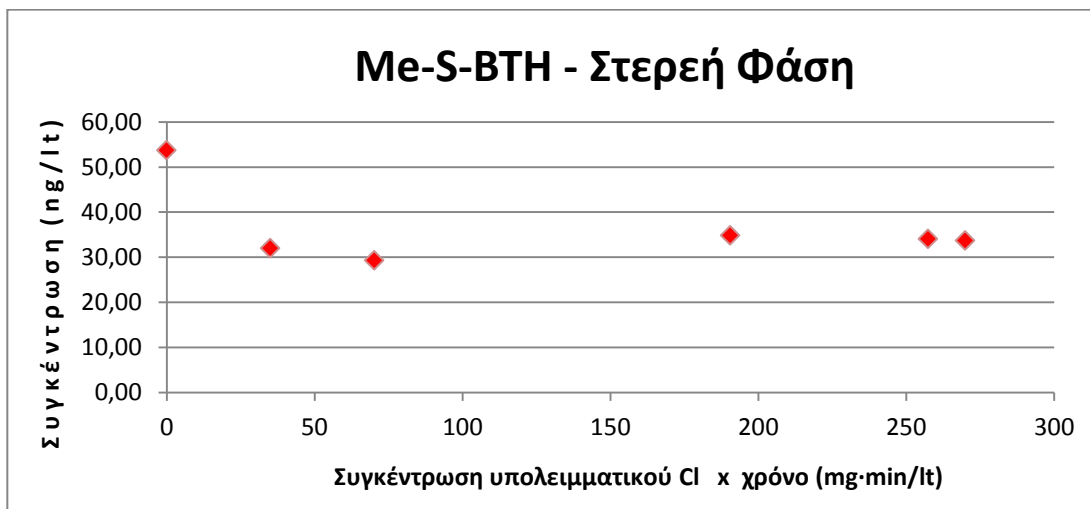
**Διάγραμμα 63:** Μεταβολή της συγκέντρωσης της 2-OH-BTH κατά τη διάρκεια της χλωρίωσης

Όπως στις προηγούμενες ενώσεις, έτσι και εδώ παρατηρούμε ότι η χλωρίωση δεν έχει κανένα αποτέλεσμα στην απομάκρυνσή τους.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του πειράματος χλωρίωσης πάνω στην μεθυλ-θειο-βενζοθειαζόλη.



**Διάγραμμα 64:** Μεταβολή της συγκέντρωσης της Me-S-BTH στην υγρή φάση κατά τη διάρκεια της χλωρίωσης



**Διάγραμμα 65:** Μεταβολή της συγκέντρωσης της Me-S-BTH στην στερεή φάση κατά τη διάρκεια της χλωρίωσης



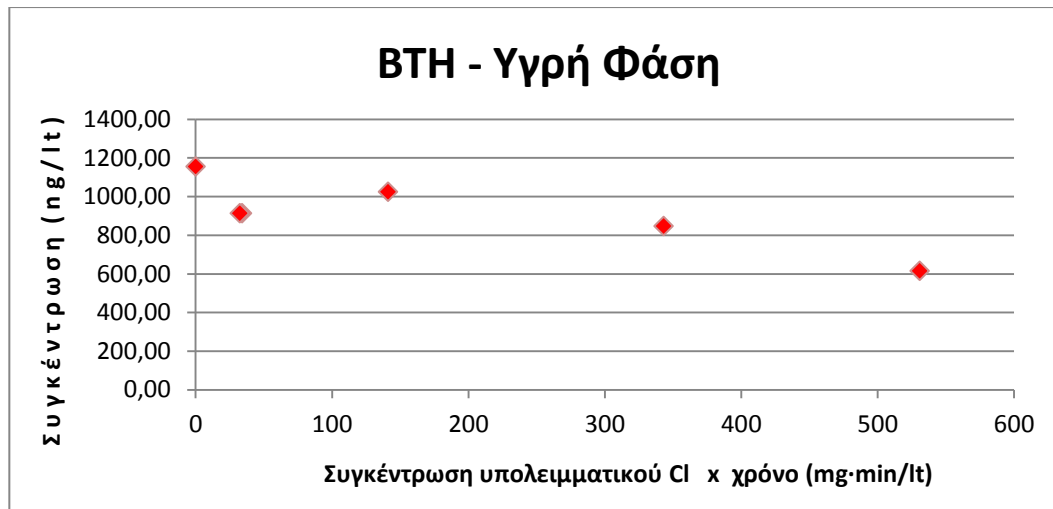


**Διάγραμμα 66: Μεταβολή της συγκέντρωσης της Me-S-BTH κατά τη διάρκεια της χλωρίωσης**

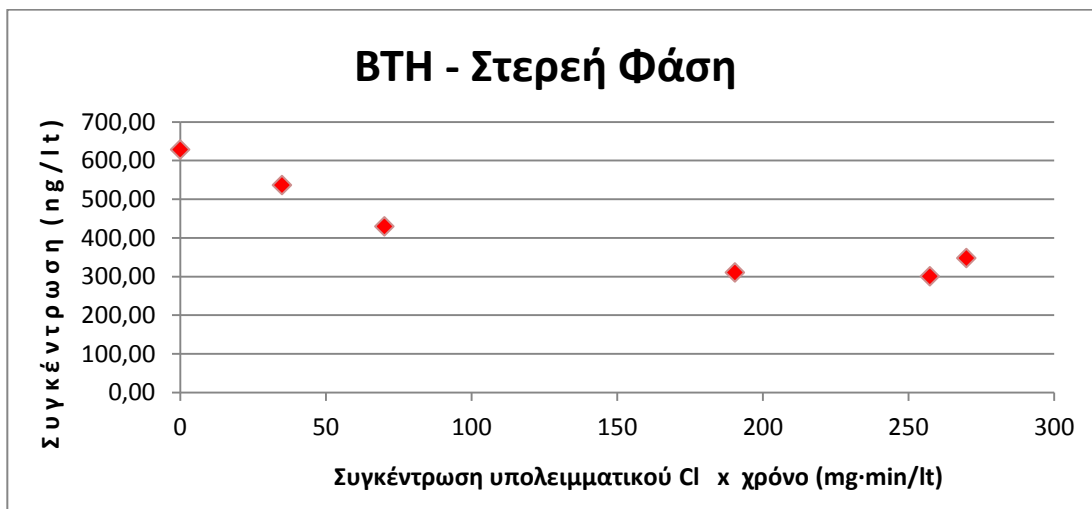
Και σε αυτή την περίπτωση παρατηρούμε ότι το Cl δεν έχει καμία επίδραση πάνω στη συγκέντρωση της Me-S-BTH.

Το γεγονός ότι το Cl δεν επηρεάζει καθ' οποιονδήποτε τρόπο τη συγκέντρωση των παραπάνω ουσιών και στην υγρή και στη στερεή φάση ίσως εξηγεί και την απουσία βιβλιογραφίας πάνω στις επιπτώσεις του Cl σε αυτές τις ουσίες, αφού αυτές είναι ανύπαρκτες. Εδώ όμως θα πρέπει να εξαιρέσουμε την 2-Υδροξυ-βενζοθειαζόλη, η οποία σύμφωνα με τη βιβλιογραφία μετά από επαφή της βενζοθειαζόλης με το Cl, διάρκειας 24 έως 48 ωρών, αυξάνεται η συγκέντρωσή της αφού φαίνεται πως είναι παράγωγο της διεργασίας αυτής.

Τέλος, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της χλωρίωσης στην απομάκρυνση της βενζοθειαζόλης, η οποία όπως αναφέρεται και πιο πάνω, είναι και η μόνη που επηρεάζεται από την επαφή της με το Cl.

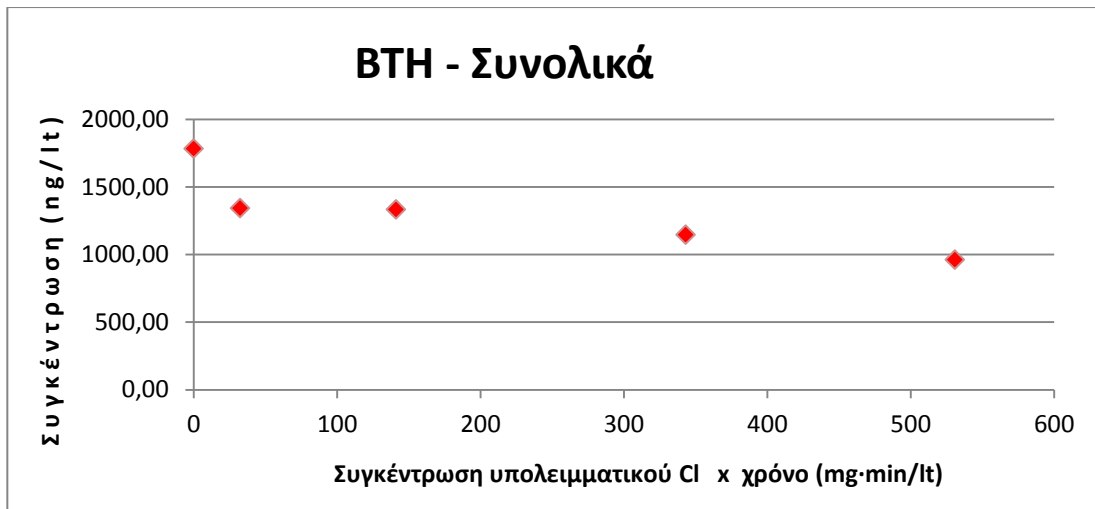


**Διάγραμμα 67:** Μεταβολή της συγκέντρωσης της BTH στην υγρή φάση κατά τη διάρκεια της χλωρίωσης



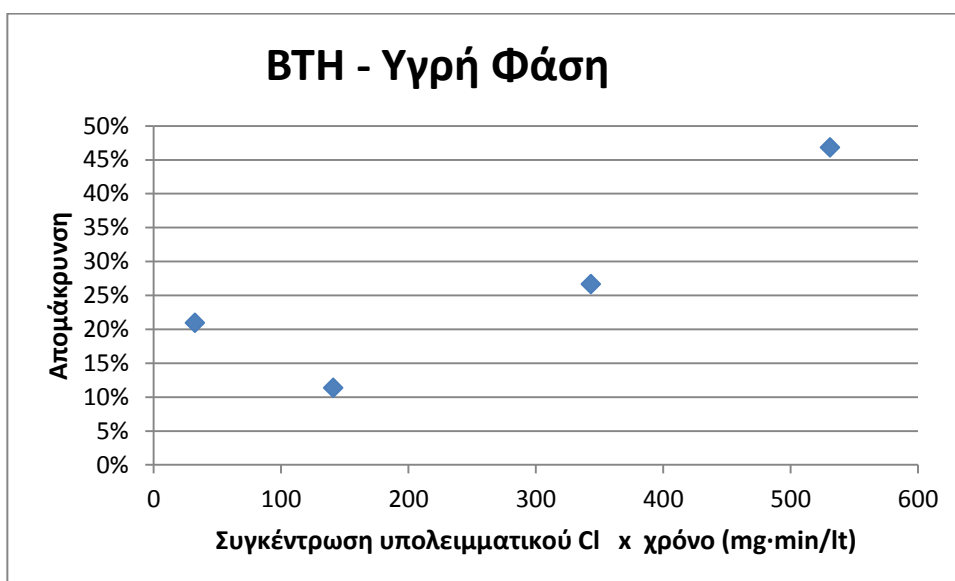
**Διάγραμμα 68:** Μεταβολή της συγκέντρωσης της BTH στην στερεή φάση κατά τη διάρκεια της χλωρίωσης

Παρατηρούμε την μεγάλη αρχική συγκέντρωση (θυμίζουμε ότι εμείς βάλαμε 960 ng/l) τόσο στα διαλυτά μας δείγματα όσο και στα στερεά. Η κατανομή στην υγρή φάση(65%) είναι κοντά με αυτή από το προηγούμενο πείραμα (70%).

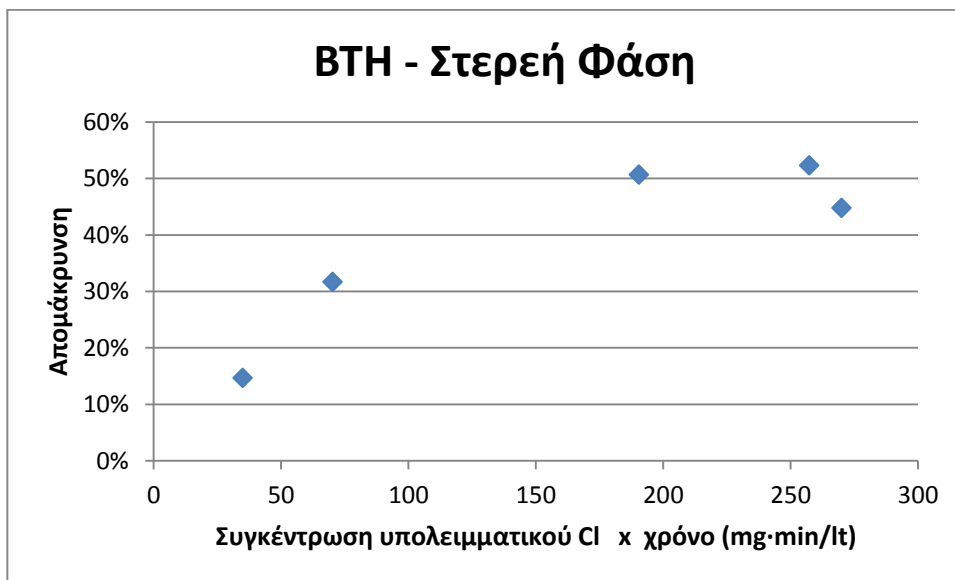


**Διάγραμμα 69: Μεταβολή της συγκέντρωσης της BTH κατά τη διάρκεια της χλωρίωσης**

Όσον αφορά στην απομάκρυνση από την υγρή φάση, αυτή δεν ξεκινά άμεσα και ραγδαία, αλλά βλέπουμε μια σταδιακή αύξησή της με την πάροδο του χρόνου. Έτσι, ξεκινά από ένα ποσοστό γύρω στο 20% στα πρώτα 2,5 λεπτά επαφής με το χλώριο, για να καταλήξει σε ένα ποσοστό της τάξης του 46% με το πέρας του πειράματος(40 λεπτά). Η απομάκρυνση στην στερεά φάση, παρουσιάζει περίπου την ίδια εικόνα με προηγούμενως. Ξεκινά από ένα ποσοστό κοντά στο 15% τα πρώτα 2,5 λεπτά για να καταλήξει στο 50% με το τέλος του πειράματος.

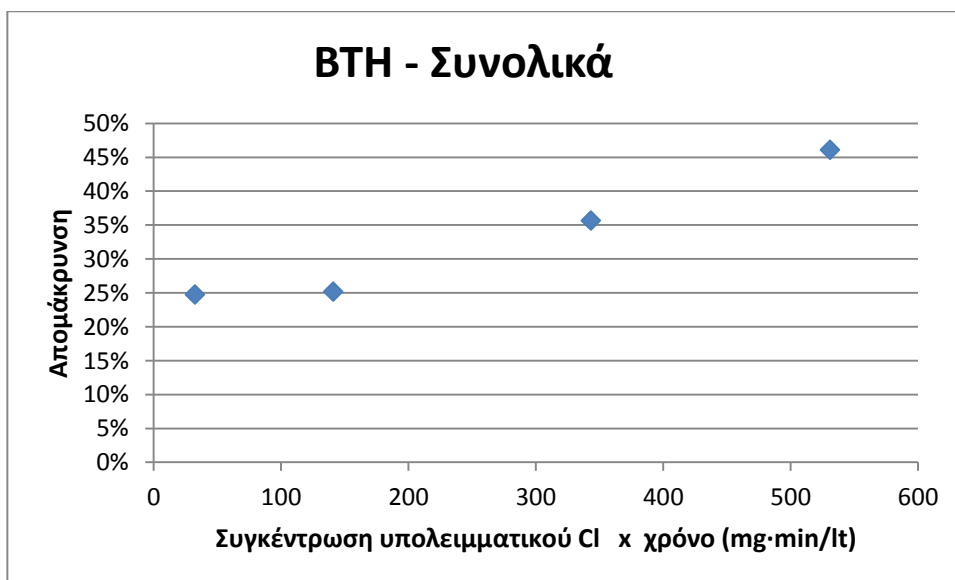


**Διάγραμμα 70: Απομάκρυνση της BTH από την υγρή φάση ως προς το γινόμενο συγκέντρωσης υπολειμματικού χλωρίου επί το χρόνο χλωρίωσης**



**Διάγραμμα 71:** Απομάκρυνση της BTH από την στερεή φάση ως προς το γινόμενο συγκέντρωσης υπολειμματικού χλωρίου επί το χρόνο χλωρίωσης

Συνολικά, λοιπόν, η απομάκρυνση της BTH για μικρές δόσεις φτάνει τα επίπεδα του 25% ενώ σε μεγαλύτερες, μπορεί να προσεγγίσει και το 45%. Συμπερασματικά, για τις αντιδιαβρωτικές ουσίες, η χλωρίωση, δεν είναι ο πλέον δόκιμος τρόπος απομάκρυνσής τους από τα δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα.



**Διάγραμμα 72:** Απομάκρυνση της BTH ως προς το γινόμενο συγκέντρωσης υπολειμματικού χλωρίου επί το χρόνο χλωρίωσης

### 4.3. Εξακρίβωση του ρόλου του pH στις συγκεντρώσεις των ουσιών και στην απομάκρυνσή τους μέσω χλωρίωσης

Όπως αναφέρθηκε και στην θεωρία, η απομάκρυνση των 15 ενδοκρινικών διαταρακτών ,φαρμακευτικών και αντιδιαβρωτικών ουσιών που εξετάζουμε στην εργασία αυτή, από τα δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα του ΚΕΛΨ, επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από το pH. Αυτόν ακριβώς τον βαθμό προσπαθήσαμε να εξακριβώσουμε με το συγκεκριμένο πείραμα, τα αποτελέσματα του οποίου φαίνονται παρακάτω.

Στα δείγματα προστέθηκαν οι ουσίες σε συγκέντρωση 960 ng/L και χλωρίνη του εμπορίου αρχικής συγκέντρωσης 15 mg Cl<sub>2</sub>/L. Στη συνέχεια το πείραμα όπως περιγράφηκε παραπάνω πραγματοποιήθηκε σε τρεις επαναλήψεις.

Αρχικά, μετρήθηκαν τα φυσικά χαρακτηριστικά των λυμάτων, που φαίνονται παρακάτω.

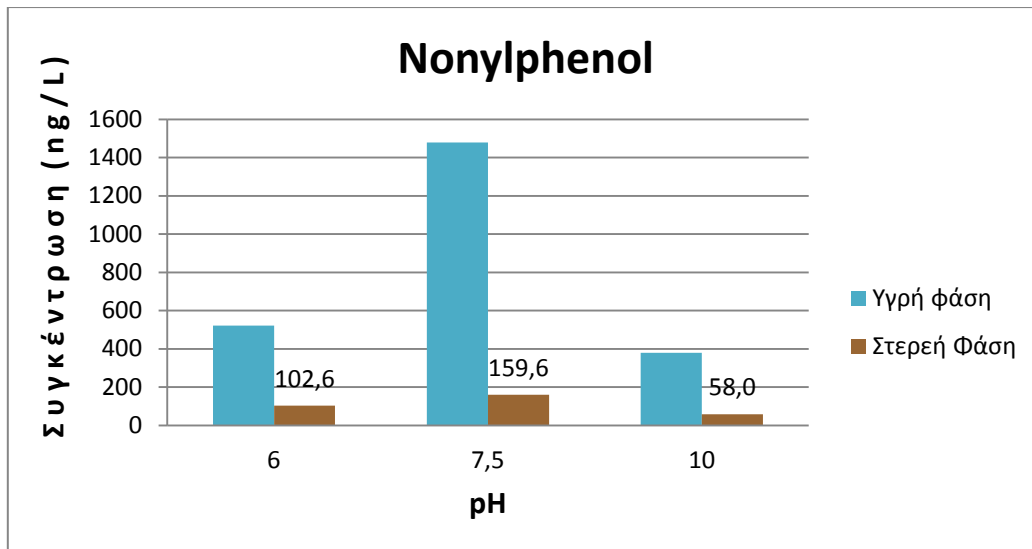
**Πίνακας 21: Φυσικά χαρακτηριστικά των επεξεργασμένων λυμάτων του πειράματος**

TSS (mg/lit)	VSS (mg/lit)	NTU	pH	COD tot (mg/lit)	COD sol (mg/lit)	T (°C)
5,5	4,8	1,59	7,09	30,59	30,09	21,1

Επίσης, ελήφθησαν δείγματα μετά την ρύθμιση του pH αλλά πριν την χλωρίωση για να εξετάσουμε τι συμβαίνει σε αυτές καθ' αυτές τις ουσίες με την αλλαγή του pH. Επιλέξαμε Ct=80mg\*min/l το οποίο είναι τυπικό των δόσεων που χρησιμοποιούνται σε μια ΕΕΛ. Τέλος, θυμίζουμε ότι το pH ρυθμίστηκε στις τιμές 6, 7.5 και 10.

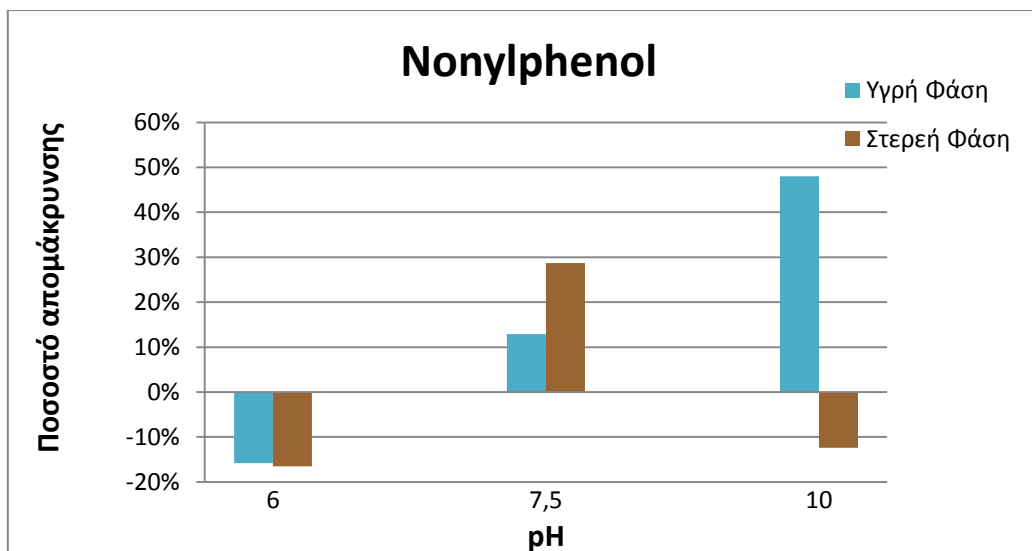
#### *Ορμονικοί Διαταράκτες*

Αρχικά παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για την NP.



**Διάγραμμα 73: Μεταβολή της συγκέντρωσης της NP σε σχέση με το pH**

Παρατηρούμε ραγδαία μείωση της αρχικής συγκέντρωσης και σε όξινες αλλά και βασικές συνθήκες στην υγρή φάση. Η μόνη λογική εξήγηση για αυτό μπορεί να είναι το ανθρώπινο λάθος, η αστοχία του αέριου χρωματογράφου ή η επίδραση των ρυθμιστών του pH με την NP. Στην στερεά φάση η μείωση φαίνεται να είναι μικρότερη αλλά γενικά δεν διακινδυνεύουμε να βγάλουμε συμπεράσματα από αυτό το διάγραμμα.

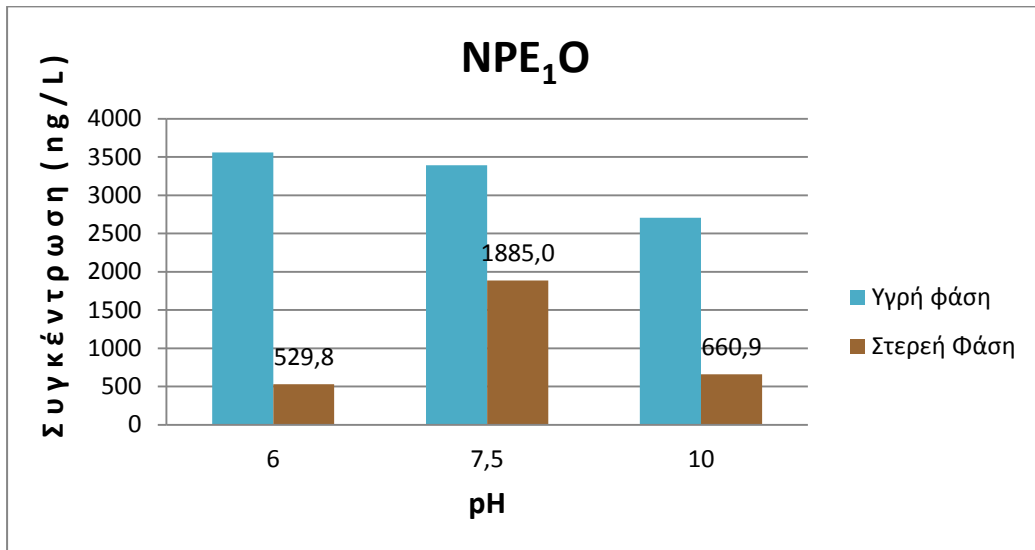


**Διάγραμμα 74: Μεταβολή της απομάκρυνσης της NP σε σχέση με το pH**

Όσον αφορά την απομάκρυνση κατά την χλωρίωση, σε ουδέτερο pH οι απομακρύνσεις και στην υγρή και στην στερεά φάση, φαίνεται να είναι μικρότερες από αυτές που υπολογιστήκαν στο προηγούμενο πείραμα (29% στην υγρή φάση και 47% στην

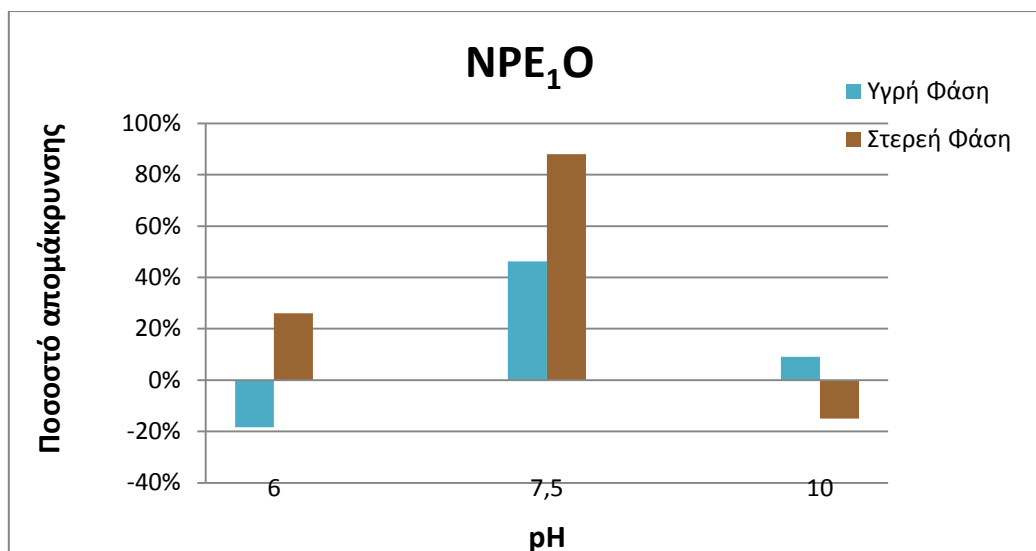
στερεά). Σε σχετικά όξινες συνθήκες φαίνεται πως αντί για απομάκρυνση έχουμε παραγωγή NP. Σε σχετικά βασικές συνθήκες η απομάκρυνση της NP από την υγρή φάση φαίνεται να αυξάνει κοντά στο 50%, ενώ στην στερεή φάση φαίνεται και πάλι να έχουμε παραγωγή NP. Από αυτό το διάγραμμα μπορεί να μας μείνει σαν σχετικά ασφαλές συμπέρασμα ότι σε πιο βασικές συνθήκες θα έχουμε μεγαλύτερη απομάκρυνση της NP, τουλάχιστον στην υγρή φάση.

Στην συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για την NP1.



**Διάγραμμα 75: Μεταβολή της συγκέντρωσης της NPE1O σε σχέση με το pH**

Για την υγρή φάση φαίνεται ότι σε σχετικά όξινες και ουδέτερες συνθήκες, η τιμή της συγκέντρωσης δεν μεταβάλλεται. Σε βασικές συνθήκες έχουμε μια μεγάλη μεταβολή, της τάξης του 20%. Για την στερεή φάση, η μεταβολή φαίνεται να είναι μεγαλύτερη και στις δύο ρυθμισμένες τιμές pH.

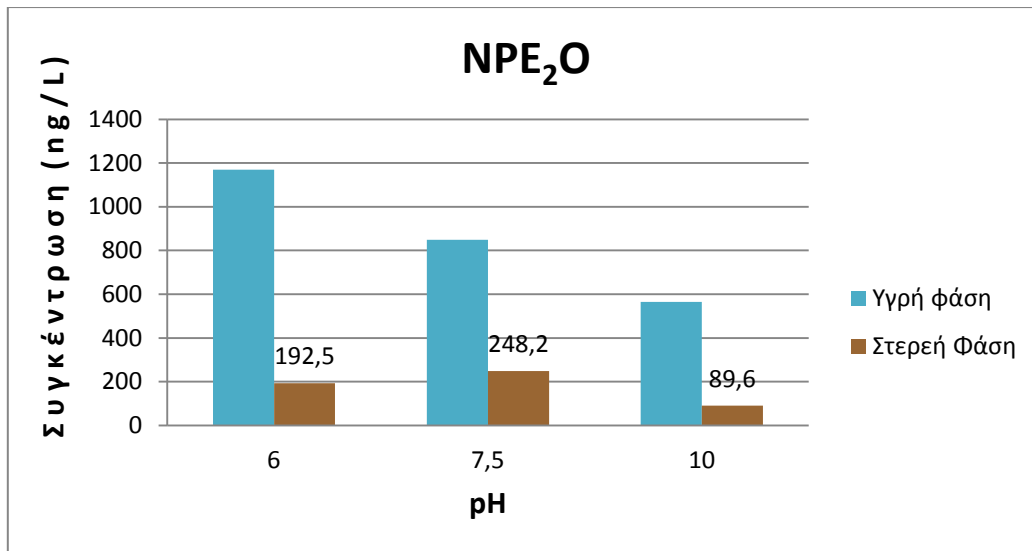


**Διάγραμμα 76: Μεταβολή της απομάκρυνσης της NPE1O σε σχέση με το pH**

Όσον αφορά την απομάκρυνση κατά την χλωρίωση, σε ουδέτερο pH η απομάκρυνση στην υγρή φάση φαίνεται να είναι κατά πολύ μικρότερη από αυτή που υπολογίστηκε στο προηγούμενο πείραμα(70%) ενώ στην στερεά φάση είναι αρκετά μεγαλύτερη από προηγουμένως(50%). Σε σχετικά όξινες συνθήκες φαίνεται πως αντί για απομάκρυνση έχουμε παραγωγή NPE1O. Σε σχετικά βασικές συνθήκες η απομάκρυνση της NPE1O από την υγρή φάση φαίνεται να μειώνεται κοντά στο 10%, ενώ στην στερεή φάση φαίνεται και πάλι να έχουμε παραγωγή NP. Από αυτό το διάγραμμα μπορεί να μας μείνει σαν σχετικά ασφαλές συμπέρασμα ότι σε πιο βασικές συνθήκες θα έχουμε μικρότερη απομάκρυνση της NPE1O, γεγονός το οποίο, όπως είδαμε στην θεωρία, επιβεβαιώνεται και από την βιβλιογραφία.

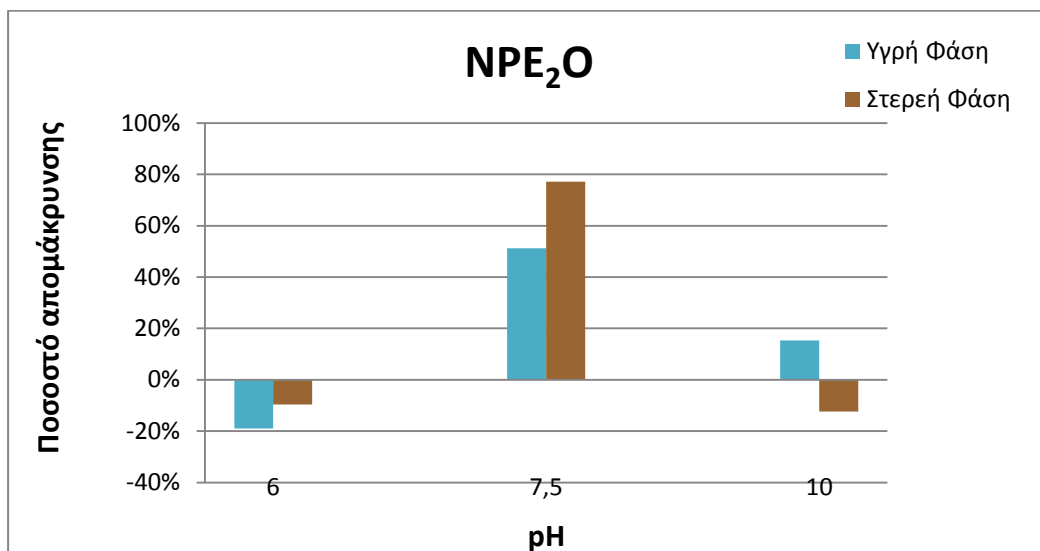
Στην συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για την NPE2O.





**Διάγραμμα 77: Μεταβολή της συγκέντρωσης της NP2EO σε σχέση με το pH**

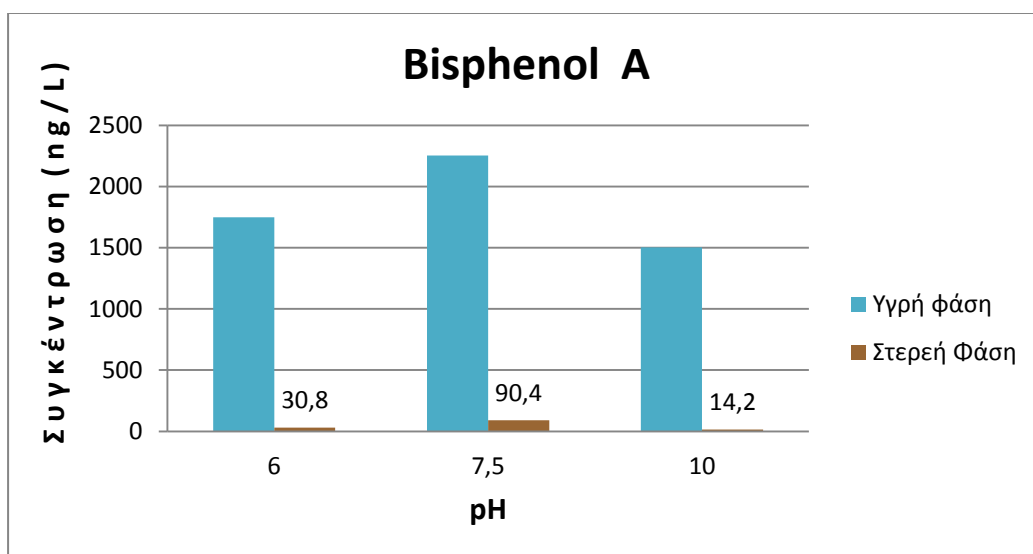
Στο ουδέτερο pH ,φαίνεται η αρχική συγκέντρωση να έχει παραμείνει σταθερή, ενώ σε όξινο pH φαίνεται ότι υπάρχει μικρότερη προσρόφηση στα στερεά και άρα μεγαλύτερη συγκέντρωση στην υγρή φάση. Αντίθετα σε βασικές συνθήκες φαίνεται να υπάρχει μείωση και στην υγρή φάση και στην στερεά.



**Διάγραμμα 78: Μεταβολή της απομάκρυνσης της NP2EO σε σχέση με το pH**

Όσον αφορά την απομάκρυνση κατά την χλωρίωση, σε ουδέτερο pH στην υγρή φάση είναι λίγο υψηλότερη από αυτή που υπολογίστηκε στο προηγούμενο πείραμα(40%) και στην στερεά, αρκετά υψηλότερη. Αυτό ίσως έχει να κάνει με τα χαμηλά επίπεδα αιωρούμενων στερεών που μετρήθηκαν σε αυτά τα επεξεργασμένα λύματα. Σε σχετικά όξινες συνθήκες φαίνεται πως αντί για απομάκρυνση έχουμε παραγωγή NP<sub>2</sub>EO. Σε σχετικά βασικές συνθήκες η απομάκρυνση της NP από την υγρή φάση φαίνεται να πέφτει κοντά στο 15%, ενώ στην στερεή φάση φαίνεται και πάλι να έχουμε παραγωγή NP.

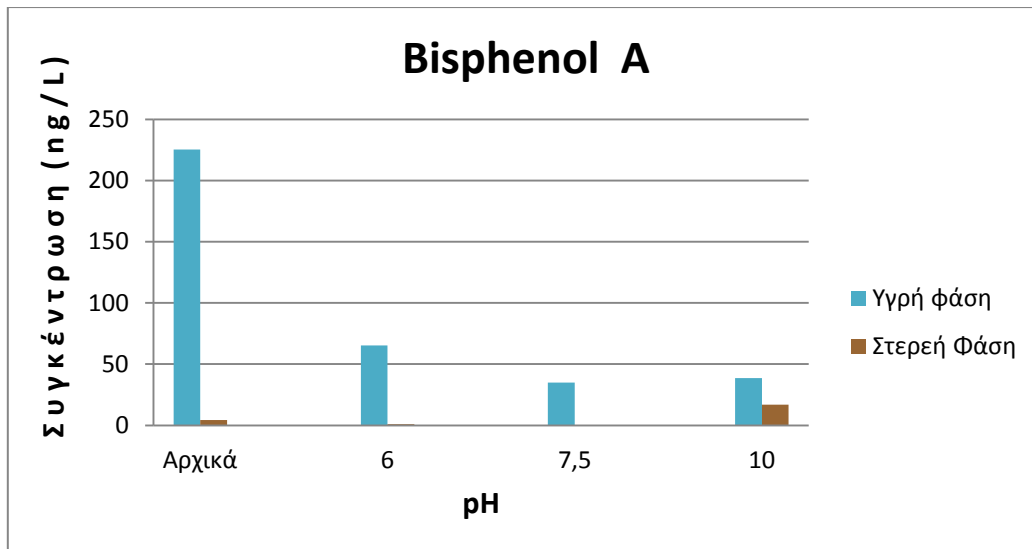
Στην συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για την BPA.



**Διάγραμμα 79: Μεταβολή της συγκέντρωσης της BPA σε σχέση με το pH**

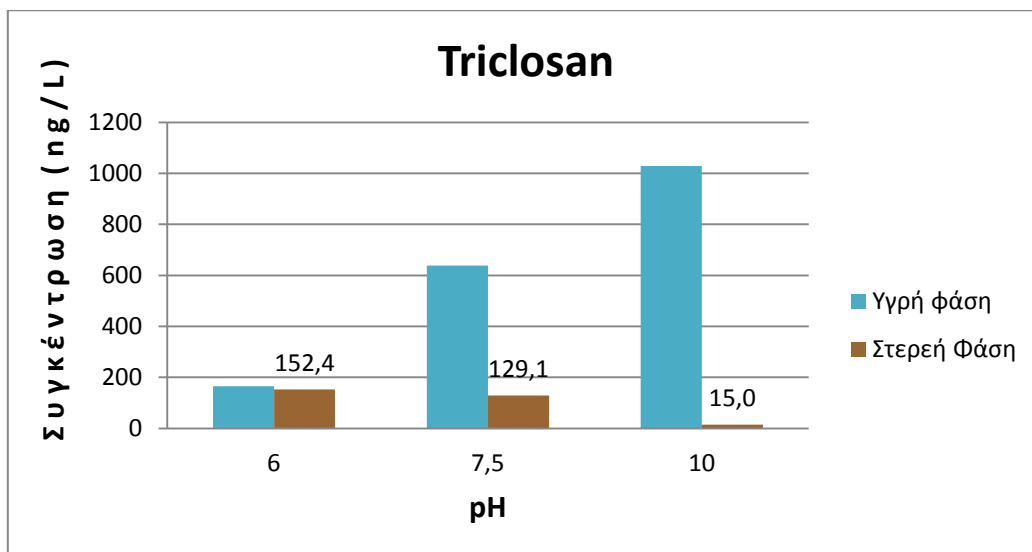
Παρατηρούμε ραγδαία μείωση της αρχικής συγκέντρωσης και σε όξινες αλλά και βασικές συνθήκες στην υγρή φάση. Η μόνη λογική εξήγηση για αυτό μπορεί να είναι το ανθρώπινο λάθος, η αστοχία του αέριου χρωματογράφου ή η επίδραση των ρυθμιστών του pH με την NP. Στην στερεά φάση η μείωση φαίνεται να είναι μικρότερη αλλά γενικά δεν διακινδυνεύουμε να βγάλουμε συμπεράσματα και από αυτό το διάγραμμα.

Στο επόμενο διάγραμμα επιλέξαμε αντί για απομάκρυνση να δείξουμε αρχικές και τελικές συγκεντρώσεις, καθώς η αποτύπωση απομακρύνσεων θα ήταν αδόκιμη. Παρατηρούμε την μεγαλύτερη μείωση σε ουδέτερες συνθήκες γεγονός που επαληθεύεται και από την βιβλιογραφία. Τέλος, παρατηρείται μια μεγάλη αύξηση στην συγκέντρωση της BPA στην στερεή φάση, σε βασικές συνθήκες. Συμπεραίνουμε, λοιπόν, σε τέτοιες συνθήκες η τάση για προσρόφηση στα στερεά της εν λόγω ουσίας αυξάνεται.



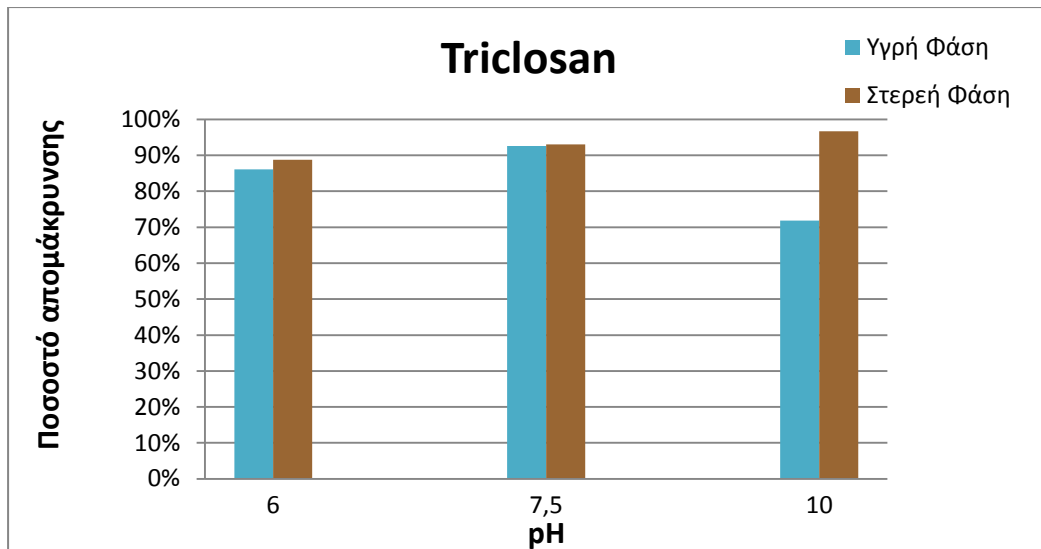
**Διάγραμμα 80: Μεταβολή της απομάκρυνσης της BPA σε σχέση με το pH**

Ακολούθως, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για την TCS.



**Διάγραμμα 81: Μεταβολή της συγκέντρωσης της TCS σε σχέση με το pH**

Παρατηρούμε και πάλι την ραγδαία μείωση της συγκέντρωσης της TCS, σε όξυνες συνθήκες και μια πιο μικρή μείωση σε ουδέτερο pH. Βλέποντας και τις διακυμάνσεις των στερεών, που μειώνονται όσο το pH αυξάνεται, αντιλαμβανόμαστε ότι σε βασικές συνθήκες αυξάνεται η κινητικότητα του TCS.

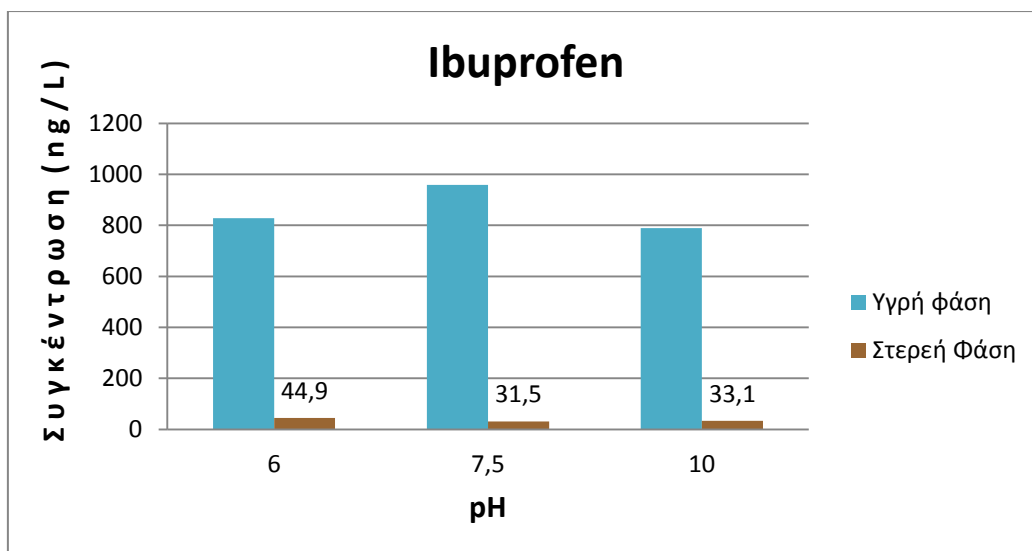


**Διάγραμμα 82: Μεταβολή της απομάκρυνσης της TCS σε σχέση με το pH**

Όσον αφορά την απομάκρυνση παρατηρούμε ότι σε ουδέτερες και όξινες συνθήκες, αυτή είναι σχεδόν στα ίδια υψηλά επίπεδα ενώ σε βασικές συνθήκες παρατηρείται μια μείωση. Τα αποτελέσματα αυτά συμπίπτουν με μελέτη των Rule et al.(2005) όπου βρέθηκε ότι η TCS αντιδρά πιο αργά με το χλώριο, σε  $pH > 8$  ενώ φαίνεται να επηρεάζεται ευμενώς η απομάκρυνση της εν λόγω ουσίας σε ένα εύρος pH μεταξύ 3,5 και 6,5. Συγκρίνοντας την τιμή της απομάκρυνσης που υπολογίσαμε για ουδέτερο pH με αυτή του προηγούμενου πειράματος βλέπουμε ότι αυτές είναι στα ίδια σχεδόν επίπεδα (91% στα διαλυτά δείγματα και 99% στα στερεά).

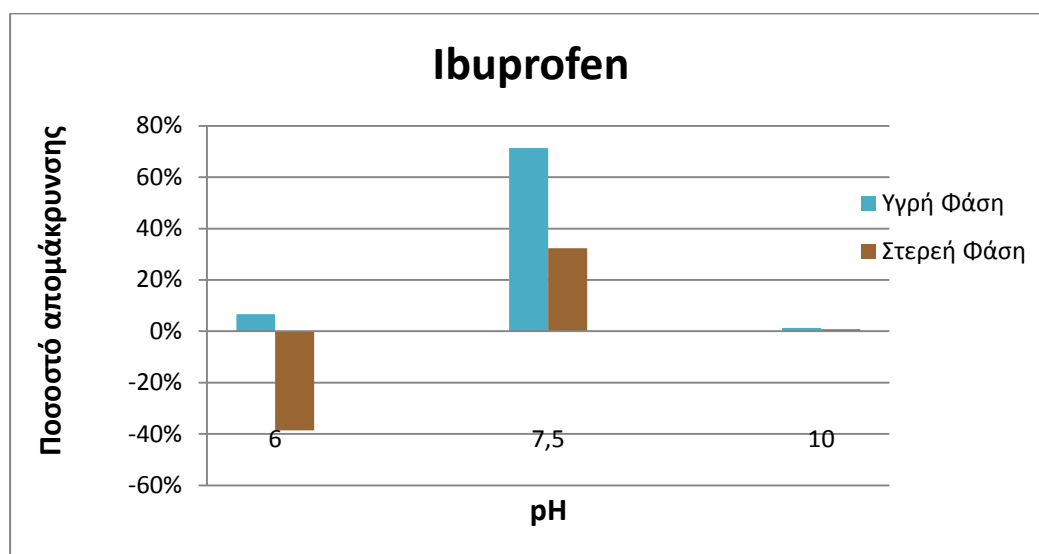
### *Φαρμακευτικές ουσίες*

Συνεχίζουμε την παρουσίαση των αποτελεσμάτων με την Ιμπουπροφένη.



**Διάγραμμα 83: Μεταβολή της συγκέντρωσης της IBF σε σχέση με το pH**

Παρατηρούμε και πάλι την μείωση (πιο μικρή από αυτή που είδαμε στις παραπάνω ουσίες) της συγκέντρωσης της IBF, και σε όξυνες συνθήκες και σε βασικές. Βλέποντας και τις συγκεντρώσεις των στερεών, που αυξάνονται σε όξινο pH, αντιλαμβανόμαστε ότι πιθανόν σε όξυνες συνθήκες μειώνεται η κινητικότητα του IBF.

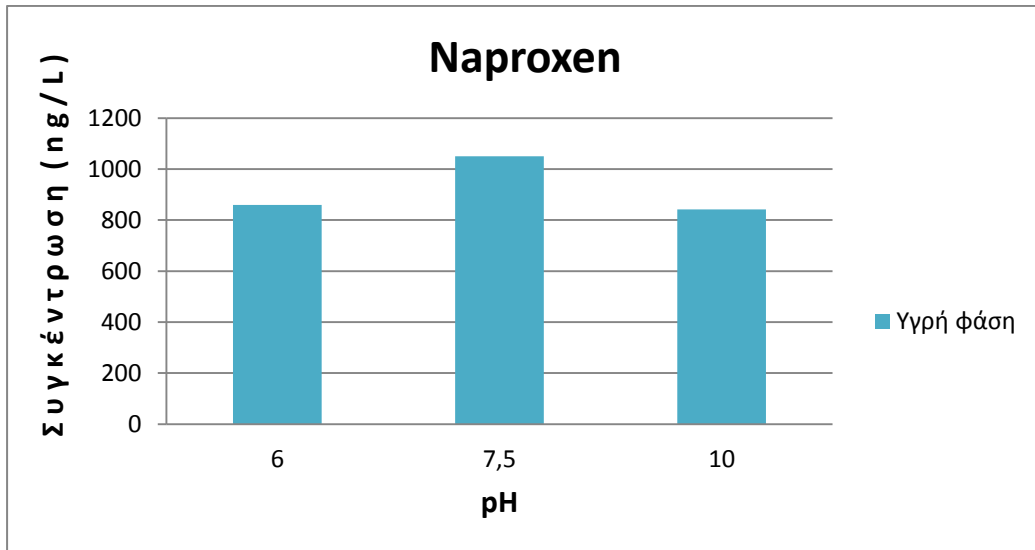


**Διάγραμμα 84: Μεταβολή της απομάκρυνσης της IBF σε σχέση με το pH**

Όσον αφορά την απομάκρυνση, αυτή φαίνεται να επηρεάζεται καθοριστικά από το pH, καθώς στις ακραίες τιμές που έχουμε επιλέξει δεν υφίσταται ουσιαστικά απομάκρυνση. Ακόμα, διαπιστώνουμε την μεγάλη τάση για προσρόφηση στα στερεά που προκαλούν στην IBF οι όξυνες συνθήκες. Η τιμή της απομάκρυνσης στην ουδέτερη

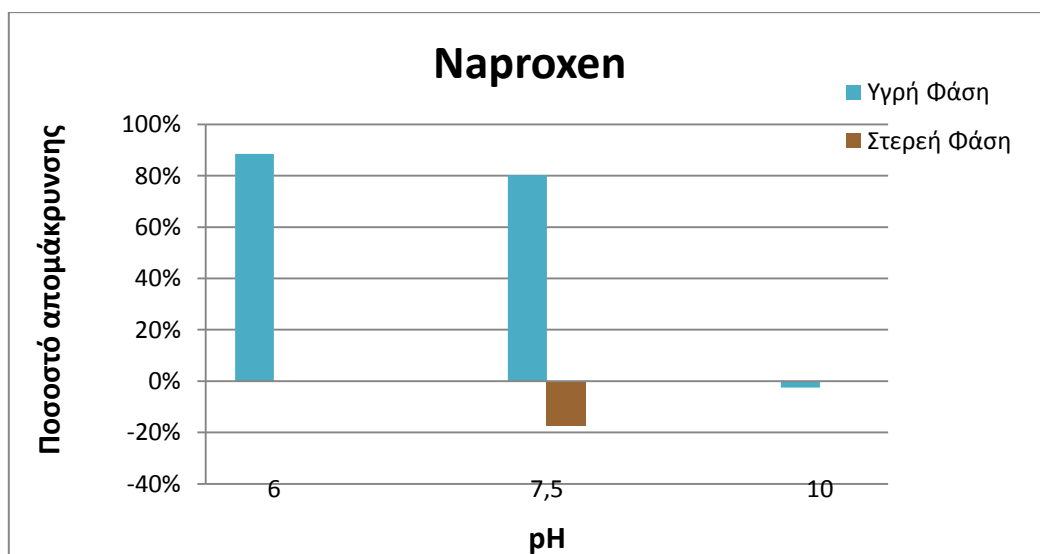
περιοχή είναι λίγο υψηλότερη από αυτή που υπολογίσαμε στο προηγούμενο πείραμα(38%).

Στην συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για την Naproxen.



Διάγραμμα 85: Μεταβολή της συγκέντρωσης της NPX σε σχέση με το pH

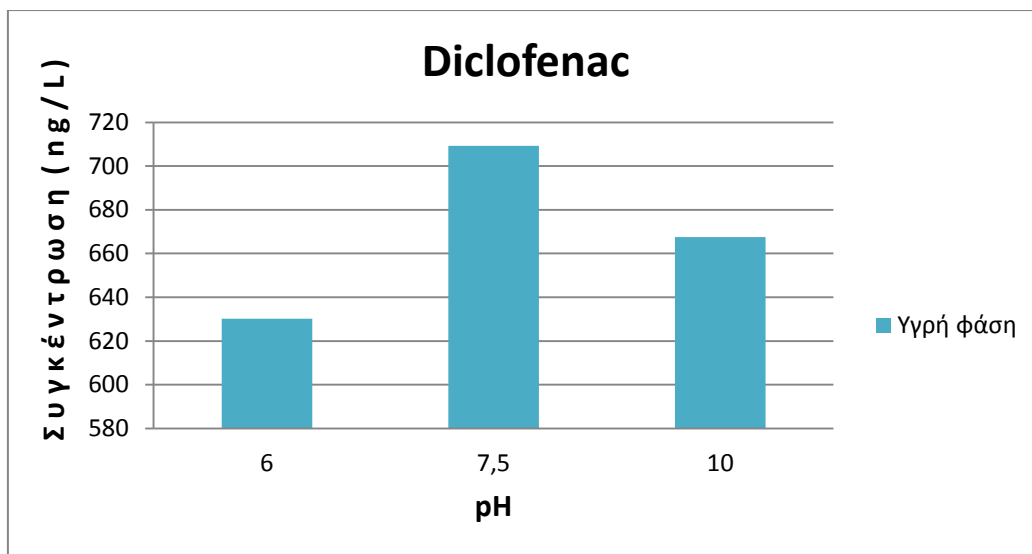
Παρατηρούμε και πάλι την μείωση της συγκέντρωσης της NPX, και σε όξυνες συνθήκες και σε βασικές. Δυστυχώς και πάλι λόγω της υψηλής διαλυτότητας της ουσίας αυτής και άρα και της μικρής της τάσης για προσρόφηση στην στερεά φάση, οι συγκεντρώσεις της σε στερεά δείγματα ήσαν μη ανιχνεύσιμες. Η εικόνα αυτή, δεν ταιριάζει με αυτό που αναφέρεται στην θεωρία, ότι δηλαδή η NPX έχει μεγαλύτερη διαλυτότητα σε υψηλό pH και χαμηλότερη σε χαμηλό pH.



Διάγραμμα 86: Μεταβολή της απομάκρυνσης της NPX σε σχέση με το pH

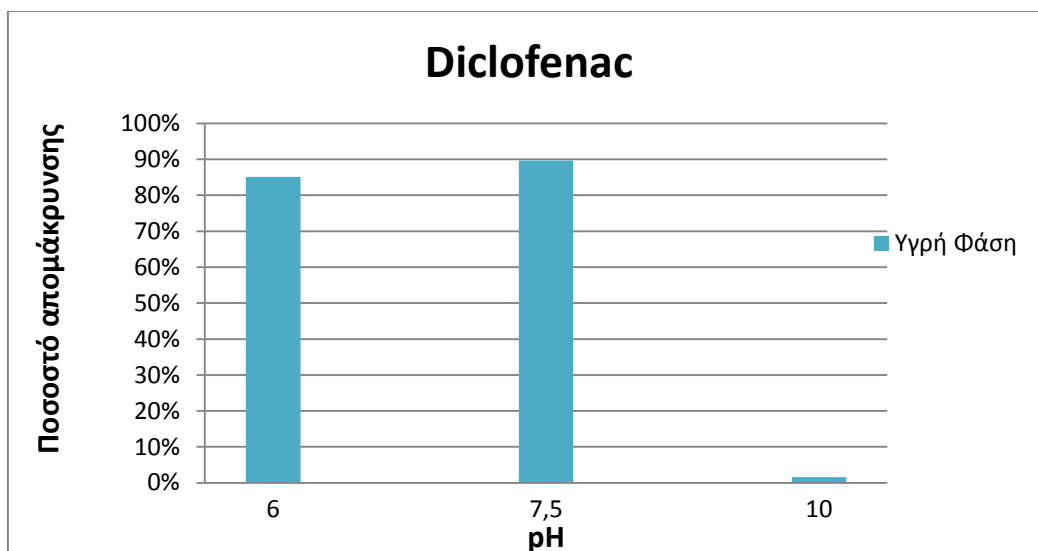
Όσον αφορά στην απομάκρυνση κι εδώ το pH παίζει καθοριστικό ρόλο, ειδικά σε βασικές συνθήκες, αφού βλέπουμε ότι αναστέλλεται η δράση του χλωρίου για την συγκεκριμένη ουσία. Στις άλλες προκαθορισμένες τιμές pH, όπως την τιμή 6 η απομάκρυνση δείχνει να αυξάνεται οριακά, ενώ σε ουδέτερες συνθήκες η απομάκρυνση βρέθηκε στα ίδια σχεδόν επίπεδα με αυτή του προηγούμενου πειράματος(87%). Τα αποτελέσματα αυτά είναι σύμφωνα με ανάλογες μελέτες των Boyd et al. και Quintana et al. που αναφέρονται στη θεωρία.

Ακολουθως, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για το Diclofenac.



**Διάγραμμα 87: Μεταβολή της συγκέντρωσης της DCF σε σχέση με το pH**

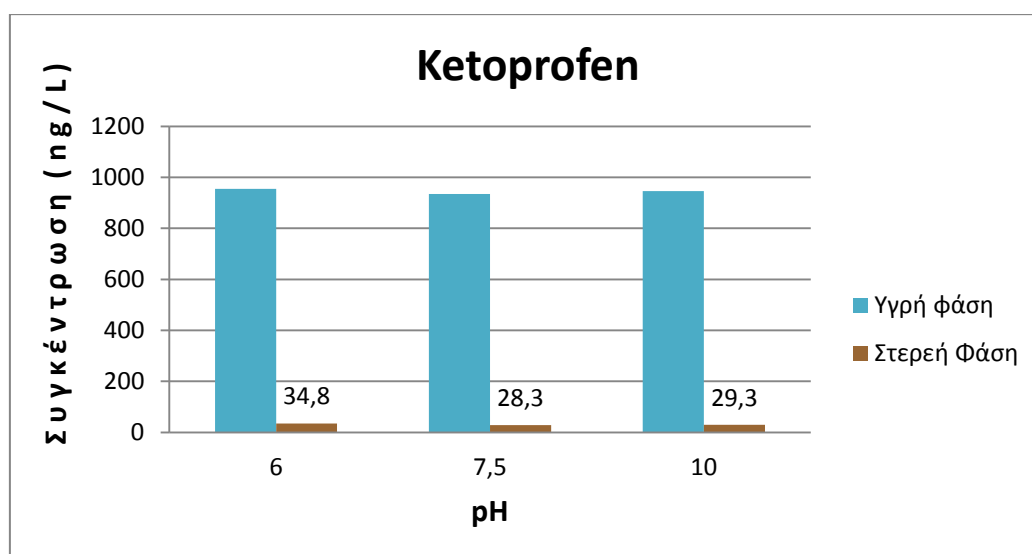
Για μια ακόμη φορά, παρατηρούμε την μείωση της συγκέντρωσης της DCF, και σε όξινες συνθήκες και σε βασικές. Δυστυχώς και πάλι λόγω της υψηλής διαλυτότητας της ουσίας αυτής και άρα και της μικρής της τάσης για προσρόφηση στην στερεά φάση, οι συγκεντρώσεις της σε στερεά δείγματα ήσαν μη ανιχνεύσιμες. Σε όξινες συνθήκες, παρατηρούμε την ιδιαίτερη μείωση στην συγκέντρωση και δεν μπορούμε, παρά να το παραλληλίσουμε με αυτό που αναφέρεται στην θεωρία, δηλαδή ότι σε χαμηλό pH, το DCF προσροφάται περισσότερο στα στερεά, ενώ σε ουδέτερες συνθήκες η κατανομή του στην υγρή φάση είναι δεσπόζουσα.



**Διάγραμμα 88: Μεταβολή της απομάκρυνσης της DCF σε σχέση με το pH**

Όσον αφορά στην απομάκρυνση κι εδώ το pH παίζει καθοριστικό ρόλο, ειδικά σε βασικές συνθήκες, αφού βλέπουμε ότι αναστέλλεται η δράση του χλωρίου για την συγκεκριμένη ουσία. Στις άλλες προκαθορισμένες τιμές pH, όπως την τιμή 6 η απομάκρυνση δείχνει να μειώνεται οριακά, ενώ σε ουδέτερες συνθήκες η απομάκρυνση βρέθηκε μεγαλύτερη από αυτή του προηγούμενου πειράματος(64%).

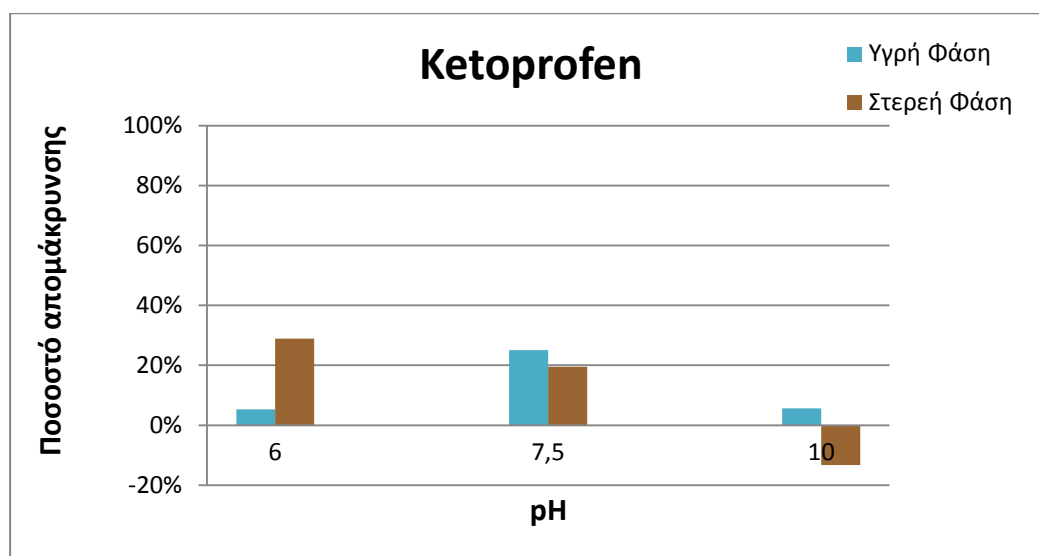
Τελειώνοντας με τις φαρμακευτικές ουσίες ,παρουσιάζουμε τα αποτελέσματα για το Ketoprofen.



**Διάγραμμα 89: Μεταβολή της συγκέντρωσης της KFN σε σχέση με το pH**



Το KFN είναι η μόνη μέχρι στιγμής ουσία που η συγκέντρωσή της, δείχνει να μένει ανεπηρέαστη από την αλλαγή του pH και στην υγρή και στην στερεή φάση, γεγονός που συμπίπτει με αυτά που αναφέραμε κατά την ανασκόπηση της βιβλιογραφίας για την συγκεκριμένη ουσία.



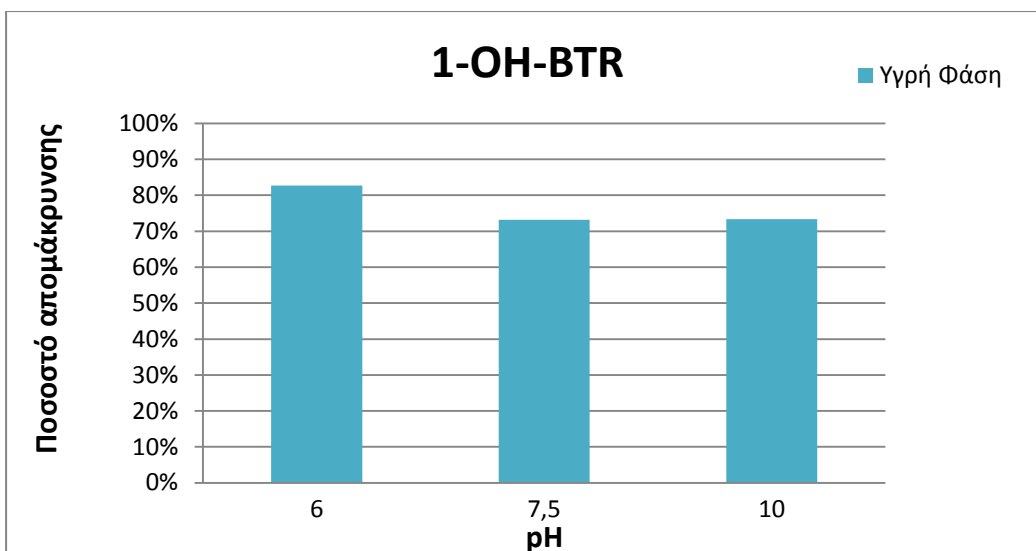
**Διάγραμμα 90: Μεταβολή της απομάκρυνσης της KTF σε σχέση με το pH**

Όσον αφορά την απομάκρυνση, παρατηρούμε για την υγρή φάση ότι και σε όξυνες και σε βασικές συνθήκες μειώνεται σε σχέση με το ήδη χαμηλό ποσοστό της σε ουδέτερο pH. Σε σχέση με το προηγούμενο πείραμα, η απομάκρυνση αυτή είναι λίγο πιο χαμηλή(38%). Για την απομάκρυνση από την στερεή φάση, δεν μπορούμε να βγάλουμε χρήσιμα συμπεράσματα αφού οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν ήταν σε επίπεδο ιχνών και η μικρή αύξηση ή μείωσή τους πιθανόν να οφείλεται σε σφάλμα.

### *Αντιδιαβρωτικές ουσίες*

Για τις αντιδιαβρωτικές ουσίες θα παρουσιάσουμε μόνο τα αποτελέσματα της αλλαγής του pH στην απομάκρυνσή τους μέσω της χλωρίωσης. Η μέτρηση δειγμάτων για να δούμε την επίδραση του pH σε αυτές καθ' αυτές τις ουσίες δεν κατέσται δυνατή.

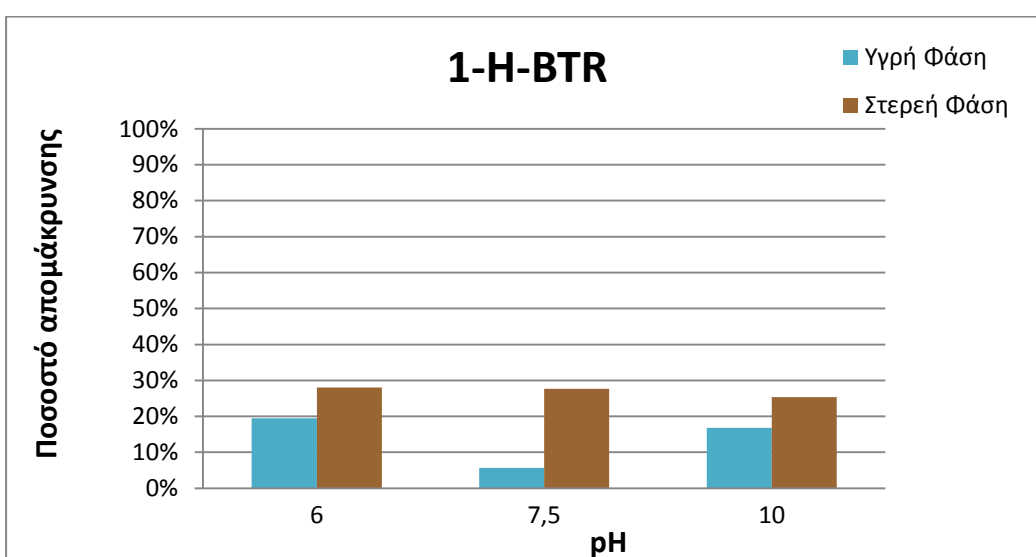
Θα ξεκινήσουμε την παρουσίαση των αποτελεσμάτων με την 1-υδροξυβενζοτρίαζόλη, για την οποία οι συγκεντρώσεις σε στερεά δείγματα ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης του αέριου χρωματογράφου.



**Διάγραμμα 91: Μεταβολή της απομάκρυνσης της 1-OH-BTR σε σχέση με το pH**

Συγκρίνοντας την τιμή της απομάκρυνσης στην ουδέτερη περιοχή με αυτή που υπολογίσαμε στο προηγούμενο πείραμα, βλέπουμε ότι είμαστε σχετικά κοντά (θυμίζουμε ότι στο προηγούμενο πείραμα η τιμή της απομάκρυνσης για την συγκεκριμένη δόση χλωρίου ήταν κοντά στο 65%). Παρατηρούμε επίσης μια μικρή αύξηση στην απομάκρυνση της 1-OH-BTR σε σχετικά όξυνες συνθήκες.

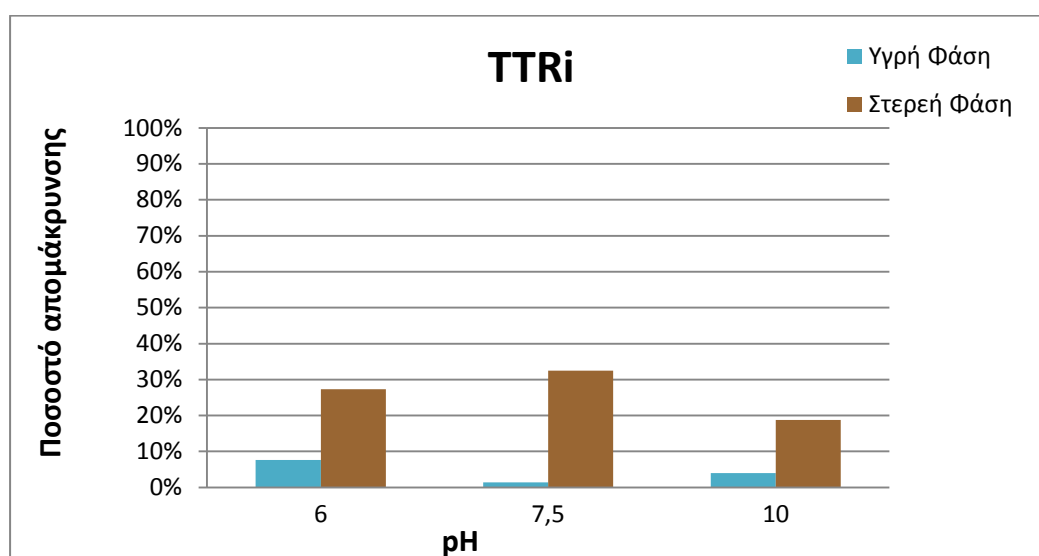
Επόμενη υπό μελέτη ουσία είναι η βενζοτρίαζόλη.



**Διάγραμμα 92: Μεταβολή της απομάκρυνσης της BTR σε σχέση με το pH**

Όπως και στο προηγούμενο πείραμα έτσι και εδώ βλέπουμε ότι σε ουδέτερες συνθήκες δεν υπάρχει ουσιαστική επίδραση στην συγκέντρωση της εν λόγω ένωσης στην υγρή φάση. Σε διαφορετικά pH ,η απομάκρυνση αυξάνεται οριακά αλλά και πάλι δεν επαρκεί για να πούμε ότι η διεργασία της χλωρίωσης είναι λυσιτελής για την απομάκρυνση της BTR από τα επεξεργασμένα λύματα. Όσον αφορά στην στερεή φάση, η απομάκρυνση έκτος του ότι δεν είναι υψηλή και δεν μεταβάλλεται με την αλλαγή του pH, αφορά και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις.

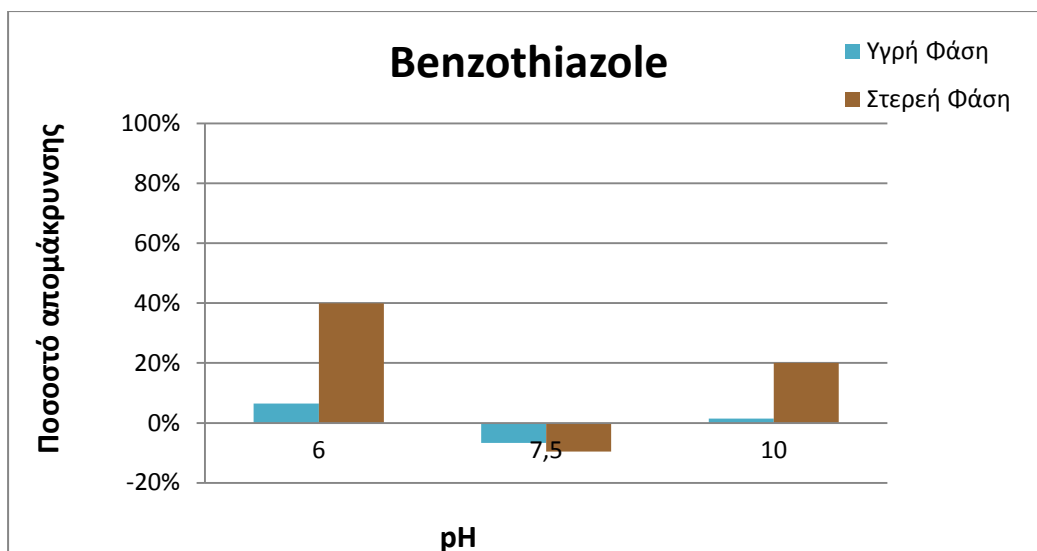
Ακολούθως, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για την τολουλτριαζόλη.



**Διάγραμμα 93: Μεταβολή της απομάκρυνσης της Ttri σε σχέση με το pH**

Πάλι και εδώ αντιλαμβανόμαστε το σισύφειο έργο της διεργασίας της χλωρίωσης, όσον αφορά την απομάκρυνση αυτής της κατηγορίας των ουσιών. Είναι περιττό, αλλά το αναφέρουμε, ότι στις διάφορες τιμές pH η διακύμανση της απομάκρυνσης οφείλεται αποκλειστικά σε σφάλματα. Πάλι στα στερεά η απομάκρυνση που παρουσιάζεται στο διάγραμμα αφορά συγκεντρώσεις σε επίπεδα ιχνών.

Στα διαγράμματα που ακολουθούν, θα παρουσιάσουμε τα αποτελέσματα για τη βενζοθειαιζόλη.

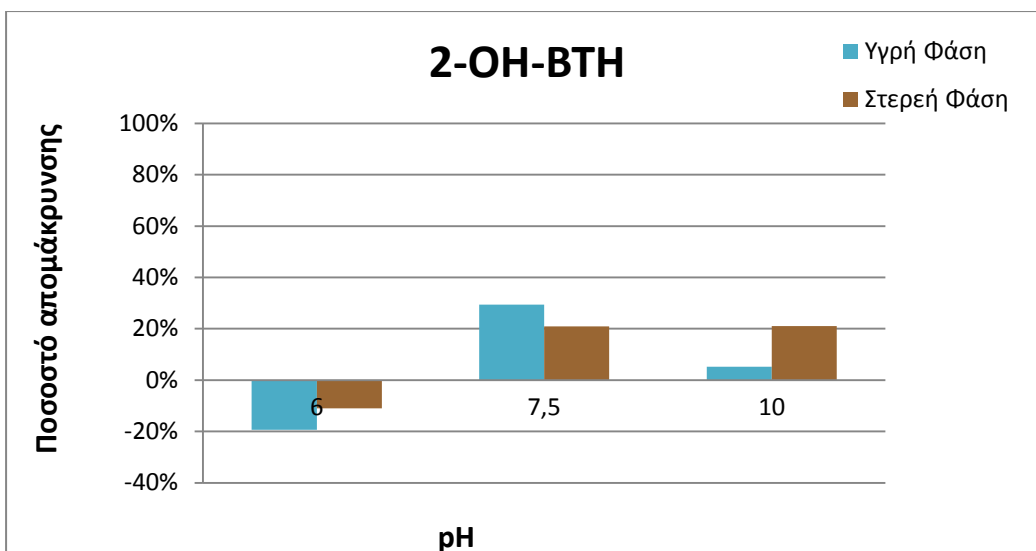


**Διάγραμμα 94: Μεταβολή της απομάκρυνσης της ΒΤΗ σε σχέση με το pH**

Σε σχέση με το προηγούμενο πείραμα, παρατηρούμε ότι στην ουδέτερη περιοχή αυτή τη φορά δεν έχουμε απομάκρυνση 15%. Αυτό που κάνει εντύπωση είναι η μεγάλη απομάκρυνση που φαίνεται να έχει η βενζοθειαζόλη σε όξινες συνθήκες στη στερεή φάση. Ίσως λοιπόν η μεταβολή του pH προς την όξινη περιοχή να επιδρά ευνοϊκά στην απομάκρυνση της εν λόγω ένωσης.

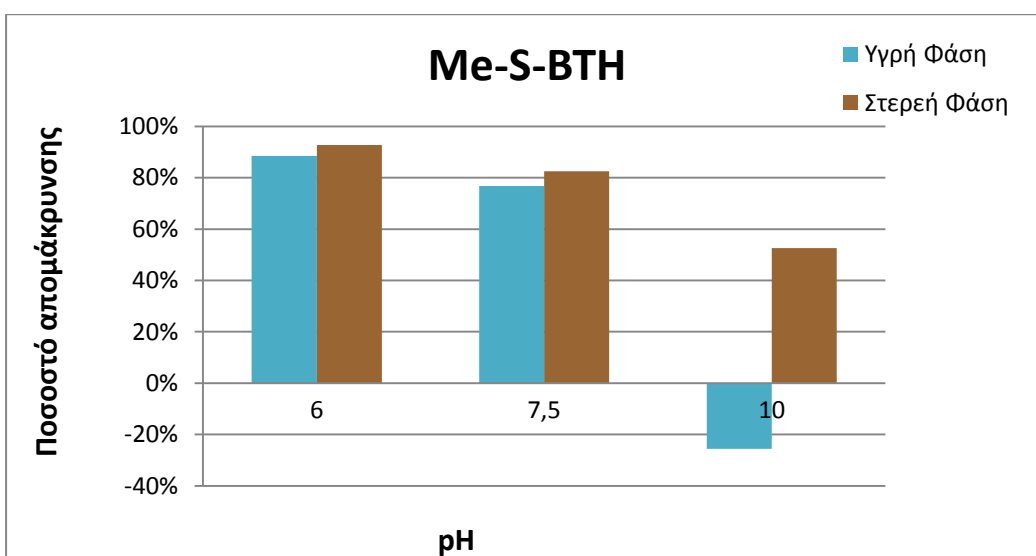
Ακολούθως θα παρουσιάσουμε τα αποτελέσματα για τη 2-Υδροξυ-βενζοθειαζόλη έχοντας κατά νου αυτό που αναφέραμε και στη θεωρία, ότι πρόκειται για προϊόν της χλωρίωσης της βενζοθειαζόλης.

Σε αυτό το πείραμα παρατηρούμε μια μικρή απομάκρυνση στην ουδέτερη περιοχή της τάξης του 30% στη διαλυτή φάση, που είναι και η δεσπόζουσα στην κατανομή αυτής της ουσίας. Συνδέοντας αυτά τα αποτελέσματα με το διάγραμμα για τη βενζοθειαζόλη δεν είναι δύσκολο να φανταστούμε ότι πιθανόν σε όξινες συνθήκες η παραγωγή 2-OH-BTH που φαίνεται να υπάρχει ίσως συνδέεται με την αντίστοιχη απομάκρυνση που συμβαίνει στις ίδιες συνθήκες στην βενζοθειαζόλη.



**Διάγραμμα 95: Μεταβολή της απομάκρυνσης της 2-OH-BTH σε σχέση με το pH**

Τέλος, θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα για τη μεθυλ-θειο-βενζοθειαζόλη.



**Διάγραμμα 96: Μεταβολή της απομάκρυνσης της Me-S-BTH σε σχέση με το pH**

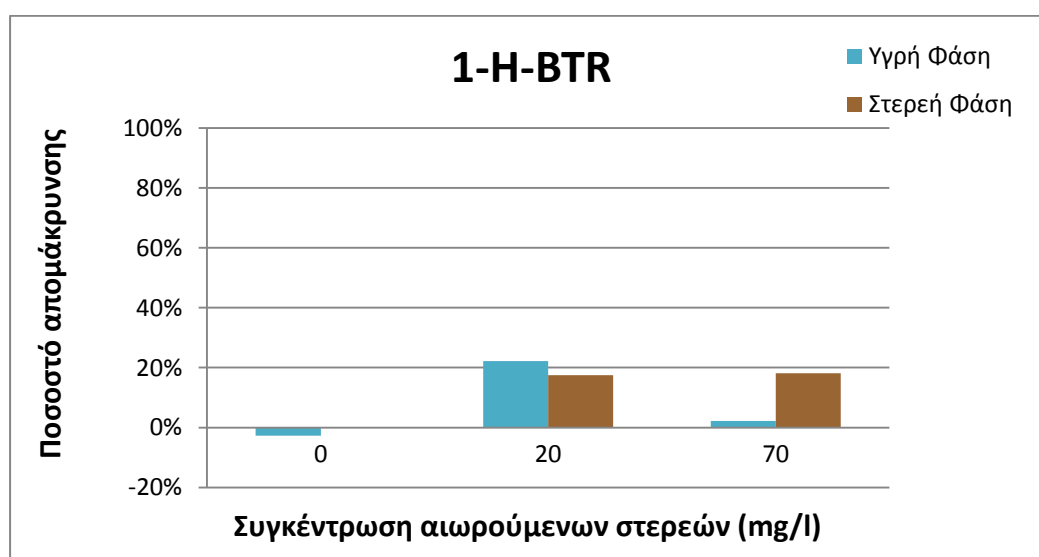
Εδώ βλέπουμε μια τελείως διαφορετική εικόνα σε σχέση με το προηγούμενο πείραμα, στο οποίο δεν είχαμε δει επίδραση του χλωρίου πάνω στη συγκέντρωση της Me-S-BTH. Παρατηρούμε ότι το χλώριο έχει δραματική επίπτωση στη συγκέντρωση της εν λόγω ουσίας, ενώ το pH με τη σειρά του σε χαμηλές τιμές του φαίνεται να ευνοεί τη δράση του χλωρίου, ενώ σε πιο βασικές συνθήκες φαίνεται να χαμηλώνει η ταχύτητα αντίδρασης της υπό μελέτη ουσίας με το χλώριο.

#### 4.4. Εξακρίβωση του ρόλου της συγκέντρωσης των αιωρούμενων στερεών στην απομάκρυνση των αντιδιαβρωτικών ουσιών μέσω της χλωρίωσης

Είναι λογικό να σκεφτούμε ότι η συγκέντρωση των αιρούμενων στερεών θα επηρεάζει σε κάποιο βαθμό και την απομάκρυνση των μικροοργανικών ρυπαντών που μελετώνται σε αυτή τη διπλωματική. Τα αιωρούμενα στερεά περιέχουν οργανικές ουσίες οι οποίες θα ανταγωνίζονται τις υπό εξέταση ουσίες στην κατανάλωση χλωρίου. Αυτόν ακριβώς τον βαθμό επιρροής προσπαθήσαμε να εξακριβώσουμε με το συγκεκριμένο πείραμα, τα αποτελέσματα του οποίου φαίνονται παρακάτω.

Στα δείγματα προστέθηκαν οι ουσίες σε συγκέντρωση 960 ng/L και χλωρίνη του εμπορίου αρχικής συγκέντρωσης 15 mg Cl<sub>2</sub>/L. Στη συνέχεια το πείραμα όπως περιγράφηκε παραπάνω πραγματοποιήθηκε σε τρεις επαναλήψεις. Επιλέξαμε Ct=80mg\*min/l το οποίο είναι τυπικό των δόσεων που χρησιμοποιούνται σε μια ΕΕΛ και ρυθμίσαμε τη συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών σε επεξεργασμένα λύματα από το ΚΕΛΨ στις τιμές SS=0 mg/L, 20 mg/L και 70 mg/L. Αν και στα δείγματά μας προστέθηκαν και οι 15 υπό εξέταση ουσίες, τελικά λόγω αστοχίας της στήλης του αέριου χρωματογράφου μετρήθηκαν μόνο τα δείγματα που αφορούσαν τις αντιδιαβρωτικές ουσίες.

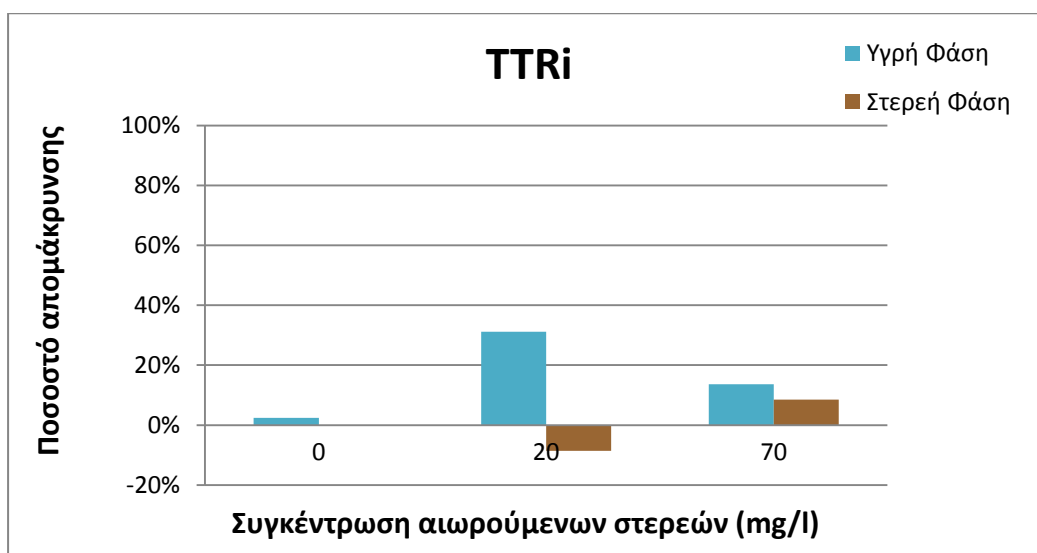
Αρχικά, παραθέτουμε τα αποτελέσματα του πειράματος για τη βενζοτρίαζόλη.



Διάγραμμα 97: Μεταβολή της απομάκρυνσης της BTR σε σχέση με τα SS

Παρατηρούμε ότι για συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών μηδέν δεν υπάρχει απομάκρυνση βενζοτρίαζόλης, ενώ για  $SS = 20 \text{ mg/L}$  η απομάκρυνση στην υγρή φάση και στη στερεή φτάνει το 20%. Σε πιο μεγάλες τιμές  $SS = 70 \text{ mg/L}$  παρατηρείται απομάκρυνση βενζοτρίαζόλης μόνο στη στερεή φάση και σε πολύ χαμηλό ποσοστό, πάλι γύρω στο 20%. Στο αμέσως προηγούμενο πείραμα, για συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών  $SS = 5,5 \text{ mg/L}$  η απομάκρυνση από την υγρή φάση ήταν 6% ενώ από τη στερεή 28%. Γενικά, σε κάθε περίπτωση και με οποιαδήποτε προϋπόθεση η χλωρίωση δεν επηρεάζει πρακτικά τη συγκέντρωση της βενζοτρίαζόλης.

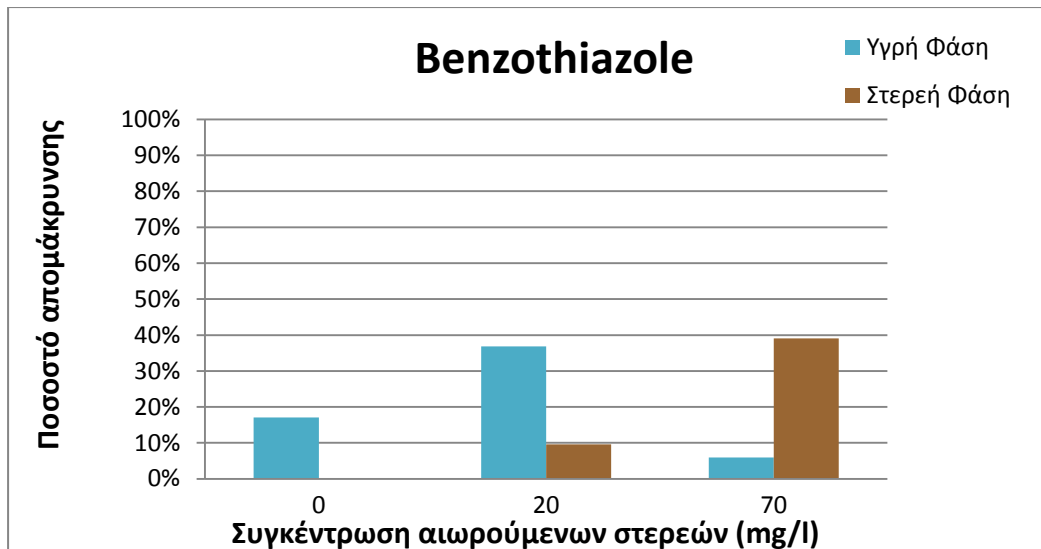
Ακολούθως παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του πειράματος για την τολυτρίαζόλη.



**Διάγραμμα 98: Μεταβολή της απομάκρυνσης της Ttri σε σχέση με τα SS**

Και σ' αυτή την περίπτωση χωρίς αιωρούμενα στερεά βλέπουμε ότι δεν έχουμε καθόλου απομάκρυνση τολυτρίαζόλης. Για συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών  $SS = 20 \text{ mg/L}$  η απομάκρυνση της τολυτρίαζόλης έφτασε το εντυπωσιακό 30% και λέμε εντυπωσιακό γιατί σε κανένα από τα προηγούμενα πειράματα δεν προέκυψε απομάκρυνση της εν λόγω ουσίας στην υγρή φάση. Για συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών  $70 \text{ mg/L}$  η απομάκρυνση της τολυτρίαζόλης έφτασε στο 14%. Στη στερεή φάση οι απομακρύνσεις που μετρήθηκαν αφορούν σε συγκεντρώσεις που είναι στα επίπεδα ιχνών.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του πειράματος για τη βενζοθειαζόλη.

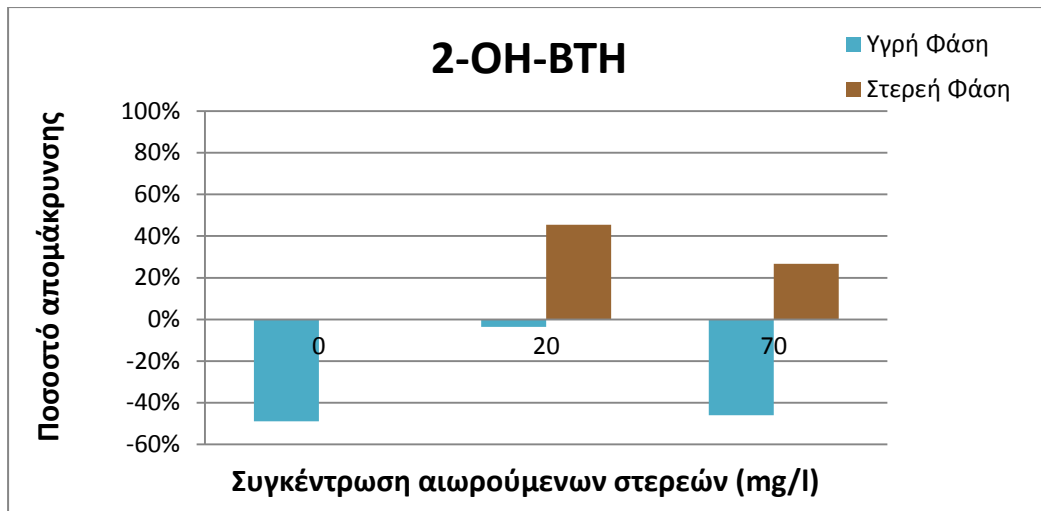


**Διάγραμμα 99: Μεταβολή της απομάκρυνσης της ΒΤΗ σε σχέση με τα SS**

Για την περίπτωση της βενζοθειαζόλης βλέπουμε ότι σε επεξεργασμένα λύματα χωρίς παρουσία αιωρούμενων στερεών, η απομάκρυνση έφτασε στο 18%. Το γεγονός αυτό δεν συνάδει με τα αποτελέσματα του δεύτερου πειράματος, στο οποίο είχαμε μηδενική απομάκρυνση βενζοθειαζόλης για συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών 5,5 mg/L. Για συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών 20 mg/L η απομάκρυνση στην υγρή φάση έφτασε το 35% και είναι αυξημένη σε σχέση με την απομάκρυνση που μετρήθηκε στο πρώτο πείραμα, που ήταν 15% (SS = 31 m/L). Για την ίδια συγκέντρωση στερεών, η απομάκρυνση από τη στερεά φάση μόλις που προσεγγίζει το 10%, ενώ στο πρώτο πείραμα η απομάκρυνση από τη στερεά φάση έφτασε το 30%. Όσον αφορά τη συγκέντρωση SS = 70 mg/L η απομάκρυνση από την υγρή φάση είναι στα όρια του στατιστικού σφάλματος, ενώ από τη στερεά φάση η απομάκρυνση της εν λόγω ουσίας έφτασε οριακά το 40%.

Ακολούθως παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για την 2-Υδροξυ-βενζοθειαζόλη.

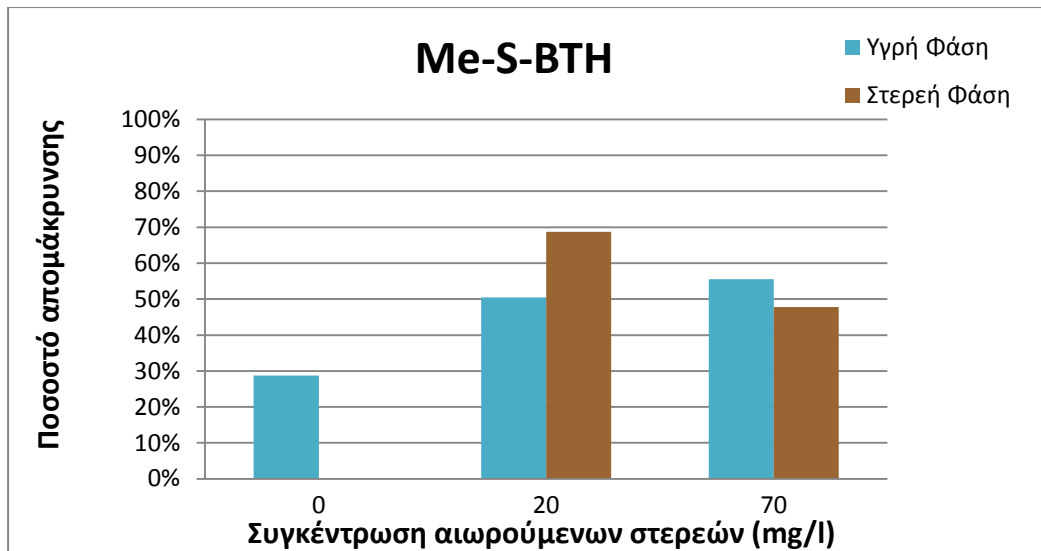




**Διάγραμμα 100: Μεταβολή της απομάκρυνσης της 2-OH-BTH σε σχέση με τα SS**

Έχοντας στο νου μας ότι η συγκεκριμένη ουσία, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, είναι παράγωγο της χλωρίωσης της βενζοθειαζόλης, είναι λογικό να σκεφτούμε ότι το παραπάνω διάγραμμα ποιοτικά είναι σωστό, αφού όπως βλέπουμε και παραπάνω ένα ποσοστό της βενζοθειαζόλης απομακρυνόταν είτε από τη στερεή φάση είτε από την υγρή φάση για κάθε συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών που επιλέχθηκε. Το γεγονός ότι στο προηγούμενο πείραμα βρέθηκε απομάκρυνση της εν λόγω ουσίας 29% στην υγρή φάση μας προβληματίζει για την άρτια διεξαγωγή του πειράματος και των μετρήσεων. Εντύπωση κάνει η απομάκρυνση της 2-OH-BTH από τη στερεή φάση που για συγκέντρωση 20 mg/L ξεπέρασε το 40%, ενώ για συγκέντρωση 70 mg/L βρέθηκε μειωμένη, κοντά στο 30%.

Τέλος, παραθέτουμε τα αποτελέσματα για την μεθυλ-θειο-βενζοθειαζόλη.



**Διάγραμμα 101: Μεταβολή της απομάκρυνσης της Me-S-BTH σε σχέση με τα SS**

Παρατηρούμε ότι σε μηδενική συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών η απομάκρυνση της εν λόγω ουσίας έφτασε οριακά στο 30%. Να θυμίσουμε σε αυτό το σημείο, ότι στο προηγούμενο πείραμα η απομάκρυνση από την υγρή φάση της Me-S-BTH έφτασε το 77% για SS = 5,5 mg/L. Για συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών 20 mg/L η απομάκρυνση από την υγρή φάση έφτασε το 50% , ενώ για στη στερεά φάση έφτασε οριακά το 70%. Τέλος, στην υψηλή ρυθμισμένη συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών η απομάκρυνση από την υγρή φάση έφτασε το 55% ενώ από τη στερεά φάση έφτασε το 48%.

## 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ολοκληρώνοντας την παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία, εξήχθησαν σημαντικά συμπεράσματα σε ότι αφορά στην συμπεριφορά των εξεταζόμενων ενδοκρινικών διαταρακτών φαρμακευτικών και αντιδιαβρωτικών ενώσεων σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, τα οποία θα μπορούσαν με τη σειρά τους να χρησιμοποιηθούν ως δεδομένα για περαιτέρω έρευνα. Τα συμπεράσματα αυτά συνοψίζονται στα ακόλουθα:

- Σε γενικές γραμμές συμπεραίνουμε ότι όταν θέλουμε να εξετάσουμε κατά πόσο ένας μικροργανικός ρύπος έχει την τάση να προσροφάται στα στερεά των λυμάτων, ένας καλός ποιοτικός δείκτης είναι η τιμή του συντελεστή οκτανόλης – νερού. Χρησιμοποιείται η λέξη ‘ποιοτικός’ γιατί για μικρές διαφορές μεταξύ των τιμών του συντελεστή οκτανόλης – νερού δεν μπορούν να εξαχθούν στέρεες προβλέψεις για το ποια από τις ουσίες θα βρεθεί σε μεγαλύτερη ποσότητα στην υγρή ή στη στερεά φάση. Παρόλα αυτά, μπορούμε να πούμε ότι επιβεβαιώνεται, η τάξη πίσω από τους δείκτες του συντελεστή οκτανόλης – νερού και φυσικά της διαλυτότητας, όσον όμως αυτή αφορά κατηγορίες οργανικών ενώσεων. Αυτή επιτάσσει τις αντιδιαβρωτικές ενώσεις να βρίσκονται σε συντριπτικό ποσοστό στην υγρή φάση, ένα αξιοπρεπές, ποσοτικά, μέρος των ενδοκρινικών διαταρακτών να μεταναστεύει στην στερεή φάση και οι φαρμακευτικές ενώσεις να στέκονται κάπου ανάμεσα. Η κατάταξη που προέκυψε από τα πειράματα, από την πιο υδροφιλική στην πιο υδροφοβική ένωση, είναι η εξής: Τολουλτριαζόλη, Naproxen, Βενζοτριαζόλη, Ketoprofen, Bisphenol A, Ibuprofen, Diclofenac, Nonylphenol, Triclosan, NPE10, NPE20, Βενζοθειαζόλη, 2-υδροξυβενζοθειαζόλη, 2-μεθυλ-θειο-βενζοθειαζόλη. Τελικά, αξίζει κάποιος να παρακολουθήσει τις διεργασίες που συμβαίνουν στη στερεή φάση, για τις εξής ενώσεις: Nonylphenol, NPE<sub>1</sub>O, NPE<sub>2</sub>O, Triclosan, 2-Υδροξυ-βενζοθειαζόλη και βενζοθειαζόλη.
- Από τα πειράματα χλωρίωσης φάνηκε, πως η οξειδωτική αυτή διεργασία δεν μπορεί να αποτελέσει μια λυσιτελή μέθοδο στο πρόβλημα της απομάκρυνσης ενδοκρινικών διαταρακτών, φαρμακευτικών ουσιών και αντιδιαβρωτικών ουσιών από μονάδες επεξεργασίας αστικών αποβλήτων. Ειδικά για τις τελευταίες, η χλωρίωση φαίνεται να μην τις επηρεάζει καθόλου. Εξάιρεση αποτέλεσαν οι ενδοκρινικοί διαταράκτες

triclosan και bisphenol A και  $\text{NPE}_1\text{O}$ , οι φαρμακευτικές naproxen και diclofenac και η αντιδιαβρωτική 1-υδροξυ-βενζοτρίαζόλη, για τις περιπτώσεις των οποίων, η χλωρίωση συνέβαλε σε ένα σημαντικό ποσοστό απομάκρυνσης από τα αρχικά λεπτά και το οποίο με το πέρας του χρόνου αυξανόταν έως ότου αυτές οι ουσίες έφταναν σε πολύ χαμηλά επίπεδα. Η απομάκρυνση των υπό μελέτη ουσιών με το πέρας του πειράματος(40 λεπτά) βρέθηκε: για την TCS 96%, BPA 87%, NP 47%,  $\text{NPE}_{10}$  75%,  $\text{NPE}_{20}$  50%, IBF 44%, NPX 91%, KTP 27%, DCF 63%, 1-OH-BTR 66%, 2-OH-BTH 12% και BTH 27%. Επίσης, προέκυψε το συμπέρασμα, πως τόσο ο χρόνος χλωρίωσης όσο και η συγκέντρωση του υπολειμματικού χλωρίου, αποτέλεσαν δυο σημαντικές παραμέτρους στην απομάκρυνση της πλειοψηφίας των ουσιών. Μελλοντικές μελέτες θα μπορούσαν να στοχεύσουν στην εξαγωγή συμπερασμάτων που θα αφορούσαν την επίδραση της αρχικής τιμής συγκέντρωσης χλωρίνης, αλλά και τα παραπροϊόντα που παράγονται από τη διεργασία της χλωρίωσης πάνω σε αυτές τις ουσίες.

- Όσον αφορά στην επίδραση του pH σε αυτές καθ' αυτές τις ουσίες, φαίνεται ότι η συγκέντρωσή τους μειώνεται σε τιμές pH πέραν της ουδέτερης περιοχής με τα ποσοστά μείωσης να καταλαμβάνουν ένα εύρος από 5%(DCF) έως και 75%(NP). Εξαιρέση αποτελούν οι εξής ουσίες:  $\text{NPE}_1\text{O}$ ,  $\text{NPE}_2\text{O}$ , όπου σε χαμηλές τιμές pH, φαίνεται να ανιχνεύεται η μέγιστη συγκέντρωση, Triclosan, όπου αντίθετα, σε υψηλές τιμές pH φαίνεται να ανιχνεύεται η μέγιστη συγκέντρωση και Ketoprofen που φαίνεται να μην επηρεάζεται από την διαφοροποίηση του pH. Η επίδραση του pH στην απομάκρυνση των υπό εξέταση ουσιών σε γενικές γραμμές βρέθηκε όπως αναμενόταν τουτέστιν, να μειώνεται ,δραματικά τις περισσότερες φορές, σε τιμές pH πέραν της ουδέτερης περιοχής. Ενδεικτικά, αναφέρεται η DCF όπου σε όξινες συνθήκες η απομάκρυνση μειώθηκε κατά μονό 4 ποσοστιαίες μονάδες ενώ σε βασικές η απομάκρυνση ουσιαστικά ανεστάλη (μειώθηκε κατά 83%) . Εξαιρέση αποτελούν οι εξής ουσίες: Nonylphenol, όπου σε βασικές συνθήκες είχαμε αύξηση της απομάκρυνσης κατά 35% και Naproxen, 1-OH-BTR και Me-S-BTH όπου είχαμε μια οριακή αύξηση στην απομάκρυνση σε όξινες συνθήκες.
- Τέλος, από το πείραμα για την εξακρίβωση του ρόλου των στερεών στη χλωρίωση δεν μπορεί να εξαχθεί ένα γενικό, ασφαλές συμπέρασμα. Οι μεταβολές στην απομάκρυνση των αντιδιαβρωτικών ουσιών σε σχέση με τη συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών

είναι διάφορες, ανάλογα την ουσία και την συγκέντρωση των SS. Επίσης, είδαμε πως αυτές οι ουσίες δεν επηρεάζονται από την επαφή τους με το χλώριο. Ενδεικτικά, θα αναφέρουμε την ΒΤΗ όπου απουσία στερεών η απομάκρυνση έπεσε 20 ποσοστιαίες μονάδες ενώ σε πληθώρα, σχετικά με επεξεργασμένα λύματα, στερεών η απομάκρυνση έπεσε 30 ποσοστιαίες μονάδες. Αντίθετα, η παράγωγή της ένωση Me-S-BTH φαίνεται να απομακρύνεται περισσότερο σε συνθήκες αστοχίας μιας ΕΕΛ, όσον αφορά τα στερεά (6% αύξηση). Γενικά λοιπόν δεν επαληθεύεται πειραματικά ένας γενικός κανόνας που να μας φανερώνει τι απομάκρυνση να περιμένουμε ανάλογα με την συγκέντρωση των στερεών. Μελλοντικές μελέτες θα μπορούσαν να γίνουν πάνω στον προσδιορισμό του κλάσματος εκείνου των αιωρούμενων στερεών που δρα ανταγωνιστικά προς τις υπό μελέτη ουσίες στην κατανάλωση του χλωρίου.

## 6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

### 6.1. ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ

- Ahel M., Giger W., 1993, Partitioning of alkylphenols and alkylphenol polyethoxylates between water and organic-solvents, *Chemosphere*, 26 : 1471–8.
- Ahel M., Scully F.E., Hoigne J., Giger W., 1994c, Photochemical degradation of nonylphenol and nonylphenol polyethoxylates in natural-waters, *Chemosphere*, 28 : 1361–8.
- Banat F.A., Prechtel S., Bischof F., 2000, Aerobic thermophilic treatment of sewage sludge contaminated with 4-nonylphenol, *Chemosphere*, 41, 297–302.
- Barber L.B., Thurman E.M., Schroeder M.P., Leblanc D.R., 1988, Long-term fate of organic micropollutants in sewage-contaminated groundwater, *Environmental Science Technology*, 22 : 205–11.
- Beetge E., Plessis J., Muller D., Goosen C., van Rensburg F., 2000, The influence of the physicochemical characteristics and pharmacokinetic properties of selected NSAID's on their transdermal absorption, *International Journal of Pharmaceutics*, 193 : 261–264.
- Belgiorno V., Rizzo L., Fatta D., Della Rocca C., Lofrano G., Nikolaou A., Naddeo V., Meric S., 2007, Review on endocrine disrupting-emerging compounds in urban wastewater: occurrence and removal by photocatalysis and ultrasonic irradiation for wastewater reuse, *Desalination*, 215 : 166–176
- Bergner T., Przybilla B., 1992, "Photosensitization caused by ibuprofen", *J. Am. Acad. Dermatol.*, 26 (1): 114–6.
- Bester K., 2003, Triclosan in a sewage treatment process-balances and monitoring data, *Water Research*, 37, 3891–3896.
- Blaser H., Spindler F., Studer M., 2011, Enantioselective catalysis in fine chemicals production, *Applied Catalysis A: General*, 221 : 119–143.
- Bokern M., Harms H.H., 1997, Toxicity and metabolism of 4-n-nonylphenol in cell suspension cultures of different plant species, *Environ Sci. Technol.*, 31 : 1849–54.

- Boyd G., Zhang S., Grimm D., 2005, Naproxen removal from water by chlorination and biofilm processes, *Water Research*, 39 : 668–676.
- Brix R., Hvidt S., Carlsen L., 2001, Solubility of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates, on the possible role of micelles, *Chemosphere*, 44 : 759–63.
- Brown J., Paxeus N., Forlin L., Larsson J., 2007, Variations in bioconcentration of human pharmaceuticals from sewage effluents into fish blood plasma, *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 24 : 267–274.
- Brun G., Bernier M., Losier R., Doe K., Jackman P., Lee H., 2006, Pharmaceutically active compounds in Atlantic Canadian sewage treatment plant effluents and receiving waters, and potential for environmental effects as measured by acute and chronic aquatic toxicity, *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 25, No. 8, pp. 2163–2176.
- Buser H., Poiger T., Muller M., 1999, Occurrence and Environmental Behavior of the Chiral Pharmaceutical Drug Ibuprofen in Surface Waters and in Wastewater, *Environ. Sci. Technol.*, 33 : 2529-2535.
- Buth J., Steen P., Sueper C., Blumentritt D., Vikesland P., Arnold W., McNeill K., 2010, Dioxin Photoproducts of Triclosan and Its Chlorinated Derivatives in Sediment Cores, *Environ. Sci. Technol.*, 44 : 4545–4551.
- Cancilla, D. A., Baird, J. C., Geis, S. W. & Corsi, S. R. 2003 Studies of the environmental fate and effect of aircraft deicing fluids: Detection of 5-methyl-1H-benzotriazole in the fatheadminnow (*Pimephales promelas*). *Environ. Toxicol. Chem.* 22(1), 134–140.
- Cancilla, D. A., Martinez, J. & Van Aggelen, G. C. 1998 Detection of aircraft deicing/antiicing fluid additives in a perched water monitoring well at an international airport. *Environ. Sci. Technol.* 32, 3834–3835.
- Carballa M, Omila F., Lema J., Liompart M., Garcia-Jares C., Rodriguez I., Gomez M., Ternes T., 2004, Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant, *Water Research*, 38: 2918–2926.

- Chalew T., Halden R., 2009, Environmental exposure of aquatic and terrestrial biota to triclosan and triclocarban, *journal of the American water resources association*, Vol. 45, No. 1.
- Chang B.V., Chiang B.W., Yuan S.Y., 2007, Biodegradation of nonylphenol in soil, *Chemosphere*, 66 (10) : 1857–1862.
- Chapin R.E., Delaney J., Wang Y., Lanning L., Davis B., Collins B., Mintz N., Wolfe G., 1999, The effects of 4-nonylphenol in rats: a multigeneration reproduction study, *Toxicological Sciences*, 52 : 80–91.
- Chen S., Shieh R., Lu H., Harriman S., Chen Y., 1991, "Metabolic stereoisomeric inversion of ibuprofen in mammals", *Biochim Biophys Acta*, 1078 (3): 411–7.
- Choi K., Kim S., Kim C., Kim Se., 2005, Effects of activated carbon types and service life on removal of endocrine disrupting chemicals: amitrol, nonylphenol, and bisphenol-A, *Chemosphere*, 58 : 1535–1545.
- Christensen A., Markussen B., Baun A., Halling-Sorensen B., 2009, Probabilistic environmental risk characterization of pharmaceuticals in sewage treatment plant discharges, *Chemosphere*, 77 : 351–358.
- Cleuvers M., 2003, Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects, *Toxicology Letters*, 142 : 185-194.
- Coia J.E., Duckworth G.J., Edwards D.I., et al, 2006, Guidelines for the control and prevention of meticillin - resistant *Staphylococcus aureus* (MRSA) in healthcare facilities, *J. Hosp. Infect.* 63 Suppl. 1 : S1–44.
- Coogan M., Edziyie R., La Point T., Venables B., 2007, Algal bioaccumulation of triclocarban, triclosan, and methyl-triclosan in a North Texas wastewater treatment plant receiving stream, *Chemosphere*, 67 : 1911–1918.
- Corvini P. F. X., Schäffer A., Schlosser D., 2006, Microbial degradation of nonylphenol and other alkylphenols—our evolving view, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 72 : 223-243.
- Crane M., Watts C., Boucard T., 2006, Chronic aquatic environmental risks from exposure to human pharmaceuticals, *Science of the Total Environment*, 367 : 23–41.



- De Vos D.E., De Wever H., Bryon G., Verachtert H. ,1993,Isolation and characteristics of 2-hydroxybenzothiazole-degrading bacteria, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 39:377-381
- De Vries J., 2001, The Heck reaction in the production of fine chemicals, *Can. J. Chem.*, 79: 1086–1092.
- De Wever H., Verachtert H., 1997, Biodegradation and toxicity of Benzothiazoles, *War. Res.* Vol. 31, No. 11, pp. 2673-2684
- Deng A., Himmelsbach M., Zhizhu Q., Frey S., Sengl M., Buchberger W., Hardniessner R., Marknopp D., 2003, Residue Analysis of the Pharmaceutical Diclofenac in Different Water Types Using ELISA and GC-MS, *Environ. Sci. Technol.*, 37 : 3422-3429.
- Dutta K., Annadurai S., Mazumdar K., Dastidar G., Kristiansen E., Molnar J., Martins M., Amaral L., 2000, "The anti-bacterial action of diclofenac shown by inhibition of DNA synthesis", *Int. J. Antimicrob. Agents*, 14 (3) : 249–51.
- 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.
- Farre Marinela, Sandra Perez, Lina Kantiani, Damia Barcelo,2008 , Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment, *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 27, No. 11
- Federle T.W., Kaiser S.K., Nuck B.A., 2002, Fate and effects of triclosan in activated sludge, *Environ. Toxicol. Chem.*, 21 : 1330– 1337.
- Fent K., Weston A., Caminad D., 2006, Ecotoxicology of human pharmaceuticals, *Aquatic Toxicology*, 76 : 122–159.
- Ferrari B., Paxeus N., Lo Giudice R., Pollio A., Garric J., 2003, Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibric acid, and diclofenac, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 55 : 359–370.
- Fiege H., Voges H., Hamamoto T., Umemura S., Iwata T., Miki H., Fujita Y., Buysch HJ., Garbe D., Paulus W., 2002, Phenol Derivatives, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim: Wiley-VCH.

- Fiege H., Voges H-W., Hamamoto T., Umemura S., Iwata T., Miki H., et al., 2000, Phenol derivatives, *Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry*, John-Wileyand Sons Inc.
- Field P.G.S., Wall K., 1991, The role of chlorine in organic intermediates, p. 52-54.
- Flouriot G., Pakdel F., Ducouret B., Valotaire Y., 1995, Influence of xenobiotics on rainbow trout liver estrogen receptor and vitellogenin gene expression, *Journal of Molecular Endocrinology*, 15 (2) : 143–151.
- Fries E, Puttmann W. Occurrence of 4-nonylphenol in rain and snow, 2004, *Atmos. Environ.*, 38 : 2013–6.
- Fujii K., Yamamoto R., Tanaka T., Hirakawa T., Kikuchi S., 2003, Potential of a new biotreatment: *Sphingomonas cloacae* S-3T degrades nonylphenol in industrial wastewater, *Ind. Microbiol. Biotech.*, 30 : 531–535.
- Furum L., Boqing L., Zheyong S., Zheng L., Yayan Y., Yurong X., 1990, Treatment of Wastewater Containing Bisphenol A, *Water Treatment*, 5 : 105- 124.
- Gehring M., Tennhardt L., Vogel D., WeLin D., Bilitewski B., 2002, Sources of Bisphenol A in Wastewater and Sewage Sludge, *Institute of Waste Management and Contaminated Site Treatment*.
- Gibs J., Stackelberg P., Furlong E., Meyer M., Zaugg S., Lippincott R., 2007, Persistence of pharmaceuticals and other organic compounds in chlorinated drinking water as a function of time, *Science of the Total Environment* 373 : 240–249.
- Giger, W., Schaffner, C. & Kohler, H. P. E. 2006 Benzotriazole and tolyltriazole as aquatic contaminants. 1. Input and occurrence in rivers and lakes. *Environ. Sci. Technol.* 40(23),7186–7192.
- Glazer A., 2004, The ubiquitous triclosan, a common antibacterial agent exposed. *Pesticides and You*, Vol. 24, No. 3.
- Gu M., Min J., Kim E., 2002, Toxicity monitoring and classification of endocrine disrupting chemicals (EDCs) using recombinant bioluminescent bacteria, *Chemosphere*, 46: 289-294.

- Guenther K., Heinke V., Thiele B., Kleist E., Prast H., Raecker T., 2002, Endocrine disrupting nonylphenols are ubiquitous in food, *Environ. Sci. Technol.*, 36 : 1676–80.
- Hafida Kirouani-Harani, 2003, Microbial and photolytic degradation of benzothiazoles in water and wastewater, Διδακτορική διατριβή. TU Berlin
- Halling-Sorensen B., Nielsen N., Lanzky P., Ingerslev F., HoLen-Liitzhofl H., Jorgensen S., 1998, Occurrence, Fate and Effects of Pharmaceutical Substances in the Environment - A Review, *Chemosphere*, Vol. 36, No. 2 , pp. 357-393
- Heath R.J., Rubin J.R., Holland D.R., Zhang E., Snow M.E., Rock C.O., 1999, "Mechanism of triclosan inhibition of bacterial fatty acid synthesis". *J. Biol. Chem.*, 274 (16) : 11110–4.
- Heckmann LH., Callaghan A., Hooper H., Connon R., Hutchinson T., Maund S., Sibly R., 2007, Chronic toxicity of ibuprofen to *Daphnia magna*: Effects on life history traits and population dynamics, *Toxicology Letters*, 172 : 137–145.
- Heidler J., Halden R.U., 2007, "Mass balance assessment of triclosan removal during conventional sewage treatment", *Chemosphere*, 66 (2) : 362–369.
- Henriques I.D.S., Holbrook R.D., Kelly R.T., Love N.G., 2005, The impact of floc size on respiration inhibition by soluble toxicants-A comparative investigation, *Water Res.*, 39 : 2559–2568.
- Hernando M., Mezcua M., Fernandez-Alba A., Barcelo D., 2006, Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments, *Talanta*, 69 : 334–342.
- Hesselsøe M., Jensen D., Skals K., Olesen T., Moldrup P., Roslev P., Krog - Mortensen G., Henriksen K., 2001, Degradation of 4-nonylphenol in homogeneous and non homogeneous mixtures of soil and sewage sludge, *Environ Science Technology*, 35 : 3695–3700.
- 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.
- Janna Hussein, Mark D. Scrimshaw, Richard J. Williams, John Churchley, and John P. Sumpter, 2011, From Dishwasher to Tap? Xenobiotic Substances Benzotriazole and

- Tolyltriazole in the Environment, *Environ. Sci. Technol.* 2011, 45, 3858–3864
- Karley A.J., Powell S.I., Davies J.M., 1997, Effect of nonylphenol on growth of *Neurospora crassa* and *Candida albicans*, *Appl. Environ. Microbiol.*, 63 : 1312–7.
- Kauser Jahan, Raúl Ordóñez, Ravi Ramachandran, Shira Balzer, Michael Stern, 2008, Modeling Biodegradation of Nonylphenol, *Water Air Soil Pollution Focus*, 8 : 395–404.
- Kjonaas R., Williams P., Counce D., Crawley L., 2011, Synthesis of Ibuprofen in the Introductory Organic Laboratory, *J. Chem. Educ.*, 88 (6), pp 825–828.
- Kloepfer, A., Jekel, M. & Reemtsma, T. 2005 Occurrence, sources, and fate of benzothiazoles in municipal wastewater treatment plants. *Environ. Sci. Technol.* 39(10), 3792–3798.
- Kommuru T., Khan M., Reddy I., 1998, Racemate and Enantiomers of Ketoprofen: Phase Diagram, Thermodynamic Studies, Skin Permeability and Use of Chiral Permeation Enhancers, Contribution from Division of Basic Pharmaceutical Sciences, *College of Pharmacy and Health Sciences*, Northeast Louisiana University, Monroe, Louisiana 71209.
- Korshin G., Kim J., Gan L., 2006, Comparative study of reactions of endocrine disruptors bisphenol A and diethylstilbestrol in electrochemical treatment and chlorination, *Water research*, 40 : 1070 – 1078.
- Kosjek T., Heath E., Kompare B., 2007, Removal of pharmaceutical residues in a pilot wastewater treatment plant, *Anal Bioanal. Chem.*, 387 : 1379–1387.
- Kumagai T., Inoue T., Mihara Y., Ebina K., Yokota K., 2006, Influences of Drugs on the Oxygen Uptake Rate and Biosorption of Activated Sludge, *Biol. Pharm. Bull.*, 29 (1) : 183–186.
- La Farre M., Ferrer I., Ginebred A., Figueras M., Olivella L., Tirapu L., Vilanova M., Barcelo D., 2001, Determination of drugs in surface water and wastewater samples by liquid chromatography–mass spectrometry: methods and preliminary results including toxicity studies with *Vibrio fischeri*, *Journal of Chromatography A*, 938 : 187–197.
- Langford K.H., Lester J.N., 2002, Fate and behaviour of endocrine disrupters in wastewater treatment processes. In: Brikett JW, Lester JN, editors, *Endocrine disrupters in wastewater and sludge treatment processes*. Boca Raton, USA: CRC Press Inc.

- Langford K.H., Scrimshaw M.D., Birkett J.W., Lester J.N., 2005b, The partitioning of alkylphenolic surfactants and polybrominated diphenylether flame retardants in activated sludge batch experiments, *Chemosphere*, 61 : 1221–1230.
- Lark S, June 2004, MD., Triclosan, *The Lark Letter*, (877-437-5275), 11 (6).
- Lenz K., Beck V., Fuerhacker M., 2004, Behaviour of bisphenol A (BPA), 4-nonylphenol (4-NP) and 4-nonylphenol ethoxylates (4-NP1EO, 4-NP2EO) in oxidative water treatment processes, *Water Sci. Technol.*, 50 (5) : 141-7.
- Leonard C, 2000, Toxicity of tolyltriazole to *Bacillus* microorganisms, Master Thesis, USAFIT
- Lin S., Carlson R.M., 1984, Susceptibility of Environmentally Important Heterocycles to Chemical Disinfection: Reactions with Aqueous Chlorine, Chlorine Dioxide, and Chloramine, *Environ. Sci. Technol.* 1984, 18, 743-748
- Lindstrom A., Buerge I., Poiger T., Bergqvist P.A., Muller M., Buser H.R., 2002, Occurrence and Environmental Behavior of the Bactericide Triclosan and Its Methyl Derivative in Surface Waters and in Wastewater, *Environ. Sci. Technol.*, 3 : 2322-2329.
- Lobos, J.H., Leib T.K., Su T.M., 1992, Biodegradation of Bisphenol A and Other bisphenols by a Gram-Negative Aerobic Bacteria. *Applied and Environ Micro.* 58, (6) : 1823- 1831.
- Maki H., Okamura H., Aouama I., Fujita M., 1998, Halogenation and toxicity of the biodegradation products of a nonionic surfactant, nonylphenol ethoxylate, *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 17, No. 4, pp. 650–654.
- Manzano M.A., Perales J.A., Sales D., Quiroga J.M., 1998, Effect of concentration on the biodegradation of a nonylphenol polyethoxylate in river water, *Bull Environ Contam. Toxicol.*, 61 : 489–96.
- Martensson A.M., Torstensson L., 1996, Monitoring sewage sludge using heterotrophic nitrogen fixing microorganisms, *Soil Biol. Biochem.*, 28 : 1621–30.
- Mascolo G., Balest L., Cassano D., Laera G., Lopez A., Pollice A., Salerno C., 2010, Biodegradability of pharmaceutical industrial wastewater and formation of recalcitrant organic compounds during aerobic biological treatment, *Bioresource Technology*, 101 : 2585–2591.

- Matamoros V., Duhec A., Albaigés J., Bayona J., 2009, Photodegradation of Carbamazepine, Ibuprofen, Ketoprofen and 17  $\alpha$ -Ethinylestradiol in Fresh and Seawater, *Water Air Soil Pollut*, 196 : 161–168.
- Matamoros V., Jover E., Bayona J.M., 2010, Occurrence and fate of benzothiazoles and benzotriazoles in constructed wetlands, *Water Science & Technology* 61.1,191-198
- Matsui S., Murakami T., Sasaki T., Hirose Y., Iguma Y., 1975, Activated Sludge Degradability of organic Substances in the Wastewater of the Kashima Petroleum and Petrochemical Industrial Complex in Japan, *Progress in Water Technology*, 7(3/4) : 645-659.
- Mc Neal W., 2011, Trace Contaminant Degradation by Wastewater Organisms, *McNair Program*, University of Washington, vol. x, 149-157.
- Metcalf & Eddy, 2003, Wastewater Engineering Treatment and Reuse, *Mc Graw Hill*, p 1144.
- Morito S., Hara T., Yamazaki K., Ju J., Yagishita Y., Mochizuki K., Tsuji T., 2010, "Ketoprofen Absorption by Muscle and Tendon after Topical or Oral Administration in Patients Undergoing Anterior Cruciate Ligament Reconstruction", *AAPS Pharm. Sci. Tech*, 11 (1): 154–8.
- Muller S., Schmid P., Schlatter C., 1998, Pharmacokinetic behavior of 4-nonylphenol in humans, *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, 5 : 257–65.
- Nallani G., Paulos P., Constantine L., Venables B., Huggett D., 2011, Bioconcentration of ibuprofen in fathead minnow (*Pimephales promelas*) and channel catfish (*Ictalurus punctatus*), *Chemosphere*, 84 : 1371–1377.
- Nice H.E., Thorndyke M.C., Morrith D., Steele S., Crane M., 2000, Development of *Crassostrea gigas* larvae is affected by 4-nonylphenol, *Marine Pollution Bulletin* 40, (6) : 491–496.
- Oehlmann J., Schulte-Oehlmann U., Kloas W., Jagnytsch O., Lutz I., Kusk O., Wollenberger L., Santos M., et al., 2009, "A critical analysis of the biological impacts of plasticizers on wildlife", *Biological sciences* 364, (1526) : 2047–2062.
- Packer J., Werner J., Latch D., Mc Neill K., Arnold W., 2003, Photochemical fate of pharmaceuticals in the environment: Naproxen, diclofenac, clofibric acid, and ibuprofen, *Aquat. Sci.*, 65 : 342–351.

- Park H., Choi W., HOI, Huh E., Lee Z., Choi C., 1999, Production of Optically Active Ketoprofen by Direct Enzymatic Esterification, *Journal of bioscience and bioengineering*, Vol. 87, No. 4, 545-547.
- Pillard, D. A., Cornell, J. S., Dufresne, D. L. & Hernandez, M. T. 2001 Toxicity of benzotriazole and benzotriazole derivatives to three aquatic species. *Water. Res.* 35(2), 557–560.
- Pinkston K., Sedlak D., 2004, Transformation of Aromatic Ether and Amine-Containing Pharmaceuticals during Chlorine Disinfection, *Environ. Sci. Technol.*, 38 : 4019-4025.
- Pomati F., Netting A., Calamari D., Neilan B., 2004, Effects of erythromycin, tetracycline and ibuprofen on the growth of *Synechocystis* sp. and *Lemna minor*, *Aquatic Toxicology*, 67 : 387- 396.
- Pothitou P., Voutsas D., 2008, Endocrine disrupting compounds in municipal and industrial wastewater treatment plants in Northern Greece, *Chemosphere*, 73 : 1716–1723.
- Pounds N., Maclean S., Webley M., Pascoe D., Hutchinson T., 2008, Acute and chronic effects of ibuprofen in the mollusc *Planorbis carinatus* (Gastropoda Planorbidae), *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 70 : 47–52.
- Quintana J., Rodil R., Lopez-Mahia P., Muniategui-Lorenzo S., Prada-Rodriguez P., 2010, Investigating the chlorination of acidic pharmaceuticals and by-product formation aided by an experimental design methodology, *water research*, 44 : 243 – 255.
- Reemtsma, T., Weiss, S., Mueller, J., Petrovic, M., Gonzalez, S., Barcelo , D., Ventura, F. & Knepper, T. P. 2006 Polar pollutants entry into the water cycle by municipal wastewater: a European perspective. *Environ. Sci. Technol.* 40, 5451–5458.
- Reemtsma, T., Weiss, Mieke U., Duennbier U., Jekel M., 2010, Polar pollutants in municipal wastewater and the water cycle: Occurrence and removal of benzotriazoles, *Water Research* 44,596-604
- Ricart M., Guasch H., Alberch M., *et al.*, November 2010, Triclosan persistence through wastewater treatment plants and its potential toxic effects on river biofilms, *Aquat. Toxicol.* 100, (4) : 346–53.

- Rice C.P., Schmitz-Afonso I., Loyo-Rosales J.E., Link E., Thoma R., Fay L., et al., 2003, Alkylphenol and alkylphenol-ethoxylates in carp, water, and sediment from the Cuyahoga River Ohio, *Environ Sci. Technol.*, 37 : 3747–54.
- Routledge E.J., Sumpter J.P., 1996, Estrogenic activity of surfactants and some of their degradation products assessed using a recombinant yeast screen, *Environmental Toxicology and Chemistry* 15, (3) : 241–248.
- Rule K.L., Ebbett V.R., Vikesland P.J., 2005, "Formation of chloroform and chlorinated organics by free-chlorine-mediated oxidation of triclosan". *Environ. Sci. Technol.* 39, (9) : 3176–85.
- Russell A.D., 2004, "Whither triclosan?", *J. Antimicrob. Chemother.* 53, (5) : 693–5.
- Sabik H., Gagne F., Blaise C., Marcogliese D.J., Jeannot R., 2003, Occurrence of alkylphenol polyethoxylates in the St. Lawrence River and their bioconcentration by mussels (*Elliptio complanata*), *Chemosphere*, 51 : 349–56.
- Samaras ,Thomaidis,Stasinakis,Lekkas, 2010, An analytical method for the simultaneous trace determination of acidic pharmaceuticals and phenolic endocrine disrupting chemicals in wastewater and sewage sludge by gas chromatography-mass spectrometry, *Anal. Bioanal. Chem.*, DOI 10.1007/s00216-010-4607-6
- Singer H., Muller S., Tixier C., Pillonel L., 2002, "Triclosan: occurrence and fate of a widely used biocide in the aquatic environment: field measurements in wastewater treatment plants, surface waters, and lake sediments", *Environ Sci Technol.* 36, (23) : 4998–5004.
- Snyder S.A., Keith T.L., Pierens S.L., Snyder E.M., Giesy J.P., 2001, Bioconcentration of nonylphenol in fathead minnows (*Pimephales promelas*), *Chemosphere*, 44 : 1697–702.
- Snyder S., Westerhoff P., Yoon Y., Sedlak D., 2003, Pharmaceuticals, Personal Care Products, and Endocrine Disruptors in Water: Implications for the Water Industry, *Environmental engineering science*, Volume 20, Number 5.



- Soares A., Murto M., Guieysse B., Mattiasson B., 2005b, Biodegradation of nonylphenol in a continuous bioreactor at low temperatures and effects on the microbial population, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 69, (5) : 597–606.
- 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*, 34 : 1033–1049.
- Soto A.M., Justicia H., Wray J.W., Sonnenschein C., 1991, p-Nonyl-phenol: an estrogenic xenobiotic released from “modified” polystyrene, *Environmental Health Perspectives*, 92 : 167–173.
- Soto A.M., Lin T.-M., Justicia H., Silvia R.M., Sonnenschein C., 1992, An “in culture” bioassay to assess the estrogenicity of xenobiotics (E-screen), *Advances in Modern Environmental Toxicology*, 295–309.
- Spivack J., Leib T.K., Lobos J.H., 1994, Novel Pathway for Bacterial Metabolism of Bisphenol A., *J. Biological Chemistry* 269, ( 1 ) : 7323-7329.
- Staples C, Dorn P, Klecka G, O’Block S., Harris L., 1998, A review of the environmental fate, effects and exposures of bisphenol A, *Chemosphere*, Vol. 36, No. 10, pp. 2149-2173.
- Staples C., Weeks J., Hall J., Naylor C., 1998, Evaluation of aquatic toxicity and bioaccumulation of C8- and C9- alkylphenol ethoxylates, *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 17, No. 12, pp. 2470–2480.
- Stasinakis A, Mamais D, Gatidou G., Thomaidis N. and Lekkas T, 2008, Occurrence and fate of endocrine disrupters in Greek sewage treatment plants, *Water research*, 42 : 1796 – 1804.
- Stasinakis A, Mamais D, Petalas A, Thomaidis N. and Lekkas T, 2006, Evaluation of endocrine disruptors biodegradability using respirometric tests.
- Stasinakis A., Mamais D., Petalas A., Thomaidis N., 2008, Application of the OECD 301F respirometric test for the biodegradability assessment of various potential endocrine disrupting chemicals, *Bioresource Technology*, 99 : 3458–3467.

- Stasinakis A., Mamais D., Thomaidis N., Danika E., Gatidou G., Lekkas T., 2008, Inhibitory effect of triclosan and nonylphenol on respiration rates and ammonia removal in activated sludge systems, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 70 : 199–206.
- Stasinakis A., Petalas A., Mamais D., Thomaidis N., Gatidou G., Lekkas T., 2007, Investigation of triclosan fate and toxicity in continuous-flow activated sludge systems, *Chemosphere*, 68 : 375–381.
- Thurman M., 2006, Accurate-mass identification of chlorinated and brominated products of 4-nonylphenol, nonylphenol dimers, and other endocrine disrupters, *J. Mass Spectrom.*, 41 : 1287–1297.
- Turner S.J. and Watkinson R.J., 1986, Diphenylol propane: An Assessment of Inherent Biodegradability, *Shell Group Research Report. SBGR86.161*, Sittingbourne Research Centre, Kent, England.
- Van Esch A., Van Steensel-Moll A., Steyerberg W., Offringa M., Habbema D., Derksen-Lubsen G., 1995, "Antipyretic efficacy of ibuprofen and acetaminophen in children with febrile seizures", *Arch Pediatr Adolesc Med* 149, (6) : 632–7.
- Voutsas, D., Hartmann, P., Schaffner, C. & Giger, W. 2006 Benzotriazoles, alkylphenols and bisphenol a in municipal wastewaters and in the Glatt River, Switzerland. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 13(5), 333–341.
- Wang S., Holzem R., Gunsch C., 2008, Effects of Pharmaceutically Active Compounds on a Mixed Microbial Community Originating from a Municipal Wastewater Treatment Plant, *Environ. Sci. Technol.*, 42 : 1091–1095.
- Welshons W., Nagel S., Vom Saal F., 2006, Large Effects from Small Exposures III, Endocrine Mechanisms Mediating Effects of Bisphenol A at Levels of Human Exposure, *Endocrinology* 147, (6) : 56–69.
- Yadete F., Arukwe A., Goksoyr A., Male R., 1999, Induction of hepatic estrogen receptor in juvenile Atlantic salmon in vivo by the environmental estrogen, 4-nonylphenol, *The Science of the Total Environment*, 233 : (1–3) : 201–210.

- You-Sheng Liu, Guang-Guo Ying, , Ali Shareef , Rai S. Kookana,2011, Biodegradation of three selected benzotriazoles under aerobic and anaerobic conditions, *water research* 45 (2011) 5005 -5014
- Ying G., Williams B., Kookana R., 2002, Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates — a review, *Environment International*, 28 : 215– 226.
- Ying G.G., Kookana R.S., Dillon P., 2003, Sorption and degradation of selected five endocrine disrupting chemicals in aquifer material. *Water Research* 37: 3785–3791.
- Ying Hu J., Aizawa T., Ookubo S., 2002, Products of Aqueous Chlorination of Bisphenol A and Their Estrogenic Activity, *Environ. Sci. Technol.*, 36 : 1980 - 1987.
- Ying-Hu J., Xie G-H., Aizawa T., 2002, Products of aqueous chlorination of 4-nonylphenol and their estrogenic activity, *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 21, No. 10, pp. 2034–2039.
- 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.
- Zhang Y., Geilen S.U., Gal C., 2008, Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies, *Chemosphere*, 73 : 1151–1161.
- Ziylan A., Ince N., 2011, The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and fresh water: Treatability by conventional and non-conventional processes, *Journal of Hazardous Materials*, 187 : 24–36.
- Zwiener C., Frimmel F., 2003, Short-term tests with a pilot sewage plant and biofilm reactors for the biological degradation of the pharmaceutical compounds clofibric acid, ibuprofen, and diclofenac, *The Science of the Total Environment*, 309 : 201–211.

## **6.2. ΕΛΛΗΝΙΚΗ**

- Λέκκας Θ., 1996, Περιβαλλοντική Μηχανική Ι, Διαχείριση Υδατικών Πόρων, *Technograph*, Αθήνα, σελ 507.

### **6.3. ΙΣΤΟΣΕΛΙΔΕΣ**

<http://www.drugbank.ca/drugs/DB00788>

<http://householdproducts.nlm.nih.gov>, Triclosan at Household Products Database, U.S. Department of Health and Human Services and Record in the Household Products Database of NLM.

<http://www.chemspider.com/>