



Πολυτεχνείο Κρήτης
Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος
Περιβαλλοντική και Υγειονομική Μηχανική

Μεταπτυχιακή Διατριβή

**Σύγκριση απομάκρυνσης ενδοκρινικών
διαταρακτών με προσρόφηση σε ρητίνες
και φωτοκατάλυση**

Τζατζιμάκη Ιωάννα

Επιβλέπων Καθηγητής: Διαμαντόπουλος Ευάγγελος
Χανιά,
Μάρτιος 2013

Πρόλογος

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή εκπονήθηκε στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών «Περιβαλλοντική και Υγειονομική Μηχανική», του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης. Διεκπεραιώθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή Ευάγγελο Διαμαντόπουλο για την επίβλεψη και επιστημονική συμπαράσταση καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διατριβής, καθώς και την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Ελευθερία Ψυλλάκη και τον Επίκουρο Καθηγητή Νίκο Ξεκουκουλωτάκη για τον χρόνο που διέθεσαν στη μελέτη και αξιολόγηση της διατριβής αυτής.

Ευχαριστώ επίσης την Ελισάβετ Κουκουράκη, υπεύθυνη του Εργαστηρίου Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος, για την βοήθεια της στη διεκπεραίωση του πειραματικού μέρους, καθώς και τον υποψήφιο διδάκτορα Νίκο Βακόνδιο για την έμπρακτη βοήθειά του σε κάθε δυσκολία.

Περίληψη

Κατά τη διάρκεια της διατριβής, μελετήθηκε η απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών με ετερογενή φωτοκατάλυση και με προσρόφηση σε ρητίνη. Και για τις δύο μεθόδους διερευνήθηκαν οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας, όπως η συγκέντρωση καταλύτη TiO_2 , η συγκέντρωση προσροφητή και ο χρόνος.

Αρχικά εμπλουτίστηκε η μέθοδος SPME της Αντωνίου Χρυσούλας για τον προσδιορισμό ενδοκρινικών διαταρακτών και φαρμακευτικών ουσιών σε εκροές βιολογικών καθαρισμών, ώστε να συμπεριλαμβάνει τις 18 ουσίες 2,4 – dichloro phenol, parachlorophenol, 2,3,4 – trichloro phenol, clofibrate methyl, clofibrate, clofibric acid, 2,4 – Di – tert – butylphenol, iminostilbene, carbamazepine, triclosan, triclosan methyl, Bisphenol A, estrone, 17- β -estradiol, 17 – α – ethinyl estradiol, androsterone, norethindrone και stanolone. Η μέθοδος είχε πολύ καλή επαναληψιμότητα καθώς το RSD % των ενώσεων κυμαίνονταν από 3.02 – 16.36%. Τα όρια ανίχνευσης των ενώσεων κυμαίνονταν από 0.019 – 4.81 $\mu\text{g/L}$. Η σχετική ανάκτηση στη δευτεροβάθμια εκροή ήταν υψηλή, καθώς οι ανακτήσεις για σχεδόν όλες τις ενώσεις ήταν από 74 μέχρι 128%. Η μέθοδος εφαρμόστηκε σε δείγματα δευτεροβάθμιας εκροής από τον βιολογικό καθαρισμό Χανίων.

Επίσης μελετήθηκε η ικανότητα προσρόφησης της ρητίνης SP207, καθώς και η ικανότητα αναγέννησής της. Σχεδόν όλες οι ουσίες παρουσιάζουν ποσοστό απομάκρυνσης μεγαλύτερο του 90%, εκτός από την carbamazepine, Bisphenol A, norethindrone και ethinyl estradiol που έχουν ποσοστό απομάκρυνσης περίπου 80%. Η αναγέννηση της ρητίνης πραγματοποιήθηκε με χρήση διαλύματος HCl 2M και με χρήση διαλύματος NaOH 1M. Και οι δύο αυτοί τρόποι έδειξαν ότι η συγκεκριμένη ρητίνη μετά από πέντε διαδοχικούς κύκλους προσρόφησης-αναγέννησης έχει ποσοστά απομάκρυνσης μεγαλύτερο του 80%, εκτός από τις ουσίες carbamazepine με ποσοστό απομάκρυνσης 50% για το διάλυμα οξέος και 40% για το διάλυμα βάσης, και iminostilbene με ποσοστό απομάκρυνσης 40% και για τα δύο διαλύματα.

Τέλος, μελετήθηκε η φωτοκατάλυση με δόσεις καταλύτη TiO_2 0.5g/L και 0.1g/L σε συνδυασμό με ακτινοβολία UV_A . Το ποσοστό απομάκρυνσης ήταν μεγαλύτερο του 90% για όλες τις ουσίες, και για τις δύο συγκεντρώσεις, εκτός από το clofibrate methyl με ποσοστό απομάκρυνσης περίπου 40%, το clofibrate με 50%, η norethindrone με 70% και 30% για τα 0,5g/L και 0,1g/L αντίστοιχα.

Comparison of the removal of selected endocrine disruptors with resin adsorption and photocatalysis

Abstract

The aim of the thesis was the removal of endocrine disruptors with heterogeneous photocatalysis and resin adsorption. Parameters such as concentration of TiO_2 , adsorbent concentration and time were investigated for both methods.

Firstly, the SPME method for the determination of endocrine disruptors in wastewater treatment plant effluents (Antoniou, 2009) was enriched with eighteen compounds: 2,4 – dichloro phenol, parachlorophenol, 2,3,4 – trichloro phenol, clofibrate methyl, clofibrate, clofibric acid, 2,4 – Di – tert – butylphenol, iminostilbene, carbamazepine, triclosan, triclosan methyl, Bisphenol A, estrone, 17- β -estradiol, 17 – α – ethinyl estradiol, androsterone, norethindrone and stanolone. The method had very good repeatability, since the RSD% ranged from 3.02-16.36%. The detection limits of the compounds ranged from 0.019-4.81 $\mu\text{g/L}$. The relative recoveries in the secondary effluent samples were high, since the recoveries of the compounds ranged from 74-128% except for androsterone and stanolone with relative recoveries 115% and 62% respectively. The method was applied in secondary effluent samples from the Chania municipal wastewater treatment plant.

Furthermore, the adsorption capacity of the resin SP207, as well as the regeneration capacity were studied. The removal rate for the compounds was greater than 90% except for carbamazepine, Bisphenol A, norethindrone and ethinyl estradiol with removal rate about 80%. Regeneration of the resin took place by means of either HCl 2M or NaOH 1M. Both methods indicated that after five cycle of adsorption-regeneration the removal rate for the compounds was greater than 80% for both solutions, except for carbamazepine (50% removal rate for HCl 2M solution and 40% removal rate for NaOH 1M solution) and iminostilbene (40% removal rate for both solutions).

Finally, the heterogeneous photocatalysis with concentration of 0.5g/L and 0.1g/L TiO_2 in combination with UV_A was studied. The removal rate for the compounds was greater than 90% for both concentration of TiO_2 except for clofibrate methyl (about 40%), clofibrate (about 50%) and norethindrone (70% and 30% for 0.5g/L and 0.1g/L respectively).

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1 – Εισαγωγή	7
Κεφάλαιο 2 – Θεωρητικό Μέρος	8
2.1 Ενδοκρινικοί διαταράκτες και φαρμακευτικές ουσίες	8
2.1.1 Φαρμακευτική χρήση	8
2.1.2 Γενική χρήση	10
2.1.3 Ορμόνες	11
2.1.3.1 Ανδρογόνα	12
2.1.3.2 Οιστρογόνα	12
2.2 Μικροεγκύλιση Στερεάς Φάσης	13
2.3 Προσρόφηση	15
2.3.1 Κινητική της προσρόφησης	15
2.3.2 Προσροφητικό υλικό	16
2.3.2.1 Συνθετικά προσροφητικά υλικά	16
2.4 Προηγμένες Μέθοδοι Οξειδωσης	17
2.4.1 Φωτοχημικές διεργασίες	17
2.4.2 Ετερογενής φωτοκατάλυση	18
2.4.2.1 Διοξείδιο του τιτανίου	18
2.4.3 Μαθηματική έκφραση των κινητικών μοντέλων	19
2.5 Στόχοι Διατριβής	19
Κεφάλαιο 3 – Πειραματικό Μέρος	21
3.1 Αντιδραστήρια	21
3.2 Λύμα	22
3.2.1 Εγκατάσταση Επεξεργασία Λυμάτων Χανίων	22
3.3 Πειραματικός Σχεδιασμός	24
3.3.1 Προσρόφηση στην ρητίνη	24
3.3.1.1 Αναγέννηση ρητίνης	25
3.3.2 Οξείδωση	25
3.3.2.1 Φωτοκατάλυση με χρήση καταλύτη TiO_2	25
3.4 Αναλυτικές μέθοδοι	26
3.4.1 SPME	26
3.4.1.1 Ανάπτυξη της μεθόδου	26
3.4.2 Μέτρηση ενδοκρινικών διαταρακτών	27
3.4.3 Μέτρηση TOC	28
3.4.4 Μέτρηση pH	28

3.4.5 Μέτρηση Αγωγιμότητας	28
Κεφάλαιο 4 – Ανάλυση και Συζήτηση Αποτελεσμάτων	29
4.1 Ποσοτικοποίηση και ποιοτικά χαρακτηριστικά της μεθόδου	29
4.2 Εφαρμογή της μεθόδου σε δείγματα	30
4.3 Προσρόφηση	31
4.3.1 Κινητική προσρόφησης	31
4.3.2 Ισόθερμες καμπύλες	32
4.3.3 Αναγέννηση ρητίνης	34
4.4 Φωτοκατάλυση με χρήση καταλύτη TiO_2	36
4.5 Σύγκριση προσρόφησης σε ρητίνη και φωτοκατάλυση	43
Κεφάλαιο 5 – Συμπεράσματα	44
Κεφάλαιο 6 – Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	45
Βιβλιογραφία	46
Παραρτήματα	52

Κεφάλαιο 1 – Εισαγωγή

Στις αρχές της δεκαετίας του '90 οι ουσίες που απελευθερώνονταν στο περιβάλλον άρχισαν να αναγνωρίζονται ως μια νέα κατηγορία ρύπων, με διαφορετικό μηχανισμό δράσης. Στους ενδοκρινικούς διαταράκτες συγκαταλέγονται οι στεροειδείς ορμόνες φύλου, τα προϊόντα προσωπικής περιποίησης, τα φαρμακευτικά υπολείμματα, καθώς και τα αντισηπτικά. Οι ενώσεις αυτές μπορούν να έχουν καταστροφικές συνέπειες στα ζώα, ως αποτέλεσμα της έκθεσής τους σε αυτές και το αντίκτυπός τους μπορεί να παρατηρηθεί και σε επίπεδο πληθυσμού. Όλοι σχεδόν οι ενδοκρινικοί διαταράκτες συναντώνται σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Οι μέθοδοι επεξεργασίας αδυνατούν να τους απομακρύνουν αποτελεσματικά, κρίνοντας πλέον απαραίτητο τη αναζήτηση νέων μεθόδων.

Οι Προηγμένες Οξειδωτικές Διεργασίες έχουν εφαρμοστεί στην επεξεργασία ποικίλων ρύπων. Η δράση τους συνίσταται στη δημιουργία ελεύθερων ριζών υδροξυλίου, οι οποίες είναι ικανές να οξειδώσουν της οργανικές ενώσεις σε CO_2 και H_2O . Το πλεονέκτημα των μεθόδων έγκειται στο γεγονός ότι μπορεί να οξειδώσει πολύ γρήγορα μεγάλο εύρος οργανικών ενώσεων. Η φωτοκατάλυση είναι μια μέθοδος που έχει δοκιμαστεί σε οργανικές ενώσεις, καθώς και σε ενδοκρινικούς διαταράκτες.

Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκε η απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών με ετερογενή φωτοκατάλυση, χρησιμοποιώντας διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη TiO_2 . Επίσης επιλέχθηκε η χρήση ρητίνης, ως προσροφητικό υλικό, ώστε να μελετηθεί η ικανότητα απομάκρυνσης ενδοκρινικών διαταρακτών και η ικανότητα αναγέννησής της, ώστε να μπορεί να γίνει μια σύγκριση των δύο μεθόδων.

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των ενδοκρινικών διαταρακτών βασίστηκε στην ήδη ανεπτυγμένη μέθοδο της Αντωνίου Χρυσούλας, που όμως εμπλουτίστηκε στις 18 ουσίες.

Για κάθε μέθοδο διερευνήθηκαν οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας, η συγκέντρωση καταλύτη και η συγκέντρωση προσροφητή, καθώς και ο χρόνος.

Και στις δύο μεθόδους χρησιμοποιήθηκαν χαμηλές συγκεντρώσεις των ουσιών, έτσι ώστε να τα αποτελέσματα να ανταποκρίνονται σε πραγματικές καταστάσεις (οι ενδοκρινικοί διαταράκτες ανιχνεύονται σε συγκεντρώσεις από ng/L έως mg/L , και σπάνια σε συγκεντρώσεις της τάξης των mg/L).

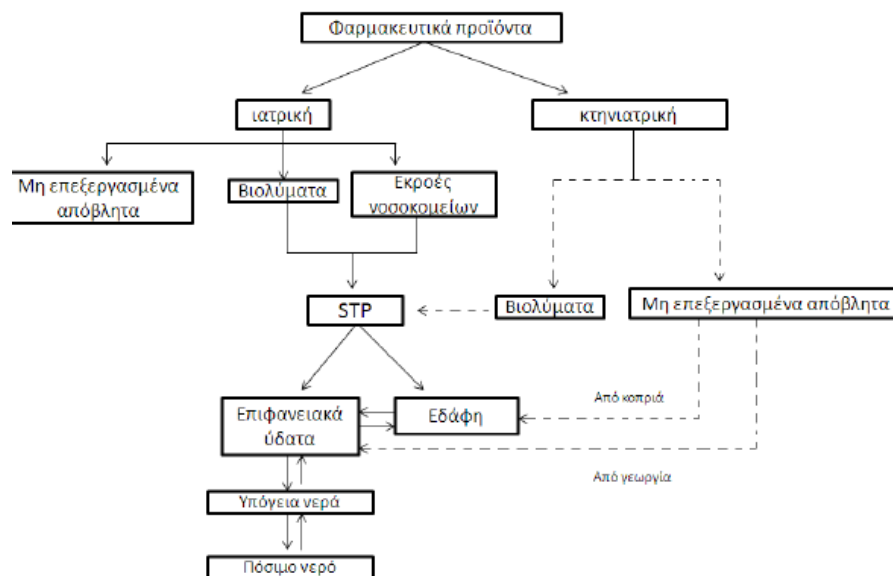
Κεφάλαιο 2 – Θεωρητικό Μέρος

2.1 Ενδοκρινικοί διαταράκτες και φαρμακευτικές ουσίες

Οι ενδοκρινικοί διαταράκτες και η παρουσία της στην φύση είναι ένα θέμα που έχει απασχολήσει έντονα επιστήμονες ανά τον κόσμο της δυο τελευταίες δεκαετίες. Διακρίνονται σε τέσσερις κατηγορίες:

- ✂ Στεροειδείς ουσίες που χρησιμοποιούνται κυρίως σε φαρμακευτικά σκευάσματα
- ✂ Προϊόντα περιποίησης
- ✂ Παρασιτοκτόνα
- ✂ Βιομηχανικά χημικά παραπροϊόντα

Οι περισσότεροι ενδοκρινικοί διαταράκτες διοχετεύονται στο περιβάλλον μέσω των λυμάτων καθώς και μέσω των στερεών αποβλήτων, όταν δεν ανακυκλώνονται. Στο σχήμα 1 που ακολουθεί φαίνεται η κύρια πορεία που ακολουθούν τα φάρμακα και οι μεταβολίτες της.



Σχήμα 1 – Αναπαράσταση πηγών και πορείας φαρμακευτικών προϊόντων στο περιβάλλον

Τα φάρμακα μπορεί να ανιχνευτούν στο υδάτινο περιβάλλον λόγω της μεγάλης κατανάλωσής της, της απέκκρισης μεγάλων ποσοτήτων μη μεταβολισμένων φαρμάκων και της μη βιοδιασπασής της κατά την επεξεργασία [60].

2.1.1 Φαρμακευτική χρήση

Η carbamazepine είναι μια δραστική φαρμακευτική ουσία (Active Pharmaceuticals Ingredient – API) που χρησιμοποιείται παγκοσμίως ως φάρμακο για τη θεραπεία επιληπτικών κρίσεων, νευραλγία του τριδύμου και διπολική διαταραχή. Η ουσία αυτή ανήκει της διβενζαζεπίνες. Απορροφάται σχεδόν εξ' ολοκλήρου από την

γαστρεντερική οδό, με το μέγιστο ποσοστό της δόσης να έχει ανακτηθεί στα ούρα. Μετά από χορήγηση εκ του στόματος της ^{14}C -carbamazepine, το 72% από τη χορηγούμενη ραδιενέργεια βρέθηκε στα ούρα και το 28% στα κόπρανα [50]. Μεταβολίζεται σε carbamazepine-10,11-epoxide και άλλα παράγωγα [16], με πιο διαδεδομένο το iminostilbene. Μόνο το 1-2% της χορηγούμενης δόσης εκκρίνεται από τον οργανισμό στην αρχική του μορφή [48], [61], [20]. Η carbamazepine ανιχνεύεται στα επιφανειακά ύδατα με μεγαλύτερη συχνότητα, και σε σχετικά υψηλότερες συγκεντρώσεις, από ότι τα άλλα APIs. Από το 1998, έχει αναφερθεί ως ανιχνεύσιμη στις εισροές και εκροές εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων (Sewage Treatment Plant – STP), επιφανειακά ύδατα, πόσιμο νερό και υπόγεια ύδατα στην Ευρώπη, στις Ηνωμένες Πολιτείες και στον Καναδά [31], [15], [19], [29]. Η ικανότητα απομάκρυνσης της carbamazepine από της μονάδες επεξεργασίας λυμάτων είναι χαμηλή και έχει προσδιοριστεί μόνο γύρω στο 7% [48]. Μία μέση συγκέντρωση των 0,25 $\mu\text{g/L}$ έχει αναφερθεί για ποτάμια της Γερμανίας [40]. Επίσης έχει βρεθεί στην Σερβία σε συγκεντρώσεις της κλίμακας 6-130 ng/L [18], στην Ελβετία στα 30-250 ng/L [36], στην Ισπανία στα 9-111 ng/L [17], [37], στον Καναδά στα 0,20-16 ng/L [19], στην Νότια Κορέα στα 4,5-61 ng/L [26], σε δείγματα υπόγειων υδάτων σε συγκεντρώσεις μέχρι 1,1 $\mu\text{g/L}$, καθώς και σε πόσιμο νερό στα 30 ng/L [49]. Αναφέρεται μια μέτρια τοξικότητα σε *Daphnids*, *zebrafish* και αμφίβια [40], καθώς και χρόνια τοξικότητα για συγκεντρώσεις μικρότερες των 25 $\mu\text{g/L}$ στα *ceriodaphnids* [2]. Αυτό πιθανώς να σημαίνει ότι αυτή η ουσία είναι επικίνδυνη για το υδάτινο περιβάλλον [61].

Το clofibrate είναι ένα φάρμακο που χρησιμοποιείται για να μειώσει την συγκέντρωση των τριγλυκεριδίων στο αίμα. Είναι ένα πολύ γνωστό υπολιπιδαιμικό μέσο και έχει λάβει προσοχή τα τελευταία χρόνια λόγω της αποτελεσματικότητάς του στη στεφανιαία νόσο, παρότι έχει αποσυρθεί από της περισσότερες χώρες της δυτικής Ευρώπης. Απορροφάται πλήρως και γρήγορα μετά από χορήγηση εκ του στόματος. Υδρολύεται σε clofibric acid κατά την απορρόφησή του και τη δίοδό του από το ήπαρ [43]. Οι περιβαλλοντικές ανησυχίες για το clofibrate προκύπτουν από την ανίχνευσή του στις εκροές από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων σε συγκεντρώσεις μέχρι 0,8 $\mu\text{g/L}$ [1]. Το κύριο παράγωγό του, καθώς και άλλων πολλών φιβρατών, είναι το clofibric acid [35], όπου στην συνέχεια μεταβολίζεται σε parachlorophenol. Το clofibric acid έχει ανιχνευτεί σε ποικίλα υδάτινα περιβάλλοντα, και η ανθεκτικότητά του και η περιβαλλοντική κατανομή του ευνοείται από τη χαμηλή

αποτελεσματικότητα της διαδικασίας απομάκρυνσης για της εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων [35], [48]. Ακόμα ένα παράγωγο του clofibrate, είναι το clofibrate methyl, με μόνη διαφορά μια ομάδα $-CH_2$.

2.1.2 Γενική χρήση

Το triclosan (5-χλωρό-2-(2,4-διχλωροφαινόξυ) φαινόλη) είναι ένα συντηρητικό, αντιβακτηριακό και μυκητοκτόνο. Η ευρεία χρήση του στα καταναλωτικά προϊόντα, συμπεριλαμβανομένου τα καλλυντικά, καθορίζεται από την βακτηριοστατική αποτελεσματικότητά ενάντια σε ένα ευρύ φάσμα μικροοργανισμών. Αυτό οφείλεται στην μεγάλη αποτελεσματικότητα του ενάντια στα gram αρνητικά και gram θετικά βακτήρια. Στα προϊόντα αισθητικής, της οδοντόπαστες, στοματικά διαλύματα, σαπούνια, σαμπουάν, αποσμητικά, και κρέμες περιποίησης δέρματος, η συγκέντρωση του κυμαίνεται στο 0,1 – 0,3%. Βρίσκεται ακόμα και στα υφάσματα και πλαστικά, λόγω της αυξανόμενης αποδοχής και επιθυμίας για υγιεινά προϊόντα. Μια από της κύριες οδούς εισαγωγής του στο περιβάλλον, είναι με τα προϊόντα προσωπικής περιποίησης και άλλα καταναλωτικά προϊόντα που ξεπλένονται κατά την συνήθης χρήση της. Στην Ευρώπη, περίπου 350 τόνοι του triclosan χρησιμοποιούνται ως αντιβακτηριδιακή ουσία σε πολλά προϊόντα [46]. Η ενσωμάτωση του triclosan σε ένα μεγάλο εύρος προϊόντων έχει ως αποτέλεσμα την εκφόρτωση του σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας αποβλήτων και έπειτα σε επιφανειακά ύδατα. Επίσης το triclosan δεν είναι ένα ανθεκτικό χημικό και απομακρύνεται σε μεγάλο βαθμό κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας υγρών αποβλήτων [9]. Συχνά ανιχνεύεται σε υγρά απόβλητα (0,07-14000 $\mu\text{g/L}$) και στο θαλασσινό νερό (50-150 ng/L) [51]. Μελέτες στην Ευρώπη, τη Βόρεια Αμερική, την Αυστραλία και την Κίνα έχουν αναφέρει την ευρεία παρουσία του με συγκεντρώσεις που κυμαίνονται 1000-10000 ng/L για της εισροές λυμάτων, 40-2000 ng/L για της εκροές λυμάτων και μικρότερες των 1-100 ng/L στα επιφανειακά ύδατα [58]. Έχουν λάβει χώρα προσεγγίσεις για την χρόνια και οξεία τοξικότητά του triclosan ως μια πρώιμη προειδοποίηση του οικολογικού κινδύνου για τα υδάτινα οικοσυστήματα [14]. Μελέτες έχουν δείξει ότι η παρουσία του triclosan στα επιφανειακά ύδατα μπορεί να είναι τοξική σε συγκεκριμένα είδη αλγών (*Scenedesmus subsicatus*) [52].

Περίπου ένα 5% του triclosan βιομεθυλιώνεται σε triclosan methyl (2,4,4' – τριχλωρο-2'-μεθόξυ-διφαινόλο-αιθέρας). Το triclosan methyl είναι πιο ανθεκτικό,

λιπόφιλο και λιγότερο ευαίσθητο κατά τη φωτοκατάλυση στο περιβάλλον από ό, τι η αρχική ένωση [53]. Μελέτες έχουν δείξει ότι τα βακτήρια μπορούν να μετατρέψουν το triclosan σε triclosan methyl, το οποίο έχει ανιχνευτεί σε ποτάμια και ιλύ από απόβλητα [33].

Η 2,4-di-tert-butylphenol είναι ένα φαινολικό αντιοξειδωτικό που χρησιμοποιείται και ως ενδιάμεσο για την προετοιμασία των αντιοξειδωτικών, σταθεροποιητών UV και στην κατασκευή φαρμάκων [42]. Οι ποσότητες που ελευθερώνονται στο περιβάλλον αναμένεται να είναι μικρές. Κυρίως εισάγονται στο υδάτινο περιβάλλον από περιοχές κοντά στο σημείο παραγωγής της. Στην Ελβετία, στο σημείο παραγωγής της, καθημερινές αναλύσεις έδειξαν ότι η συγκέντρωσή της ήταν μικρότερη από το όριο ανίχνευσης (0,01 mg/L). Είναι πολύ τοξική για της υδρόβιους οργανισμούς και δεν βιοδιασπάται [62].

Η Bisphenol A (BPA) θεωρείται ενδοκρινικός διαταράκτης και η εκτιμώμενη παραγωγή της παγκοσμίως ήταν 2,8 εκατομμύρια τόνοι το 2002. Περίπου το 90% της συνολικής BPA χρησιμοποιείται ως ενδιάμεσο στην παραγωγή πολυανθρακικών πλαστικών. Η παρουσία της BPA στο περιβάλλον είναι αποτέλεσμα ανθρωπογενούς δραστηριότητας, καθώς δεν παράγεται φυσικά. Της τρόπος εισαγωγής της BPA στο περιβάλλον είναι οι εκροές από της εγκαταστάσεις, που είτε την κατασκευάζουν είτε τη χρησιμοποιούν σε μεγάλες ποσότητες, είτε από τα προϊόντα που κατασκευάζονται από αυτήν. Οι μέσες τιμές συγκέντρωσης της BPA στα επιφανειακά ύδατα της Ευρώπης και των Ηνωμένων Πολιτειών είναι 0,016 και 0,5 µg/ml αντίστοιχα. Στην Κίνα η ρύπανση από την BPA είναι πολύ σοβαρή καθώς οι συγκεντρώσεις φτάνουν στο υψηλό επίπεδο των 0,76 – 4,57 µg/ml. Η οξεία τοξικότητα για της υδρόβιους οργανισμούς κυμαίνεται από 4,6 mg/L για τα *fathead minnow* και στα 9,4mg/L για τα *Atlantic silverside*. Μελέτες έδειξαν ότι η χρόνια έκθεση προκαλεί παραγωγή βιταλλογεννίνης στα αρσενικά *fathead minnows* σε συγκεντρώσεις των 640 και 1280 µg/L μετά από 43 ημέρες.

2.1.3 Ορμόνες

Οι ορμόνες μπορούν να διακριθούν σε δύο κατηγορίες, τα ανδρογόνα και τα οιστρογόνα.

2.1.3.1 Ανδρογόνα

Η androsterone (3-α-υδροξύ-5^α-ανδροσταν-17-όνη) είναι ένα ενδιάμεσο προϊόν στην σύνθεση των ανδρογόνων της ανθρώπου. Είναι επίσης μεταβολίτης της τεστοστερόνης ως προϊόν μιας αντίδρασης που καταλύεται από το ένζυμο 17β – HSD, αλλά μπορεί να σχηματιστεί από άλλα ανδρογόνα όπως το DHEA. Έχει της μια χαμηλή δραστηριότητα στη ρύθμιση των αρσενικών φυλετικών χαρακτηριστικών [41]. Η androsterone μπορεί να μετατραπεί πίσω σε stanolone [63]. Το stanolone είναι το πιο ισχυρό από τα φυσικά ανδρογόνα με υψηλότερη βιοδραστηριότητα από την τεστοστερόνη [30].

2.1.3.2 Οιστρογόνα

Οι συνθετικές προγεστερόνες, όπως η norethindrone, είναι βασικό συστατικό στα αντισυλληπτικά εκ του στόματος (1950) και χρησιμοποιείται στη θεραπεία για τα προβλήματα της εμμηνόπαυσης [39]. Είναι το πιο συχνά ανιχνεύσιμο και άφθονο (26-224 ng/L) από όλα τα συνθετικά οιστρογόνα/προγεστερόνες στα δείγματα εισροών των λυμάτων [32]. Η συνθετική norethindrone ανιχνεύεται στο 64% των δειγμάτων με συχνότητα και επίπεδα περίπου ίσα στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα, που κυμαίνονται από 0,4 σε 11,1 ng/L. Ανιχνεύεται στο 66% των υδάτινων αποδεκτών, με μία μέση συγκέντρωση περίπου στα 2 ng/L και μια μέγιστη συγκέντρωση στα 6,8 ng/L. Όπως υποδεικνύει ο Collier [6], μια καθημερινή κατανάλωση των 10 ng/L norethindrone μπορεί να προκαλέσει αρνητικές επιπτώσεις. Η παρουσία αυτής της ένωσης μπορεί να προκαλέσει ανησυχία για τη δημόσια υγεία [12]. Τα αποτελέσματα της έκθεσης σε norethindrone για το *Japanese medaka* και το *fathead minnow* υποδηλώνουν ότι η αναπαραγωγή επηρεάζεται σε χαμηλά επίπεδα των ng/L [39].

Η 17β-estradiol (E₂) είναι ένα φυσικό οιστρογόνο που συμμετέχει σε μια σειρά φυσιολογικών διαδικασιών, της η γυναικεία αναπαραγωγή και τα δευτερεύοντα φυλετικά χαρακτηριστικά, ο μεταβολισμός σακχάρων και πρωτεϊνών, η κινητικότητα του εντέρου, η πήξη του αίματος, ο μεταβολισμός της χοληστερόλης κ.α. [34]. Ωστόσο, παρά αυτές της λειτουργίες, είναι ένα δυνητικά καρκινογόνο και η χρήση του σε ζώα που χρησιμοποιούν για την παραγωγή τροφίμων έχει απαγορευτεί από το 2008 από το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο και το Συμβούλιο της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Οδηγία 2008/97/EC). Η E₂ εκκρίνεται κυρίως από της ανθρώπους και τα ζώα στη συζευγμένη μορφή του χωρίς οιστρογονική δραστηριότητα και στη συνέχεια

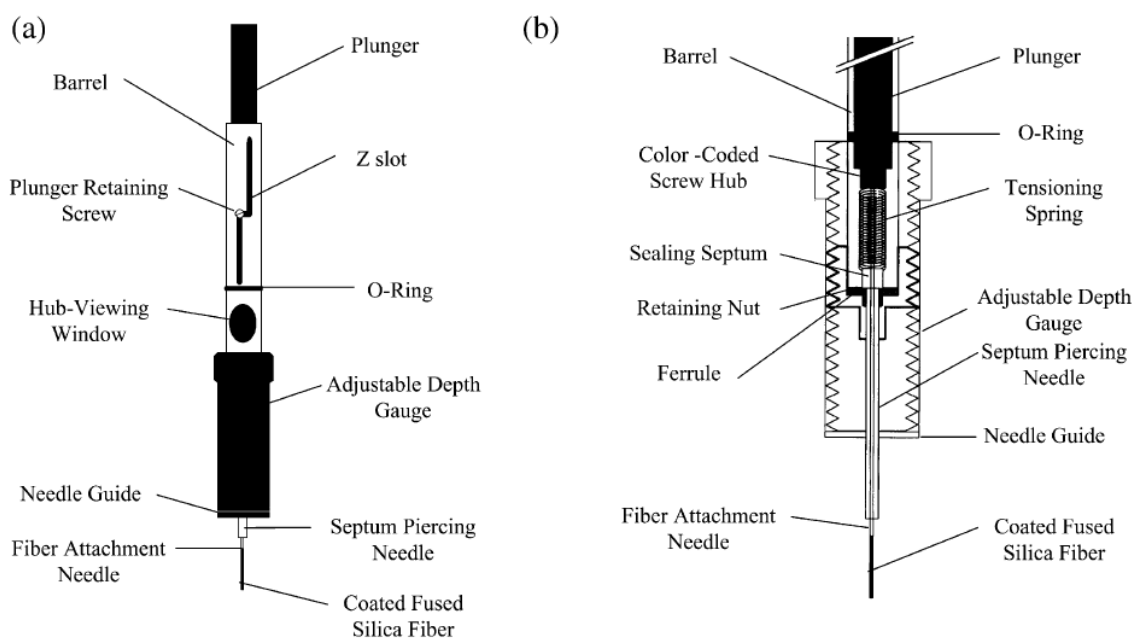
αποικοδομείται στην ενεργή μορφή του [8]. Οι εκκρίσεις E_2 από τους ανθρώπους και τα ζώα ποικίλει ως συνάρτηση του φύλλου, της κατάστασης ανάπτυξης, και όσον αφορά τα ζώα το είδος της. Ο άνθρωπος εκκρίνει E_2 σε συζευγμένη μορφή, κυρίως μέσω των ούρων (95%). Εκφορτώνεται στο υδάτινο περιβάλλον μέσω των εκροών των εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων, που είναι η κύρια πηγή E_2 της υδάτινους αποδέκτες λόγω της μη ικανοποιητικής απομάκρυνσης [10], [24], [27]. Για αυτό το λόγο αποτελεί απειλή για την αναπαραγωγή των υδάτινων ειδών [24]. Η E_2 έχει ανιχνευτεί σε μη επεξεργασμένα λύματα σε συγκεντρώσεις από 5 έως 30 ng/L. Επίσης έχουν αναφερθεί συγκεντρώσεις της E_2 με συχνότητα 10% με μέγιστη συγκέντρωση 0,093 μg/L και μέση συγκέντρωση 0,009 μg/L στα 70 από τα 139 δείγματα ποταμών από της Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής (1999-2000) στο πλαίσιο της USGS National Reconnaissance Study [27]. Μελέτες έχουν δείξει ότι η E_2 μετατρέπεται σε E_1 ακόμα και υπό ανοξικές ή αναερόβιες συνθήκες, αλλά με χαμηλούς ρυθμούς αποικοδόμησης [7], [11], [25], [28], [55].

Το συνθετικό οιστρογόνο, 17α-ethinylestradiol (EE_2) είναι ένα δραστικό συστατικό των αντισυλληπτικών εκ του στόματος. Εκκρίνεται από τον ανθρώπινο οργανισμό και εισάγεται της εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων σε μια συζευγμένη, μη δραστική μορφή. Στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, τα βακτήρια το επαναφέρουν στην αρχική δραστική του δομή και καταλήγει της υδάτινους αποδέκτες. Τα μέγιστα επίπεδα συγκέντρωσης της EE_2 αναφέρονται της επεξεργασμένες εκροές στον Καναδά (42 ng/L) και τα χαμηλότερα επίπεδα στη Γερμανία (15 ng/L), ΗΠΑ (5 ng/L), Γαλλία (4,5 ng/L) [22].

2.2 Μικροεκχύλιση Στερεάς Φάσης

Η Μικροεκχύλιση Στερεάς Φάσης (Solid Phase Micro Extraction, SPME) βασίζεται στην προσρόφηση των της ανάλυση ουσιών στην επιφάνεια μιας λεπτής ίνας από διοξείδιο του πυριτίου (silica). Η ίνα είναι καλυμμένη από μια στατική φάση. Η SPME μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μέθοδος προεπεξεργασίας δείγματος, όταν αυτό πρόκειται να διαχωριστεί είτε με αέρια χρωματογραφία (GC) είτε με υγρή χρωματογραφία (HPLC). Οι ουσίες κατανέμονται μεταξύ της ίνας και της μήτρας του δείγματος, μέχρι το σύστημα να φτάσει σε ισορροπία.

Για την πραγματοποίηση εκχυλίσεων με SPME το πολυμερές προσροφητικό υλικό έχει τη μορφή ίνας, που είναι κολλημένη σε ένα σωλήνα από ανοξείδωτο ατσάλι. Η ίνα τοποθετείται σε μια συσκευή η οποία τη συγκρατεί. Η συσκευή αυτή, επιτρέπει στον χρήστη την τοποθέτηση της στο δείγμα και στον εισαγωγέα του χρωματογράφου.

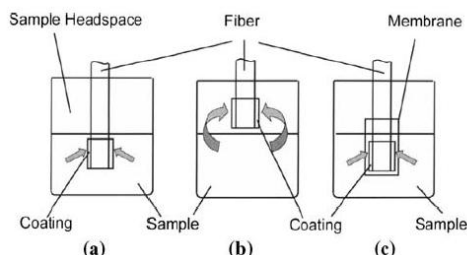


Σχήμα 2 - (α) Συσκευή συγκράτησης ίνας SPME και (β) Συσκευή συγκράτησης SPME και συναρμολόγηση ίνας (Zoltan et al. 2001)

Υπάρχουν τρεις διαφορετικοί τρόποι εφαρμογής της ίνας για SPME:

1. η απ' ευθείας εισαγωγή SPME
2. η SPME στην υπερκείμενη αέρια φάση του δείγματος και
3. η SPME με τη χρήση προστατευτικής μεμβράνης

Στον 1^ο και 3^ο τρόπο εφαρμογής, η ίνα βυθίζεται μέσα στο δείγμα, με μόνη διαφορά την προστατευτική μεμβράνη στην περίπτωση βρώμικων και πολύπλοκων υποστρωμάτων. Στον 2^ο τρόπο εφαρμογής, η ίνα εκτίθεται στον υπερκείμενο χώρο του δείγματος. Οι ουσίες μεταφέρονται από το δείγμα στην αέρια φάση και κατόπιν στην ίνα.



Σχήμα 3 – Σχηματική αναπαράσταση των τρόπων εφαρμογής της SPME

2.3 Προσρόφηση

Η προσρόφηση είναι μια διεργασία κατά την οποία μια ουσία αυξάνει τη συγκέντρωσή της σε μια διεπιφάνεια μεταξύ δύο φάσεων. Η χημική ουσία που συγκεντρώνεται ή προσροφάται στη διεπιφάνεια ονομάζεται προσρόφημα και η φάση στην επιφάνεια της οποίας γίνεται η προσρόφηση ονομάζεται προσροφητικό υλικό ή προσροφητής. Υπάρχουν δύο είδη προσρόφησης, η φυσική και η χημική προσρόφηση.

Η φυσική προσρόφηση των μη πολικών στερεών αποδίδεται της δυνάμεις αλληλεπίδρασης μεταξύ της επιφάνειας του στερεού και των γραμμομορίων προσροφήματος.

Η χημική προσρόφηση είναι αποτέλεσμα χημικών ομοιοπολικών δεσμών και διακρίνεται σε τέσσερις κατηγορίες:

- ✧ Ανταλλαγή ιόντων: το προσροφητικό μόριο δεσμεύεται σαν κατιόν στην επιφάνεια, κάτι που οφείλεται στην πρωτονίωση του μορίου από τα υδρογόνιο-κατιόντα στην θέση ανταλλαγής, πάνω στην επιφάνεια ή στην πρωτονίωση μέσα στο διάλυμα.
- ✧ Πρωτονίωση: παρατηρείται στην προσρόφηση βασικών ενώσεων, οι οποίες αποκτούν θετικό φορτίο και προσροφούνται ισχυρά με ιοντο- ανταλλαγή.
- ✧ Δεσμοί υδρογόνου: λαμβάνουν χώρα με σχηματισμό γέφυρας μεταξύ δύο ηλεκτραρνητικών ατόμων.
- ✧ Σχηματισμός σύμπλοκων ενώσεων

2.3.1 Κινητική της προσρόφησης

Η απομάκρυνση των οργανικών ενώσεων με προσρόφηση σε πορώδη προσροφητή ακολουθεί τα παρακάτω στάδια:

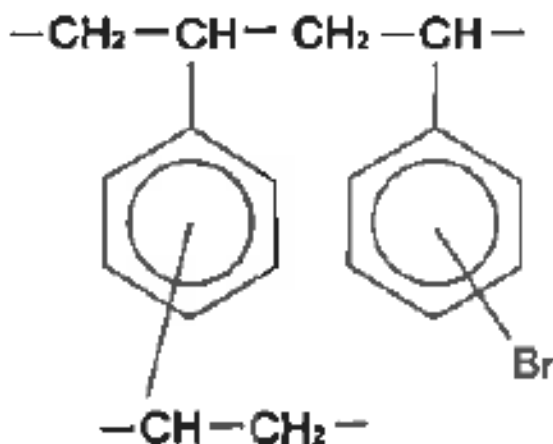
1. Μεταφορά των προσροφημένων μορίων από το διάλυμα στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού.
2. Μεταφορά των προσροφημένων μορίων δια μέσου του λεπτού στρώματος του υγρού, που περιβάλλει την επιφάνεια του προσροφητικού υλικού.
3. Διάχυση δια μέσου των πόρων, όταν το προσροφητικό υλικό είναι πορώδες.
4. Προσρόφηση των μορίων από την ενεργή επιφάνεια, δημιουργία των δεσμών προσρόφησης (Γιαννοπούλου Ευγενία και Εταιρίδου Κυριακή, 2005).

2.3.2 Προσροφητικό υλικό

Το πιο διαδεδομένο προσροφητικό υλικό είναι ο ενεργός άνθρακας, που της είναι ακριβό υλικό, εξαιτίας της αδυναμίας φθηνής αναγέννησης. Σκοπός είναι να βρεθούν νέα προσροφητικά υλικά με δυνατότητα αναγέννησης, ώστε το αποτέλεσμα να είναι οικονομικότερο αλλά εξίσου αποτελεσματικό.

2.3.2.1 Συνθετικά προσροφητικά υλικά

Ένα εναλλακτικό προσροφητικό υλικό είναι τα πολυμερικά προσροφητικά υλικά, όπως οι ρητίνες. Η SEPABEADS SP207 είναι ένας τροποποιημένος προσροφητής πολυστυρενίου. Η μήτρα είναι ισχυρά υδρόφοβη αφού οι αρωματικοί δακτύλιοι έχουν υποστεί βρωμίωση. Παρέχει την δυνατότητα αναγέννησης, που λαμβάνει χώρα είτε με ατμό είτε με χημικά (NaOH, HCl ή οργανικούς διαλύτες). Η SEBABEADS SP207 έχει χρησιμοποιηθεί για την προσρόφηση φαινυλαλανίνης [45].



Σχήμα 4 – Χημική δομή της SEPABEADS SP207

Προσροφητικό υλικό	SEPABEADS SP207
Πυκνότητα (g/L – R)	780
Υγρασία (%)	43~53
Μέγιστη θερμοκρασία χρήσης (°C)	130
Περιοχή επιφάνειας (m ² /g)	590

Πίνακας 1 – Χαρακτηριστικά ρητίνης

2.4 Προηγμένες Μέθοδοι Οξειδωσης

Ως οξείδωση ορίζεται η μεταφορά της ή περισσότερων ηλεκτρονίων από έναν δότη ηλεκτρονίων (αναγωγικό μέσο) σε ένα δέκτη ηλεκτρονίων (οξειδωτικό μέσο) με μεγαλύτερη ηλεκτροσυγγένεια. Αυτή η μεταφορά ηλεκτρονίων έχει ως αποτέλεσμα τη χημική μετατροπή και του οξειδωτικού και του αναγωγικού μέσου. Σε κάποιες περιπτώσεις παράγει χημικά είδη με μονό αριθμό ηλεκτρονίων, γνωστά ως ρίζες. Οι ρίζες είναι πολύ ασταθείς και πολύ δραστικές λόγω του μονήρους ηλεκτρονίου. Τα πιο ισχυρά οξειδωτικά είναι το φθόριο, οι ρίζες υδροξυλίου ($\cdot OH$), όζον και χλώριο. Η διαφορά των $\cdot OH$ από της υπόλοιπες οξειδωτικές ρίζες είναι ότι δεν είναι εκλεκτικές.

Οι Προηγμένες Μέθοδοι Οξειδωσης (Advanced Oxidation Processes, AOPs) περιλαμβάνουν δύο στάδια οξείδωσης, τον σχηματισμό ισχυρών οξειδωτικών και την αντίδρασή της με οργανικούς ρύπους. Οι AOPs περιλαμβάνουν της ακόλουθες φωτοχημικές και μη – φωτοχημικές διεργασίες:

- ✕ Ομογενή και ετερογενή φωτοκατάλυση
- ✕ Ηλεκτροχημική οξείδωση
- ✕ Οζόνωση
- ✕ Υπέρηχοι
- ✕ UV/H₂O₂
- ✕ Fenton

2.4.1 Φωτοχημικές διεργασίες

Της φωτοχημικές διεργασίες ο βασικός παράγοντας δημιουργίας των $\cdot OH$ είναι η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Ως πηγές φωτός χρησιμοποιούνται συνήθως λαμπτήρες εκπομπής υπεριώδους ή ορατού φωτός, καθώς και ηλιακό φως. Ο

μηχανισμός δράσης των ριζών είναι ο της σε της της διεργασίες. Αυτό που διαφοροποιεί είναι το στάδιο παραγωγής των ριζών.

2.4.2 Ετερογενής φωτοκατάλυση

Η διεργασία ονομάζεται ετερογενής επειδή περιλαμβάνει δυο ενεργές φάσεις, τη στερεή και την υγρή. Χαρακτηρίζεται ως φωτοκατάλυση αφού η παρουσία καταλύτη προκαλεί επιτάχυνση της φωτοχημικής αντίδρασης.

Η ετερογενής φωτοκατάλυση αξιοποιεί της καταλυτικές διεργασίες που πραγματοποιούνται σε αιωρήματα ημιαγωγικών κόνεων (TiO_2 , ZnO , WO_3 , CdS) παρουσία τεχνητού ή φυσικού φωτισμού, οι οποίες μπορούν να επιφέρουν την πλήρη οξείδωση διαφόρων οργανικών και ανόργανων ρύπων. Η χρήση καταλύτη επιτυγχάνει τη διαδικασία καθαρισμού κατά της τάξεις μεγέθους.

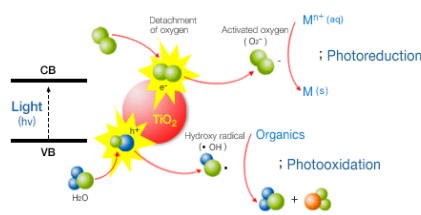
Ο πιο δραστικός ημιαγωγός για τη φωτοκαταλυτική οξείδωση οργανικών ρύπων είναι το διοξείδιο του τιτανίου και ακολουθεί το οξείδιο του ψευδαργύρου.

2.4.2.1 Διοξείδιο του τιτανίου

Το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) χρησιμοποιείται ευρέως λόγω της διαθεσιμότητάς του, της σχετικά οικονομικής τιμής του, της μη τοξικότητάς του και της μεγάλης χημικής σταθερότητας. Επίσης είναι και βιολογικά αδρανές. Παρουσιάζει, συγκριτικά με της υπόλοιπους ημιαγωγούς, μεγάλη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα. Μοναδικό πρόβλημά του αποτελεί το γεγονός ότι, λόγω του μεγάλου ενεργειακού κενού μεταξύ ζώνης σθένους και αγωγιμότητας δεν απορροφά στο ορατό φάσμα.

Το TiO_2 μπορεί να βρίσκεται σε τρεις διαφορετικές κρυσταλλικές δομές, ως ρουτίλιο, ανατάση και μπουκρίτης. Η δομή του ρουτίλιου έχει διαπιστωθεί ότι είναι φωτοκαταλυτικά ανενεργή (ή λιγότερη δραστική). Αντίθετα η δομή του ανατάση θεωρείται η πιο δραστική και φωτοκαταλυτικά ενεργή δομή του TiO_2 .

Η μορφή του TiO_2 που χρησιμοποιείται περισσότερο και έχει παρουσιάσει της καλύτερες φωτοκαταλυτικές ιδιότητες είναι ο P25 Degussa.



Σχήμα 5 – Σχηματική αναπαράσταση της δράσης της TiO_2

2.4.3 Μαθηματική έκφραση των κινητικών μοντέλων

Η κινητική της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης ακολουθεί το κινητικό μοντέλο των Langmuir-Hinshelwood

$$r_0 = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r \cdot K \cdot C_{eq}}{1 + K \cdot C_{eq}}$$

Όπου:

r_0 : η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης, $mol / L \cdot time$

C_{eq} : η αρχική συγκέντρωση ισορροπίας της ένωσης, mol / L

k_r : σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης, $mol / L \cdot time$

K : συντελεστής προσρόφησης, L / mol

Για συγκεντρώσεις υποστρώματος μικρότερες του 1mM, η εξίσωση μπορεί να απλοποιηθεί και να πάρει τη μορφή $\ln(C_0 / C) = kKt = K_{app}t$

Όπου:

K_{app} : η φαινόμενη σταθερά ρυθμού αντίδρασης πρώτης τάξης, η οποία μπορεί να υπολογιστεί από την κλίση της ευθείας στη γραφική παράσταση $\ln(C_0/C)$ συναρτήσει του χρόνου t . Σε αυτή την περίπτωση και ο αρχικός ρυθμός μπορεί να γραφτεί στη μορφή $r_0 = K_{app}C$ δηλώνοντας αντίδρασης φαινόμενης πρώτης τάξης.

2.5 Στόχοι διατριβής

Στις αρχές της δεκαετίας του '90 οι ουσίες που απελευθερώνονταν στο περιβάλλον άρχισαν να αναγνωρίζονται ως μια νέα κατηγορία ρύπων, με διαφορετικό μηχανισμό δράσης. Στους ενδοκρινικούς διαταράκτες συγκαταλέγονται οι στεροειδείς ορμόνες φύλου, τα προϊόντα προσωπικής περιποίησης, τα φαρμακευτικά υπολείμματα, καθώς και τα αντισηπτικά. Οι ενώσεις αυτές μπορούν να έχουν καταστροφικές συνέπειες στα ζώα, ως αποτέλεσμα της έκθεσης της σε αυτές και ο αντίκτυπός της μπορεί να παρατηρηθεί και σε επίπεδο πληθυσμού. Όλοι σχεδόν οι ενδοκρινικοί διαταράκτες συναντώνται σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Καθώς οι μέθοδοι επεξεργασίας αδυνατούν να της απομακρύνουν αποτελεσματικά, κρίνοντας πλέον απαραίτητο τη αναζήτηση νέων μεθόδων. Κάποιες από της μεθόδους αυτές είναι οι Προηγμένες Διεργασίες Οξειδωσης και η προσρόφηση της σε ενεργό άνθρακα.

Ένα ευρέως διαδεδομένο υλικό είναι ο ενεργός άνθρακας, καθώς έχει ικανοποιητικά ποσοστά απομάκρυνσης των ενδοκρινικών διαταρακτών. Επειδή το υλικό αυτό παρέχει αναγέννηση, αλλά με μεγάλο κόστος, αναζητούνται πλέον υλικά με δυνατότητα αναγέννησης, ώστε το αποτέλεσμα να είναι το ίδιο αποτελεσματικό αλλά οικονομικότερο.

Στη συγκεκριμένη διατριβή επιλέχθηκε η χρήση ρητίνης, ως προσροφητικό υλικό, ώστε να μελετηθεί η ικανότητα απομάκρυνσης ενδοκρινικών διαταρακτών και η

ικανότητα αναγέννησης της. Επίσης μελετήθηκε η απομάκρυνση της με ετερογενή φωτοκατάλυση, χρησιμοποιώντας της διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη TiO_2 , ώστε να μπορεί να γίνει μια σύγκριση των δύο μεθόδων.

Και στις δύο μεθόδους χρησιμοποιήθηκαν χαμηλές συγκεντρώσεις των ουσιών, έτσι ώστε να τα αποτελέσματα να ανταποκρίνονται σε πραγματικές καταστάσεις (οι ενδοκρινικοί διαταράκτες ανιχνεύονται σε συγκεντρώσεις από ng/L έως μg/L, και σπάνια σε συγκεντρώσεις της τάξης των mg/L).

Κεφάλαιο 3 – Πειραματικό Μέρος

3.1 Αντιδραστήρια

2,4 – Di – tert – butylphenol 99%, Sigma Aldrich, CAS No: 96-76-4

4 – Chlorophenol 99.7%, Sigma Aldrich, CAS No: 106-48-9

5H – Dibenz [b,f]azepine 97%, Sigma Aldrich, CAS No: 256-96-2

5^α – Androstan – 17β – ol – 3 – one 97.7%, Sigma Aldrich, CAS No: 521-18-6

19 – Norethindrone 99.5%, Sigma Aldrich, CAS No: 68-22-4

Triclosan – methyl ester 99.5% Dr. Ehrentorfer, CAS No: 4640-01-1

Carbamazepin 99%, Dr. Ehrentorfer, CAS No: 298-46-4

Clofibrate 99%, Dr. Ehrentorfer, CAS No: 637-07-0

Clofibrate methyl ester 99%, Dr. Ehrentorfer, CAS No: 55162-41-9

Triclosan 99.5%, Dr. Ehrentorfer, CAS No: 3380-34-5

Androsterone 97.7%, Sigma Aldrich, CAS No: 53-41-8

2–(4–Chlorophenoxy)–2–methylpropionic 99.5%, Dr. Ehrentorfer, CAS No: 882-09-7

Bisphenol A 99.5%, Dr. Ehrentorfer, CAS No: 80-05-7

2, 3, 4 – Trichlorophenol 99.9%, Supelco, CAS No:15950-66-0

2, 4 – Dichlorophenol 99.9%, Supelco, CAS No: 120-83-2

Estrone 100ng/μg in Acetonitrile, Dr. Ehrentorfer, CAS No: 53-16-7

Estrone 99.3%, Sigma Aldrich, CAS No: 53-16-7

17 – beta – Estradiol 100ng/μg in Acetonitrile, Dr Ehrentorfer, CAS No: 50-28-2

17 – beta – Estradiol 98.8%, Dr. Ehrentorfer, CAS No: 50-28-2

17^α – Ethinylestradiol 100ng/μg in Acetonitrile, Dr. Ehrentorfer, CAS No: 57-63-6

17^α – Ethinylestradiol 99.5%, Dr Ehrentorfer, CAS No: 57-63-6

Sodium Azide, Sigma Aldrich

Sodium Chloride, Panreac

Methanol, Pestanal, Riedel – deHaen

Acetonitrile, Chromasolv for HPLC, gradient grade, Sigma Aldrich

SPME Fiber Assembly 85μm Polyacrylate Fused Silica 24 GA, Supelco

SEPABEADS SP207

Glass Microfibre Filters GF/C 47 mm Circle, Whatman

0.45 μm PVDF, Whatman

Τα πρότυπα διαλύματα των Estrone, 17 – beta – Estradiol, 17α – Ehtinylestradiol έγιναν με την ουσία διαλυμένη σε οργανικό διαλύτη εξ' αρχής, ενώ για την προσρόφηση χρησιμοποιήθηκαν οι ουσίες σε σκόνη.

Η ρητίνη SP207 κοσκινίστηκε και καθορίστηκε το μέγεθος των σωματιδίων να είναι 250 – 500 μm . Ακολούθησε ανάδευση σε διάλυμα ακετόνης για 24 ώρες και κατόπιν, μετά την πλύση με απιονισμένο νερό, αφέθηκαν ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία.

3.2 Λύμα

Το λύμα συλλέχτηκε από εκροή της δευτεροβάθμιας καθίζησης – πριν την χλωρίωση – της εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων Χανίων και προέρχεται από αστικά λύματα. Τα χαρακτηριστικά του αναφέρονται στον Πίνακα 2.

Χαρακτηριστικά λύματος	
TSS	4 mg/L
BOD	4 mg/L
COD	25 mg/L
TOC	3.2
pH	6.58
S	1.817 mS/cm

Πίνακας 2 – Χαρακτηριστικά λύματος

Το δείγμα είχε αρχικά διηθηθεί με φίλτρο GF/C 47 mm Circle Whatman και στην συνέχεια πέρασε από αντίστροφη όσμωση επειδή θέλαμε να συμπυκνώσουμε το λύμα σε υψηλότερες συγκεντρώσεις TOC. Το λύμα εμπλουτίστηκε με 18 ενδοκρινικούς διαταράκτες, οι οποίοι προηγουμένως είχαν διαλυθεί σε υπερκάθαρο νερό. Επιπλέον στο λύμα προστέθηκε Sodium Azide με στόχο την απενεργοποίηση των μικροοργανισμών.

3.2.1 Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων Χανίων

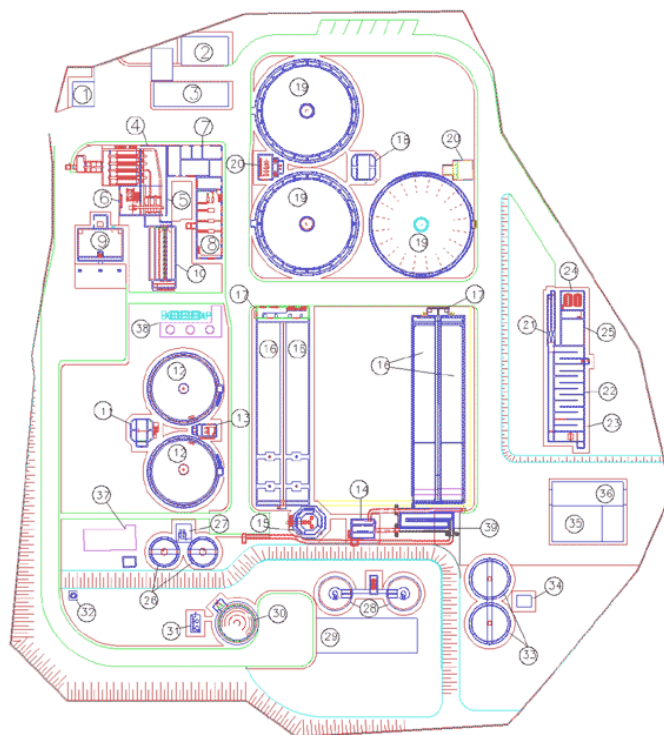
Η εγκατάσταση βρίσκεται σε λειτουργία από το 1995 και προβλέπει την επεξεργασία αστικών λυμάτων που αντιστοιχούν σε 105.500 κατοίκους, βιομηχανικά απόβλητα που αντιστοιχούν σε 5.000 ισοδύναμους κατοίκους και βοθρολύματα που αντιστοιχούν σε 7.000 ισοδύναμους κατοίκους. Εξυπηρετεί, δηλαδή, συνολικά 117.500 ισοδύναμους κατοίκους και 26.000 m^3/d .

Παράμετρος	Μονάδες	Τιμή
Δυναμικότητα μονάδας	m ³ /d	26000
Μέση ημερήσια παροχή	m ³ /d	18329
Μέγιστη ημερήσια παροχή	m ³ /d	22194
Θερινή παροχή	m ³ /d	20725
Χειμερινή παροχή	m ³ /d	15820
Παραγωγή αφυδατωμένης ιλύος	tn/month	474

Πίνακας 3 – Τιμές παροχών της μονάδας επεξεργασίας Χανίων για το έτος 2007

Η επεξεργασία των λυμάτων γίνεται με τη μέθοδο της ενεργού ιλύος και η επεξεργασία της λάσπης με την μέθοδο της αναερόβιας χώνευσης με παράλληλη αξιοποίηση του παραγόμενου βιοαερίου για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Η εγκατάσταση έχει σχεδιαστεί για την απομάκρυνση του BOD₅ κατά 96% και των αιωρούμενων στερεών κατά 95%. Τα βασικά τμήματα της εγκατάστασης είναι:

1. Αντλιοστάσιο εισόδου εγκατάστασης
2. Εγκατάσταση υποδοχής βοθρολυμάτων
3. Εσχάρωση
4. Εξάμμιση – Αφαίρεση λιπών
5. Πρωτοβάθμια καθίζηση
6. Δεξαμενή επιλογής
7. Δεξαμενές αερισμού
8. Δεξαμενές δευτεροβάθμιας καθίζησης
9. Δεξαμενή χλωρίωσης
10. Μηχανική πάχυνση λάσπης
11. Προπάχυνση
12. Αναερόβιοι χωνευτές
13. Μεταπάχυνση
14. Αφυδάτωση



Σχήμα 6 - Κάτοψη εγκαταστάσεων βιολογικού καθαρισμού Χανίων [64]

3.3 Πειραματικός Σχεδιασμός

Ο σκοπός της μελέτης της, είναι ο προσδιορισμός της προσροφητικής ικανότητας της ρητίνης SP207 για την απομάκρυνση των ενδοκρινικών διαταρακτών και η σύγκριση της απομάκρυνσης με ετερογενή φωτοκατάλυση με χρήση καταλύτη TiO_2 .

3.3.1 Προσρόφηση

Το δείγμα αρχικά διηθήθηκε με φίλτρο GF/C 47 mm Circle Whatman και πέρασε από αντίστροφη όσμωση. Στην συνέχεια το λύμα εμπλουτίστηκε με τα διαλύματα των ενδοκρινικών διαταρακτών σε υπερκάθαρο νερό, που είχαν παρασκευαστεί. Το διάλυμα των ορμονών είχε παρασκευαστεί την προηγούμενη ημέρα, γιατί έχει διαπιστωθεί ότι οι ορμόνες χρειάζονται επιπλέον χρόνο για να διαλυθούν πλήρως.

Η προσρόφηση πραγματοποιήθηκε με τη χρήση της ρητίνης SP207, ως προσροφητικό υλικό, σε κωνική φιάλη των 100 ml. Πραγματοποιήθηκε κινητική της προσρόφησης, με συγκέντρωση που επιλέξαμε σε διαφορετικά χρονικά διαστήματα, και ισόθερμη καμπύλη, σε βέλτιστο χρόνο με διαφορετικές συγκεντρώσεις.

Τα δείγματα διηθήθηκαν με φίλτρο 0.45 μm PVDF Whatman και ετοιμάστηκαν για SPME. Η προετοιμασία των δειγμάτων πραγματοποιούνταν ακριβώς πριν την μέτρηση.

Η ποσοτικοποίηση των ουσιών πραγματοποιήθηκε με χρήση των ευθειών βαθμονόμησης.

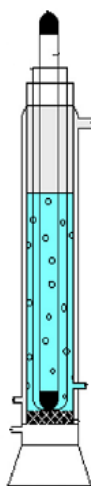
3.3.1.1 Αναγέννηση ρητίνης

Αρχικά πραγματοποιήθηκε προσρόφηση της ρητίνης SP207 σε βέλτιστο χρόνο. Στην συνέχεια η αναγέννηση της ρητίνης πραγματοποιήθηκε με δυο τρόπους, με προσθήκη διαλύματος HCl 2M στην μια κωνική φιάλη και διαλύματος NaOH 1M στην άλλη, για 24 ώρες. Έπειτα η ρητίνη αφέθηκε σε υπερκάθαρο νερό για μικρό χρονικό διάστημα, ώστε να καθαριστεί από το οξύ. Πραγματοποιήθηκε προσρόφηση σε βέλτιστο χρόνο. Έλαβε χώρα επανάληψη της διαδικασίας.

3.3.2 Οξείδωση

Η οξείδωση των ενδοκρινικών διαταρακτών πραγματοποιήθηκε με φωτοκατάλυση με χρήση καταλύτη TiO_2 .

Τα πειράματα οξείδωσης πραγματοποιήθηκαν σε γυάλινο κυλινδρικό αντιδραστήρα, που αποτελείται από δύο μέρη. Στο εξωτερικό του μέρος τοποθετείται το δείγμα και το εσωτερικό περιέχει σωλήνες εισροής και εκροής για την ανακυκλοφορία του νερού ψύξης. Ο αντιδραστήρας τοποθετήθηκε πάνω σε μαγνητικό αναδευτήρα. Η λάμπα που χρησιμοποιήθηκε ήταν ακτινοβολίας UV_A ισχύος 9 Watt.



Σχήμα 7 - Σχηματική αναπαράσταση φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα

3.3.2.1 Φωτοκατάλυση με χρήση καταλύτη TiO_2

Για την φωτοκατάλυση με TiO_2 πραγματοποιήθηκαν δοκιμές σε δυο διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη. Λαμβάνονταν δείγματα σε διαφορετικά χρονικά διαστήματα.

3.4 Αναλυτικές Μέθοδοι

3.4.1 SPME

Χρησιμοποιήθηκε συσκευή SPME και ίνα με επικάλυψη 85μm polyacrylate (PA) της Supelco. Πριν από την πρώτη χρήση της ίνας γινόταν conditioning για την

ενεργοποίηση των πόρων της ίνας σύμφωνα με της οδηγίες του κατασκευαστή. Καθημερινά, μετά το τέλος των δειγμάτων, πραγματοποιούνταν καθαρισμός της ίνας στον αέριο χρωματογράφο [5].

Χρησιμοποιήθηκε όγκος δείγματος 10ml σε γυάλινο δοχείο όγκου 14ml. Στο δοχείο προστίθονταν 23% w/v αλάτι NaCl. Το δοχείο βρισκόταν σε υδατόλουτρο για να διατηρείται σταθερή η θερμοκρασία του δείγματος. Η θερμοκρασία ρυθμίστηκε της 60°C και η ανάδευση γινόταν στα 530 rpm με μαγνητική ράβδο. Το pH ρυθμιζόταν στο 2 – 2.5 με προσθήκη H₂SO₄ 0.1 M. Το δοχείο έκλεινε με βιδωτό καπάκι και septum από PTFE – silicon. Για την ομογενοποίηση του δείγματος πραγματοποιούνταν ανάδευση με vortex για 1 λεπτό. Η ίνα βυθιζόταν απ' ευθείας στο δείγμα για 60 λεπτά. Στη συνέχεια η ίνα επανατραβιόταν στη σύριγγα και η σύριγγα εισαγόταν στον εισαγωγέα, όπου γινόταν η θερμική εκρόφιση των ουσιών για 10 λεπτά. Το μήκος της ίνας που εισερχόταν στον εισαγωγέα του χρωματογράφου ήταν 3.5cm. Στη συνέχεια λάμβανε χώρα η ανάλυση των ουσιών στον χρωματογράφο [5].

3.4.1.1 Ανάπτυξη της μεθόδου

Η μελέτη αυτή βασίστηκε στη μέθοδο που ανέπτυξε η Αντωνίου Χρυσούλα [5], με χρήση SPME. Στην ήδη αναπτυγμένη μέθοδο χρησιμοποιήθηκαν οι ουσίες 2,4 – dichloro phenol, 2,3,4 – trichloro phenol, galaxolide, tonalide, triclosan, estrone, 17 – β – estradiol, 17 – α – ethinyl estradiol, clofibric acid και carbamazepine. Η μέθοδος αυτή εμπλουτίστηκε ώστε να έχει 18 ουσίες, οι οποίες είναι 2,4 – dichloro phenol, parachlorophenol, 2,3,4 – trichloro phenol, clofibrate methyl, clofibrate, clofibric acid, 2,4 – Di – tert – butylphenol, iminostilbene, carbamazepine, triclosan, triclosan methyl, Bisphenol A, estrone, 17-β-estradiol, 17 – α – ethinyl estradiol, androsterone, norethindrone και stanolone.

Οι αλλαγές που πραγματοποιήθηκαν στη μέθοδο, πέρα από τις περισσότερες ουσίες, είναι στο θερμοκρασιακό πρόγραμμα του φούρνου και στον πίνακα MIC, επειδή προσθέσαμε κύρια και δευτερεύοντα θραύσματα για της νέες ουσίες.

Στη συνέχεια παρασκευάστηκαν τα πρότυπα διαλύματα με κατάλληλη αραιώση από τα έτοιμα διαλύματα (stock). Τα πρότυπα διαλύματα παρασκευάζονταν ακριβώς πριν την κατασκευή κάθε ευθείας βαθμονόμησης. Οι αραιώσεις των 2,4 – dichloro phenol, parachlorophenol, 2,3,4 – trichloro phenol, clofibrate methyl, clofibrate, clofibric acid, 2,4 – Di – tert – butylphenol, iminostilbene, carbamazepine, triclosan, triclosan methyl, Bisphenol A γινόταν σε μεθανόλη, ενώ οι αραιώσεις των estrone, 17-β-estradiol, 17 – α – ethinyl estradiol, androsterone, norethindrone και stanolone σε ακετονιτρίλιο. Τα stock διαλύματα, καθώς και όλα τα πρότυπα διαλύματα, φυλασσόταν στο ψυγείο της 4°C μέχρι την ημερομηνία λήξης της.

Εκτός από τα πειράματα για την κατασκευή των καμπυλών βαθμονόμησης πραγματοποιήθηκαν τρεις επαναλήψεις τις χαμηλές, μεσαίες και υψηλές συγκεντρώσεις, ώστε να ελεγχθεί η επαναληψιμότητα της μεθόδου.

Η ποσοτικοποίηση των ουσιών έγινε με αέριο χρωματογράφο με ανιχνευτή φασματογράφο μάζας. Για την ποσοτικοποίηση των ουσιών στα δείγματα

εφαρμόστηκε η μέθοδος των πρότυπων ευθειών. Οι ευθείες βαθμονόμησης παρατίθενται στο Παράρτημα II.

3.4.2 Μέτρηση ενδοκρινικών διαταρακτών

Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε με χρήση SPME, στηριζόμενη στη μέθοδο που αναπτύχθηκε από την Αντωνίου Χρυσούλα, στο μηχάνημα GC – 17A (Gas Chromatograph) Shimadzu και GCMS – QP5050A (Gas Chromatograph Mass Spectrometer) Shimadzu. Έγινε εμπλουτισμός της μεθόδου με επιπλέον ενδοκρινικούς διαταράκτες οπότε στην συνέχεια θα γίνει περιγραφή της μεθόδου καθώς και οι αλλαγές που πραγματοποιήθηκαν.

Παράμετροι λειτουργία GC – MS

Φέρον αέριο	Ήλιο 1.3 ml/min	
Split mode	Splitless 3 min	
Χρωματογραφική στήλη	DB5 – ms 30m × 0.25mm × 0.25μm	
Χρόνος εκρόφησης	10 min	
Θερμοκρασία εισαγωγέα	290°C	
Θερμοκρασία Interface	300°C	
Σάρωση	90 – 310 Amu με ρυθμό 0.5 scan/sec	
Solvent delay	2 min	
Software	GC-MS Solution	
Ionization mode	Electrode impact 70eV	
Θερμοκρασιακό πρόγραμμα Φούρνου	Μέθοδος Αντωνίου Χρυσούλα	Τροποποίηση της μεθόδου
	Αρχική 80°C	Αρχική 80°C
	Άνοδος με 10°C/min της 265°C για 1 min	Άνοδος με 8°C/min της 220°C για 1 min
	Άνοδος με 2°C/min της 290°C για 5 min	Άνοδος με 5°C/min της 265°C για 1 min
		Άνοδος με 2°C/min της 295°C για 5 min
Δυναμικό Ανιχνευτή MS	1.65 KV	Relative to tuning

Πίνακας 4- Παράμετροι λειτουργίας της αναλυτική μεθόδου

Οι τροποποιήσεις στο θερμοκρασιακό πρόγραμμα του φούρνου έγιναν για να αυξηθεί η διαφορά στον χρόνο που οι ορμόνες εμφανιζόντουσαν στο το τέλος του χρωματογραφήματος, χωρίς όμως να επηρεαστούν οι πρώτες ουσίες. Ύστερα από δοκιμές καταλήξαμε στις προαναφερθέντες παραμέτρους.

3.4.3 Μέτρηση TOC

Η μέτρηση TOC πραγματοποιήθηκε με το μηχάνημα TOC5000A Shimadzu, αφού προηγουμένως το δείγμα είχε διηθηθεί με φίλτρο 0.45 μm PVDF Whatman και οξινιστεί με διάλυμα HCl 2M. Αποθηκεύεται στο ψυγείο μέχρι τη στιγμή της μέτρησης.

3.4.4 Μέτρηση pH

Αφότου το δείγμα διηθηθεί, μετράται το pH με χρήση του pH – meter Crison 2002.

3.4.5 Μέτρηση Αγωγιμότητας

Αφότου το δείγμα διηθηθεί, μετράται η αγωγιμότητα με χρήση του αγωγιμόμετρο Crison 2202.

Κεφάλαιο 4 – Ανάλυση και Συζήτηση Αποτελεσμάτων

4.1 Ποσοτικοποίηση και ποιοτικά χαρακτηριστικά της μεθόδου

Οι ευθείες βαθμονόμησης κατασκευάστηκαν για όλους της ενδοκρινικούς διαταράκτες που χρησιμοποιήθηκαν (Παράρτημα). Οι συντελεστές συσχέτισης μεταξύ των εμβαδών των κορυφών και των συγκεντρώσεων ήταν πολύ καλοί για τις ουσίες και η μέθοδος ήταν γραμμική για μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων. Η μέθοδος είχε πολύ καλή επαναληψιμότητα καθώς το RSD % των ενώσεων κυμαίνονταν από 3.02 μέχρι 16.36 %. Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά της μεθόδου παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.

Ένωση	Χρόνοι κατακράτησης (min)	Γραμμική Περιοχή (μg/L)	R ²	RSD%	LOD (μg/L)	LOQ (μg/L)
2,4 – Dichlorophenol	5.6	0.25 – 40	0.9981	4.70	0.073	0.24
Parachlorophenol	6.1	0.5 – 40	0.9864	6.47	0.12	0.41
2,3,4 – Trichlorophenol	9.95	0.25 – 40	0.9921	3.02	0.057	0.19
Clofibrate methyl	10.70	0.025 – 10	0.9733	10.29	0.0055	0.019
2,4 – di-tert-butylphenol	10.90	0.5 – 20	0.994	7.62	0.16	0.52
Clofibrate	11.55	0.025 – 10	0.9967	6.83	0.023	0.023
Clofibric acid	13	5 – 160	0.9908	16.36	1.42	4.72
Iminostilbene	17.9	0.5 – 40	0.9724	3.17	0.13	0.45
Triclosan	19.70	0.25 – 40	0.9907	5.98	0.063	0.21
Triclosan methyl	19.8	0.1 – 100	0.9932	7.103	0.025	0.082
BPA	20.75	0.025 – 10	0.9973	11.6	0.069	0.023
Carbamazepine	23.50	5 – 160	0.9624	15.8	1.44	4.81
Androsterone	26.25	0.5 – 80	0.9977	4.698	0.13	0.42
Stanolone	27	0.1 – 50	0.9978	4.973	0.028	0.094
Estrone	27.7	0.25 – 40	0.9996	3.962	0.076	0.25
17β – estradiol	28	0.25 – 10	0.9947	7.396	0.082	0.27
Norethindrone	28.25	2.5 – 80	0.9985	7.87	0.76	2.55
Ethinyl estradiol	29.10	0.5 – 20	0.999	13.44	0.14	0.44

Πίνακας 5 – Ποιοτικά χαρακτηριστικά της μεθόδου

Προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση του υποστρώματος του δείγματος στην εκχύλιση, υπολογίστηκαν οι σχετικές ανακτήσεις κάθε ουσίας στα δείγματα της δευτεροβάθμιας εκροής για της εξής συγκεντρώσεις ουσιών: 5 μg/L 2,4-Dichlorophenol, 5 μg/L parachlorophenol, 5 μg/L 2,3,4 – Trichlorophenol, 2 μg/L clofibrate methyl, 5 μg/L 2,4 – Di-tert-butylphenol, 1 μg/L clofibrate, 10 μg/L iminostilbene, 10 μg/L triclosan, 2,5 μg/L triclosan methyl, 1 μg/L Bisphenol A, 10 μg/L carbamazepine, 40 μg/L androsterone, 2,5 μg/L stanolone και 2,5 μg/L norethindrone. Οι ουσίες estrone, 17β-estradiol και ethinyl estradiol είχαν ήδη μελετηθεί από την μέθοδο της Αντωνίου, με σχετική ανάκτηση 99, 101, 105% αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.

Ένωση	Δευτεροβάθμια εκροή (%)
2,4 – Dichlorophenol	104
Parachlorophenol	74
2,3,4 – Trichlorophenol	114
Clofibrate methyl	115
2,4 – di-tert-butylphenol	121
Clofibrate	126
Iminostilbene	128
Triclosan	125
Triclosan methyl	88
BPA	124
Carbamazepine	128
Androsterone	151
Stanolone	62
Norethindrone	108

Πίνακας 6 – Σχετικές ανακτήσεις % των ενώσεων στα δείγματα δευτεροβάθμιας εκροής

Η σχετική ανάκτηση στη δευτεροβάθμια εκροή ήταν υψηλή, καθώς οι ανακτήσεις όλων των ουσιών ήταν από 74 μέχρι 128 %. Οι σχετικές ανακτήσεις στην androsterone ήταν 151% και της stanolone 62%. Αυτό πιθανότατα να οφείλεται στο ότι οι δύο αυτές ουσίες είναι ισομερή και το ένα μετατρέπεται στο άλλο.

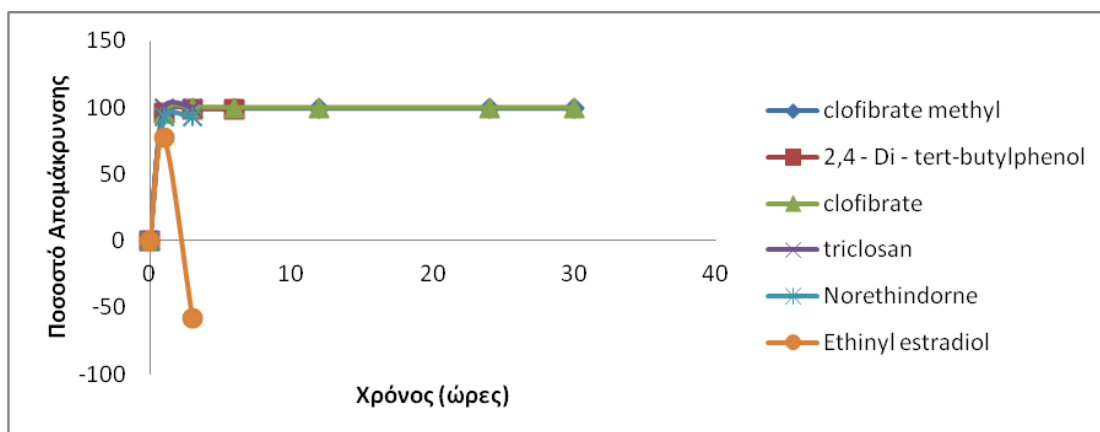
4.2 Εφαρμογή της μεθόδου σε δείγματα

Η μέθοδος εφαρμόστηκε για τον προσδιορισμό ενδοκρινικών διαταρακτών σε δείγματα δευτεροβάθμιας εκροής από τον βιολογικό καθαρισμό Χανίων. Στις αναλύσεις των δειγμάτων ανιχνεύτηκαν η Bisphenol A και η androsterone, δεν ήταν όμως δυνατή η ποσοτικοποίηση τους.

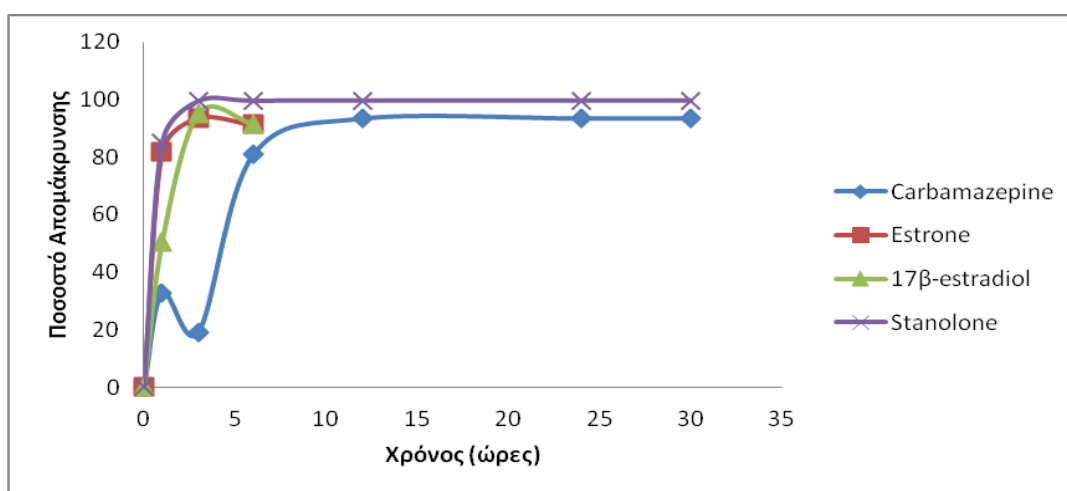
4.3 Προσρόφηση στη ρητίνη

4.3.1 Κινητική προσρόφησης

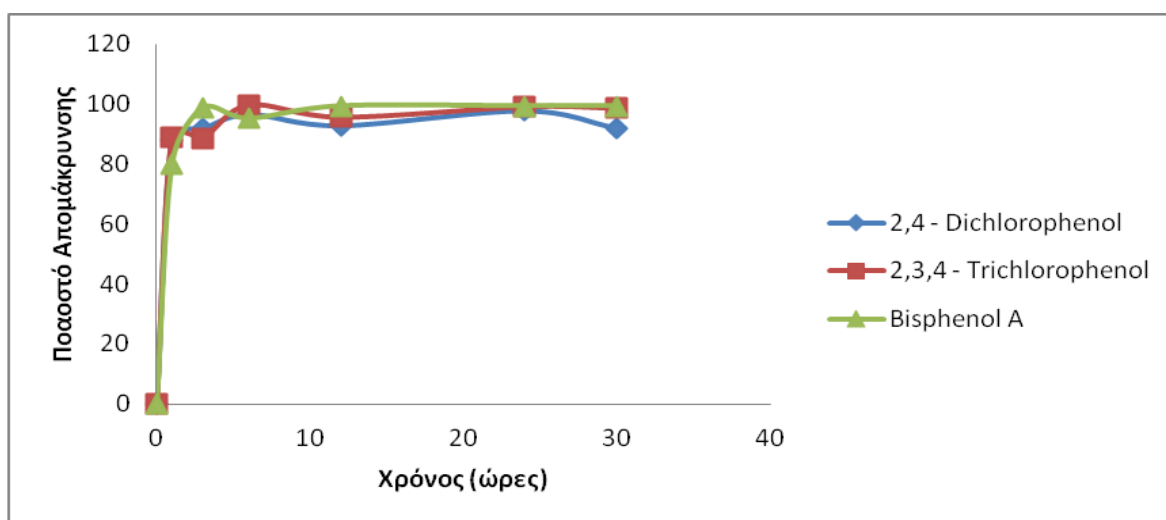
Πραγματοποιήθηκαν πειράματα κινητικής προσρόφησης, όπου μετρήθηκαν τα δείγματα του αρχικού υλικού καθώς και στις 1, 3, 6, 12, 24, 30 ώρες με συγκέντρωση 0.8 gr/L ρητίνη. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα σχήματα 8-10.



Σχήμα 8 – Κινητική για τις ουσίες clofibrate methyl, 2,4 – Di-tert-butylphenol, clofibrate, triclosan, norethindrone, ethinyl estradiol



Σχήμα 9 – Κινητική για τις ουσίες carbamazepine, estrone, 17β-estradiol, stanolone



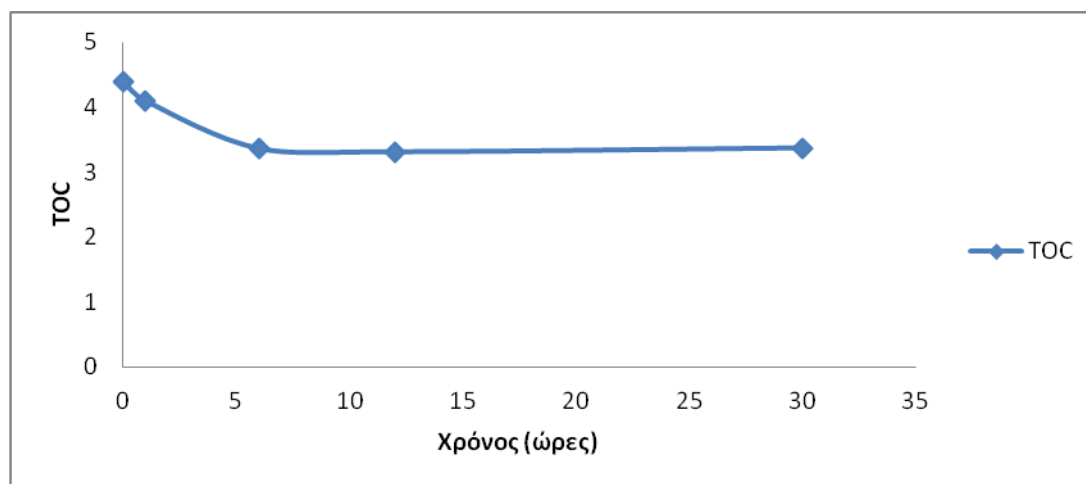
Σχήμα 10 – Κινητική για τις ουσίες 2,4-Dichlorophenol, 2,3,4-Trichlorophenol, Bisphenol A

Οι ουσίες clofibrate methyl, 2,4 – Di-tert-butylphenol, clofibrate, triclosan, norethindrone και ethinyl estradiol έφτασαν σε ισορροπία σε 3 ώρες, οι ουσίες carbamazepine, estrone, 17β-estradiol και stanolone έφτασαν σε ισορροπία σε 6 ώρες,

ενώ οι ουσίες 2,4 – Dichlorophenol, 2,3,4 – Trichlorophenol έφτασαν σε ισορροπία της 12 ώρες.

Για τα πειράματα της προσρόφησης επιλέχθηκαν οι 12 ώρες, ώστε να έχουν φτάσει όλες οι ουσίες σε ισορροπία.

Το TOC, όπως φαίνεται και από το Σχήμα 11, έχει φτάσει σε ισορροπία σε 6 ώρες.



Σχήμα 11 – Κινητική TOC

Καθ' όλη τη διάρκεια της κινητικής το pH κυμαίνονταν από 7.3 μέχρι 7.6 και η αγωγιμότητα από 2 μέχρι 2.30 mS/cm. Δηλαδή οι μεταβολές δεν ήταν σημαντικές.

Η σύγκριση των αποτελεσμάτων με βιβλιογραφικά αποτελέσματα δεν είναι εφικτή για την συγκεκριμένη ρητίνη, διότι δεν έχει χρησιμοποιηθεί ξανά για την απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών, ούτε από υδάτινα μείγματα ούτε από δείγματα επεξεργασμένων λυμάτων. Παρόλα αυτά μπορεί να πραγματοποιηθεί σύγκριση με άλλες ρητίνες.

Η ρητίνη που μελετήθηκε (SP207) εμφανίζεται να απαιτεί μεγαλύτερο χρόνο για να φτάσει σε ισορροπία από ότι η Μαγνητική ρητίνη ανταλλαγής ιόντων MIEX (η οποία απαιτεί μόνο 25 λεπτά), όμως εμφανίζεται να έχει καλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης από τη δεύτερη για την estrone (η MIEX επιτυγχάνει μέγιστη απομάκρυνση estrone 70% σε υδάτινα διαλύματα) [38]. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα με προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα, μπορούμε να δούμε ότι ο επίσης η estrone και η 17-β-estradiol μπορεί να επιτύχει ισορροπία σε μικρότερους χρόνους (4-6h), αλλά και ικανοποιητικές βέλτιστες απομακρύνσεις 90-92% σε δείγματα επεξεργασμένου αστικού λύματος [54]

4.3.2 Ισόθερμες καμπύλες

Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν για της ισόθερμες καμπύλες έγιναν σε συγκέντρωση 0, 0.005, 0.075, 0.1, 0.25, 0.5, 0.8 και 1 g/L ρητίνης για 12 ώρες. Στο Παράρτημα φαίνονται τα διαγράμματα της συγκέντρωσης της κάθε ουσίας ως προς τη δόση της ρητίνης.

Στον Πίνακα 7 παρατίθενται η βέλτιστη δόση και το ποσοστό απομάκρυνσης για κάθε ουσία.

Ένωση	Βέλτιστη δόση (g/L)	Ποσοστό Απομάκρυνσης (%)
2,4 – Dichlorophenol	0.5	92.9
2,3,4 – Trichlorophenol	0.5	92.3
Clofibrate methyl	0.1	98.8
2,4 – di-tert-butylphenol	0.1	95.9
Clofibrate	0.1	98.9
Triclosan	0.25	96.9
Triclosan methyl	0.075	99.1
BPA	1	79.3
Carbamazepine	1	76.3
Androsterone	0.25	97.1
Stanolone	0.8	99.3
Estrone	0.5	90.7
17β – estradiol	0.8	92.2
Norethindrone	0.25	81.1
Ethinyl estradiol	0.5	83.6

Πίνακας 7 – Βέλτιστη δόση και ποσοστό απομάκρυνσης για κάθε ουσία

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 7, όλες σχεδόν οι ουσίες παρουσιάζουν ποσοστό απομάκρυνσης μεγαλύτερο του 90%, ενώ η Bisphenol A, norethindrone, ethinyl estradiol έχουν ποσοστό απομάκρυνσης περίπου 80% και η carbamazepine περίπου 76%.

Στη συνέχεια έγιναν δοκιμές προσαρμογής στα μοντέλα Freundlich και Langmuir-τα διαγράμματα παρουσιάζονται στο Παράρτημα ΙΙΙ.

Στον Πίνακα 8 παρατίθενται οι συντελεστές b , C_s για το μοντέλο Langmuir, K_f , n για το μοντέλο Freundlich, καθώς και οι συντελεστές συσχέτισης και για τα δύο μοντέλα.

Ουσία	Langmuir			Freundlich		
	$b(l/mg)$	$C_s(max)$	R^2	$K_f(l/mg)$	n	R^2
2,4 – Dichlorophenol	0.075	434.8	0.9635	37.31	1.54	0.9911
2,3,4 Trichlorophenol	1.035	85.47	0.9905	38.66	3.69	0.8328
Clofibate methyl	5.83	285.7	0.9338	222.74	3.58	0.9417
2,4 – Di-tert – butylphenol	0.588	500	0.9051	158.12	1.33	0.87
Clofibrate	5	333.3	0.9532	243.84	3.64	0.9398
Triclosan	0.077	1428.57	0.1931	99.3	1.07	0.9385
Triclosan methyl	25	200	0.9635	273.2	3.07	0.9628
Bisphenol A	-1.56	0.66	0.887	2.14	-1.33	0.6669
Carbamazepine	-0.0022	-1250	0.4964	1.01	0.78	0.9582
Androsterone	0.169	833.3	0.9329	119.6	1.62	0.9791
Stanolone	0.425	196.1	0.8767	51.45	1.75	0.9482
Estrone	18.54	11.72	0.8628	9.59	3.02	0.6207
17β-estradiol	0.081	303.03	0.3717	26.83	1.468	0.8832
Norethindrone	0.626	77.52	0.99	35.55	3.52	0.9131
Ethinyl estradiol	-1.52	5.568	0.5291	7.554	6.006	0.069

Πίνακας 8 – Συντελεστές μοντέλων Freundlich και Langmuir

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 8 το μοντέλο Freundlich προσομοιάζει καλύτερα την προσρόφηση των ουσιών 2,4 – Dichlorophenol, triclosan, carbamazepine, androsterone, stanolone και 17β-estradiol. Το μοντέλο Langmuir προσομοιάζει καλύτερα την προσρόφηση των ουσιών 2,3,4 – Trichlorophenol, 2,4 – Di-tert-butylphenol, norethindrone καθώς και Bisphenol A και estrone. Οι ουσίες που ακολουθούν τόσο το μοντέλο Freundlich όσο και το μοντέλο Langmuir είναι οι clofibate methyl, clofibrate και triclosan methyl. Τέλος η προσρόφηση της ουσίας ethinyl estradiol δεν μπορεί να προσομοιωθεί από τα μοντέλα Freundlich και Langmuir.

Το TOC, σύμφωνα με την ισόθερμη προσρόφησης μειώθηκε κατά 1.5 μονάδα που αντιστοιχεί περίπου σε 33% απομάκρυνση.

Καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων το pH κυμαίνονταν από 7.3 μέχρι 7.6 και η αγωγιμότητα από 2 μέχρι 2.30 mS/cm.

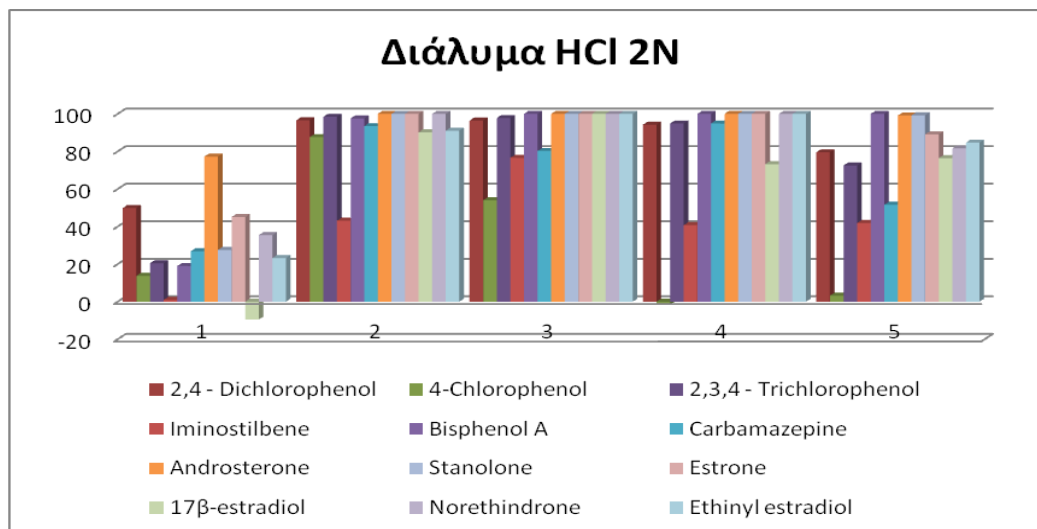
4.3.3 Αναγέννηση ρητίνης

Η αναγέννηση πραγματοποιήθηκε με συγκέντρωση ρητίνης 0.8 g/L για 12 ώρες και χρήση διαλύματος οξέος και διαλύματος βάσης.

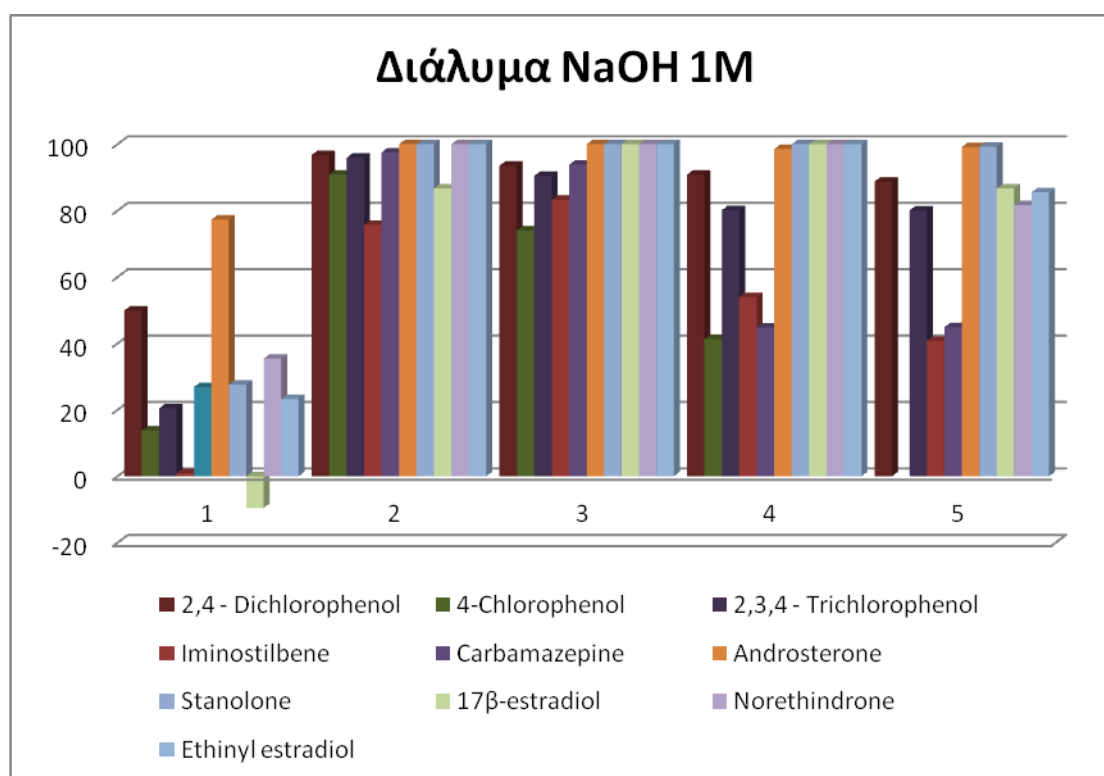
Αρχικά η ρητίνη είχε καθαριστεί με οργανικό διαλύτη και το ποσοστό απομάκρυνσης για τις ουσίες ήταν περίπου 50%, εκτός από το clofibate methyl, 2,4-Di-tert-butylphenol και clofibrate με ποσοστό απομάκρυνσης περίπου 90%.

Την πρώτη ημέρα της αναγέννησης, το ποσοστό απομάκρυνσης ήταν μεγαλύτερο του 90% για όλες τις ουσίες. Τα ποσοστά απομάκρυνσης διατηρήθηκαν υψηλά την δεύτερη και τρίτη ημέρα αναγέννησης, ενώ την τέταρτη και πέμπτη ημέρα άρχισαν να μειώνονται, διατηρώντας όμως τα ποσοστά απομάκρυνσης αρκετά υψηλά, περίπου στο 80%, ενώ η 4-chlorophenol, iminostilbene και carbamazepine μειώθηκαν στο 7, 40 και 50 % αντίστοιχα.

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα σχήματα 12,13 για το διάλυμα HCl 2N και για το διάλυμα NaOH 1M (η απουσία κάποιων ουσιών από τα σχήματα οφείλεται στην πλήρη απομάκρυνση τους).

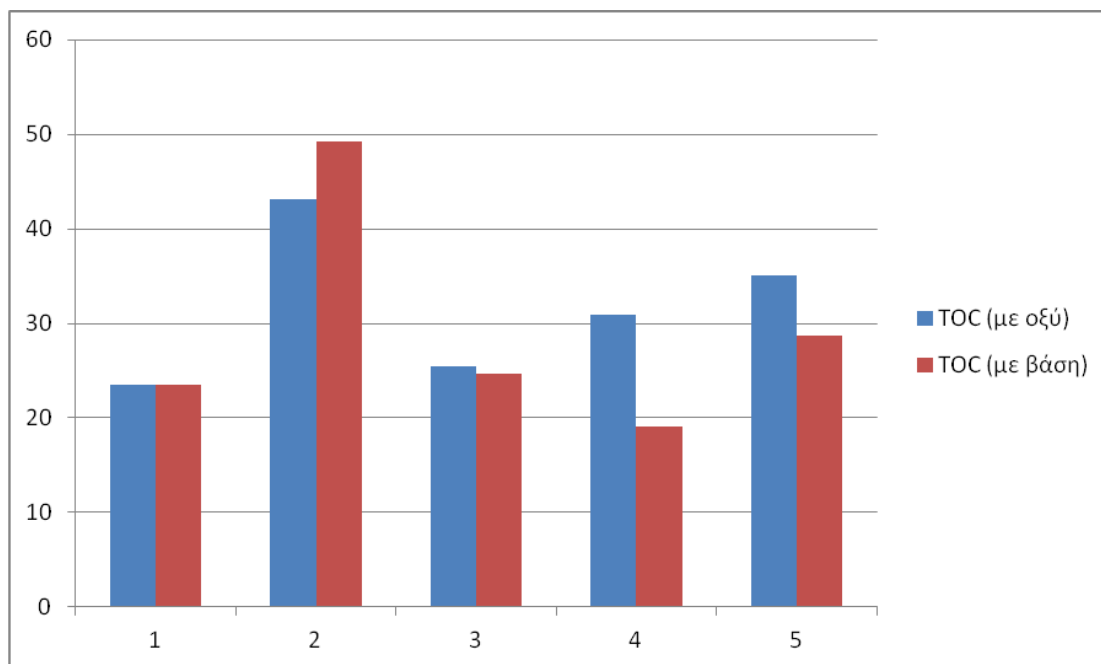


Σχήμα 12 - Αποτελέσματα αναγέννησης με χρήση διαλύματος HCl 2M



Σχήμα 13 - Αποτελέσματα αναγέννησης με χρήση διαλύματος NaOH 1M

Στο σχήμα 14 παρουσιάζεται το ποσοστό απομάκρυνσης TOC κατά την αναγέννηση της ρητίνης.



Σχήμα 14 - Ποσοστό απομάκρυνσης TOC κατά την αναγέννηση

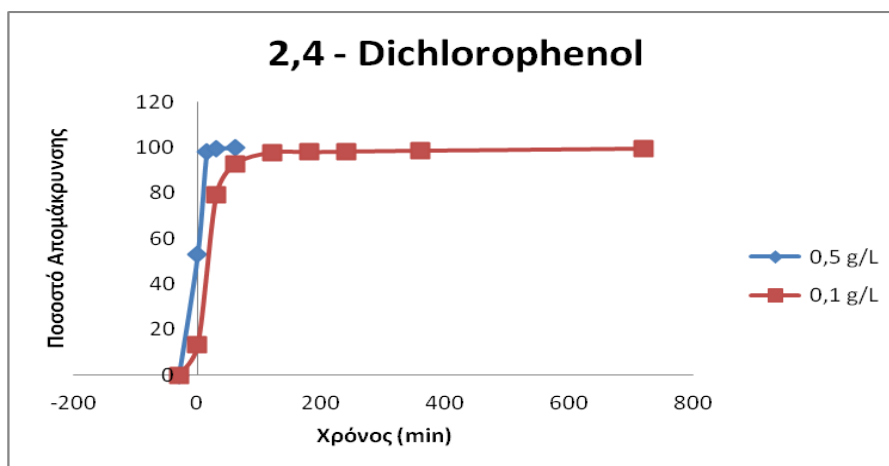
Καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων το pH κυμαίνονταν από 7.3 μέχρι 7.6 και η αγωγιμότητα από 2 μέχρι 2.30 mS/cm.

4.4 Φωτοκατάλυση με χρήση καταλύτη TiO_2

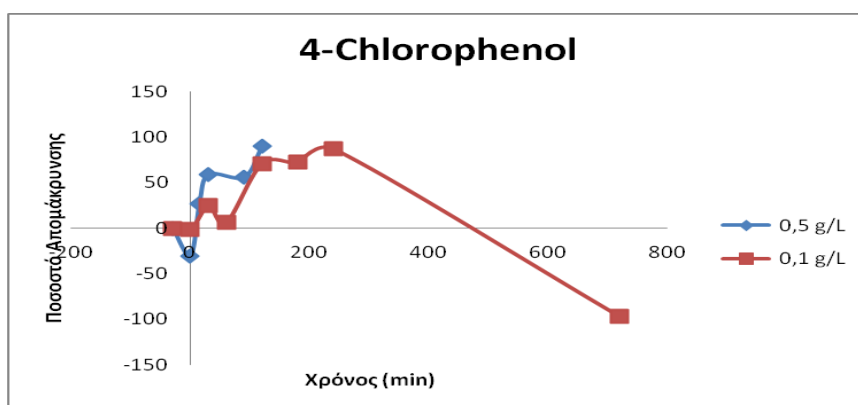
Η φωτοκατάλυση με χρήση καταλύτη πραγματοποιήθηκε σε συγκέντρωση καταλύτη 0.5g/L, όπου πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις αρχικά, 30 λεπτά μετά την είσοδο του καταλύτη και έπειτα από 15, 30, 60, 90, 120 λεπτά επίδρασης καταλύτη και ακτινοβολίας.

Επίσης πραγματοποιήθηκαν πειράματα με συγκέντρωση καταλύτη 0.1g/L, λαμβάνοντας μετρήσεις αρχικά, 30 λεπτά μετά την είσοδο του καταλύτη και έπειτα από 30, 60, 120, 180, 240, 360, 720 λεπτά επίδρασης καταλύτη και ακτινοβολίας.

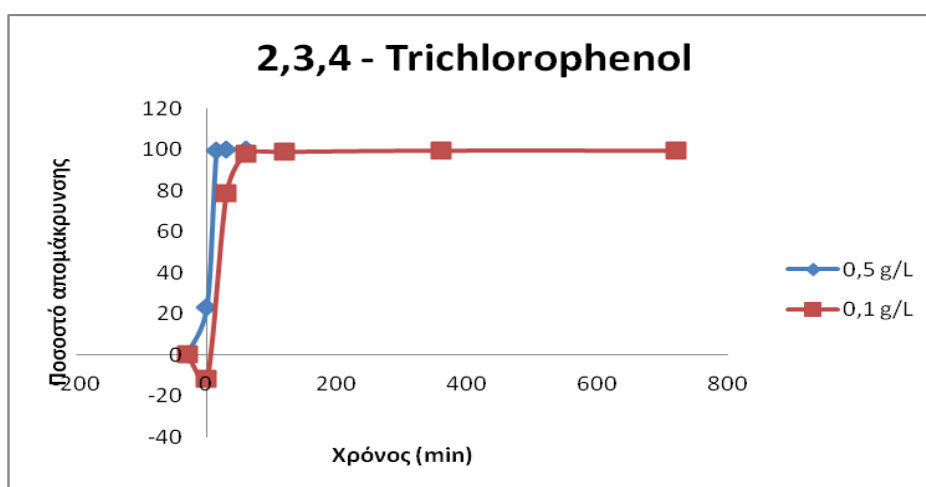
Τα αποτελέσματα για κάθε ουσία παρουσιάζονται στα Σχήματα 15-30.



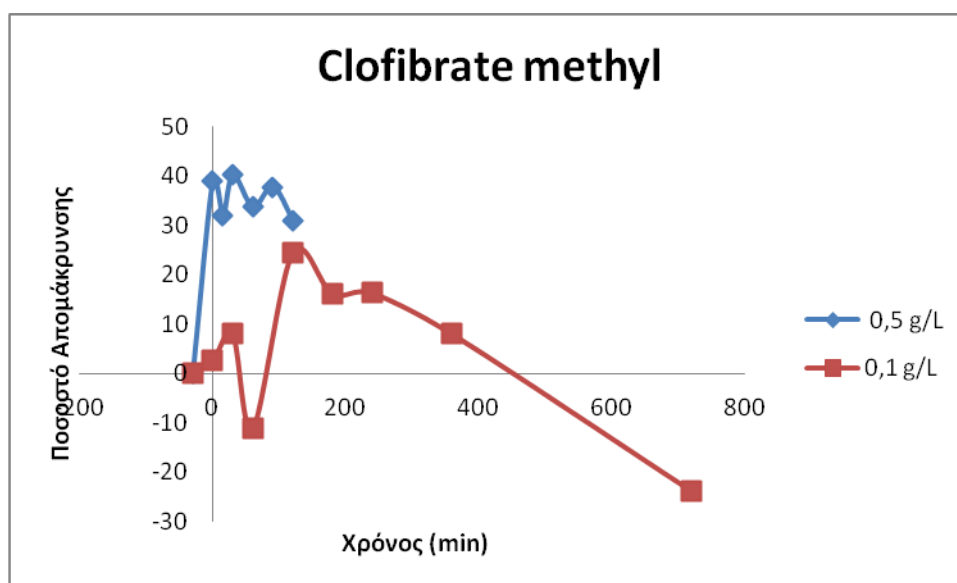
Σχήμα 15 - Ποσοστό απομάκρυνσης 2,4-Dichlorophenol για συγκεντρώσεις 0.5g/L και 0.1g/L καταλύτη



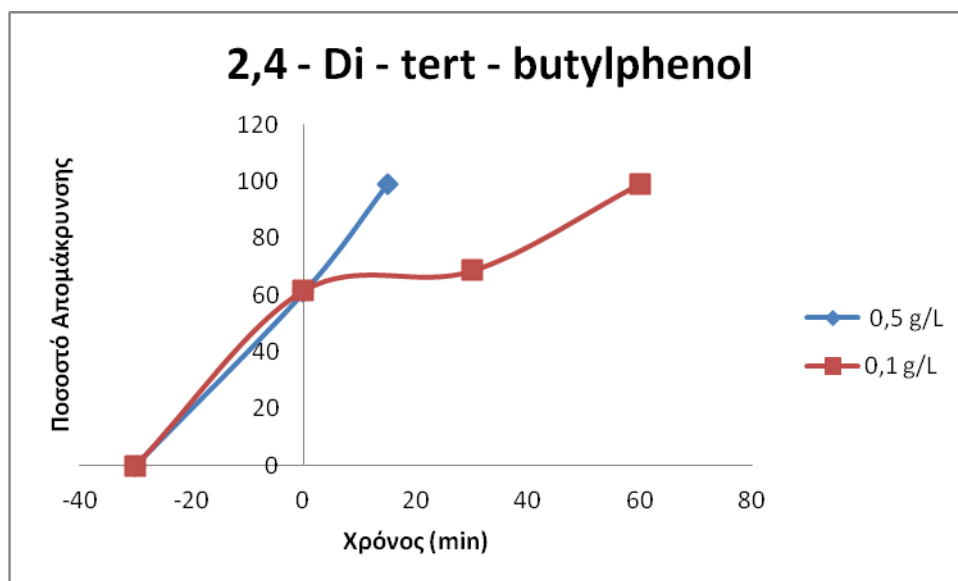
Σχήμα 16 - Ποσοστό απομάκρυνσης 4-Chlorophenol για συγκεντρώσεις 0.5g/L και 0.1g/L καταλύτη



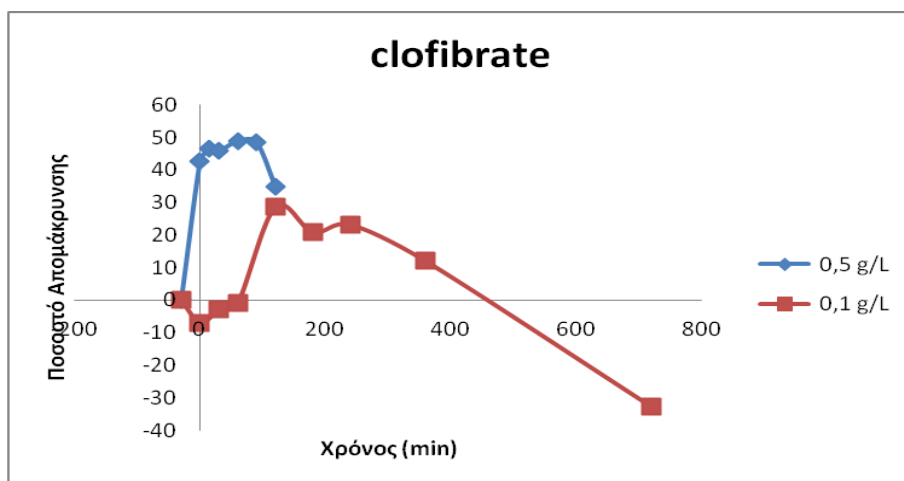
Σχήμα 17 - Ποσοστό απομάκρυνσης 2,3,4 - Trichlorophenol για συγκεντρώσεις 0.5g/L και 0.1g/L καταλύτη



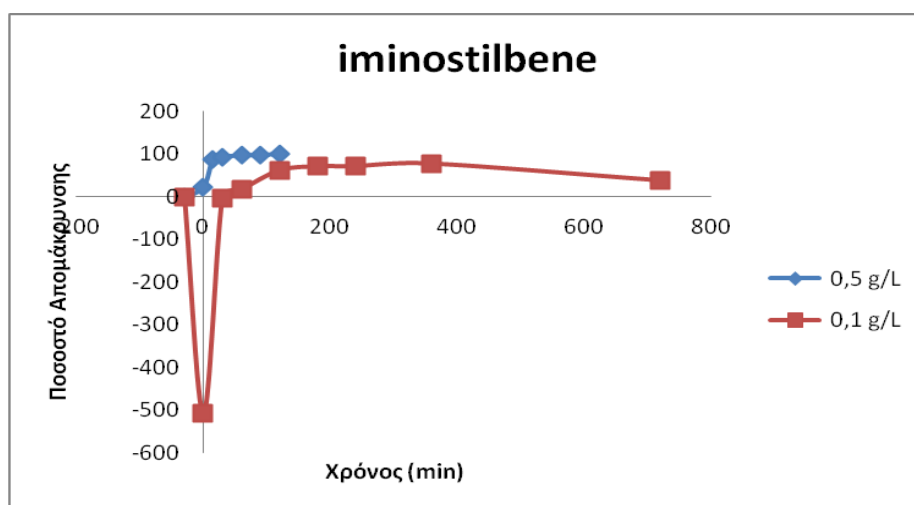
Σχήμα 18 - Ποσοστό απομάκρυνσης clofibrate methyl για συγκεντρώσεις 0.5g/L και 0.1g/L καταλύτη



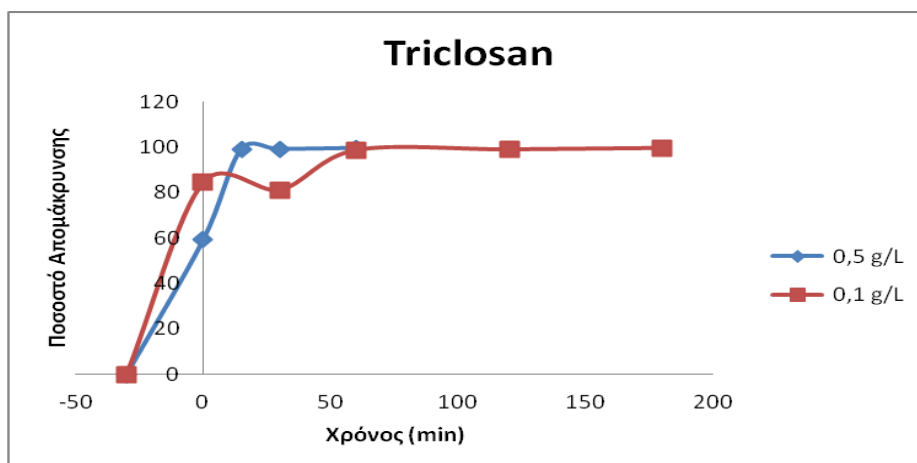
Σχήμα 19 - Ποσοστό απομάκρυνσης 2,4 – Di-tert-butylphenol για συγκεντρώσεις 0.5g/L και 0.1g/L καταλύτη



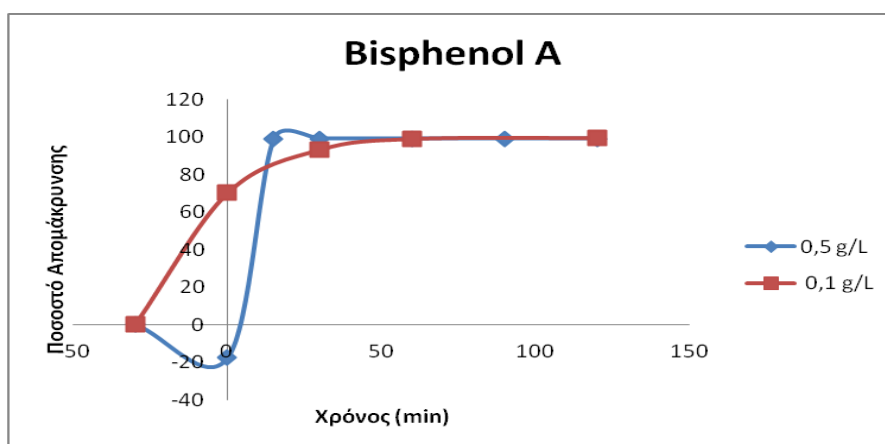
Σχήμα 20 - Ποσοστό απομάκρυνσης clofibrate για συγκεντρώσεις 0.5g/L και 0.1g/L καταλύτη



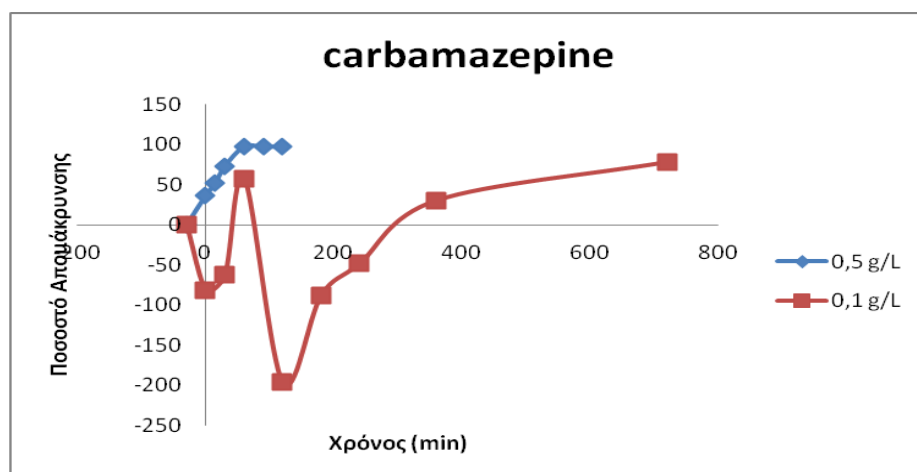
Σχήμα 21 - Ποσοστό απομάκρυνσης iminostilbene για συγκεντρώσεις 0.5g/L και 0.1g/L καταλύτη



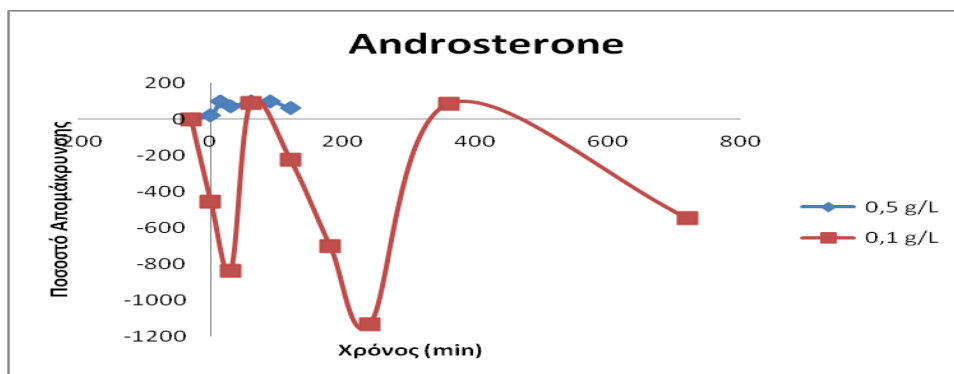
Σχήμα 22 - Ποσοστό απομάκρυνσης triclosan για συγκεντρώσεις 0.5g/L και 0.1g/L καταλύτη



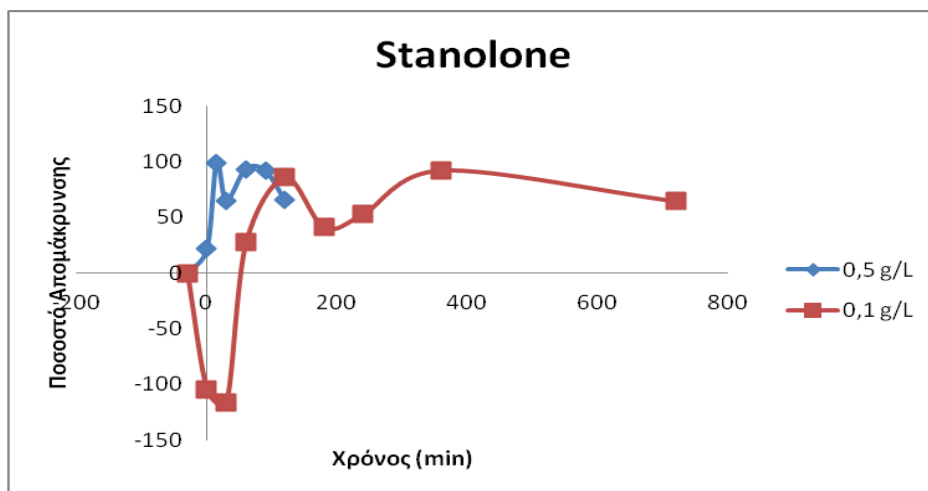
Σχήμα 23- Ποσοστό απομάκρυνσης Bisphenol A για συγκεντρώσεις 0.5g/L και 0.1g/L καταλύτη



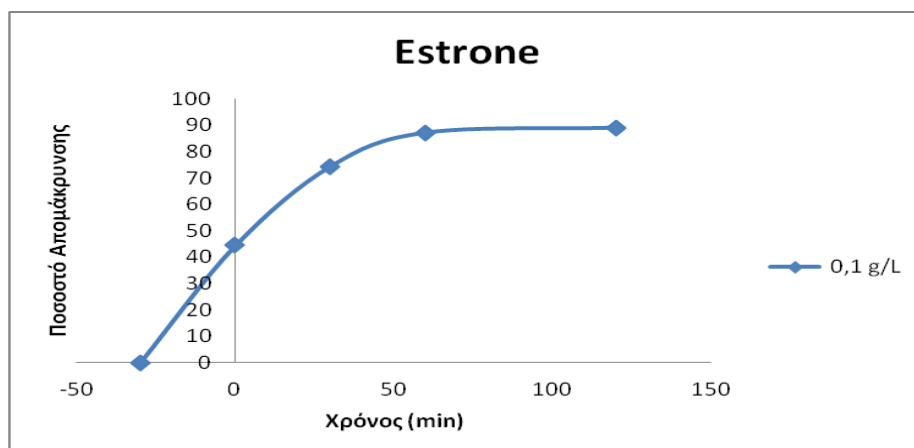
Σχήμα 24 - Ποσοστό απομάκρυνσης carbamazepine για συγκεντρώσεις 0.5g/L και 0.1g/L καταλύτη



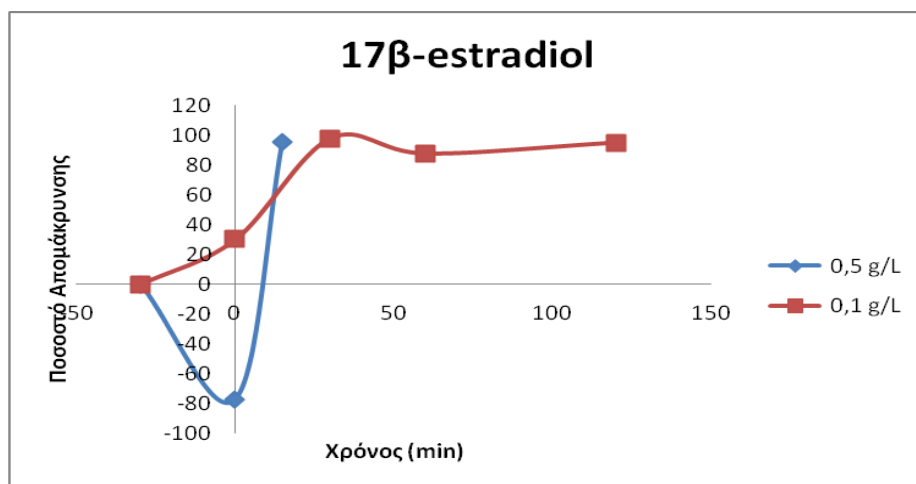
Σχήμα 25 - Ποσοστό απομάκρυνσης androsterone για συγκεντρώσεις 0.5g/L και 0.1g/L καταλύτη



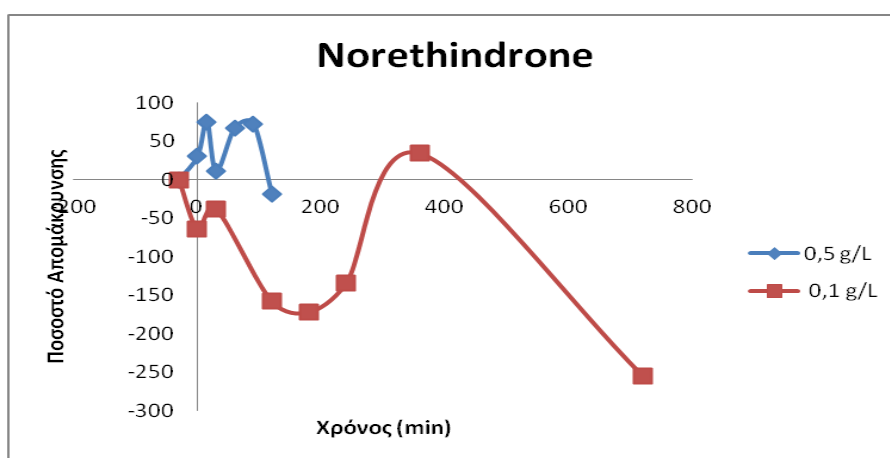
Σχήμα 26 - Ποσοστό απομάκρυνσης stanolone για συγκεντρώσεις 0.5g/L και 0.1g/L καταλύτη



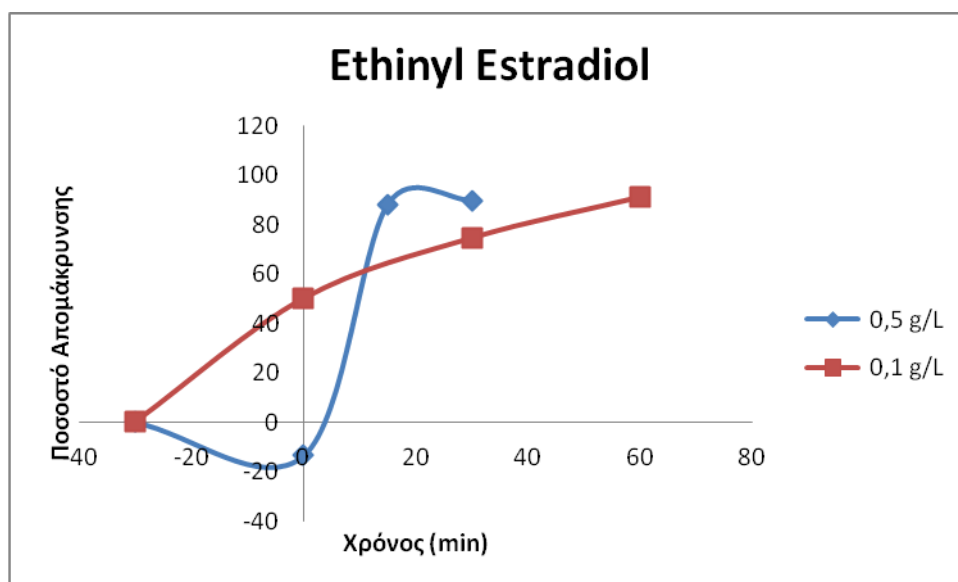
Σχήμα 27 - Ποσοστό απομάκρυνσης estrone για συγκεντρώσεις 0.5g/L και 0.1g/L καταλύτη



Σχήμα 28 - Ποσοστό απομάκρυνσης 17β-estradiol για συγκεντρώσεις 0.5g/L και 0.1g/L καταλύτη



Σχήμα 29 - Ποσοστό απομάκρυνσης norethindrone για συγκεντρώσεις 0.5g/L και 0.1g/L καταλύτη



Σχήμα 30 - Ποσοστό απομάκρυνσης ethinyl estradiol για συγκεντρώσεις 0.5g/L και 0.1g/L καταλύτη

Τα διαγράμματα δεν εμφανίζονται όλα στον ίδιο χρόνο, έτσι ώστε να είναι κατανοητά αυτά που οι ουσίες διασπώνται σε σύντομο χρονικό διάστημα.

Όπως φαίνεται και από τα Σχήματα 15-30 η συγκέντρωση 0.5g/L TiO₂ είναι πιο αποτελεσματική από τη συγκέντρωση 0.1g/L TiO₂, αφού απομακρύνει σε μεγαλύτερο ποσοστό, και σε λιγότερο χρόνο, τις περισσότερες ουσίες.

Στον Πίνακα 9 παρουσιάζεται η φωτοδιάσπαση των ενώσεων.

Ένωση	Παράγωγο	
Clofibrate	Clofibric acid	4-Chlorophenol
Clofibrate methyl	Clofibric acid	4-Chlorophenol
Carbamazepine	Iminostilbene	
Androsterone	Androstane-3,17-dione	
Stanolone	Androstane-3,17-dione	
2,4-Di-tert-butylphenol	2-Di-tert-butyl-5-phenol	
Triclosan	2,4 - Dichlorophenol	4-Chlorophenol
Estrone	17β-estradiol	
17β-estradiol	Estrone	

Πίνακας 9 - Φωτοδιάσπαση ενδοκρινικών διαταρακτών

Και στις δύο συγκεντρώσεις καταλύτη, το clofibrate και clofibrate methyl φωτοδιασπώνται σε μικρό ποσοστό. Το clofibric acid φωτοδιασπάται πολύ γρήγορα σε 4-Chlorophenol, ώστε να μην είναι δυνατή η ανίχνευση του. Ανιχνεύτηκε μόνο μετά από 720 λεπτά σε συγκέντρωση 0.1g/L TiO₂. Το triclosan methyl επίσης φωτοδιασπάται αμέσως και στις δύο συγκεντρώσεις, ενώ η estrone φωτοδιασπάται αμέσως στη συγκέντρωση 0.5g/L.

Η androsterone και το stanolone παρουσιάζουν φαινόμενο οξειδοαναγωγής και μετατρέπονται στο androstane-3,17-dione. Όμως παρατηρείται ότι υπάρχει μια συνεχής αλληλομετατροπή androsterone σε stanolone και το αντίστροφο.

Επίσης η 17β-estradiol οξειδώνεται σε estrone αλλά συμβαίνει και το αντίστροφο κατά την φωτοκατάλυση.

Συνοπτικά, το ποσοστό απομάκρυνσης ήταν μεγαλύτερο του 90% για όλες τις ουσίες, και για τις δύο συγκεντρώσεις, εκτός από το clofibrate methyl με ποσοστό απομάκρυνσης περίπου 40%, το clofibrate με 50%, η norethindrone με 70% και 30% για τα 0.5g/L και 0.1g/L αντίστοιχα.

Σε ότι αφορά την κινητική της φωτοκατάλυσης, οι ουσίες 2,4-Dichlorophenol, 2,3,4-Trichlorophenol, triclosan, Bisphenol A, estrone και norethindrone εμφανίζουν κινητική 2^{ης} τάξης. Οι ουσίες iminostilbene και carbamazepine εμφανίζουν κινητική 1^{ης}, ενώ οι ουσίες 2,4 - Di-tert-butylphenol, ethinyl estradiol μηδενικής τάξης. Ωστόσο στις περισσότερες περιπτώσεις η προσομοίωση μιας αντίδρασης με τάξη κινητικής δεν έχει μεγάλη ταύτιση, πιθανότατα εξαιτίας της χαμηλής συγκέντρωσης των ουσιών σε διάλυμα με πολύ μεγαλύτερες συνολικές συγκεντρώσεις οργανικής ύλης.

Στον Πίνακα 10 παρουσιάζεται η απομάκρυνση του TOC κατά την φωτοκατάλυση με δύο διαφορετικές δόσεις TiO_2 .

	Συγκέντρωση (mg/L)	% απομάκρυνση
Αρχικό δείγμα	5,1	
Φωτοκατάλυση 0,1g/l	4.95	2.9
Φωτοκατάλυση 0,5g/l	3.73	26.8

Πίνακας 10 - Απομάκρυνση TOC κατά την φωτοκατάλυση με δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις TiO_2 . Έχουν μετρηθεί οι απομακρύνσεις στις 6h φωτοκατάλυσης

Καθ' όλη τη διάρκεια της κινητικής το pH κυμαίνονταν από 7.3 μέχρι 7.6 και η αγωγιμότητα από 2 μέχρι 2.30 mS/cm.

Η σύγκριση των αποτελεσμάτων μπορεί να χαρακτηριστεί δύσκολη, εξαιτίας των πολλών παραμέτρων που μπορούν να επηρεάσουν την απόδοση του πειράματος, όπως το είδος αντιδραστήρα, η αρχική συγκέντρωση, το είδος καταλύτη κα. Παρόλα αυτά έχει παρατηρηθεί, σε άλλες εργαστηριακές έρευνες, ότι με την ίδια δόση καταλύτη (0.1g/L) σε υδάτινο διάλυμα η φωτοκατάλυση απομάκρυνε το triclosan κατά 80% σε διάστημα μίας ώρας [21]. Για την περίπτωση της estrone παρατηρείται μέγιστη απομάκρυνση περίπου 80% μετά από 4h φωτοκατάλυσης [3].

Επίσης σε εργαστηριακή έρευνα που μελετήθηκε η ethinyl estradiol σε διαφορετικά είδη καταλύτη, είχε επίσης υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης (95% μετά από 90 λεπτά [57]. Η διαφορά με την συγκεκριμένη διατριβή έγκειται στις μικρές συγκεντρώσεις που χρησιμοποιήθηκαν ($\mu\text{g/L}$) αντί για mg/L που χρησιμοποιείται συνήθως από άλλες εργαστηριακές έρευνες.

4.5 Σύγκριση προσρόφησης σε ρητίνη και φωτοκατάλυσης

Οι δυο αυτές μέθοδοι δεν είναι άμεσα συγκρίσιμες, καθώς η προσρόφηση απομακρύνει τους ενδοκρινικούς διαταράκτες, ενώ η φωτοκατάλυση τους διασπά. Παρ' όλα αυτά καθίσταται δυνατή μια γενικότερη σύγκριση παραθέτοντας τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα τους.

Η φωτοκατάλυση απαιτεί μικρότερο χρόνο, οπότε είναι μια λύση εφαρμόσιμη σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας όπου δεν είναι δυνατή η επεξεργασία για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Όμως ο καταλύτης για να απομακρυνθεί, θα πρέπει να ακολουθήσει διαδικασία φιλτραρίσματος. Αντίθετα, η ρητίνη παρόλο τον χρόνο που απαιτεί, είναι υδρόφοβη οπότε σε μια δεξαμενή τα σωματίδια θα είναι διακριτά, αφού επιπλέουν. Άρα η απομάκρυνσή τους θα είναι πολύ πιο απλή από ό, τι του καταλύτη.

Και οι δυο μέθοδοι παρουσιάζουν ικανοποιητικά ποσοστά απομάκρυνσης των ενδοκρινικών διαταρακτών, όμως με τη φωτοκατάλυση είναι δύσκολο να ελέγξουμε τα παραπροϊόντα. Για παράδειγμα, μπορεί μια ένωση αντί να απομακρύνεται να παράγεται λόγω κάποιας άλλης ουσίας και να μην παρουσιάζεται το επιθυμητό αποτέλεσμα.

Κεφάλαιο 5 - Συμπεράσματα

Μελετώντας τα αποτελέσματα μπορούμε να καταλήξουμε στα ακόλουθα συμπεράσματα:

- ✕ Η εμπλουτισμένη μέθοδος παρουσιάζει πολύ καλή ακρίβεια, ευαισθησία, επαναληψιμότητα και καλές σχετικές ανακτήσεις.
- ✕ Καθίσταται δυνατός ο προσδιορισμός ενδοκρινικών διαταρακτών, που ανήκουν σε διαφορετικές κατηγορίες, σε δείγματα δευτεροβάθμιας εκροής.
- ✕ Η μέθοδος παρουσιάζει χαμηλά όρια ανίχνευσης
- ✕ Δεν απαιτείται μεγάλο χρονικό διάστημα για τον προσδιορισμό (110 min)
- ✕ Η προσρόφηση παρουσιάζει υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης (περίπου 90%)
- ✕ Η ρητίνη παρουσιάζει δυνατότητες αναγέννησης, καθώς τα ποσοστά απομάκρυνσης παραμένουν υψηλά και την πέμπτη ημέρα.
- ✕ Η φωτοκατάλυση παρουσιάζει υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης και για τις δύο συγκεντρώσεις καταλύτη, έχοντας όμως καλύτερα αποτελέσματα στα 0,5g/L.

Κεφάλαιο 6 – Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

- ✧ Η μέθοδος έχει δυνατότητες εμπλουτισμού και με άλλες ουσίες που συναντώνται στα λύματα, κυρίως στην εισροή όπου θα είναι πιο εύκολο να ανιχνευτούν από ότι σε κάποιο άλλο στάδιο της επεξεργασία λυμάτων.
- ✧ Μελέτη ικανότητας προσρόφησης και για άλλα είδη ρητινών καθώς και η ικανότητα αναγέννησης τους.
- ✧ Δοκιμές με άλλες οξειδωτικές διεργασίες ή χρήση άλλων καταλυτών.

Βιβλιογραφία

Λιθνής Βιβλιογραφία

- [1] Andreiozzi R., Raffaele M., Nicklas P., *Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment*, Chemosphere 50 (2003), 1319-1330
- [2] Benoit Ferrari, Nicklas Paxeus, Roberto Lo Giudice, Antonio Pollio, Jeanne Garric, *Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibric acid and Dichlofenac*, Ecotoxicology and Environmental Safety 55 (2003) 359-370
- [3] Bozene Czech, Katarzyna Rubinowske, *TiO₂-assisted photocatalysis degradation of dichlofenac, metoprolol, estrone and chlorophenicol as endocrine disruptors in water*, Adsorption 2013
- [4] Carlo Ricciardi, Ivan Ferrante, Riccardo Castagna, Francesca Francella, Simone Luigi Marasso, Karin Santora, Marilena Gili, Danilo Pitardi, Marzia Pezzolato, Elena Bozzetta, *Immunodetection of 17 β -estradiol in serum at ppt level by microcantilever resonators*, Biosensors and Bioelectronics 40 (2013) 407-411
- [5] Chrysoula V. Antoniou, Elisavet E. Koukouraki, Evan. Diamantopoulos, *Analysis of Selected Pharmaceutical compounds and Endocrine Disruptors in Municipal Wastewater Using Solid-Phase Microextraction and GAS Chromatography*, Water Environment Research 81 (2009), 654
- [6] Collier AC, *Pharmaceuticals contaminants in potable water: potential concerns for pregnant women and children*, Ecohealth 4 (2007), 164-171
- [7] Czajka CP, Londry KL, *Anaerobic biotransformation of estrogens*, Science of Total Environment 367 (2006), 932-941
- [8] D'Ascenzo G., Di Corcia A. Gentili A., Mancini R., Mastropasqua R., Nazzari M., Samperi R., *Fate of natural estrogens conjugates in municipal sewage transport and treatment facilities*, The Science of Total Environment 302 (2003), 199-209
- [9] Darius Sabaliunus, Simon F. Webb, Armin Hank, Martin Jacob, William S. Eckhoff, *Environmental fate of triclosan in the River Aire Basin, UK*, Water Research 37 (2003), 3145-3154
- [10] Desbrow C., Pountledge E.J., Brighty G.C., Sumpter J.P. and Waldock M., *Indefication of estrogenic chemicals in STW effluent .I. Chemical fractionation and in vitro biological screening*, Environmental Sciences and Technology 32 (1998), 1549-1558
- [11] Dytczak MA, Londry KL, Oleskiewicz JA, *Biotransformation of estrogens in nitrifying activated sludge under aerobic and alteranating anoxic/aerobic conditions*, Water Environment Research 80 (2008) 47-52

- [12]Emmanuelle Vulliet, Cecile Cren-Olive, *Screening of pharmaceuticals and hormones at the regional scale, in surface and groundwaters intended to human consumption*, Environmental Pollution 159 (2011) 2929-2934
- [13]Emmanuelle Vulliet, Cecile Cren-Olive, Marie-Florence, Grenier-Loustalot, *Occurrence of pharmaceuticals and hormones in drinking water treated from surface waters*, Environmental Chemistry Letters 9 (2011) 103-144
- [14]Fernazo Santi Cortez, Camino Dias Seabra Pereira, Aldo Ramos Santos, Augusto Cesar, Rodrigo Brasil Choueri, Gisela de Asis Martini, Maria Beatriz Bohrer-Morel, *Biological effects of environmentally relevant concentrations of pharmaceutical triclosan in the marine mussel Perna Perna (Linnaeus, 1758)*, Environmental Pollution 168 (2012), 145-150
- [15]Focazio J. Michael, Dana W. Kolpin, Kimberlee K. Barnes, Edward T. Furlong, Michael T. Meyer, Steven D. Zaugg, Larry B. Barber, Michael E. Thurman, *A national reconnaissance for pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States – II)Untreated drinking water sources*, Science of the total Environment 402 (2008) 201-216
- [16]G.F. van Rooyen, D. Badenhorst, K.J. Swart, H.K.L. Hundt, T. Scanes, A.F. Hundt, *Determination of carbamazepine and carbamazepine 10,11-epoxide in human plasma by tandem liquid chromatography-mass spectrometry with electrospray ionization*, Journal of Chromatography B 769 (2002), 1-7
- [17]Gros M., Petrovic M., Barcelo D., *Development of a multi-residue analytical methodology based on liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) for screening and trace level determination of pharmaceuticals in surface and wastewaters*, Talanta 70 (2006), 678-690
- [18]Grujic S., Vasiljevic T., Lousevic M., *Determination of multiple pharmaceutical classes in surface and ground waters by liquid chromatography-ion trap-tandem mass spectrometry*, Journal of Chromatography A 1216, 4989-5000
- [19]Hao Chunyan, Lissemore Linda, Nguyen Bick, Kleywegt Sonya, Yang Paul, Solomon Keith, *Determination of pharmaceuticals in environment waters by liquid chromatography/electrospray ionization/tandem mass spectrometry*, Analytical and Bioanalytical Chemistry 384 (2006) 503-513
- [20]Henry A. Spiller, *Carbamazepine*, Encyclopedia of Toxicology (Second Edition) 2005, 413-414
- [21]Hyun-Seok Son, Gwangoyo Ko, Kyung-Duk Zoh, *Kinetics and mechanism of photolysis and TiO₂ photocatalysis of triclosan*, Journal of Hazardous Materials 166 (2009) 954-960
- [22]Jamie R. Colman, DavidBaldwich, Lynda L. Johnson, Nathaniel L. Scholz, *Effects of the synthetic estrogen, 17 α -ethinyl estradiol, on aggression and courtship behavior in male zebrafish (Danio rerio)*, Aquatic Toxicology 91 (2009), 346-359
- [23]Ji ho lee, Jaeweon Cho, Sang H. Kim, Sang O. Kim, *Influence of 17 β -estradiol binding by dissolved organic matter isolated from wastewater effluent on estrogenic activity*, Ecotoxicology and Environmental Safety 74 (2011) 1280-1287

- [24] Johnson A.C., Sumpter J.P., *Removal of endocrine disrupting chemicals in activated sludge treatment works*, Environmental Sciences and Technology 35 (2001) 4697-4703
- [25]Jurgens MD, Holthaus KIE, Johnson AC, Smith JLL, Hetheridge M, Williams RJ, *The potential for estradiol and ehtinylestradiol degradation in English rivers*, Environmental Toxicology and Chemistry 21 (2002) 480-488
- [26]Kim SD, Cho J., Kin I.S., Vanderford B.J., Snyder S.A., *Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters*, Water Research 41 (2007) 1013-1021
- [27]Kolphin D.W., Furlong E.T., Meyer M.T., Thurman E.M. Zaugg S.D., Barber L.B., Buxton H.T., *Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: A national reconnaissance*, Environmental Sciences and Technology 36 (2002), 12021-1211
- [28] Lee HB, Liu D., *Degradation of 17 β -estradiol and its metabolite by sewage bacteria*, Water Air Soil Pollution 134 (2002), 353-368
- [29]Loos R., *EU Wide Monitoring Survey of Polar Persistent Pollutants in European River Waters*, European Commission, Joint Research Centre, Institute for Environmental and Sustainability (2008), EUR23569 EN
- [30]Luboslav Starke, Hana Pospisilova, Martion Hill, *Free testosterone and free dihydrotestosterone throughout the life span of men*, Journal of Steroid Biochemistry and Molecural Biology 116 (2009), 118-120
- [31] Mark J. Benotti, Bruce J. Brownawell, *Distributions of pharmaceuticals in an urban estuary during both dry- and wet-weather conditions*, Environmental Science and Technology 41 (2007), 5795-5802
- [32]Marc P. Fernadez, Michael G. Ikonomou, Ian Buchanan, *An assessment of estrogenic contaminants in Canadian wastewater*, Science of Total Environment 373 (2007) 250-269
- [33]Margaret O. James, Christopher J. Marth, Laura Rowland-Faux, *Slow O-demethylation of methyl triclosan to triclosan, which is rapidly glucurinated and sulfonated in channel catfish liver and intestine*, Aquatic toxicology 124-125 (2012), 72-82
- [34]Noppe H., Le Bizec B., Verheyden K., De Brabander H.F., *Novel Analytical methods for the determination of steroid hormones in edible matrices*, Analytica Chimica Acta 611 (2008), 1-16
- [35]Nunes B., Carvalho F., Guilhermino L., *Effects of widely used pharmaceuticals and a detergent on oxidative stress biomarker of the crustacean Artemia parthonegenetica*, Chemosphere 62 (2006), 581-594
- [36]Oller S., Singer H.P., Fassler P., Muller S.R., *Simultaneous quantification of neutral and acidic pharmaceuticals and pesticides at the low-ng/L level in surface and wastewater*, Journal of Chromatography A 911 (2001), 225-234

- [37]Pedrouzo M., Revertes S., Borull F., Pocurull E., Marcel R., *Pharmaceutical determination in surface wastewaters using high-performance liquid chromatography-(electrospray)-mass spectrometry*, Journal of Separation Science 30 (2007), 297-308
- [38]Peta A. Neae, Maibritt Mastrum, Thomas Borgmann, *Sorption of micropollutant estrone to a waste treatment ion exchange resin⁺*, Journal of Environmental Monitoring 12 (2010), 311-317
- [39]Peter Paulos, Tasmin J. Runnalls, Gopi Nollani, Tom La Point, Alexander P.Scott, John P. Sumpter, Duane B. Huggett, *Reproductive responses in fathead minnow and Japanese medaka following exposure to a synthetic progestin, Norethindrone*, Aquatic Toxicology 99 (2010), 256-262
- [40]Pflugger P., Dietrich DR, *Pharmaceuticals in the environment- an overview and principle consideration*, Pharmaceuticals in the Environment-an overview and principle consideration (2001), 11-17 In Kümmerree K.
- [41]R.A. Mundaca, M. Moreno-Guzman, M. Equilaz, P. Yanez-Sedeno, J.M. Pingarron, *Enzyme biosensor for androsterone based on 3 α -hydroxysteroid dehydrogenase immobilized onto a carbon nanotubes/ionic liquid/NAD⁺ composite electrode*, Talanta 99 (2012), 697-702
- [42]S. Kalaichelvan, N. Sundaraganesan, O. Dereli, U. Saugin, *Experimental, theoretical calculations of the vibrational spectra and conformational analysis of 2,4-Di-tert-butylphenol*, Spectrochimica Acta Part A 85 (2012), 198-205
- [43]Sanjay Chanda, Harihara M. Mehendale, *Clofibrate*, Encyclopedia of Toxicology (Second Edition) 2005, 622-623
- [44]Sarah Combalbert, Guillermina Hernandez-Raquet, *Occurrence, fate, and biodegradation of estrogens in sewage and manure*, Applied Microbiology and Biotechnology 86 (2010), 1671-1692
- [45]Sergi Diez, Anabela Leitao, Licinio Ferreira, Alirio Rodrigues, *Adsorption of phenylalanine onto polymeric resins: equilibrium, kinetics and operation of a parametric puming unit*, Separation and purification Technology 13 (1998), 25-35
- [46]Singer H., Müller S., Tixier C., Pillonel L., *Triclosan: occurrence and fate of a widely used biocide in the aquatic environment: field measurements in wastewater treatment plants, surface waters, and lake sediments*, Environmental Science Technology 36 (2002), 4998-5004
- [47]Sjaak de Koning, Haang-Gerd Janssen, Udo A. Th. Brinkman, *Modern Methods of Sample Preparation for GC Analysis*, Chromatography Supplement 69 (2009), 33-78
- [48]Thomas A. Turner, *Occurrence of drugs in Germany sewage treatment plants and rivers*, Water Research 11 (1998), 3245-3260
- [49]Thomas A. Turner, *Pharmaceuticals and metabolites as contaminants of the aquatic environment*, American Chemical Society, Pharmaceuticals and care products in the environment (2001), Chapter 2, 39-54

- [50]Virginia L. Cunningham, Christopher Perinom Vincent J. D'Aco, Andreas Hartmann, Rudolf Bechter, *Human helath risk assessment of carbamazepine in surface waters of North America and Europe*, Regulatory Toxicology and Pharmacology 56 (2010), 343-351
- [51]W. C. Chau, Jian-lin Wu, Zongwei Cai, *Investigation of levels and fate of triclosan in environmental waters from the analysis of gas chromatography coupled with ion trap mass spectrometry*, Chemosphere 73 (2008), 513-518
- [52]Wenyi Hua, Erin R. Bennett, Robert J. Letcher, *Triclosan in waste and surface waters from the upper Detroit River by liquid chromatography-electrospray-tandem quadrupole mass spectrometry*, Environmental Internation 31 (2005), 621-630
- [53]Xijuan Chen, Jeppe Lund Nielsen, Karolina Furgal, Yaling Liu, Ihab Bishara Lolas, Kai Bester, *Biodegradation of triclosan and formation of methyl-triclosan in activated sludge under anaerobic conditions*, Chemosphere 84 (2011), 452-456
- [54]Yanping Zhang, John L. Zhon, *Removal of estrone and 17 β -estradiol from water by adsorption*, Water Research 39 (2005), 3991-4003
- [55]Ying GG, Kookana RS, *Degradation of five selected endocrine-disrupting chemicals in seawater and marine sediment*, Environmental Science Technology 37 (2003), 1256-1260
- [56]Yigi Zhou, Jinmiao Zha, Zijian Wang, *Occurrence and fate of steroid estrogens in the largest wastewater treatment plant in Beijing, China*, Environmental Monitoring Assessment 184 (2012), 6799-6813
- [57]Zacharias Frontistis, Catherine Drosou, Konstantina Tyrovola, Dionissios Mantzavinos, Despo Fatta-Kassinos, Danae Venieri and Nikolaos P. Xekoukoulotakis, *Experimental and Modeling Studies of the Degradation of Estrogen Hormones in Aqueous TiO₂ Suspensions under Simulated Solar Radiation*, Industrial & Engineering Chemistry Research 51 (2012), 16552-16563
- [58]Zhiyong Xie, Ralf Ebinghaus, Götz Flöser, Armando Caba, Wolfgang Ruck, *Occurrence and distribution of triclosan in the German Bight (North Sea)*, Environmental Pollution 156 (2008), 1190-1195
- [59]Zoltan Mester, Ralph Sturgeon, Janusz Pawliszym, *Solid phase microextraction as a tool for trace element speciation*, Spectrochimica Acta Part B (2001), 233-260

Ελληνική Βιβλιογραφία

- [60]Αντωνίου Χρυσούλα, *Ανάπτυξη ταχείας αναλυτικού πρωτοκόλλου για τον προσδιορισμό ευρέος φάσματος οργανικών μικρορρύπων σε υγρά απόβλητα και νερά*, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Διδακτορική Διατριβή (2007)
- [61]Δρίλλια Γ. Παναγιώτα, *Τύχη των φαρμακευτικών ουσιών κατά την επεξεργασία υγρών αποβλήτων με διεργασία ενεργού ιλύος και κατά την διάθεση τους σε υδάτινους αποδέκτες*, Πανεπιστήμιο Πάτρας, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Διδακτορική Διατριβή (2005)

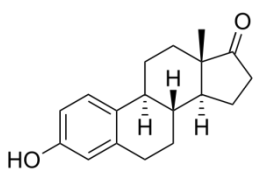
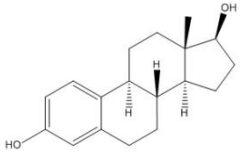
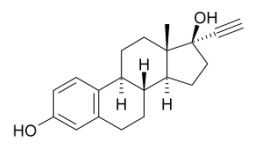
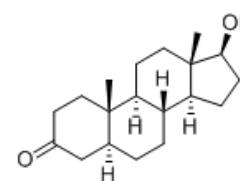
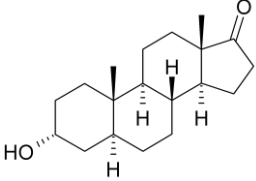
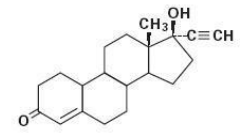
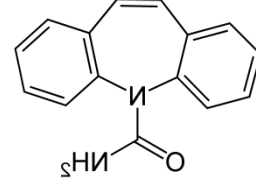
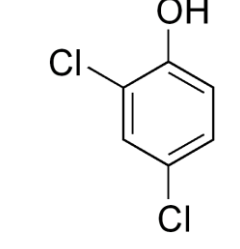
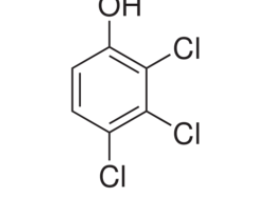
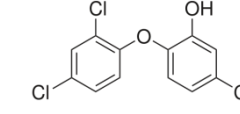
Ηλεκτρονική Βιβλιογραφία

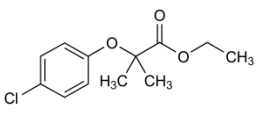
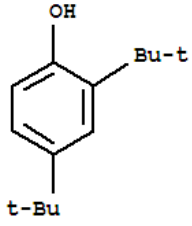
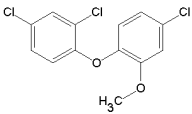
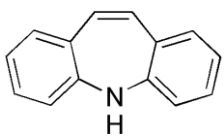
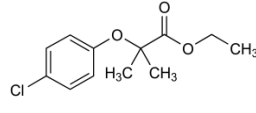
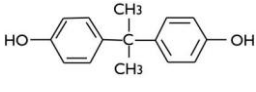
[62]OECD Screening Information DataSet (SIDS) High Production Volume Chemicals (www.chem.unep.ch/irptc/sids/iecdsids/128392.pdf)

[63]Human Metabolome Database, Genome Canada
(www.hmdb.ca/metabolites/HMDB0003)

[64] www.deyax.org.gr

Παράρτημα Ι

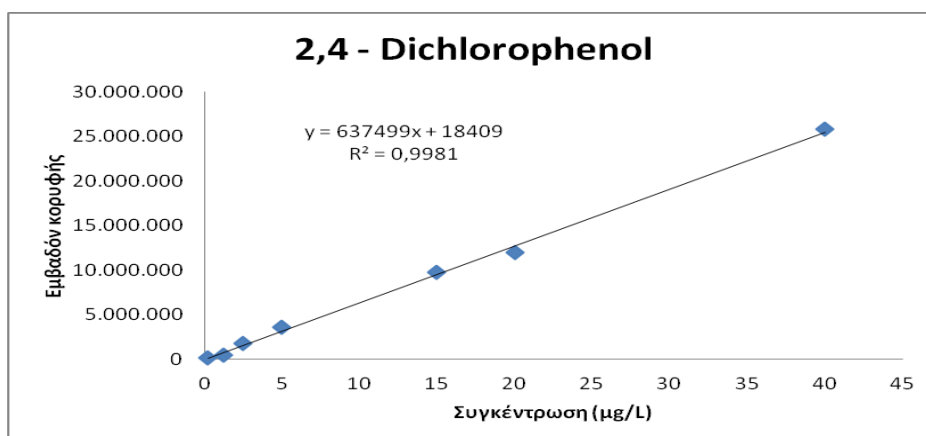
Δομή	Χαρακτηριστικά		Δομή	Χαρακτηριστικά	
	Όνομασία	Estrone		Όνομασία	17β-estradiol
	M.T.	C ₁₈ H ₂₂ O ₂		M.T.	C ₁₈ H ₂₄ O ₂
	M.B. (g/mol)	270.366		M.B. (g/mol)	272.38
	Διαλυτότητα (mg/L 25°C)	30		Διαλυτότητα (mg/L 25°C)	3.6 (27°C)
	logK _{ow}	3.13		logK _{ow}	4.01
	logK _{oc}	3.40 – 3.81		logK _{oc}	4.48
	logK _d	2.2 – 2.8		logK _d	2.3 – 2.8
	pK _a	10.77		pK _a	10.71
	Όνομασία	Ethinyl estradiol		Όνομασία	Stanolone
	M.T.	C ₂₀ H ₂₄ O ₂		M.T.	C ₁₉ H ₃₀ O ₂
	M.B. (g/mol)	296.403		M.B. (g/mol)	290.440
	Διαλυτότητα (mg/L 25°C)	11.3 (27°C)		Διαλυτότητα (mg/L 25°C)	525 mg/mL
	logK _{ow}	3.67		logK _{ow}	3.55
	logK _{oc}	3.71 – 4.12		logK _{oc}	-
	logK _d	2.1 – 2.9		logK _d	-
	pK _a	10.33		pK _a	19.38
	Όνομασία	Androsterone		Όνομασία	Norethindrone
	M.T.	C ₁₉ H ₃₀ O ₂		M.T.	C ₂₀ H ₂₆ O ₂
	M.B. (g/mol)	290.440		M.B. (g/mol)	298.419
	Διαλυτότητα (mg/L 25°C)	12		Διαλυτότητα (mg/L 25°C)	7.04
	logK _{ow}	3.932		logK _{ow}	2.97
	logK _{oc}	-		logK _{oc}	2.34
	logK _d	-		logK _d	-
	pK _a	15.14		pK _a	17.59
	Όνομασία	Carbamazepine		Όνομασία	2,4 – Dichlorophenol
	M.T.	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O		M.T.	C ₆ H ₄ Cl ₂ O
	M.B. (g/mol)	236.269		M.B. (g/mol)	163.00
	Διαλυτότητα (mg/L 25°C)	18		Διαλυτότητα (mg/L 25°C)	4500 mg/mL (20°C)
	logK _{ow}	2.45		logK _{ow}	3.06
	logK _{oc}	3.59		logK _{oc}	2.54
	logK _d	3.48		logK _d	-
	pK _a	13.9		pK _a	7.89
	Όνομασία	2,3,4 - Trichlorophenol		Όνομασία	Triclosan
	M.T.	C ₆ H ₃ Cl ₃ O		M.T.	C ₁₂ H ₇ Cl ₃ O ₂
	M.B. (g/mol)	197.45		M.B. (g/mol)	289.54
	Διαλυτότητα (mg/L 25°C)	97.5		Διαλυτότητα (mg/L 25°C)	10 (20°C)
	logK _{ow}	3.80		logK _{ow}	4.8
	logK _{oc}	-		logK _{oc}	3.40
	logK _d	-		logK _d	4.3
	pK _a	7.59		pK _a	7.8 – 8.17

Δομή	Χαρακτηριστικά		Δομή	Χαρακτηριστικά	
	Όνομασία	Clofibric acid		Όνομασία	2,4-d-t-butylphenol
	M.T.	C ₁₀ H ₂₁ ClO ₃		M.T.	C ₁₄ H ₂₂ O
	M.B. (g/mol)	214.645		M.B. (g/mol)	206.33
	Διαλυτότητα (mg/L 25°C)	583		Διαλυτότητα (mg/L 25°C)	35
	logK _{ow}	2.57		logK _{ow}	5.19
	logK _{oc}	0.90 – 1.88		logK _{oc}	3.44
	logK _d	-		logK _d	-
	pK _a	3.2		pK _a	11.7
	Όνομασία	Triclosan methyl		Όνομασία	Parachlorophenol
	M.T.	C ₁₃ H ₉ Cl ₃ O ₂		M.T.	C ₆ H ₅ ClO
	M.B. (g/mol)	303.568		M.B. (g/mol)	128.556
	Διαλυτότητα (mg/L 25°C)	-		Διαλυτότητα (mg/L 25°C)	2.4E+04
	logK _{ow}	5		logK _{ow}	2.39
	logK _{oc}	4.1		logK _{oc}	2.67
	logK _d	-		logK _d	-
	pK _a	-		pK _a	9.41
	Όνομασία	Iminostilbene		Όνομασία	Clofibrate
	M.T.	C ₁₄ H ₁₁ N		M.T.	C ₁₂ H ₁₅ ClO ₃
	M.B. (g/mol)	193.24		M.B. (g/mol)	242.698
	Διαλυτότητα (mg/L 25°C)	1.26		Διαλυτότητα (mg/L 25°C)	69.1
	logK _{ow}	4.06		logK _{ow}	3.62
	logK _{oc}	-		logK _{oc}	1.737
	logK _d	-		logK _d	-
	pK _a	15.14		pK _a	2.95
	Όνομασία	Bisphenol A			
	M.T.	C ₁₅ H ₁₆ O ₂			
	M.B. (g/mol)	228.29			
	Διαλυτότητα (mg/L 25°C)	120 – 300			
	logK _{ow}	3.4			
	logK _{oc}	3.18			
	logK _d	-			
	pK _a	9.6 – 11.3			

Παράρτημα II

Συγκέντρωση (μg/L)	Εμβαδόν κορυφής
0,25	155.214
1,25	527.306
2,5	1.833.006
5	3.640.148
15	9.731.390
20	12.009.042
40	25.782.642

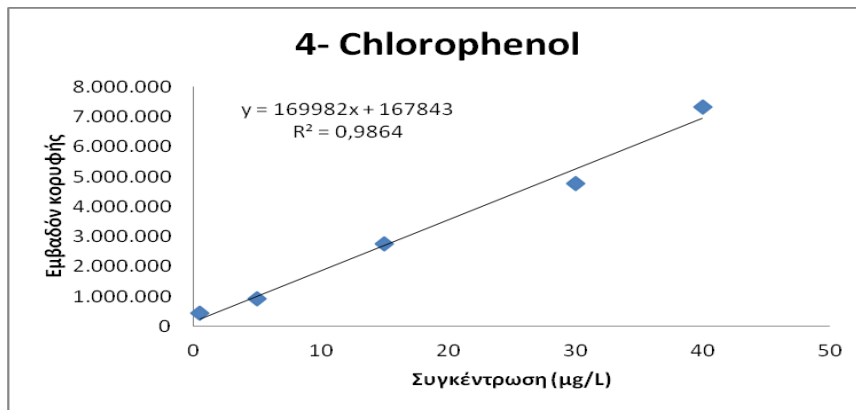
Πίνακας 11 - Εμβαδά κορυφών 2,4 - Dichlorophenol για συγκεντρώσεις 0,25 - 40 (μg/L)



Σχήμα 31 - Ευθεία βαθμονόμησης για την 2,4 – Dichlorophenol

Συγκέντρωση (μg/L)	Εμβαδόν κορυφής
0,5	440.519
5	921.972
15	2.758.208
30	4.759.614
40	7.342.295

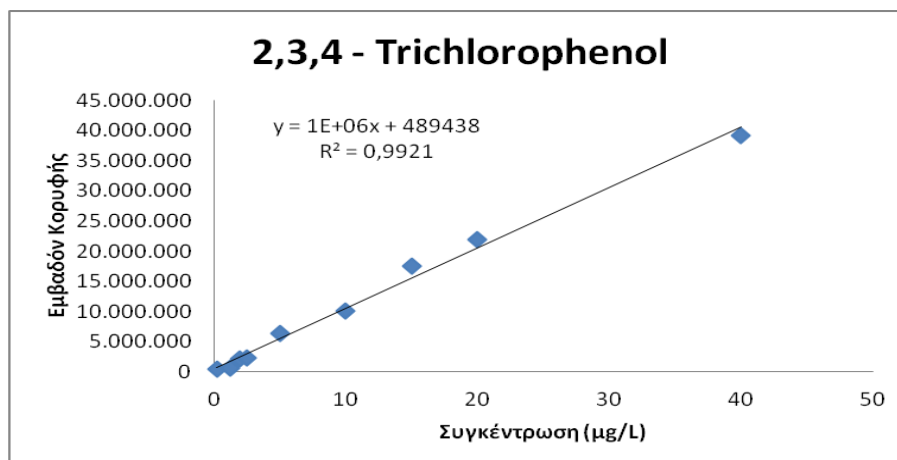
Πίνακας 12 - Εμβαδά κορυφών 4 -Chlorophenol για συγκεντρώσεις 0,5 - 40(μg/L)



Σχήμα 32 - Ευθεία βαθμονόμησης για την 4- Chlorophenol

Συγκέντρωση (μg/L)	Εμβαδόν κορυφής
0,25	381.923
1,25	696.411
2	2.120.030
2,5	2.318.516
5	6.361.129
10	10.054.254
15	17.582.767
20	21.943.177
40	39.273.810

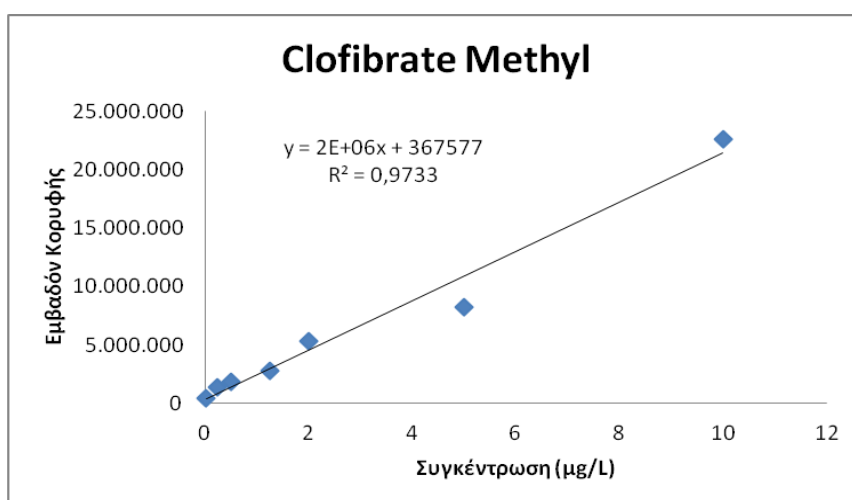
Πίνακας 13 - Εμβαδά κορυφών 2,3,4-Trichlorophenol για συγκεντρώσεις 0,25-40 (μg/L)



Σχήμα 33 - Ευθεία βαθμονόμησης για την 2,3,4 – Trichlorophenol

Συγκέντρωση (μg/L)	Εμβαδόν κορυφής
0,025	445.571
0,25	1.352.515
0,5	1.885.476
1,25	2.804.758
2	5.333.239
5	8.219.473
10	22.620.714

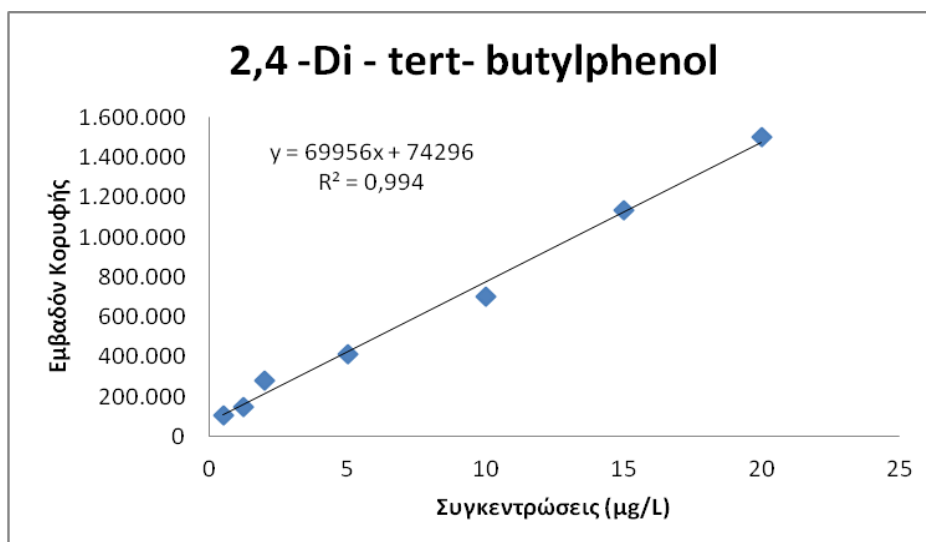
Πίνακας 14 - Εμβαδά κορυφής clofibrate methyl για συγκεντρώσεις 0,025-10 (μg/L)



Σχήμα 34 - Ευθεία βαθμονόμησης για το clofibrate methyl

Συγκέντρωση (μg/L)	Εμβαδόν κορυφής
0,5	105.901
1,25	148.196
2	277.915
5	413.506
10	702.866
15	1.131.928
20	1.499.893

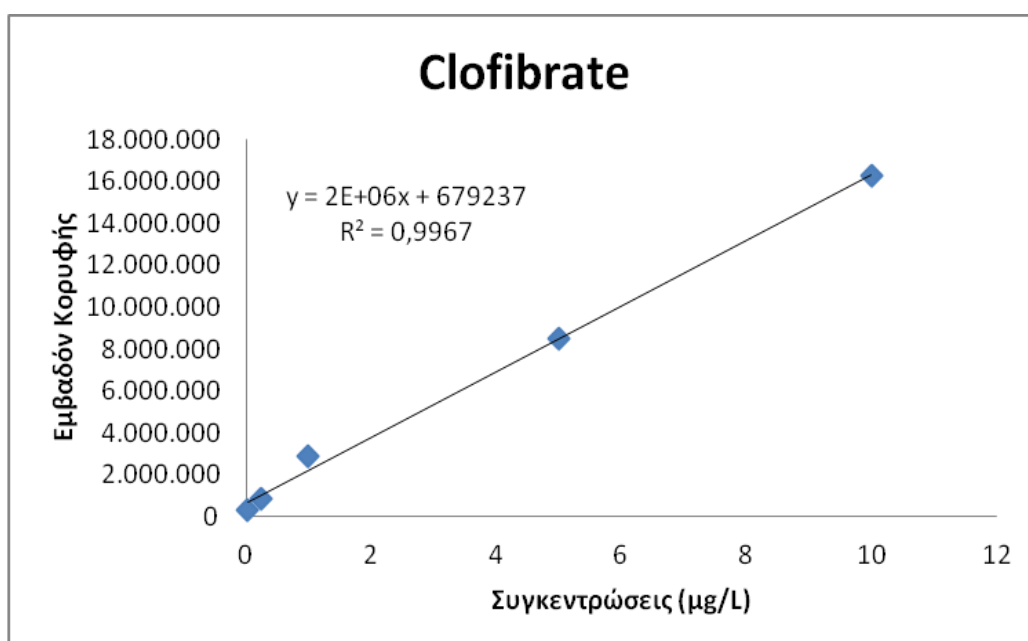
Πίνακας 15 - Εμβαδά Κορυφής 2,4 - Di-tert-butylphenol για συγκεντρώσεις 0,5-20 (μg/L)



Σχήμα 35- Ευθεία βαθμονόμησης για την 2,4 - Di - tert – butylphenol

Συγκέντρωση (μg/L)	Εμβαδόν κορυφής
0,025	329.762
0,25	887.402
1	2.882.296
5	8.503.097
10	16.297.482

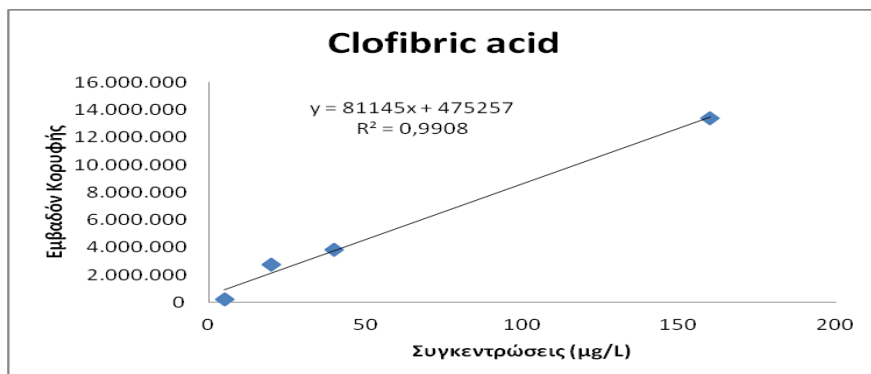
Πίνακας 1 - Εμβαδά κορυφής clofibrate για συγκντρώσεις 0,025-10 (μg/L)



Σχήμα 36- Ευθεία βαθμονόμησης για το clofibrate

Συγκέντρωση (μg/L)	Εμβαδόν κορυφής
5	198.189
20	2.748.010
40	3.844.870
160	13.367.692

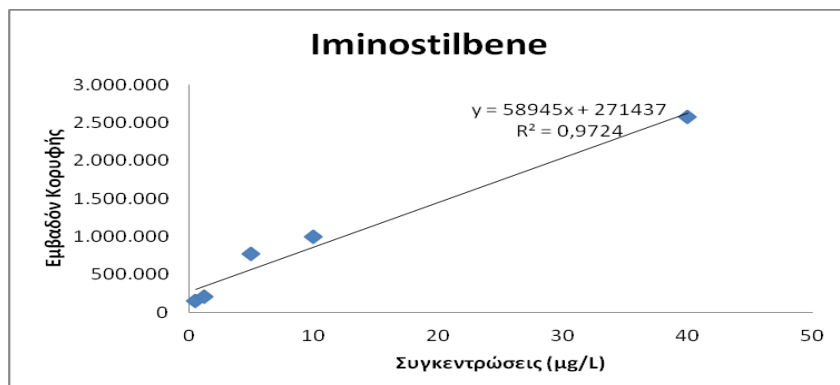
Πίνακας 17 - Εμβαδά κορυφής clofibric acid για συγκεντρώσεις 5-160 (μg/L)



Σχήμα 37 - Ευθεία βαθμονόμησης για το clofibric acid

Συγκέντρωση (μg/L)	Εμβαδόν κορυφής
0,5	150.000
1,25	205.848
5	773.041
10	998.116
40	2.575.309

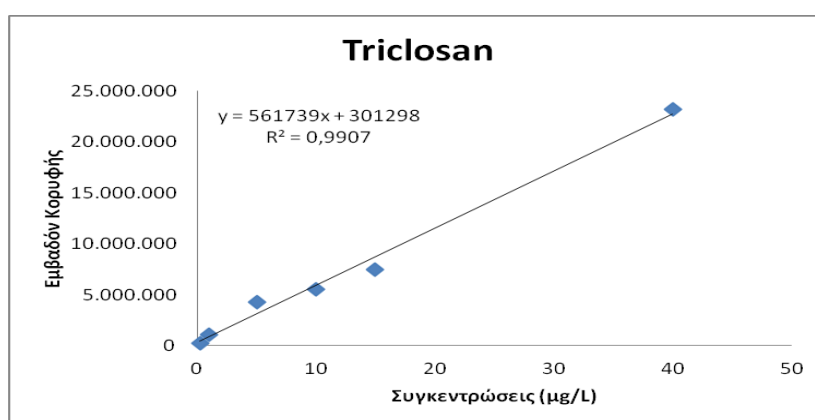
Πίνακας 18 - Εμβαδά κορυφής iminostilbene για συγκεντρώσεις 0,5-40 (μg/L)



Σχήμα 38- Ευθεία βαθμονόμησης για το iminostilbene

Συγκέντρωση (μg/L)	Εμβαδόν κορυφής
0,25	251.654
1	1.063.598
5	4.296.044
10	5.543.345
15	7.506.679
40	23.170.385

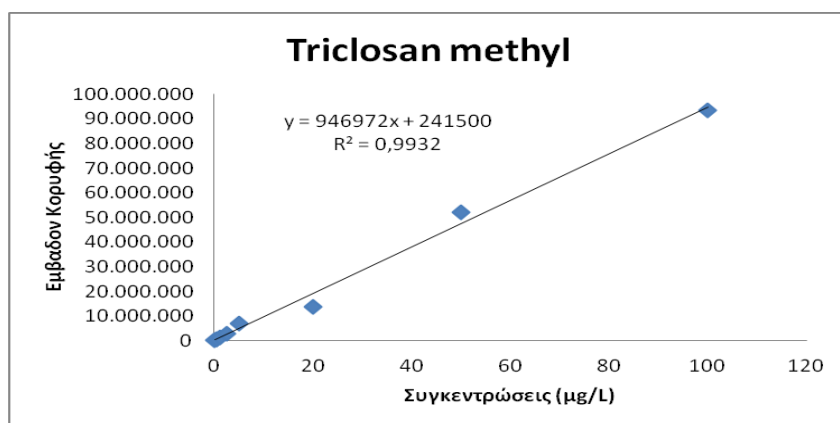
Πίνακας 2 - Εμβαδά κορυφής triclosan για συγκεντρώσεις 0,25-40 (μg/L)



Σχήμα 39- Ευθεία βαθμονόμησης για το triclosan

Συγκέντρωση (μg/L)	Εμβαδόν κορυφής
0,1	363.092
0,5	552.167
0,625	719.892
1,25	1.331.305
2,5	3.041.269
5	6.956.060
20	13.786.803
50	50.297.803
100	93.556.543

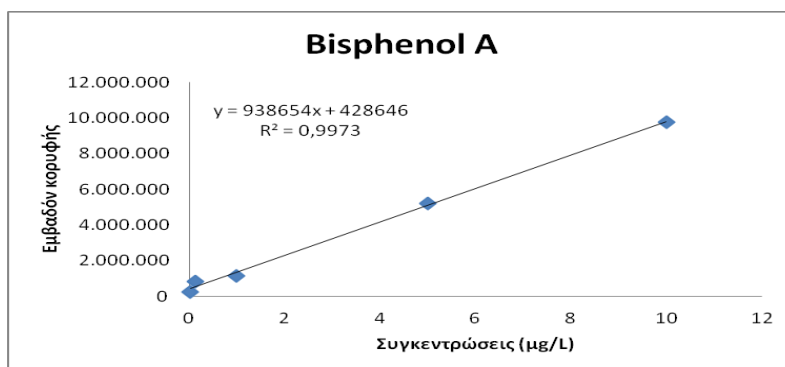
Πίνακας 20 - Εμβαδόν κορυφής triclosan methyl για συγκεντρώσεις 0,1-100(μg/L)



Σχήμα 40- Ευθεία βαθμονόμησης για το triclosan methyl

Συγκέντρωση (μg/L)	Εμβαδόν κορυφής
0,025	271.929
0,125	860.438
1	1.176.287
5	5.204.147
10	9.789.691

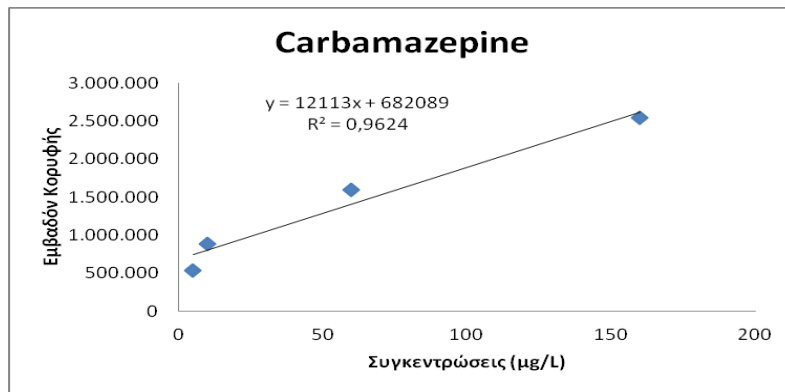
Πίνακας 21 - Εμβαδά κορυφών της Bisphenol A για συγκεντρώσεις 0,025-10 (μg/L)



Σχήμα 41- Ευθεία βαθμονόμησης για την Bisphenol A

Συγκέντρωση (μg/L)	Εμβαδόν κορυφής
5	542.066
10	881.435
60	1.602.472
160	2.548.978

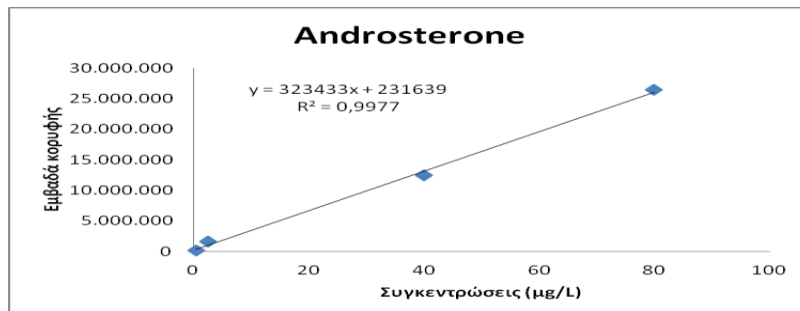
Πίνακας 3 - Εμβαδά κορυφών της carbamazepine για συγκεντρώσεις 5-160 (μg/L)



Σχήμα 42- Ευθεία βαθμονόμησης για την carbamazepine

Συγκέντρωση (μg/L)	Εμβαδόν κορυφής
0,5	206.272
2,5	1.607.632
40	12.441.422
80	26.453.472

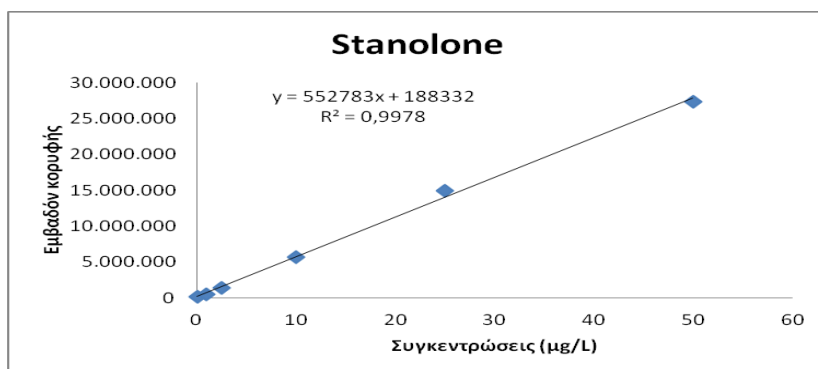
Πίνακας 23 - Εμβαδά κορυφών της androsterone για συγκεντρώσεις 0,5-80 (μg/L)



Σχήμα 43- Ευθεία βαθμονόμησης για την androsterone

Συγκέντρωση (μg/L)	Εμβαδόν κορυφής
0,1	147.093
1	499.035
2,5	1.389.618
10	5.730.326
25	14.995.635
50	27.344.846

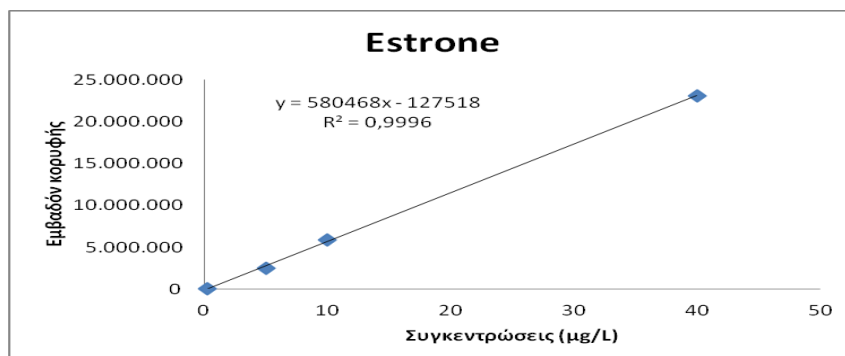
Πίνακας 24 - Εμβαδά κορυφών της stanolone για συγκεντρώσεις 0,1-50 (μg/L)



Σχήμα 44 - Ευθεία βαθμονόμησης για την stanolone

Συγκέντρωση (μg/L)	Εμβαδόν κορυφής
0,25	93.756
5	2.492.564
10	5.905.554
40	23.068.904

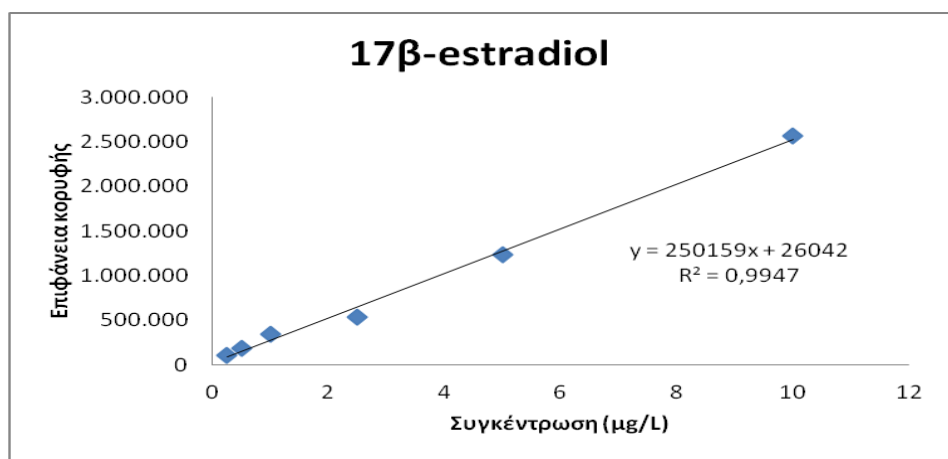
Πίνακας 25 - Εμβαδά κορυφών της estrone για συγκεντρώσεις 0,25-40 (μg/L)



Σχήμα 45 - Ευθεία βαθμονόμησης για την estrone

Συγκέντρωση (μg/L)	Εμβαδόν κορυφής
0,25	101.485
0,5	187.515
1	344.740
2,5	532.843
5	1.237.051
10	2.568.175

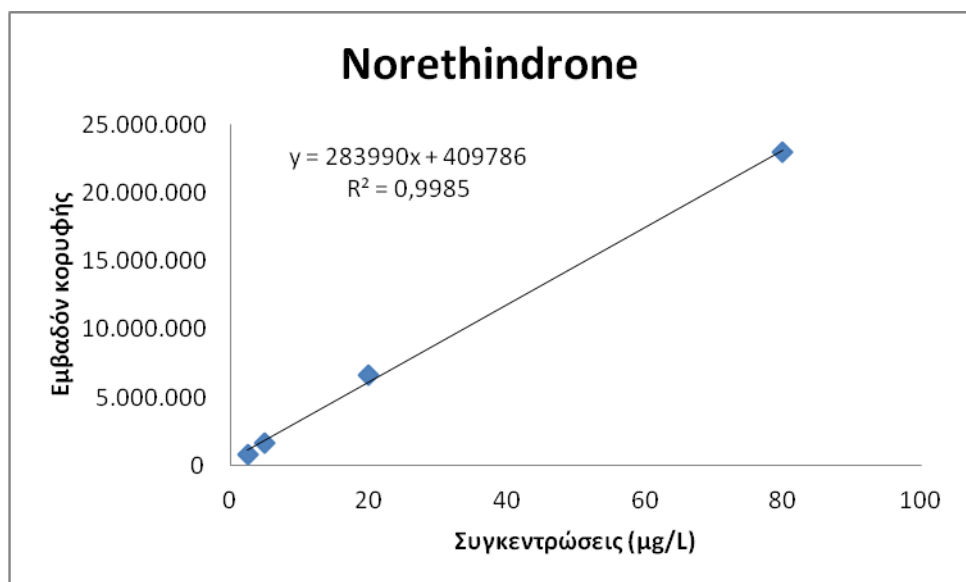
Πίνακας 264 - Εμβαδά κορυφών της 17β-estradiol για συγκεντρώσεις 0,25-10 (μg/L)



Σχήμα 46 - Ευθεία βαθμονόμησης για την 17β-estradiol

Συγκέντρωση (μg/L)	Εμβαδόν κορυφής
2,5	811.514
5	1.679.230
20	6.675.884
80	23.001.484

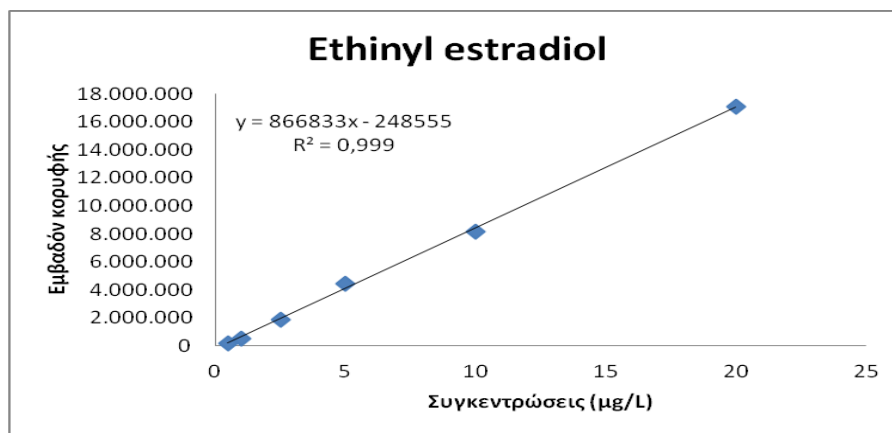
Πίνακας 275 - Εμβαδά κορυφών της Norethindrone για συγκεντρώσεις 2,5-80 (μg/L)



Σχήμα 47 - Ευθεία βαθμονόμησης για την Norethindrone

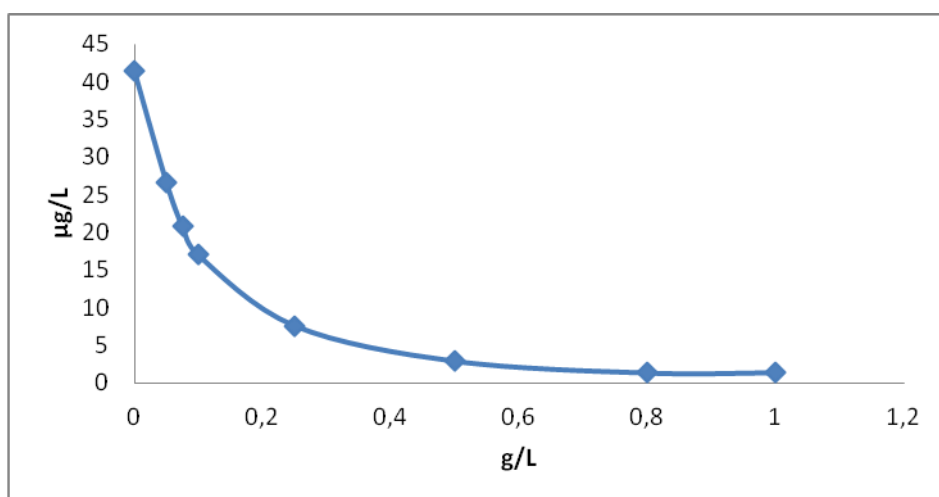
Συγκέντρωση (μg/L)	Εμβαδόν κορυφής
0,5	190.346
1	487.847
2,5	1.859.205
5	4.461.034
10	8.197.569
20	17.119.140

Πίνακας 28 - Εμβαδά κορυφών της ethinyl estradiol για συγκεντρώσεις 0,5-20 (μg/L)

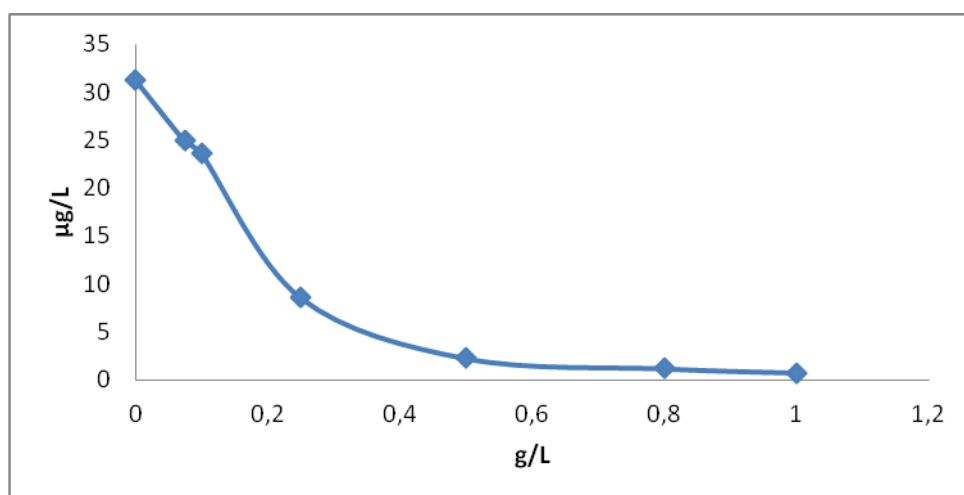


Σχήμα 48 - Ευθεία βαθμονόμησης για την ethinyl estradiol

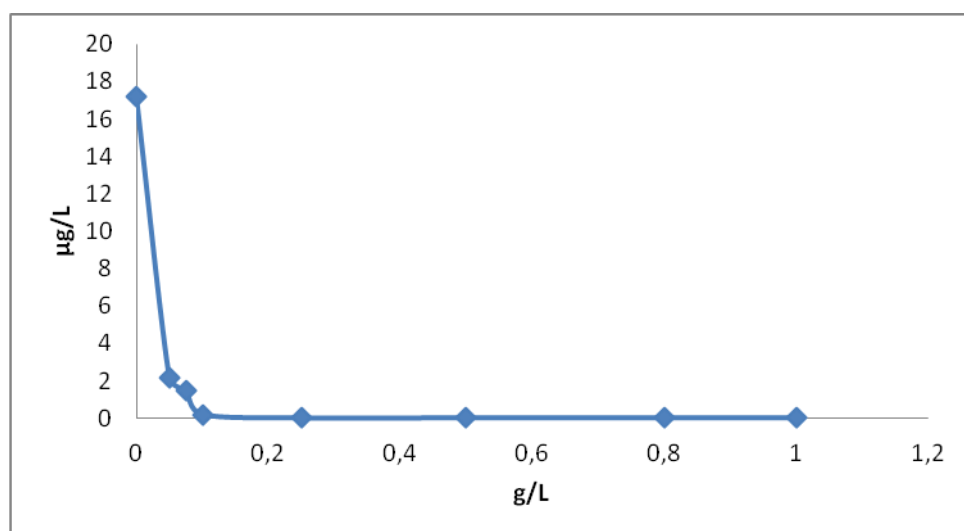
Παράρτημα III



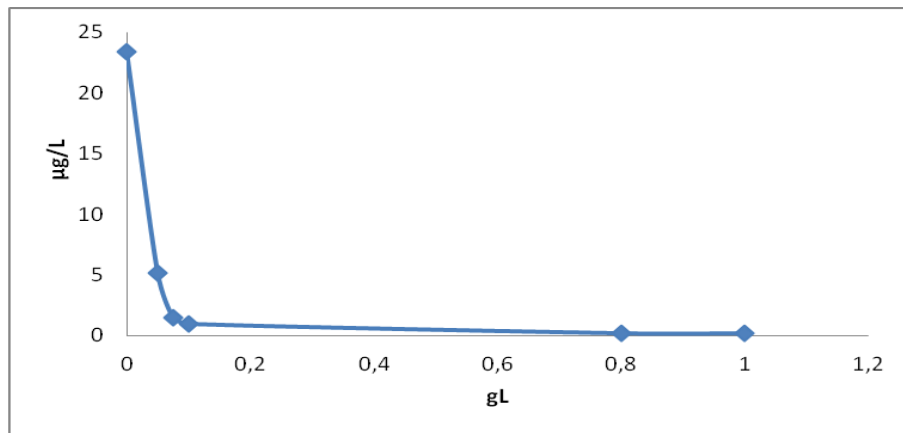
Σχήμα 49 - Συγκέντρωση της 2,4-Dichlorophenol ως προς την δόση ρητίνης



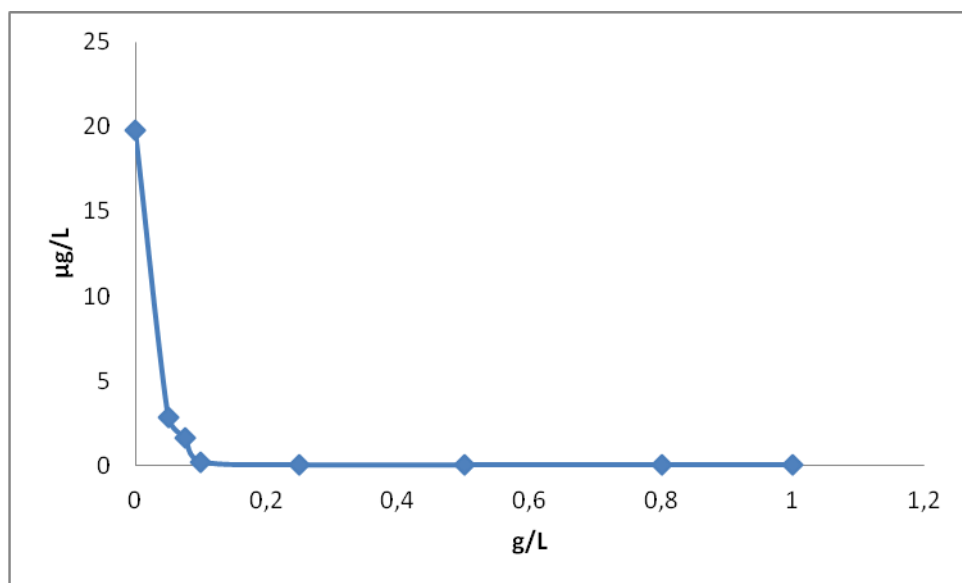
Σχήμα 50 - Συγκέντρωση της 2,3,4 - Trichlorophenol ως προς την δόση ρητίνης



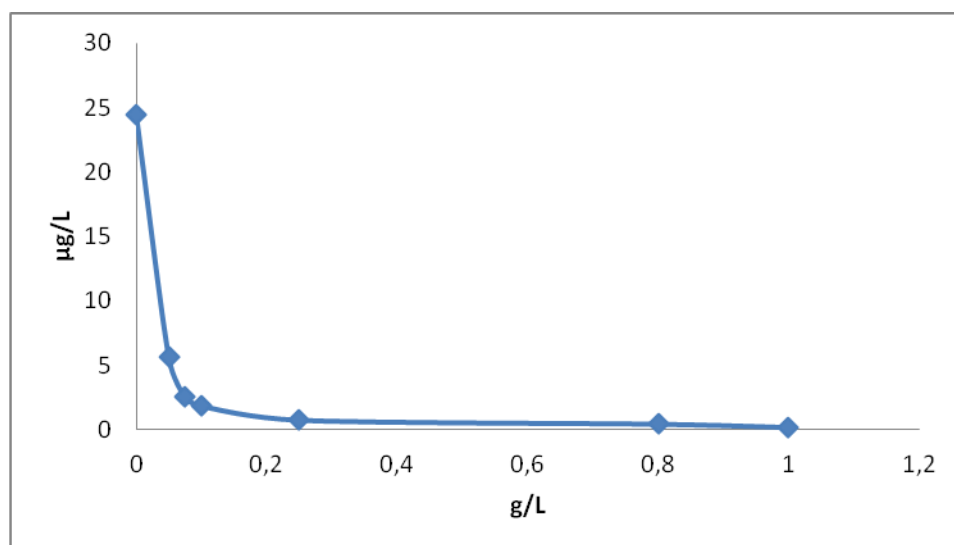
Σχήμα 51 - Συγκέντρωση του clofibrate methyl ως προς την δόση ρητίνης



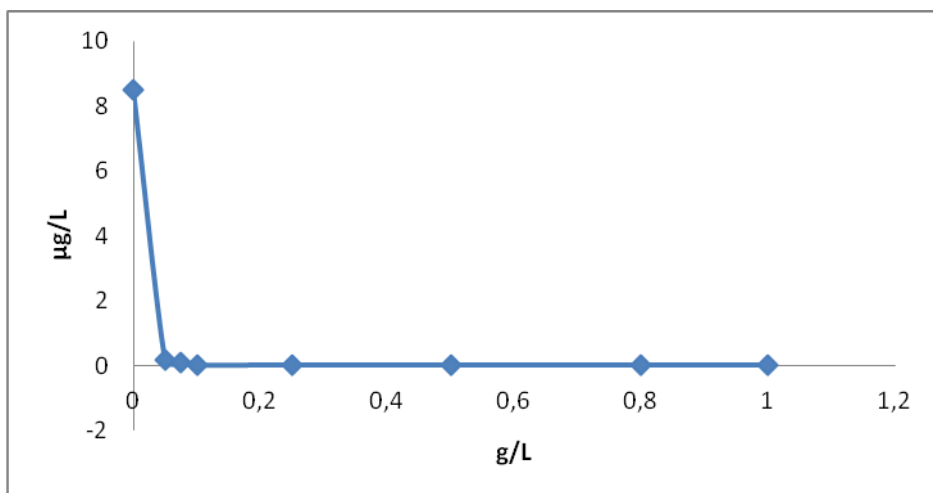
Σχήμα 52 - Συγκέντρωση της 2,4 - Di-tert-butylphenol ως προς την δόση ρητίνης



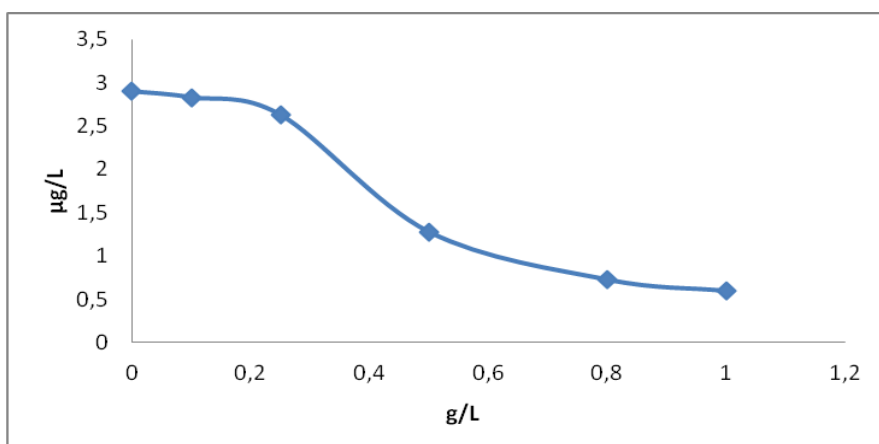
Σχήμα 53 - Συγκέντρωση του clofibrate ως προς την δόση ρητίνης



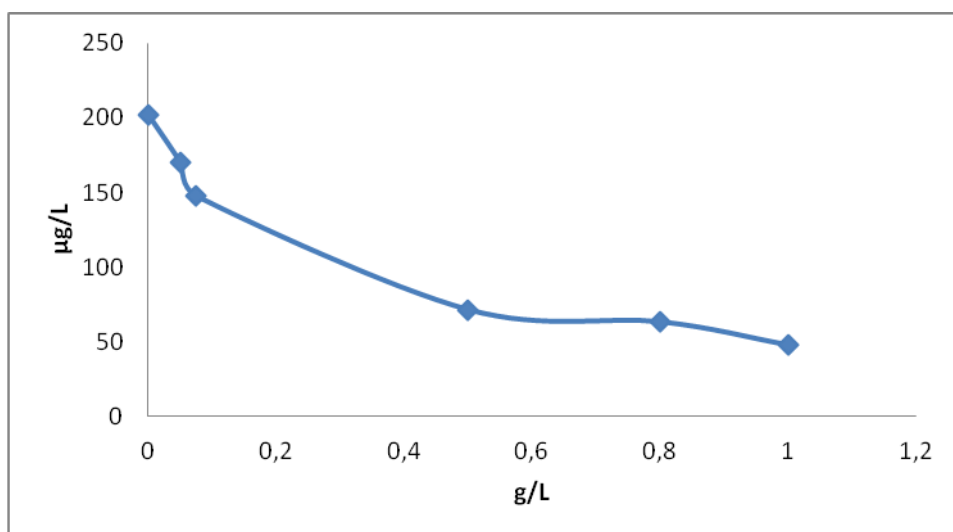
Σχήμα 54 - Συγκέντρωση του triclosan ως προς την δόση ρητίνης



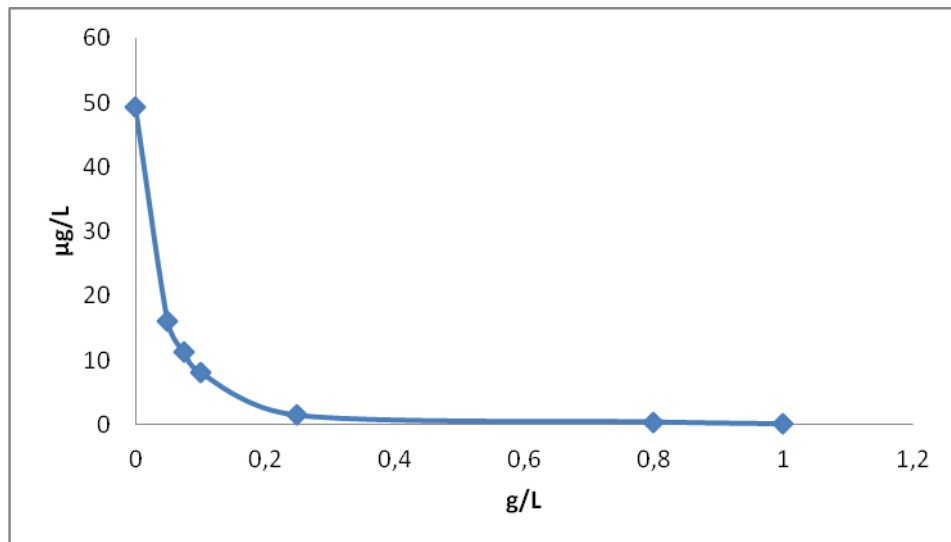
Σχήμα 55 - Συγκέντρωση του triclosan methyl ως προς την δόση ρητίνης



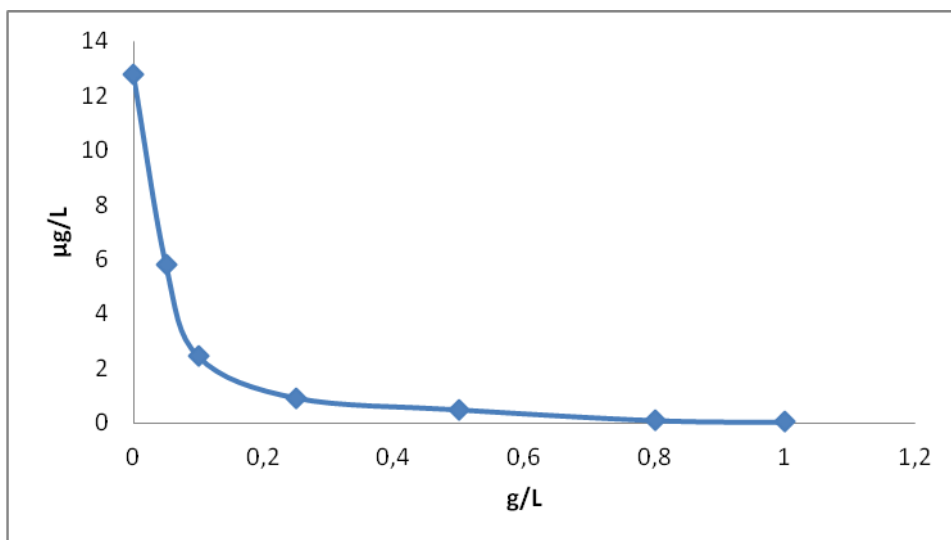
Σχήμα 56- Συγκέντρωση της Bisphenol A ως προς την δόση ρητίνης



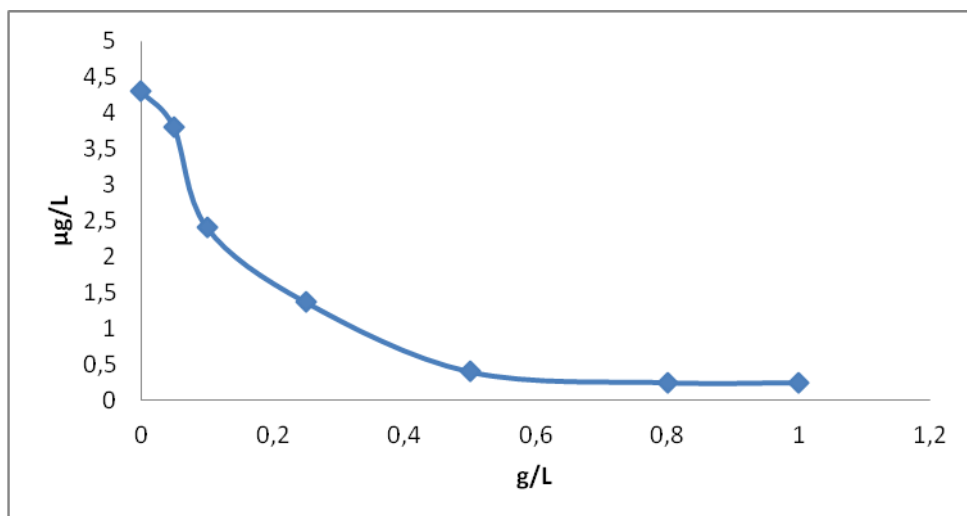
Σχήμα 57 - Συγκέντρωση της carbamazepine ως προς την δόση ρητίνης



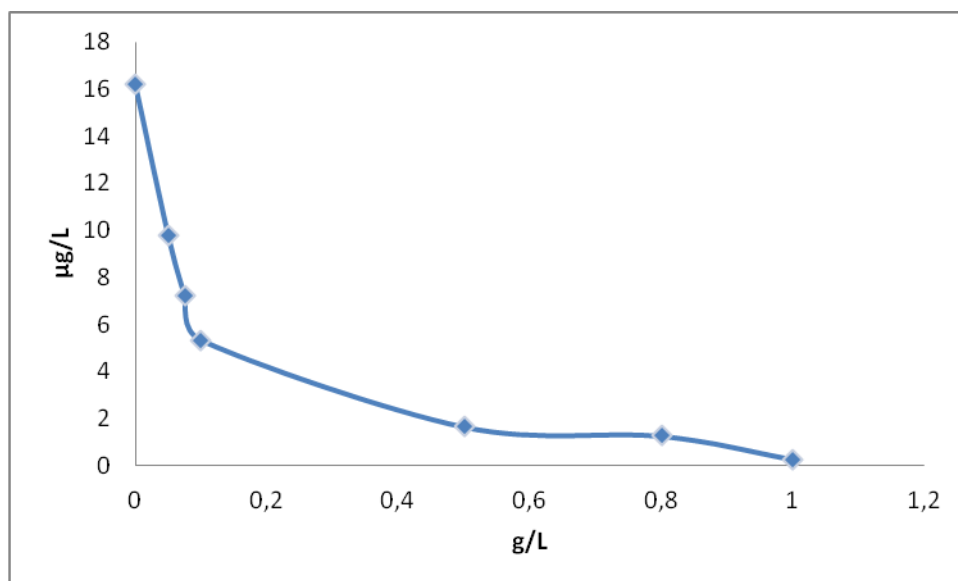
Σχήμα 58 - Συγκέντρωση της androsterone ως προς την δόση ρητίνης



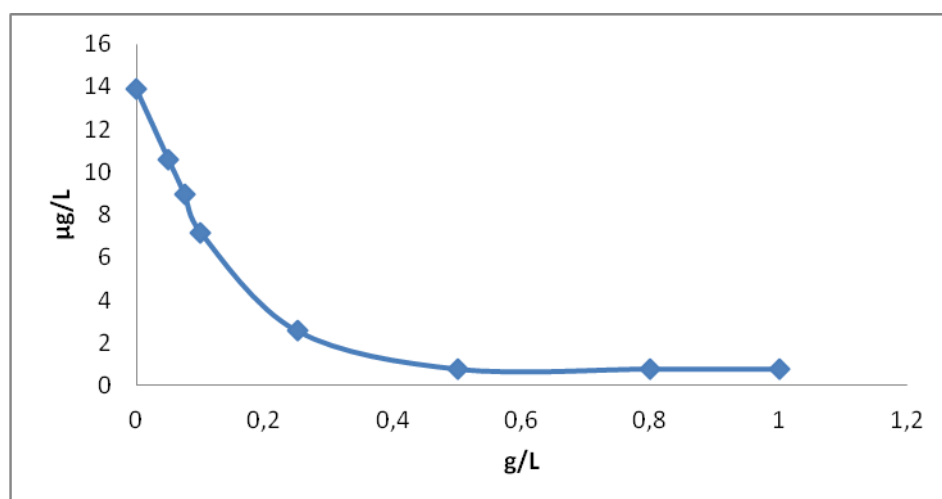
Σχήμα 59 - Συγκέντρωση της stanolone ως προς την δόση ρητίνης



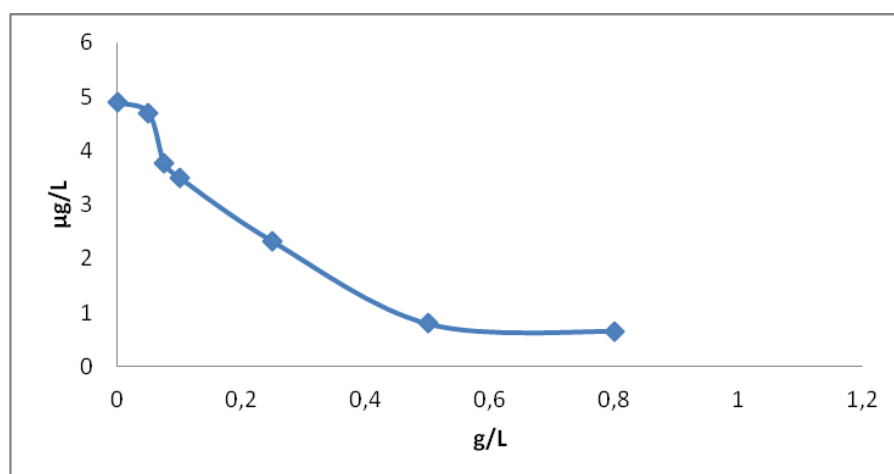
Σχήμα 60 - Συγκέντρωση της estrone ως προς την δόση ρητίνης



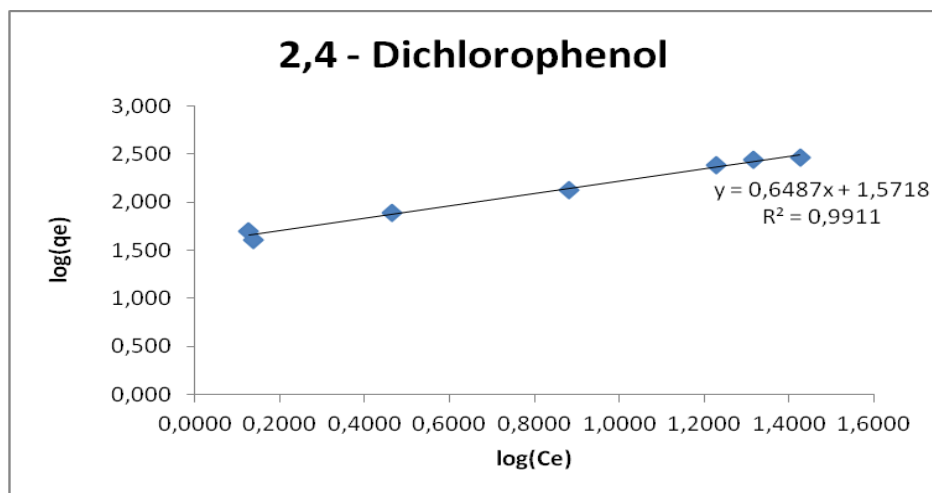
Σχήμα 61 - Συγκέντρωση της 17β-estradiol ως προς την δόση ρητίνης



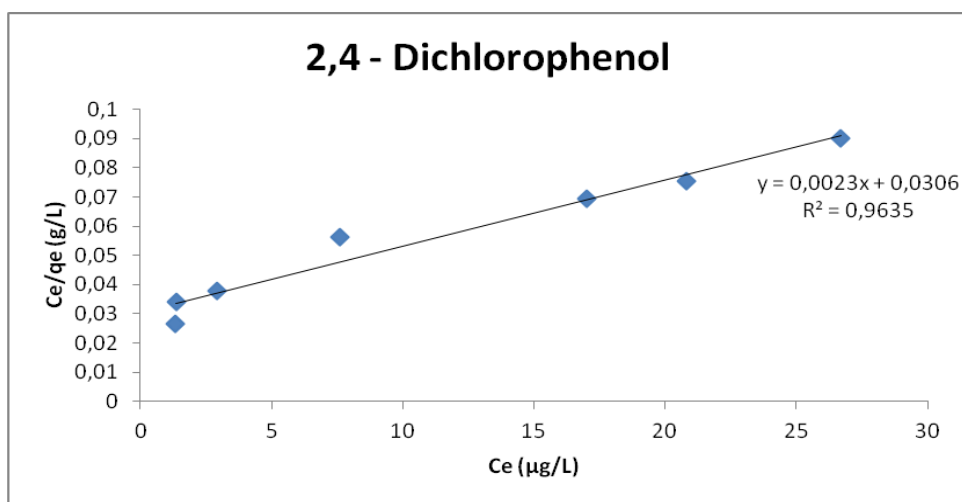
Σχήμα 62 - Συγκέντρωση της norethindrone ως προς την δόση ρητίνης



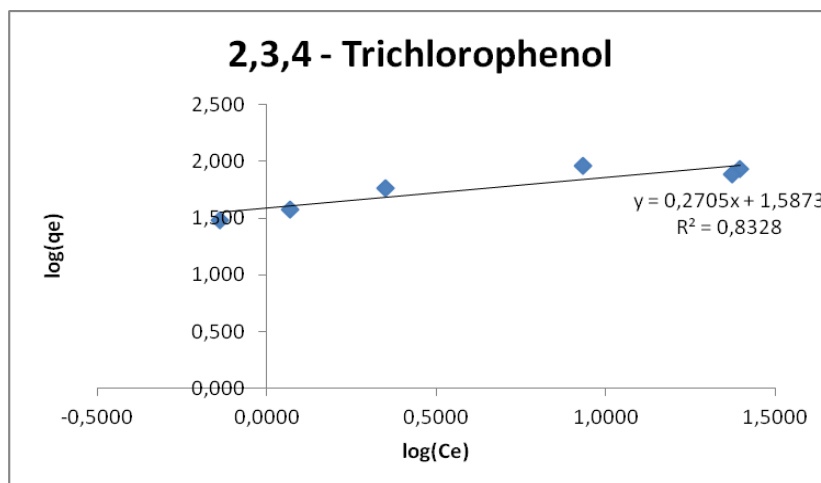
Σχήμα 63 - Συγκέντρωση της ethinyl estradiol ως προς την δόση ρητίνης



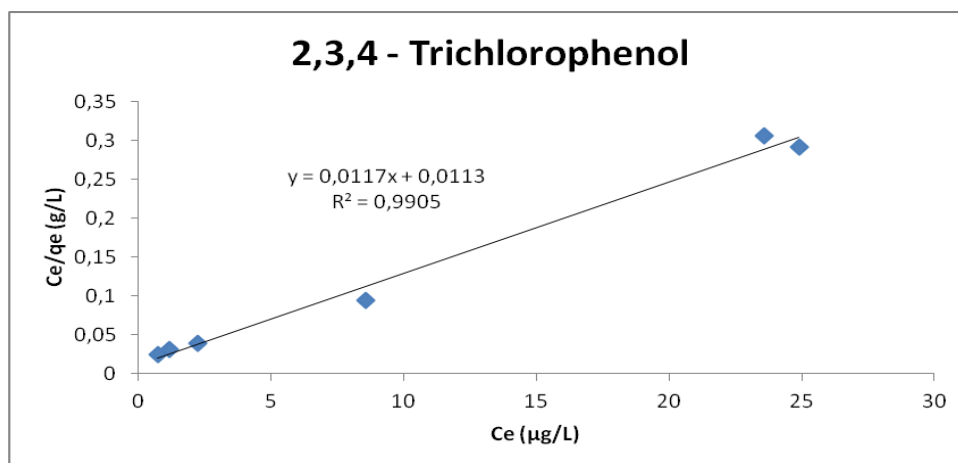
Σχήμα 64 - Ισόθερμη Freundlich για την 2,4 – Dichlorophenol



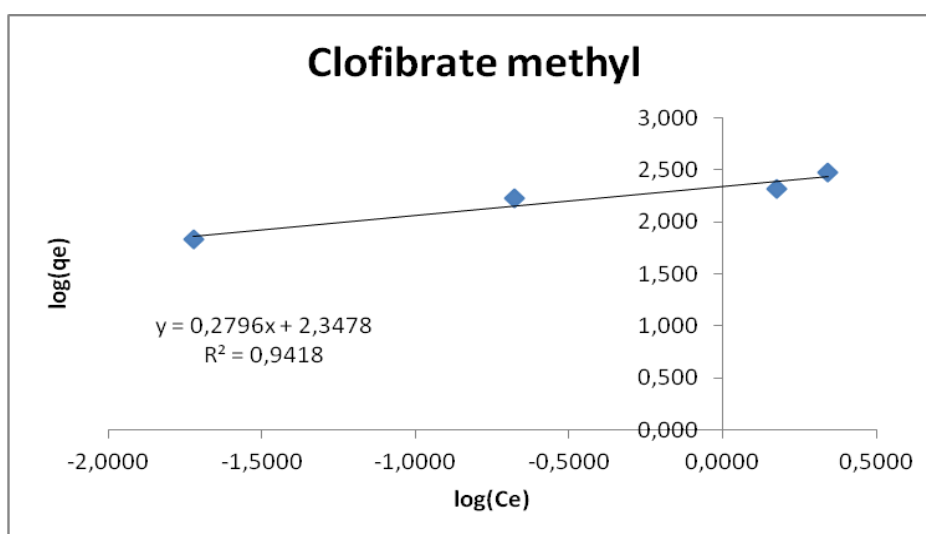
Σχήμα 65 - Ισόθερμη Langmuir για την 2,4 – Dichlorophenol



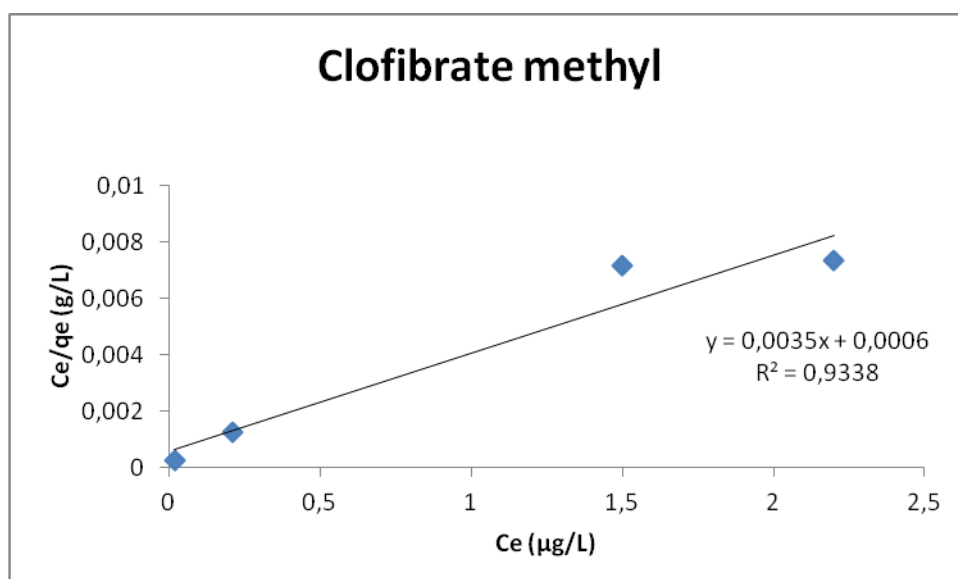
Σχήμα 66 - Ισόθερμη Freundlich για την 2,3,4 – Trichlorophenol



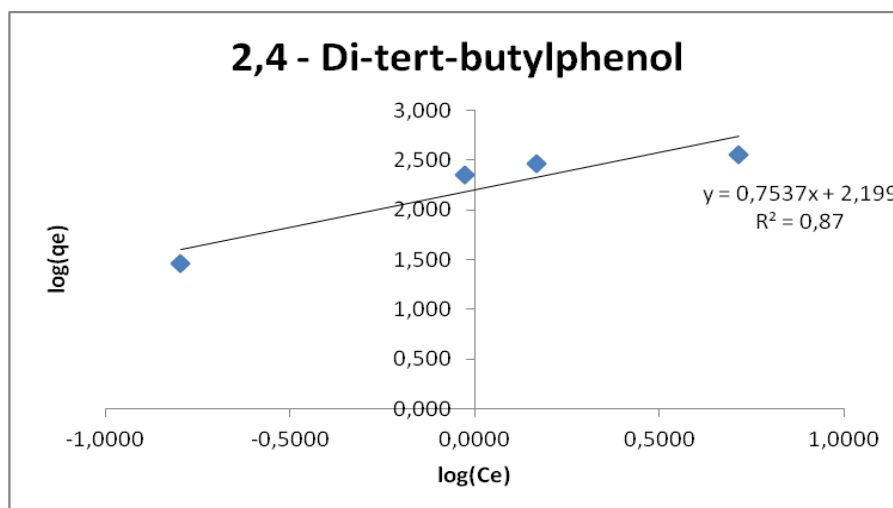
Σχήμα 67 - Ισόθερμη Langmuir για την 2,3,4 – Trichlorophenol



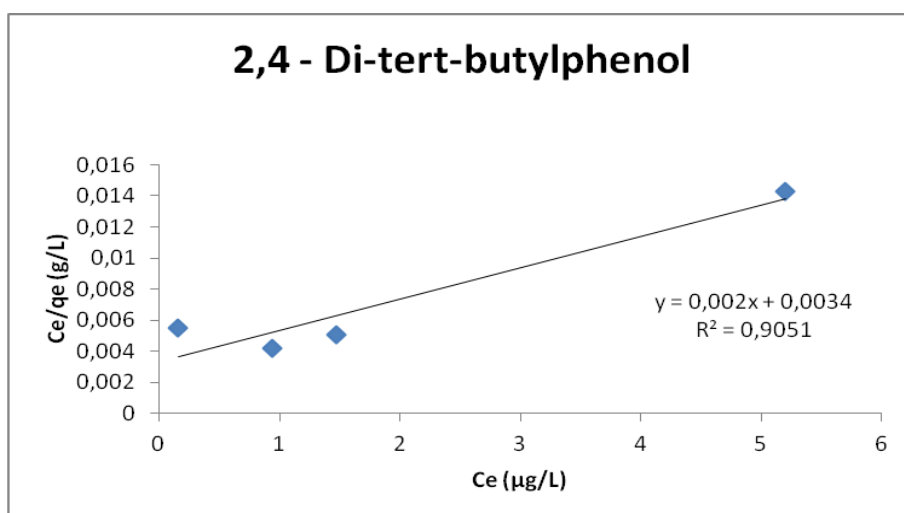
Σχήμα 68 - Ισόθερμη Freundlich για την clofibrate methyl



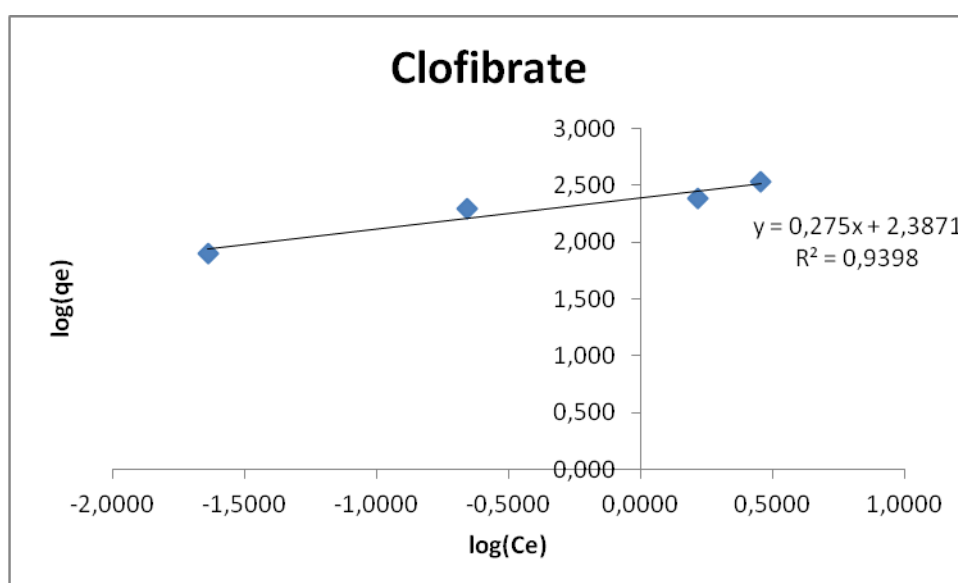
Σχήμα 69 - Ισόθερμη Langmuir για την clofibrate methyl



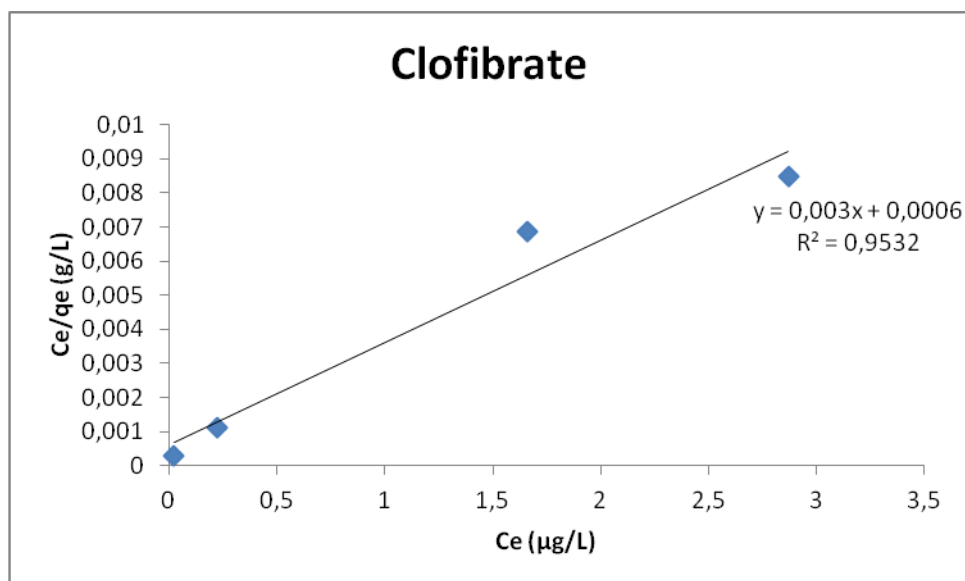
Σχήμα 70 - Ισόθερμη Freundlich για την 2,4 - Di-tert-butylphenol



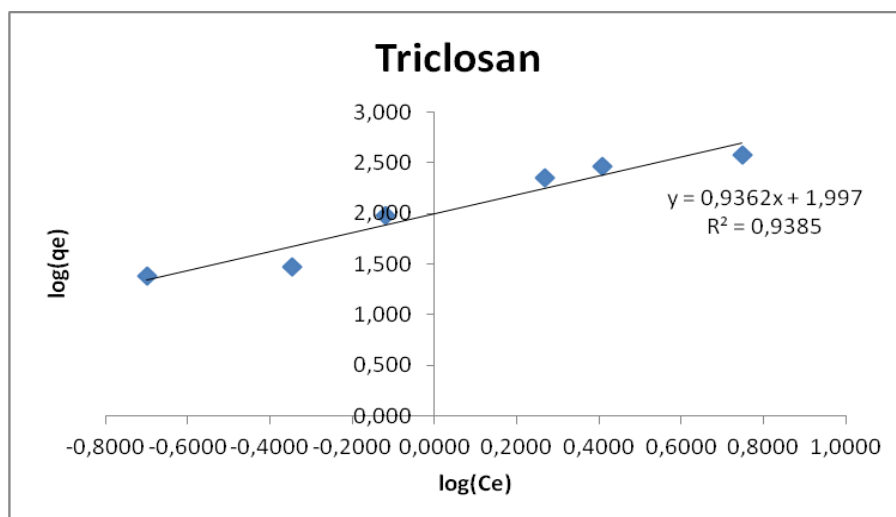
Σχήμα 71 - Ισόθερμη Langmuir για την 2,4 - Di-tert-butylphenol



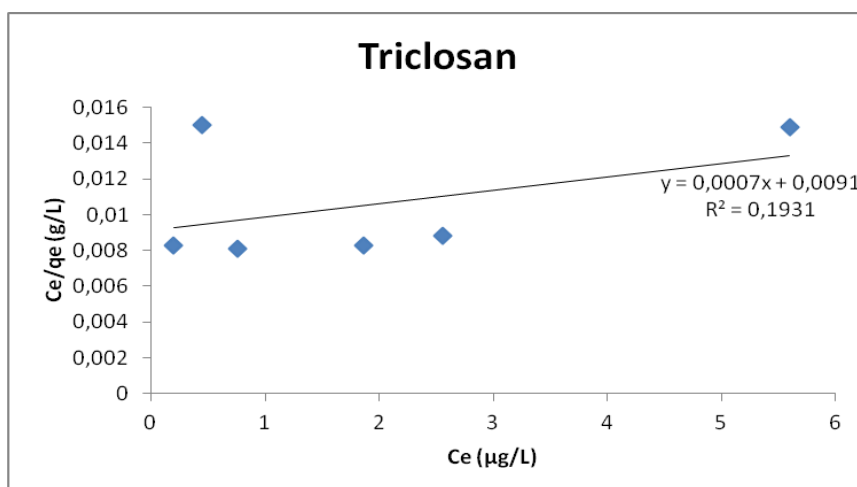
Σχήμα 72 - Ισόθερμη Freundlich για την clofibrate



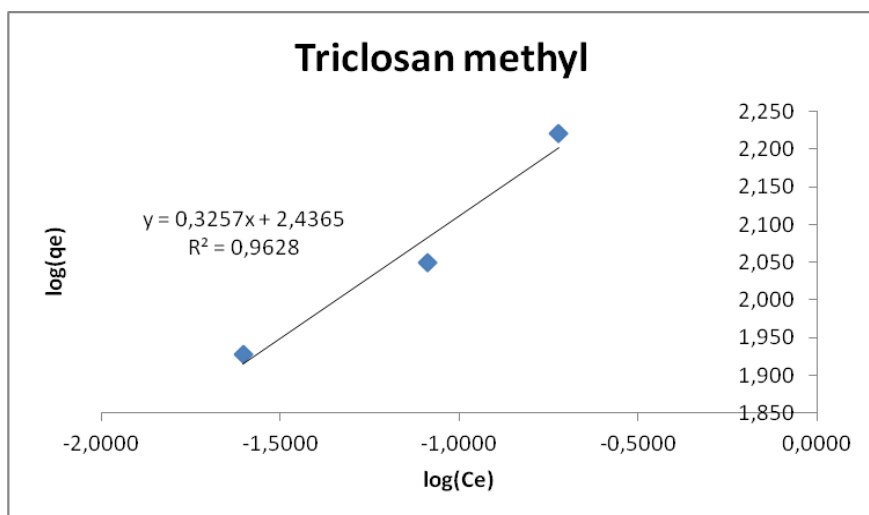
Σχήμα 73 - Ισόθερμη Langmuir για την clofibrate



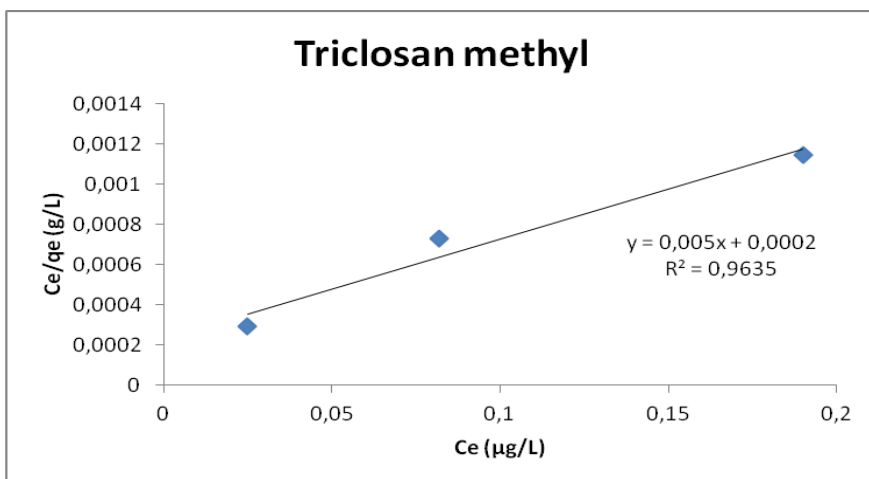
Σχήμα 74 - Ισόθερμη Freundlich για το triclosan



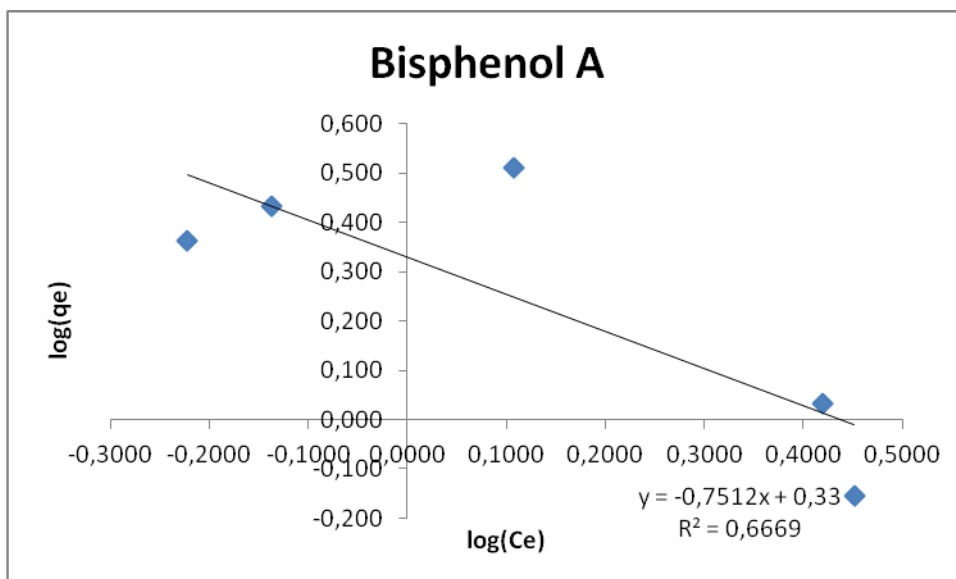
Σχήμα 75 - Ισόθερμη Langmuir για το triclosan



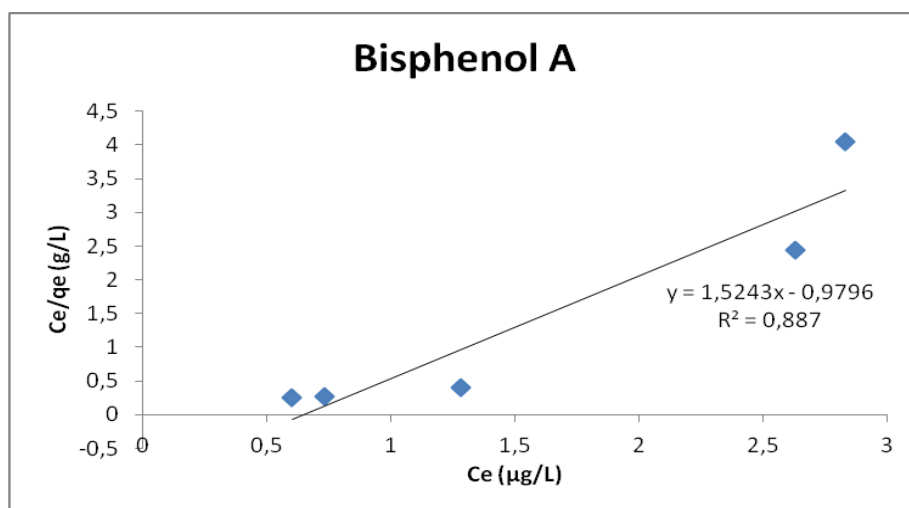
Σχήμα 76 - Ισόθερμη Freundlich για το triclosan methyl



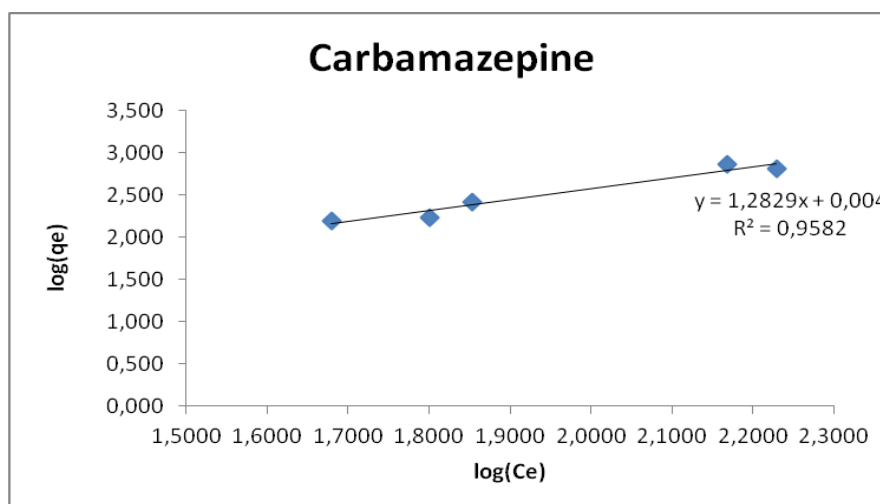
Σχήμα 77 - Ισόθερμη Langmuir για το triclosan methyl



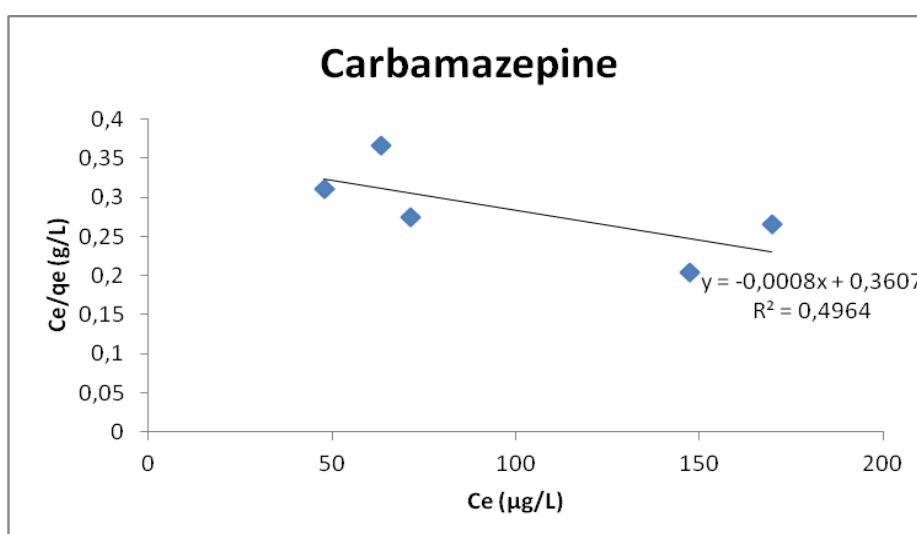
Σχήμα 78 - Ισόθερμη Freundlich για την Bisphenol A



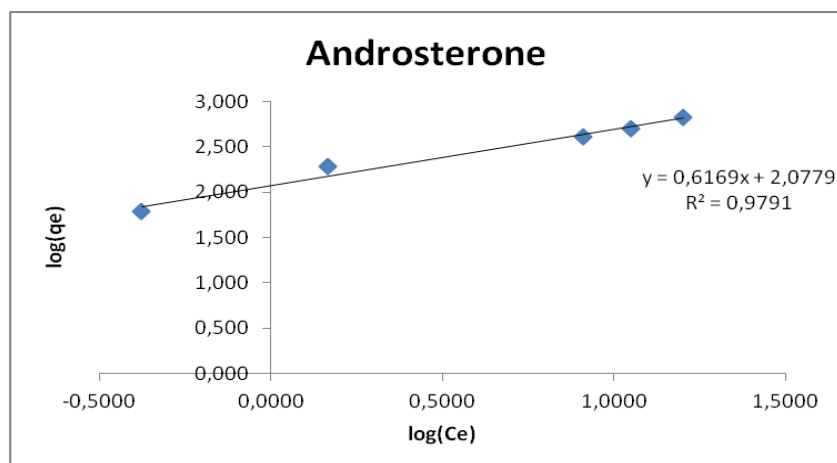
Σχήμα 79 - Ισόθερμη Langmuir για την Bisphenol A



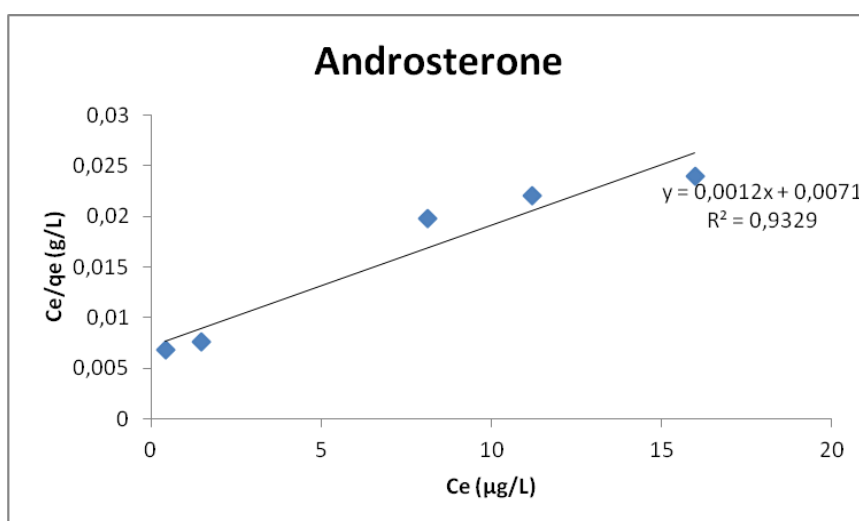
Σχήμα 80 - Ισόθερμη Freundlich για την carbamazepine



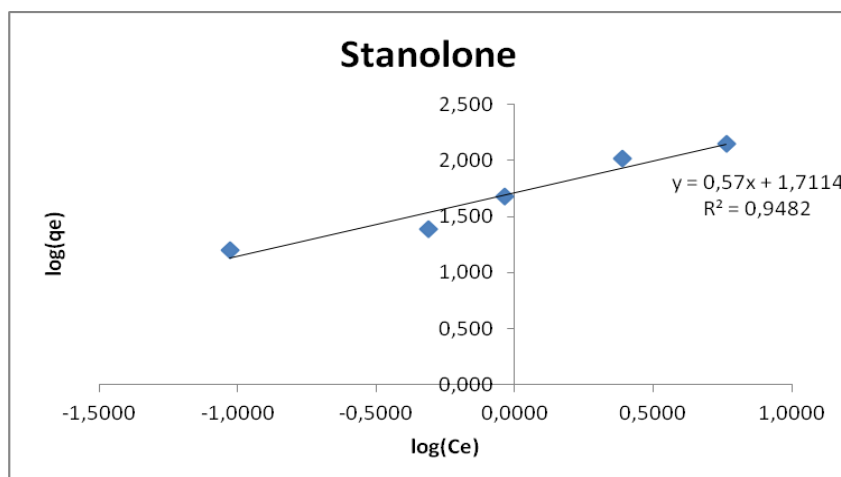
Σχήμα 81 - Ισόθερμη Langmuir για την carbamazepine



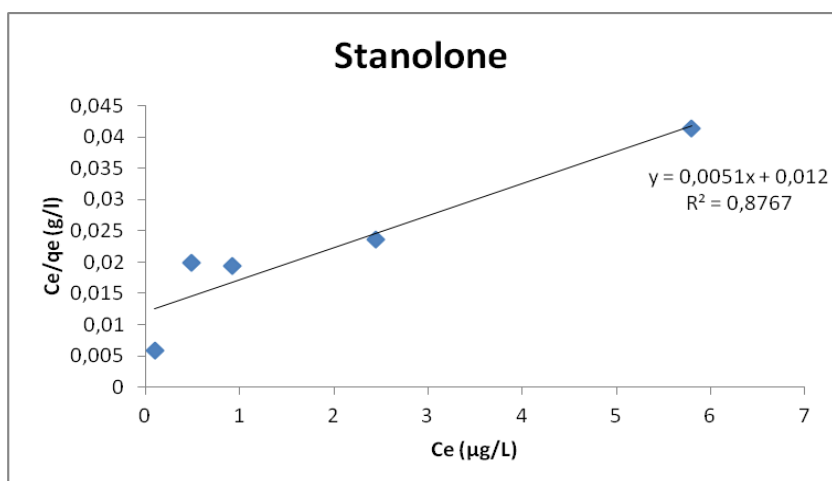
Σχήμα 82 - Ισόθερμη Freundlich για την androsterone



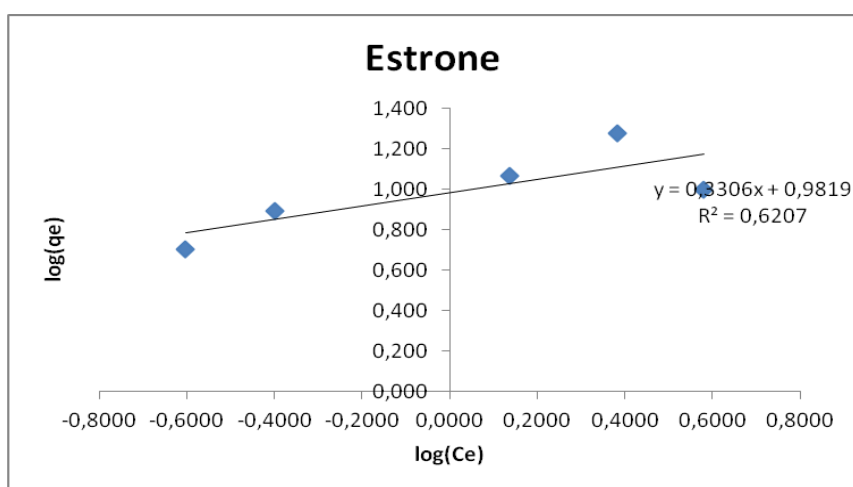
Σχήμα 83 - Ισόθερμη Langmuir για την androsterone



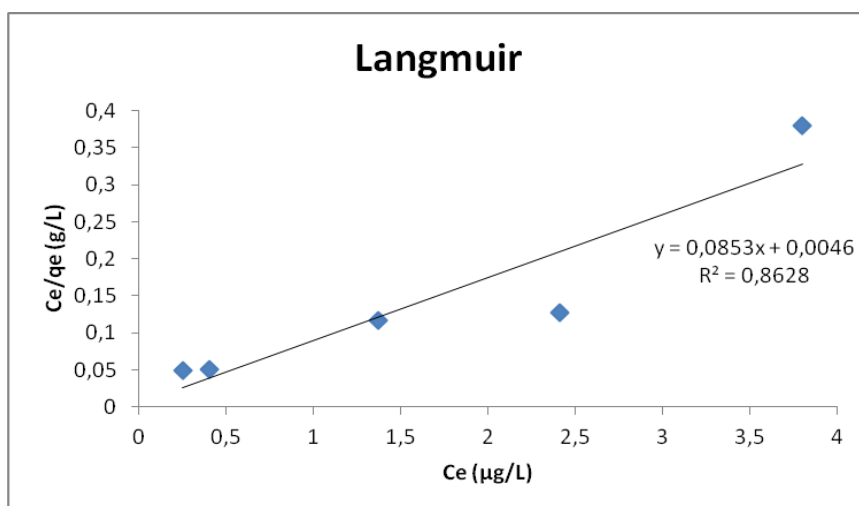
Σχήμα 84 - Ισόθερμη Freundlich για την stanolone



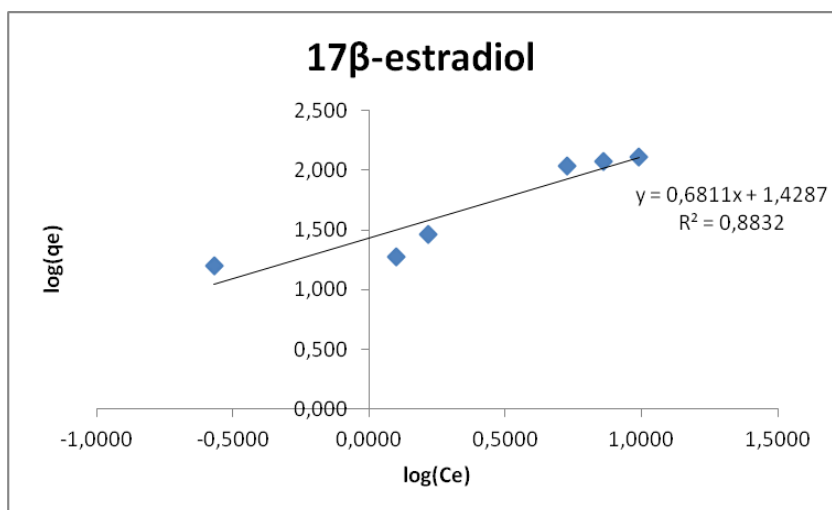
Σχήμα 85 - Ισόθερμη Langmuir για την stanolone



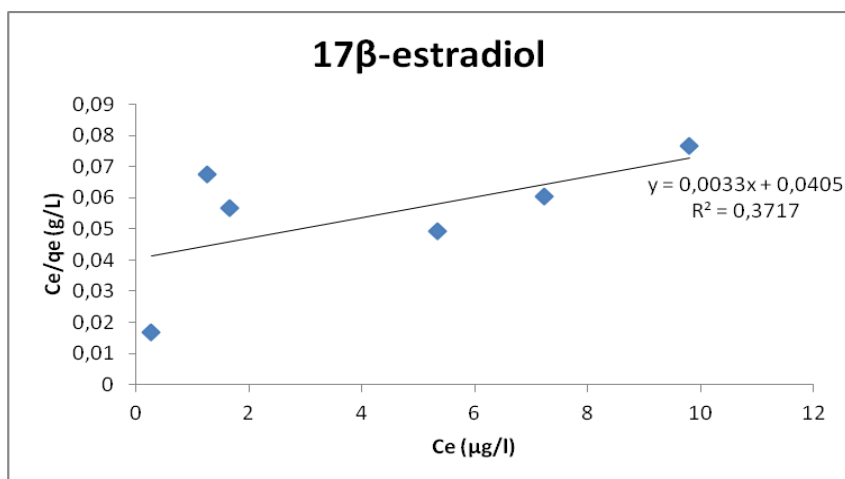
Σχήμα 86 - Ισόθερμη Freundlich για την estrone



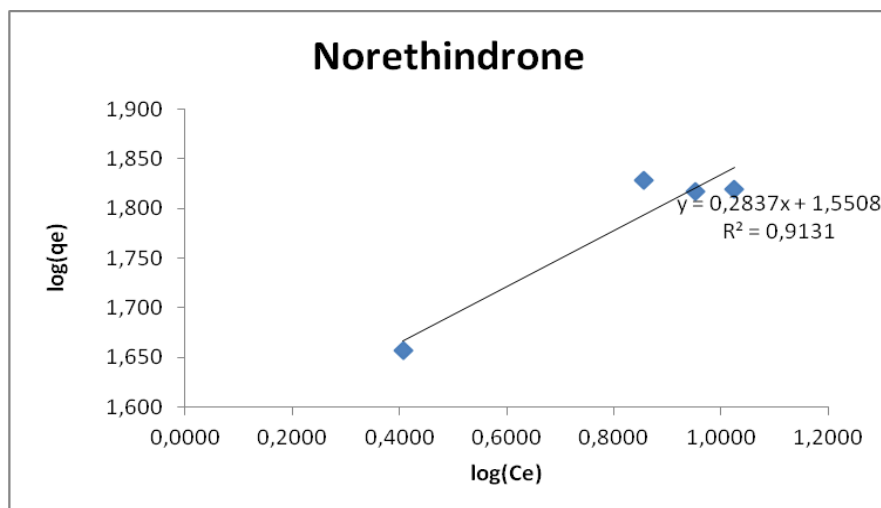
Σχήμα 87 - Ισόθερμη Langmuir για την estrone



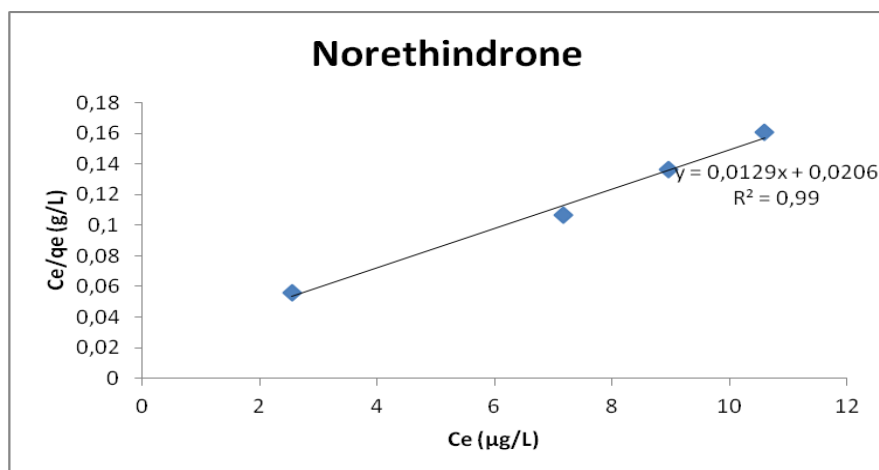
Σχήμα 88 - Ισόθερμη Freundlich για την 17β-estradiol



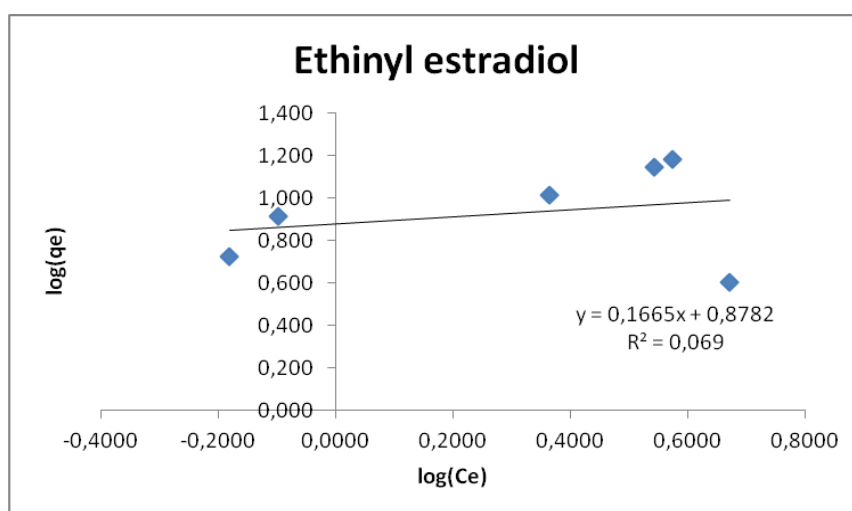
Σχήμα 89 - Ισόθερμη Langmuir για την 17β-estradiol



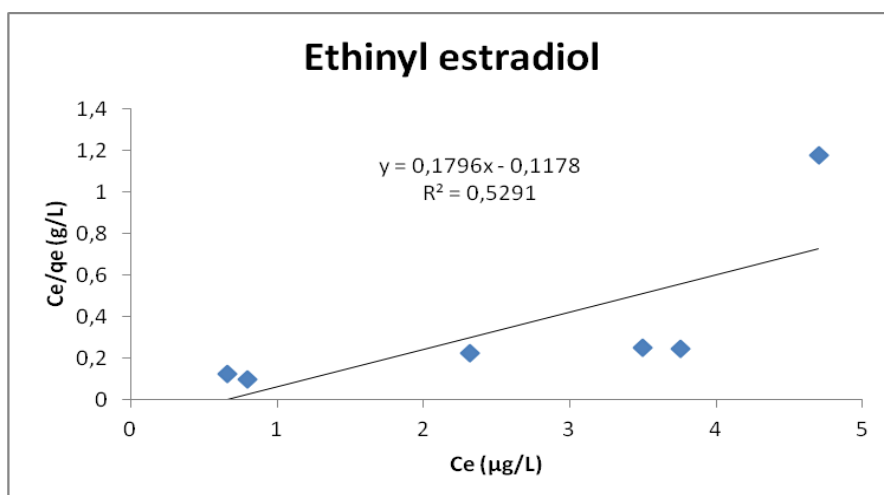
Σχήμα 90 - Ισόθερμη Freundlich για την norethindrone



Σχήμα 91 - Ισόθερμη Langmuir για την norethindrone



Σχήμα 92 - Ισόθερμη Freundlich για την ethinyl estradiol



Σχήμα 93 - Ισόθερμη Langmuir για την ethinyl estradiol