



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**

**ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ -  
ΜΙΚΡΟΥΠΙΑΝΣΗΣ**

---

## **Διπλωματική Εργασία**

ΤΙΤΛΟΣ

“η επίδραση της υδατικής μήτρας στη φωτολυτική αποδόμηση οιστρογόνων”

Σπυρίδων Μωραΐτης

Επιβλέπων καθηγητής : Νικόλαος Ξεκουκουλωτάκης

Χανιά

Ιούνιος 2013

## πρόλογος και ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική διατριβή εκπονήθηκε στα πλαίσια του Προπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης. Διεκπεραιώθηκε στο Εργαστήριο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών & Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω τον πρώην Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, Διονύσιο Μαντζαβίνο για την ανάθεση της παρούσας διπλωματικής και για την άριστη συνεργασία μας όλον αυτό τον καιρό καθώς και τον επιβλέποντα καθηγητή μου Δρ. Χημικού Νίκο Ξεκουκουλωτάκη για την άριστη συνεργασία σε ένα ευχάριστο κλίμα, τις χρήσιμες συμβουλές του και την άμεση ανταπόκριση στην αντιμετώπιση οποιουδήποτε προβλήματος τυχόν παρουσιαζόταν.

Ευχαριστίες επίσης εκφράζονται προς τον Καθηγητή του Τμήματος Ευάγγελο Διαμαντόπουλο και προς την Λέκτορα Δανάη Βενιέρη για τη συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή.

Ενα μεγάλο ευχαριστώ και στον Ζαχαρία Φροντιστή για την βοήθεια του κατά την διάρκεια των πειραμάτων στο εργαστήριο αλλά και μετά. Χωρίς αυτόν θα ήταν αδύνατη η εκπόνηση της παρούσας εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους τελειόφοιτους και αποφοίτους του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος, ΠΚ: Σωτήρη Φανουργιάκη, Ματθαίο Κουραμάνο και Βασίλη Δραγανίγο για την άψογη συνεργασία μας κατά τη διάρκεια εκπόνησης των διπλωματικών και μεταπτυχιακών τους εργασιών στο εργαστήριο «Τεχνικής Χημικών Διεργασιών και Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων».

Μωραΐτης Σπύρος

Ιούνιος 2013

*στη μάνα μου, στον πατέρα μου  
και στην Μαρία.*

## Περιεχόμενα

1. Ενδοκρινικοί διαταράκτες.....	<b>Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.</b>
1.1 Ορισμός ενδοκρινικών διαταρακτών .....	7
1.2 Το ενδοκρινικό σύστημα .....	8
1.3 Ορισμοί ενδοκρινικών διαταρακτών .....	10
1.4 Προέλευση ενδοκρινικών διαταρακτών .....	11
1.4.1 Σημειακές πηγές.....	11
1.4.2 Μη σημειακές πηγές .....	11
1.5 Στεροειδείς ορμόνες.....	14
1.6 17α-Αιθινυλοιστραδιόλη – EE2.....	15
1.7 Σύνθεση και χρήσεις.....	16
1.8 Περιβαλλοντική τύχη.....	17
1.8.1 Διαλυτότητα και εξάτμιση .....	17
1.8.2 Ρόφηση.....	17
1.8.3 Υδρόλυση και φωτόλυση.....	17
1.8.4 Βιοαποδόμηση .....	17
1.9 Ενδοκρινική δράση .....	18
1.10 Παρουσία στο περιβάλλον.....	18
2. Προηγμένες διεργασίες οξείδωσης.....	<b>Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.</b>
2.1 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των προηγμένων διεργασιών οξείδωσης.....	21
2.2 Φωτόλυση .....	22
2.3 Η διεργασία Fenton και photo Fenton .....	23
2.4 Αντίδραση Fenton στο σκοτάδι .....	24
2.5 Αντιδραστήριο photo Fenton -Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Ακτινοβολία.....	25
2.6 Παράγοντες που επηρεάζουν την διεργασία Fenton.....	26
2.6.1 Συγκέντρωση Fe .....	26
2.6.2 Συγκέντρωση οξειδωτικού.....	26
2.6.3 Λόγος Fe:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	27
2.6.4 Θερμοκρασία .....	27
2.6.5 Συγκέντρωση και χημικά χαρακτηριστικά του υποστρώματος.....	27
2.6.6 Οξυγόνο .....	27
2.7 Η διεργασία Fe <sup>3+</sup> /O <sub>2</sub> /UV -Vis.....	28
<b>2.8 Εφαρμογή της διεργασίας Fenton στην απομάκρυνση EDCs.....</b>	<b>28</b>

2.9 Εφαρμογές της φωτόλυσης στην απομάκρυνση EDCs .....	28
3. Πειραματική διαδικασία .....	30
3.1 Παρασκευή διαλυμάτων .....	30
3.2 Αντιδραστήρας UVA .....	31
3.3 Ηλιακή φωτο οξείδωση - Προσομοιωτής ηλιακής ακτινοβολίας.....	32
3.4 Φωτόλυση και φωτοοξείδωση παρουσία UVC ακτινοβολίας.....	33
3.5 Πρωτόκολλα και πειραματικές τεχνικές.....	33
3.5.1 Υγρή χρωματογραφία .....	33
3.5.2 Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD) .....	34
3.5.3 Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC) .....	35
3.5.4 Μέτρηση pH, αγωγιμότητας, χρώματος, αρωματικών ενώσεων, ολικών στερεών σε υδατικά διαλύματα.....	35
Κεφάλαιο 4 Αποτελέσματα.....	<b>Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.</b>
4.1 Η επίδραση της συγκέντρωσης $Fe^{2+}$ .....	36
4.2 Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της EE2 .....	37
4.3 Η επίδραση του είδους των ιόντων σιδήρου.....	37
4.4 Η επίδραση του pH .....	38
4.5 Η επίδραση του αερισμού .....	39
4.6 Η επίδραση της ακτινοβολίας .....	40
4.7 Η επίδραση της υδατικής μήτρας.....	42
4.8 Οξείδωση άλλων ενδοκρινικών διαταρακτών .....	43
4.9 Απομάκρυνση ολικού οργανικού άνθρακα.....	44
4.10 Η διεργασία Solar Fenton .....	44
5. Συμπεράσματα .....	46
6. Βιβλιογραφία .....	47
6.1 Ξένη βιβλιογραφία.....	47
6.2 Ελληνική βιβλιογραφία.....	48

## Περίληψη

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών και πιο συγκεκριμένα η απομάκρυνση της 17 $\alpha$  – αιθινυλ – οιστραδιόλη (EE2) από δευτεροβάθμια εκροή παρουσία ιόντων σιδήρου και προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας. Πιο συγκεκριμένα μελετήθηκε η επίδραση του τύπου των ιόντων του σιδήρου (δισθενής και τρισθενής), η συγκέντρωση των ιόντων σιδήρου, η αρχική συγκέντρωση της EE2 (50-200  $\mu\text{g/L}$ ), η διαβίβαση ή όχι οξυγόνου και αζώτου, η επίδραση της ακτινοβολίας (προσομοιωμένη ηλιακή , UV – A, UV – C), ο ρόλος του pH (3, 5 και 8) καθώς και η επίδραση της υδατικής μήτρας (υπερκάθαρο νερό, πόσιμο νερό και δευτεροβάθμια εκροή).

Η φωτο-οξειδωση φαίνεται να ευνοείται σε χαμηλά pH, χαμηλές συγκεντρώσεις της EE2 και υψηλές συγκεντρώσεις σιδήρου ενώ τα καλύτερα αποτελέσματα επιτυγχάνονται με UV – C ακτινοβολία. Αν και η χρήση οξυγόνου φαίνεται να υστερεί σημαντικά σε απόδοση από την χρησιμοποίηση υπεροξειδίου του υδρογόνου που είναι το σύνηθες οξειδωτικό στην διεργασία Fenton, ενδεχομένως στην περίπτωση των ενδοκρινικών διαταρακτών αλλά και άλλων μικρορύπων που βρίσκονται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις στο περιβάλλον (ng/L) η διεργασία να αρκεί για την αποδόμηση τους.

# **Κεφάλαιο 1 : Ενδοκρινικοί Διαταράκτες**

## **1.1 Ορισμός ενδοκρινικών διαταρακτών**

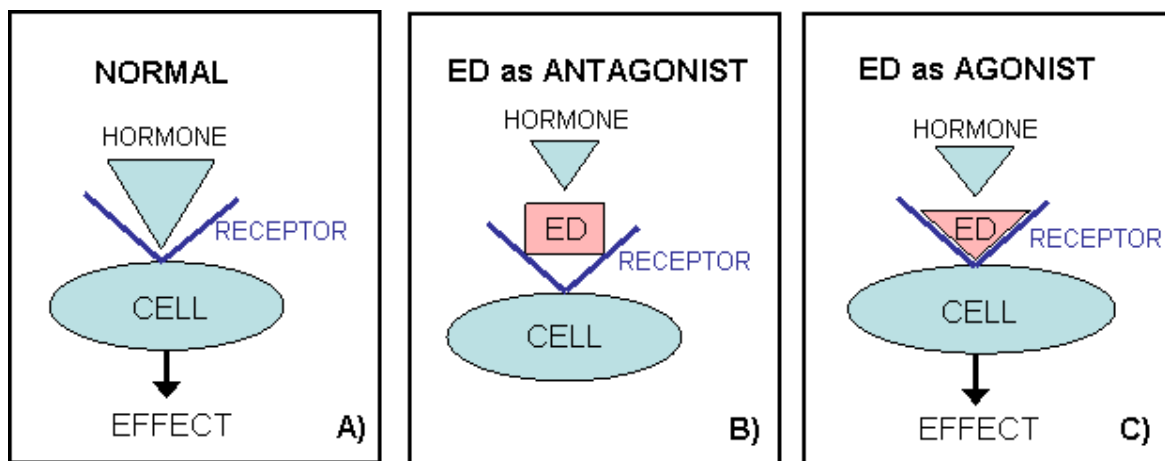
Τα ζώα και τα φυτά έχουν ένα σύστημα χημικών “αγγελιοφόρων”, οι οποίοι ελέγχουν ποικίλες βασικές λειτουργίες όπως αναπαραγωγή, ανάπτυξη και συντήρηση. Στα ζώα αυτό το σύστημα χρησιμοποιεί διάφορους αδένες στους οποίους παράγονται αυτοί οι χημικοί “αγγελιοφόροι” (ορμόνες), οι οποίοι στη συνέχεια μεταφέρονται στα όργανα στόχους (target organs). Κύριες χημικές ουσίες μπορούν να παρεμβάλλονται στο ενδοκρινικό σύστημα (endocrine system) για την παραγωγή μιας ανεπιθύμητης αντίδρασης ή διαταραχής, η οποία ενδέχεται να επηρεάσει την υγεία, την ανάπτυξη και την αναπαραγωγή μιας ευρείας ποικιλίας οργανισμών. Αυτές οι ουσίες καλούνται ορμονικοί διαταράκτες (Endocrine Disrupting Chemicals – EDCs). Το πρόβλημα των ορμονικών διαταραχών (Endocrine Disruption – ED) ήταν εμφανές από την αρχή των δεκαετιών του 20ου αιώνα (Birkett and Lester, 2003), αλλά σχετικά πρόσφατα ήρθε στο προσκήνιο ως ένα σοβαρό θέμα για το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία. Το φαινόμενο των ορμονικών διαταραχών αποτελεί θέμα που απασχολεί την κοινωνία από τις αρχές της δεκαετίας του ‘90. Ο λόγος που ήλθε στο προσκήνιο ήταν ότι μελέτες αποκάλυψαν πως οι EDCs είναι μια πιθανή αιτία προβλημάτων αναπαραγωγής στην υγεία των ανδρών με τη μορφή μειωμένης ποιότητας και ποσότητας του σπέρματος, με αυξήσεις του καρκίνου των όρχεων και του προστάτη, με μη κατερχόμενους όρχεις, με δυσμορφία του πέους και στα θηλυκά με καρκίνο του μαστού (Birkett and Lester, 2003).

Σε μελέτη των Carlsen et al. (1992) που βασίστηκε σε 61 προγενέστερες μελέτες εξετάστηκε η ποιότητα του σπέρματος κατά τη διάρκεια των τελευταίων 50 ετών και διαπιστώθηκε ότι υπήρχε μια μείωση στην ποιότητα και στην ποσότητα του σπέρματος κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου. Παράλληλα από τη δεκαετία του ‘50 υπάρχουν ενδείξεις για ορμονικές διαταραχές στα συστήματα αναπαραγωγής κυρίως της άγριας πανίδας που προκύπτουν από την έκθεση της σε περιβαλλοντικούς ρύπους (π.χ. λεπτό κέλυφος αυγών εξαιτίας μικροβιοκτόνων και οιστρογόνων) (Birkett and Lester, 2003). Από τη δεκαετία του ‘40 έχουν απελευθερωθεί στο περιβάλλον μεγάλες ποσότητες χημικών ουσιών παραγομένων από τον άνθρωπο. Η γενιά μεταξύ 1950 και 1960 ήταν η πρώτη που υπέφερε από την έκθεση ρύπων (που ήταν συσσωρευμένοι στον παχύ μητρικό ιστό) καθώς αναπτύσσονταν στη μήτρα. Βέβαια, μετά το 2020 θα διαπιστωθεί πραγματικά κατά πόσο αυτές οι χημικές ουσίες επηρεάζουν την υγεία των παιδιών που συλλαμβάνονται σήμερα τότε δηλαδή που εκείνα θα ενηλικιωθούν. Πολυάριθμες μελέτες στα θηλαστικά, πουλιά και ψάρια υποδεικνύουν πιθανές ορμονικές διαταραχές, η πλειονότητα των οποίων περιλαμβάνουν ανωμαλίες στην αναπαραγωγή και την ανάπτυξη.

## 1.2 Το ενδοκρινικό σύστημα

Στους πολυκύτταρους οργανισμούς είναι απαραίτητο να ρυθμιστεί και να ολοκληρωθεί η λειτουργικότητα των κυττάρων. Τα δύο συστήματα που καλούνται να το κάνουν αυτό είναι το νευρικό σύστημα και το ενδοκρινικό σύστημα. Το ενδοκρινικό σύστημα είναι σημαντικό τόσο στα φυτά όσο και τους οργανισμούς διότι αυτό είναι υπεύθυνο για την ανάπτυξη, αναπαραγωγή, συντήρηση και τον μεταβολισμό (U.S. Environmental Protection Agency, 1997). Σε διαφορετικές περιοχές του σώματος αρκετοί αδένες που αποτελούν το ενδοκρινικό σύστημα παράγουν ορμόνες με διαφορετικές λειτουργίες (Birkett and Lester, 2003). Οι ενδοκρινείς αδένες αποτελούνται από υποθαλάμιους, βλενογόνους, θυρεοειδείς, παραθυρεοειδείς, επινεφρίδιους αδένες, νευραδένες και όρχεις. Στη συνέχεια αυτές οι ορμόνες μεταφέρονται δια μέσου της κυκλοφορίας του αίματος στα όργανα στόχους όπου χρησιμοποιούνται για να υλοποιήσουν μια φυσική αντίδραση. Αυτά τα κύτταρα στόχοι αποτελούνται από μια “θέση πρόσδεσης” (binding site) (δέκτης) και μια “θέση επηρεαστή” (effector site) (Birkett and Lester, 2003). Όταν οι ορμόνες προσκολληθούν στο δέκτη η “θέση επηρεαστή” εναλλάσσεται και διαδοχικά παράγει την επιθυμητή αντίδραση (Σχήμα 1.1α). Κάποια μόρια “ελεύθερων” ορμονών δε θα φθάσουν ποτέ στους δέκτες και είναι αδρανοποιημένα πριν την απέκκριση, κυρίως από το ήπαρ και τους νεφρούς, σε μια διαδικασία που αποκαλείται “μεταβολική απέκκριση”. Αυτή η διαδικασία διαφέρει ανάλογα με το είδος των ορμονών. Η διάρκεια ζωής μιας ορμόνης στο σώμα ποικίλει καθώς κυμαίνεται από μερικά λεπτά έως αρκετές ώρες. Κατά συνέπεια εάν ο ρυθμός μεταβολικής απέκκρισης είναι χαμηλός η ορμόνη παραμένει στο σώμα περισσότερο αρα αυξάνεται η διαθεσιμότητα της για αλληλεπίδραση με τους δέκτες καταλήγοντας σε περισσότερες αντιδράσεις. Όπως αναφέρθηκε τα μόρια των ορμονών έχουν γενικά μικρή διάρκεια ζωής στο σώμα εξαιτίας των μηχανισμών μεταβολικής απέκκρισης. Παρόλα αυτά, όταν οι EDCs είναι παρούσες αυτοί οι μηχανισμοί μπορεί να μην εφαρμοστούν οδηγώντας έτσι σε βιοσυσώρευση αυτών των χημικών ουσιών στο σώμα (Φροντιστής, 2011).





**Σχήμα 1.1.**  
 Διαδικασίες  
 ορμονικών  
 διαταραχών:  
 (α) Φυσική  
 αντίδραση,

(β) Ανταγωνιστική επίδραση, (γ) Αγωνιστική επίδραση (Φροντιστής, 2011)

Οι EDCs μπορεί τελικώς να αλληλεπιδράσουν με το ενδοκρινικό σύστημα (τέτοια αλληλεπίδραση τείνει να επηρεάσει τα συστήματα σταθερών σταδίων σεξουαλικής ανάπτυξης, π.χ. τα ανήλικα άτομα να είναι πιο ευαίσθητα). Οι θέσεις του δέκτη έχουν μεταξύ τους πολύ μεγάλη συγγένεια για μια συγκεκριμένη ορμόνη κι έτσι απαιτούνται μόνο πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις για να επιτευχθεί αντίδραση. Συνεπώς οι ορμόνες που χρησιμοποιούνται από τα κύτταρα έχουν υψηλή δραστηριότητα η οποία μπορεί να οριστεί ως “η ποσότητα της ουσίας που απαιτείται για να επιτευχθεί ένα δεδομένο αποτέλεσμα” (π.χ. όσο μεγαλύτερη είναι η δραστηριότητα τόσο λιγότερη ορμόνη απαιτείται). Παρά την υψηλή συγγένεια των θέσεων του δέκτη με ορμόνες είναι ωστόσο δυνατόν να προσδεθούν κι άλλες χημικές ενώσεις στους δέκτες αυτούς. Αυτό σημαίνει ότι όσες EDCs είναι παρούσες σε χαμηλές συγκεντρώσεις μπορούν να προκαλέσουν μια επίδραση και να καταλήξουν επίσης σε μια αντίδραση. Ορμονική διαταραχή συμβαίνει όταν οι EDCs αλληλεπιδρούν με δέκτες των ορμονών μεταβάλλοντας τις μορφές των φυσικών αντιδράσεων του ενδοκρινικού συστήματος. Τα είδη των διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.1β και 1.1γ. Η χημική ουσία μπορεί να προσδεθεί στο δέκτη και να ενεργοποιήσει μια αντίδραση και για αυτό το λόγο να δράσει σαν “μίμος” ορμόνης. Αυτό ορίζεται ως αγωνιστική επίδραση (agonistic effect) (Σχήμα 1.1γ). Εάν η χημική ουσία (σε αυτή την περίπτωση παρεμποδιστής ορμόνης) προσδεθεί σε ένα δέκτη χωρίς να δημιουργηθεί αντίδραση αυτό έχει ως αποτέλεσμα να προλαμβάνεται η φυσική ορμόνη από αλληλεπίδραση και αυτό εκφράζεται ως ανταγωνιστική επίδραση (antagonistic effect) (Σχήμα 1.1β). Άλλες επιδράσεις που μπορούν να λάβουν χώρα στο ενδοκρινικό σύστημα είναι διαταραχή των συνθέσεων και αφαίρεση των ορμονών όπως και των δεκτών τους και αλληλεπίδραση με πολλαπλές ορμόνες, από τα παραπάνω φαίνεται ότι οι ορμονικές διαταραχές είναι πολύπλοκες διαδικασίες. Οι περισσότερες EDCs είναι μικρά μόρια και επομένως “μιμούνται” ή ανταγωνίζονται μικρές ορμόνες, όπως στεροειδείς και θυρεοειδείς ορμόνες (Sumpter, 1998).

### 1.3 Ορισμοί ενδοκρινικών διαταρακτών

Έχουν προταθεί πολλοί ορισμοί για ενδοκρινικούς διαταράκτες οι οποίοι έχουν γίνει αντικείμενο επισταμένων ερευνών. Ο όρος “ενδοκρινικός διαταράκτης” διατυπώθηκε για να συμπεριλάβει οποιεσδήποτε δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία που είναι επακόλουθο μεταβολών κάθε τμήματος του ενδοκρινικού συστήματος. Ο ακριβής ορισμός ενός “ενδοκρινικού διαταράκτη” που προτάθηκε στην ημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης για την επίδραση των ενδοκρινικών διαταρακτών στην ανθρώπινη υγεία και στην άγρια πανίδα (European Commission, 1996) είναι κοινά αναφερόμενος ως “Weybridge” και είναι ο εξής: *Ενδοκρινικός διαταράκτης, είναι μια εξωγενής υπόσταση η οποία προκαλεί δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία ενός άθικτου οργανισμού ή στους απογόνους του ως επακόλουθο των αλλαγών στην ενδοκρινή λειτουργία.* Πολλές χημικές ουσίες έχουν αποδειχθεί ότι δυνητικά προκαλούν ορμονικές διαταραχές, αλλά απαιτούνται περισσότερες έρευνες σε αυτό το πεδίο. Μελέτες, για παράδειγμα, σε οργανισμούς *in vitro*, όπως αναλύσεις ορμονικών προσδέσεων (Birkett and Lester, 2003), έχουν δείξει ότι κάποιες χημικές ουσίες καθορίζουν τις επιδράσεις ορμονικών διαταραχών. Ανάλογη δράση δεν έχει αποδειχθεί *in vivo*. Επομένως, απαιτείται ένας ξεχωριστός ορισμός του δυναμικού των ενδοκρινικών διαταρακτών. Η Διεύθυνση Περιβαλλοντικής Προστασίας των Η.Π.Α. (U.S. Environmental Protection Agency, EPA, 1997) προτείνει έναν πιο λεπτομερή ορισμό ενδοκρινικού διαταράκτη: *Ενδοκρινικός διαταράκτης, είναι ένας εξωγενής παράγοντας που παρεμβαίνει με τη σύνθεση, απέκκριση, μεταφορά, πρόσδεση, κίνηση ή εξάλειψη των φυσικών ορμονών στο σώμα και είναι υπεύθυνος για τη διατήρηση της αναπαραγωγής, ανάπτυξης και / ή συμπεριφοράς.* Ο ορισμός της EPA εκφράζει την ευρεία ποικιλία των μηχανισμών που πρόκειται απευθείας να εμπλακούν στη διαταραχή του ενδοκρινικού συστήματος. Επιπλέον ορισμοί, εκτός από της USEPA, προτείνονται από την Endocrine Disrupter Screening and Testing Advisory Committee (EDSTAC), (1998) και από το International Programme on Chemical Safety (IPCS) (Phillips and Harrison, 1999), αλλά στην ουσία είναι επαναδιατυπωμένες εκδόσεις των ορισμών που αναφέρθηκαν παραπάνω. Οι EDCs μπορούν να εκδηλώσουν οιστρογονικότητα (estrogenic activity) ή ανδρογονικότητα (androgenic activity). Ως οιστρογόνα (estrogens), ορίζονται "οι ορμόνες οι οποίες παράγονται από τις ωοθήκες και είναι υπεύθυνες για την εμφάνιση και ανάπτυξη των χαρακτηριστικών του θηλυκού φύλου". Ως ανδρογόνα (androgens), ορίζονται "οι ορμόνες που παράγονται στους όρχεις και τα επινεφρίδια και συντελούν στη διαμόρφωση των δευτερευόντων γενετικών χαρακτηριστικών του αρσενικού φύλου" (Birkett and Lester, 2003).

## **1.4 Προέλευση ενδοκρινικών διαταρακτών**

Οι ενδοκρινικοί διαταράκτες όπως και οι άλλοι ρύποι προέρχονται από αρκετές πηγές. Οι ρυπαντές αυτοί μπορεί να έχουν επίδραση στην ανθρώπινη έκθεση καθώς και την πανίδα αλλά και επίδραση στην συσσώρευση τους στο περιβάλλον. Επίσης αρκετοί EDCs έχουν ανιχνευθεί σχεδόν παντού στο περιβάλλον. Γενικά οι πηγές ρύπανσης χωρίζονται σε δύο κύριες κατηγορίες, δηλαδή σημειακές και μη σημειακές (επιφανειακές) πηγές και συνοψίζονται στον Πίνακα 1.1.

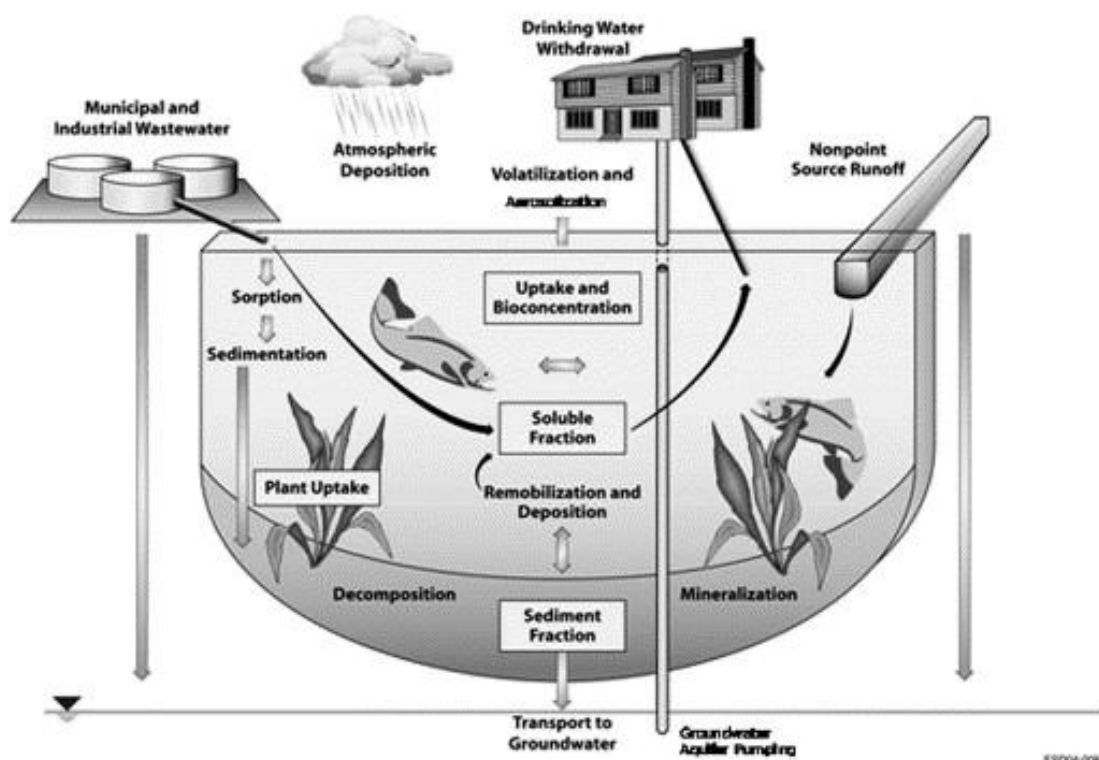
### **1.4.1 Σημειακές πηγές**

Μια σημειακή πηγή είναι ένα αδιαμφισβήτητο σημείο είσοδος του ρύπου σε ένα περιβαλλοντικό μέσο (συνήθως σε έναν υδατικό πόρο). Θα μπορούσε να είναι ένας αγωγός εκροών επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων, μια υπερχειλίση (πλημμύρα), ή ένα γνωστό σημείο όπου πετάγονται κατ'επανάληψη απορρίμματα. Οι σημειακές πηγές είναι ευκολότερο να ελεγχθούν από τις μη σημειακές επομένως, όποτε είναι δυνατόν, οι μη σημειακές πηγές μετατρέπονται σε σημειακές. Οι σημειακές πηγές μπορεί να διαφέρουν ανάλογα με την υπό μελέτη περιοχή. Σε ένα ποτάμιο σύστημα, η αποχέτευση από μια εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων είναι συνήθως ο κύριος παράγοντας ρύπανσης (Φροντιστής, 2011).

### **1.4.2 Μη σημειακές πηγές**

Οι μη σημειακές πηγές (μερικές φορές καλούνται και πηγές διάχυσης) δεν έχουν ένα καθορισμένο σημείο εισόδου. Παραδείγματα μη σημειακών πηγών είναι η ατμοσφαιρική κατακάθιση και η απορροή. Το σημείο όπου λαμβάνει χώρα η είσοδος του ρύπου εξαρτάται από τον τύπο της πηγής, την τοποθεσία και της φυσική μορφή του ρύπου. Αν οι ρύποι είναι διαλυτοί μπορούν να μεταφερθούν σε μεγάλες αποστάσεις με το νερό, επίσης κατά την διάρκεια καταιγίδων μεγάλα σωματίδια στα οποία έχουν προσροφηθεί ρύποι, π.χ. φυτοφάρμακα μπορούν να ξεπλυθούν από το έδαφος στους υδατικούς αποδέκτες (Φροντιστής, 2011).

Στο Σχήμα 1.2 φαίνονται σχηματικά οι κύριες πηγές των ενδοκρινικών διαταρακτών αλλά και η τύχη τους στο περιβάλλον, ενώ στον Πίνακα 1.2 συνοψίζεται η εμφάνιση και η τύχη διαφόρων ενδοκρινικών διαταρακτών σε υδατικά συστήματα (επιφανειακά και υπόγεια νερά αλλά και πόσιμο νερό), καθώς και η απομάκρυνση τους από εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων



**Σχήμα 1.2.** Σχηματική αναπαράσταση της μεταφοράς και της τύχης των ενδοκρινικών διαταρακτών στο περιβάλλον (Φροντιστής, 2011)

**Πίνακας 1.1.** Κύριες πηγές ενδοκρινικών διαταρακτών.

Οξίνοι φθαλικοί εστέρες (PAEs), Δισφαινόλη Α (BPA), πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs), πολυχλωριωμένα διφενύλια (PCBs), πολυβρωμιούχοι διφενυλεστέρες (PBDE), τεταρτο-βρωμοδισφαινόλη Α, (TBBA), τριβουτυλοκασσίτερος (TBT), πολυχλωριωμένες διβενζό-διοξίνες (PCDDs) και πολυχλωριωμένα διβενζοφουράνια (PCDFs)

Πηγή EDCs	Υδατικοί αποδέκτες	Τύπος πηγής	Τύπος Ε.Δ.
Εκροή αστικών λυμάτων	Επιφανειακά νερά Υπόγεια νερά	Σημειακή Μη σημειακή	Οιστρογόνα, Επιφανειοδραστικές, PAEs, BPA
Εκροή βιομηχανικών λυμάτων	Επιφανειακά νερά Υπόγεια νερά	Σημειακή Μη σημειακή	Επιφανειοδραστικές, PAHs, PCBs, PBDEs, φυτοφάρμακα, PAEs, BPA
Χρώματα για πλοία	Επιφανειακά νερά	Σημειακός	TBT
Γεωργικές απορροές (ζώα)	Επιφανειακά νερά Υπόγεια νερά	Μη σημειακή Μη σημειακή	Οιστρογόνα
Αστικές απορροές	Επιφανειακά νερά Υπόγεια νερά	Μη σημειακή Μη σημειακή	Φυτοφάρμακα, PAHs

Διασταλλάγματα Χ.Υ.Τ.Α	Υπόγεια νερά	Μη σημειακή	PAHs, PBDEs, TBBA, BPA, PAEs
Ατμοφαιρική εναπόθεση	Επιφανειακά νερά Υπόγεια νερά	Μη σημειακή Μη σημειακή	PAHs, PCBs, PCDDs, PCDFs, PBDEs, TBBA, φυτοφάρμακα
Φύση	Επιφανειακά νερά Υπόγεια νερά	Μη σημειακή Μη σημειακή	PAHs, ορμόνες

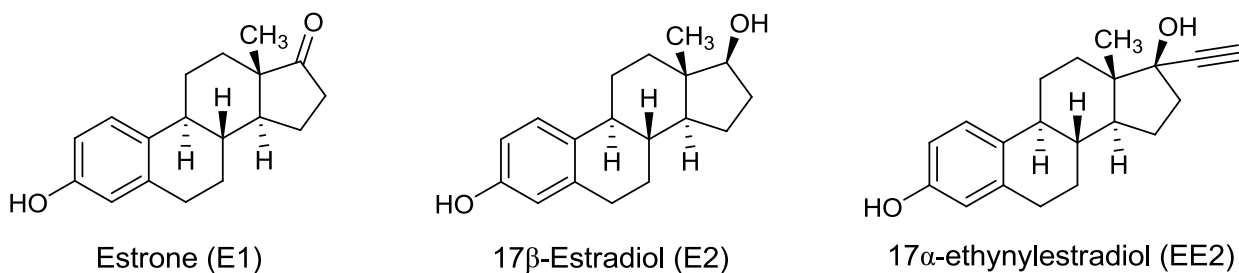
**Πίνακας 1.2.** Εμφάνιση και τύχη ενδοκρινικών διαταρακτών σε διάφορα υδατικά συστήματα. Οι συγκεντρώσεις εκφράζονται σε ng/L (Φροντιστής, 2011)

EDCs	Επιφανειακά νερά	Υπόγεια νερά	Πόσιμο νερό	Εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων		
				Είσοδος	Έξοδος	Απομάκρυνση(%)
E1	< 0.1–3.4	Δ.Α–120	0.2–0.6	25–132	2.5–82	– 22 to 95
	0.2–6.6	Δ.Α–4.5		44	17	61 (μέση)
	< 0.3–7.2	Δ.Α–1.6		29–670	Δ.Α <sup>a</sup> –72	– 111 to 100
	5–12			19–78	1–96	– 55 to 98
	1.4–12.9			20–130	< 0.3–11	– <sup>b</sup>
	< 17–38			Δ.Α–18.3	Δ.Α–6.7	64–100
	Δ.Α–7.4			57.8–83.3	6.3–49.1	41–89
	Δ.Α–4.6			4–33	0–147	–
	1.1–3.0			230–510	Δ.Α	100
E2	< 0.3–5.5	Δ.Α–45	0.2–2.1	4.0–25	0.35–3.5	59–98
	0.6–1.0	6–66		11	1.6	85 (μέση)
	< 0.8–1.0	13–80		35–125	Δ.Α–30	44–100
	2–6	Δ.Α–0.79		2.4–26	0.2–14.7	– 18.5 to 98.8
	Δ.Α–8.8			17–150	< 0.8	–
	< 0.7–1.7			22.0	0.95	96 (μέση)
	1.6–15.5			Δ.Α–161.6	Δ.Α–5.4	52–99
Δ.Α–3.8		0–11	0–158	–		
17α-E2	< 0.1–3.0	Δ.Α–0.21	0.3	< 0.7–15	< 0.4	–
	< 0.3–0.4			Δ.Α–1	Δ.Α–38	–
	Δ.Α–25			Δ.Α	Δ.Α	–
	0.15–2.0					
Δ.Α–0.31						
E3	2–5	Δ.Α–0.16	–	24–188	0.43–18	77–99
	Δ.Α–3.3			72	2.3	97 (μέση)
	Δ.Α–3.1			23–48	Δ.Α–1	96.7 (μέση)
	Δ.Α–1.7			23–660	Δ.Α–275	18–100
	Δ.Α–1.9			138–381	< 1–4.9	> 7
	1.0–2.5			2–22	0–29	–
EE2	< 0.1–4.3	Δ.Α–0.94	0.15–0.5	0.40–13	Δ.Α–1.7	52–100
	< 0.3–0.4			4.9–7.1	2.7–4.5	33–45
	Δ.Α–1			< 0.3–5.9	< 0.3–2.6	–

	5.7–30.8			3–70	Δ.A–5	33.3–100
	0.1–5.1			< 0.7–14.4	< 0.7–4.1	71–93
	Δ.A–4.6			Δ.A–1.2	Δ.A–0.6	55
	1.1–2.9			0–2	0–178	–
BPA	< 8.8–1000	Δ.A–7	0.5–2.0	332–339	13–36	90 (μέση)
	0.5–14	Δ.A–930	5	250–5620	< 43–4090	92 (μέση)
	Δ.A–600			720–2376	16–1840	10–99
	15–29			281–3642	6–50	90–98
	65–295			88–438	11–1054	–

## 1.5 Στεροειδείς ορμόνες

Οι στεροειδείς ορμόνες είναι μία ομάδα βιολογικά ενεργών ουσιών, οι οποίες δημιουργούνται από τη χοληστερόλη. Όλες οι ενώσεις αποτελούνται από τρεις εξαμελείς δακτυλίους κι έναν πενταμελή. Τα φυσικά στεροειδή εκκρίνονται από διάφορους αδένες στον άνθρωπο και τα ζώα. Περιλαμβάνουν τις προγεστερόνες, τα γλυκοκορτικοειδή, τα μεταλλοκορτικοειδή, τα ανδρογόνα και τα οιστρογόνα (Raven and Johnson, 1999). Τα οιστρογόνα (οιστραδιόλη, οιστρόνη και οιστριόλη) είναι κυρίως θηλυκές ορμόνες απαραίτητες για την ανάπτυξη και καλή λειτουργία του αναπαραγωγικού συστήματος, του δέρματος και του εγκεφάλου.



**Σχήμα 2.4.** Χημικές δομές των οιστρογόνων οιστρόνη (E1), 17β – οιστραδιόλη (E2) και 17α – αιθυνυλ – οιστραδιόλη (EE2).

Οι προγεστερόνες (π.χ. προγεστερόνη) μπορούν να θεωρηθούν ως ορμονικοί σταθεροποιητές κυρίως των οιστρογόνων. Τα ανδρογόνα (π.χ. τεστοστερόνη) διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη των ιστών και κυρίως του δέρματος, των οστών και των μυών. Τα γλυκοκορτικοειδή (π.χ. κορτισόλη) παράγονται στους επινεφρίδιους αδένες σε απόκριση παραγόντων, όπως συναισθηματική φόρτιση, σωματική άσκηση, ασθένεια ή πείνα. Όλες οι στεροειδείς ορμόνες ενεργούν καθώς συνδέονται με ενδοκυτταρικούς υποδοχείς. Επίσης, υπάρχουν ορισμένα συνθετικά στεροειδή, όπως η 117α – αιθυνυλ – οιστραδιόλη και η μεστρανόλη, τα οποία χρησιμοποιούνται στα αντισυλληπτικά σκευάσματα. Στον Πίνακα 1.3 φαίνονται οι φυσικοχημικές ιδιότητες των οιστρογόνων E1, E2 και EE2.

**Πίνακας 1.3.** Φυσικοχημικές ιδιότητες των οιστρογόνων οιστρόνη (E1), 17β – οιστραδιόλη (E2) και 117α – αιθινυλ – οιστραδιόλη. (Shareef et al., 2006).

Οιστρογόνο	Οιστρόνη (E1)	17β – Οιστραδιόλη (E2)	17α – αιθινυλ – Οιστραδιόλη (EE2)
IUPAC όνομα	1,3,5(10)-Estratrien-3-ol-17-one	1,3,5-Estratriene-3,17β-diol	17α-Ethynyl-1,3,5(10)-estratriene-3,17β-diol
Αριθμός CAS	53-16-7	50-28-2	57-63-6
Μοριακός τύπος	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>
Μοριακό βάρος, g/mol	270.366	272.38	296.403
Μορφή	Άσπρη κρυσταλλική σκόνη	Άσπρη κρυσταλλική σκόνη	Άσπρη κρυσταλλική σκόνη
Σημείο τήξεως	258-260 °C	176-180 °C	182-183 °C
Διαλυτότητα, mg/L	1.30±0.08	1.51±0.04	9.20 ±0.04

### 1.6 17α-Αιθινυλοιστραδιόλη – EE2

Η αιθινυλοιστραδιόλη είναι ένα παράγωγο της οιστραδιόλης. Θεωρείται ως ένα βιοενεργό οιστρογόνο και εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό δια στόματος καθώς χρησιμοποιείται σχεδόν σε όλες τις νέες συνταγές παρασκευής του αντισυλληπτικού χαπιού. Το πρώτο ενεργό συνθετικό στεροειδές οιστρογόνο, η αιθινυλοιστραδιόλη (EE2), παρασκευάστηκε το 1938 από τον Hans Herloff Inhoffen και τον Walter Hohlweg στο Βερολίνο. Η EE2 εγκρίθηκε από την FDA στις ΗΠΑ στις 25 Ιουνίου 1943 και προωθήθηκε στην αγορά από την φαρμακευτική εταιρία Schering – Plough με το όνομα Estinyl. Η FDA ανακάλεσε την έγκριση αποτελεσματικότητας του Estinyl στις 4 Ιουνίου 2004 ύστερα από αίτημα της Schering – Plough Corporation, που είχε διακόψει την παραγωγή και πώληση του φαρμάκου.

Αν και η οιστραδιόλη απορροφάται αμέσως όταν λαμβάνεται στοματικά, το ίδιο γρήγορα αδρανοποιείται από το συκώτι. Η προσθήκη μιας αιθινυλο-ομάδας στο στεροειδές, αποδείχθηκε ότι εξασφαλίζει ένα οιστρογόνο το οποίο είναι πολύ πιο ανθεκτικό στο να διασπάται και προετοίμασε το δρόμο για την ανάπτυξη των αντισυλληπτικών χαπιών.

Η ΕΕ2 απορροφείται στο λεπτό έντερο και φτάνει σε όριο αιχμής 2 ώρες μετά. Στη συνέχεια υποβάλλεται σε εκτεταμένο μεταβολισμό στο συκώτι. Η αιθινυλοιστραδιόλη και τα προϊόντα μεταβολισμού της εκκρίνονται μαζί με την χολή. Λόγω του φαινομένου της εντεροηπατικής κυκλοφορίας, παρατηρείται μια δεύτερη κορυφή αρκετές ώρες μετά. Μεγάλες αποκλίσεις υπάρχουν στην συνολική διαδικασία απορρόφησης η οποία μπορεί να τροποποιηθεί από φάρμακα (π.χ. αντιβιοτικά) που επηρεάζουν την εντεροηπατική κυκλοφορία ή τα ένζυμα του συκωτιού. Σ' αυτή την κυκλοφορία η ΕΕ2 είναι σχεδόν πλήρως δεσμευμένη σε αλβουμίνη του πλάσματος. Μεταβολίζεται με υδροξύλωση του αρωματικού δακτυλίου και εκκρίνεται με τα περιττώματα και τα ούρα. Η ΕΕ2 είναι ορμονικά δραστική ενεργοποιώντας τον οιστρογενή υποδοχέα και έτσι είναι ένα οιστρογόνο και απελευθερώνεται στο περιβάλλον, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, σαν ξενοοιστρογόνο από τα ούρα και τα περιττώματα των γυναικών που έχουν πάρει το αντισυλληπτικό χάπι.

### **1.7 Σύνθεση και χρήσεις**

Η σύνθεση των οιστρογόνων στους οργανισμούς γίνεται από τη χοληστερόλη κι ένζυμα στους γενετικούς αδένες κι εκκρίνονται από τις ωοθήκες κατά τον αναπαραγωγικό κύκλο της ενήλικης γυναίκας κι από τον πλακούντα στις έγκυες γυναίκες. Είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη του ατόμου, την ανάπτυξη του αναπαραγωγικού συστήματος αλλά και κατά την περίοδο της εγκυμοσύνης. Τα φυσικά οιστρογόνα χρησιμοποιούνται ως φαρμακευτικά σκευάσματα σε περιπτώσεις ορμονοθεραπείας αλλά και σε γυναικολογικές ασθένειες. Επίσης, χρησιμοποιούνται στη θεραπεία του προστάτη και του καρκίνου του στήθους. Η Ε2 είναι η πιο σημαντική από τις φυσικές στεροειδείς ορμόνες και πολύ σημαντική για τη βιομηχανική σύνθεση άλλων οιστρογόνων και αναβολικών φαρμάκων (Okkerman et al., 2001). Ακόμα, χρησιμοποιείται ως αυξητική ορμόνη στην κτηνιατρική. Στις Η.Π.Α. η ετήσια χρήση συζευγμένων οιστρογόνων (στην ορμονοθεραπεία) και της Ε2 (ως αυξητική ορμόνη) υπολογίζεται σε 1687 και 0.58 τόνους, αντίστοιχα (Archand – Hoy et al., 1998). Οι συνθετικές στεροειδείς ορμόνες χρησιμοποιούνται επίσης σε φαρμακευτικά σκευάσματα για την αντιμετώπιση γυναικολογικών προβλημάτων και τη θεραπεία του καρκίνου του στήθους. Ωστόσο, η σημαντικότερη χρήση τους είναι στα αντισυλληπτικά χάπια. Υπολογίζεται ότι ετήσια χρησιμοποιούνται στις Η.Π.Α. 0.09 τόνοι αντισυλληπτικών (Archand – Hoy et al., 1998). Η βιομηχανική παρασκευή της Ε1 και της Ε2 ξεκινά με την ένωση ανδρο – 1,4 – διένιο – 3,7 – διόνη (ADD), η οποία είναι διαθέσιμη από τη μικροβιακή αποδόμηση της πλευρικής αλυσίδας των στερολών, σιτοστερόλης και χοληστερόλης. Η Ε1 προκύπτει με πυρόλυση της ADD από την οποία κατόπιν προκύπτει η Ε2 (Okkerman et al., 2001).



## **1.8 Περιβαλλοντική τύχη**

Οι στεροειδείς ορμόνες καταλήγουν στο περιβάλλον κατά κύριο λόγο ως γλυκουρονίδια, τα οποία είναι αδρανείς ενώσεις. Ωστόσο, τις περισσότερες φορές αποδομούνται από τους μικροοργανισμούς, με αποτέλεσμα να προκύπτουν ελεύθερες στεροειδείς ορμόνες, οι οποίες είναι βιολογικά δραστικές. Επίσης, η τύχη των ενώσεων στο περιβάλλον εξαρτάται και από τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των υδατικών συστημάτων, όπως το περιεχόμενο σε στερεά και σε οργανικό άνθρακα και τις συνθήκες ροής (Okkerman et al., 2001).

### **1.8.1 Διαλυτότητα και εξάτμιση**

Τα οιστρογόνα δεν εμφανίζουν υψηλές τιμές διαλυτότητας (Πίνακας 2.4). Η εξάτμιση των στεροειδών ορμονών από τα επιφανειακά νερά και το έδαφος στην ατμόσφαιρα θεωρείται αμελητέα (Okkerman et al., 2001).

### **1.8.2 Ρόφηση**

Οι Jurgens et al. (1999) προσδιόρισαν τις τιμές των συντελεστών κατανομής  $\log K_{oc}$  μεταξύ υδατικής φάσης και διαφόρων ιζημάτων για την οιστραδιόλη, που κυμαίνονται από 20 – 67 L/kg. Νωρίτερα, είχε βρεθεί πειραματικά ότι η E2 και η E1 κατανέμονται στο έδαφος σε ποσοστά 56% και 59%, αντίστοιχα (Shore et al., 1993). Γενικά, οι στεροειδείς ενώσεις δεν προσροφώνται ισχυρά στο έδαφος ή το ίζημα. Ειδικά τα γλυκουρονίδια των ενώσεων είναι ιδιαίτερα διαλυτά στην υδατική φάση σε σχέση με τις ελεύθερες μορφές τους.

### **1.8.3 Υδρόλυση και φωτόλυση**

Δεν υπάρχουν πληροφορίες που να αφορούν στην υδρόλυση των οιστρογόνων στο νερό. Όσον αφορά στη φωτόλυση, θεωρείται ότι λαμβάνει χώρα αντίδραση των ορμονών με ρίζες υδροξυλίου (Okkerman et al., 2001).

### **1.8.4 Βιοαποδόμηση**

Η βιοαποδόμηση είναι σημαντική διεργασία, η οποία καθορίζει την τύχη των στεροειδών ορμονών σε ένα υδάτινο σύστημα. Οι ρυθμοί αποδόμησής τους έχουν μετρηθεί σε διαφορετικές περιβαλλοντικές συνθήκες. Σε αποικίες βακτηρίων, τα ποσοστά αποδόμησης των E1 και E2 κυμαίνονταν από 70 – 94% (Tabak, 1970). Συγκρίσιμοι ρυθμοί αποδόμησης βρέθηκαν και σε μονάδες επεξεργασίας λυμάτων. Οι Ternes et al., (1999) προσδιόρισαν μειωμένες τιμές της E2 και της EE2 μετά από διάστημα 5 ημερών κατά 75% και 89% αντίστοιχα. Παράλληλα μελετήθηκε η παρουσία οιστρογόνων σε εκροές μονάδων επεξεργασίας λυμάτων στη Γερμανία, τον Καναδά και τη Βραζιλία. Οι ενώσεις που προσδιορίστηκαν σε πολύ χαμηλά επίπεδα ήταν οι E1, E2 και EE2. Οι απομακρύνσεις των ενώσεων για την περίπτωση της μονάδας στη Βραζιλία ήταν

αντίστοιχα ίσες με 83%, 99.9% και 78%. Οι διαφοροποιήσεις των θερμοκρασιών στις μελετώμενες μονάδες επεξεργασίας λυμάτων θεωρήθηκε ότι επηρεάζουν τους ρυθμούς αποδόμησης των στεροειδών ορμονών. Με βάση το γεγονός ότι η αποδόμηση πραγματοποιείται κυρίως από μικροοργανισμούς, είναι πιθανό ο ρυθμός αποδόμησης στα επιφανειακά νερά να είναι μικρότερος σε σχέση με αυτόν στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων. Υπό αερόβιες συνθήκες σε νερό ποταμού, η E2 μετατρέπεται στην E1 σε λίγες ημέρες (Jürgens, 1999). Σε άλλη μελέτη χρειάστηκαν 20 ημέρες για τη σταδιακή αποδόμηση των E1, E2 και EE2 (Φροντιστής, 2011). Υπό αναερόβιες συνθήκες στο ίζημα, η αποδόμηση πραγματοποιείται με βραδύτερους ρυθμούς και η μετατροπή της E2 προς E1 είναι αντιστρεπτή (Jürgens, 1999). Όσον αφορά στην EE2, αποδομείται με βραδύτερο ρυθμό σε σχέση με τις υπόλοιπες ενώσεις και χαρακτηρίζεται ως μη αποδομήσιμη ένωση.

### **1.9 Ενδοκρινική δράση**

Τα οιστρογόνα υπάρχουν σε όλα τα θηλαστικά. Συνήθως εκκρίνονται ως μη δραστικές βιολογικά ενώσεις, γλυκουρονίδια, και καταλήγουν στα υγρά απόβλητα. Κατά την επεξεργασία των λυμάτων προκύπτουν ελεύθερες ενώσεις, οι οποίες είναι βιολογικά δραστικές. Τα οιστρογόνα στο περιβάλλον μπορούν να αποτελέσουν ενδοκρινικούς διαταράκτες (Colborn, 1993). Η οιστραδιόλη είναι η πιο δραστική ορμόνη στα θηλαστικά. Η ικανότητά της να δεσμεύεται στους υποδοχείς οιστρογόνων είναι παρόμοια, ανεξάρτητα από το είδος του οργανισμού. Εξαιτίας της ικανότητας των ορμονών να συνδέονται σε υποδοχείς οιστρογόνων, έκθεση ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις μπορεί να επιδρά στο αναπαραγωγικό σύστημα (π.χ. τα αντισυλληπτικά χάπια). Εξαιτίας της φύσης τους, τα οιστρογόνα υπάρχουν στο περιβάλλον σε συγκεντρώσεις, που δεν αναμένεται να έχουν επιπτώσεις στον άνθρωπο. Ωστόσο, ο υπερπληθυσμός, τον οποίο παρουσιάζουν πολλές περιοχές σε συνδυασμό με την παρουσία και άλλων χημικών ενώσεων, που δρουν ως ενδοκρινικοί διαταράκτες, καθιστούν αναγκαία την καταγραφή των επιπέδων τους στο περιβάλλον και την παρακολούθησή τους. Οι επιπτώσεις των στεροειδών ορμονών στους οργανισμούς εξαρτώνται από τη δόση και τη διάρκεια της έκθεσης, επηρεάζοντας κυρίως το αναπαραγωγικό σύστημα. Τα οιστρογόνα στο ήπαρ μετατρέπονται προς γλυκουρονίδια ή θειϊκές ενώσεις, οι οποίες είναι διαλυτές. Η έκκριση γίνεται με τα ούρα και τα κόπρανα. Στα προϊόντα έκκρισης περιλαμβάνονται οι E2 και η E1. Η E2 οξειδώνεται εύκολα προς E1, που μεταβολίζεται μέσω της 16α – υδροξυ οιστρόνης προς E3. Όσον αφορά στην EE2, ο υδροξυ – μεταβολίτης της είναι προϊόν έκκρισης των γυναικών, που χρησιμοποιούν αντισυλληπτικά χάπια. Ο μεταβολίτης αυτός δεν παρουσιάζει οιστρογόνο δράση.

### **1.10 Παρουσία στο περιβάλλον**

Τα οιστρογόνα καταλήγουν στο υδάτινο περιβάλλον κυρίως με τις απεκκρίσεις των ανθρώπων και των ζώων. Κυρίως απεκκρίνονται με τα ούρα ως μεταβολίτες συζευγμένοι με γλυκουρονικό οξύ ή θειϊκά ιόντα, οι οποίοι θεωρούνται βιολογικά αδρανείς (Archand – Hoy et al., 1998). Μικρές ποσότητες ελεύθερων

οιστρογόνων απεκκρίνονται και με τα κόπρανα. Επομένως, τα οικιακά απόβλητα είναι μία σημαντική πηγή αυτών των ενώσεων στο περιβάλλον. Οι ποσότητες των ενώσεων που απεκκρίνονται από ένα άτομο εξαρτώνται από το φύλο, την ορμονική κατάσταση, τη χρήση αντισυλληπτικών χαπιών, την εγκυμοσύνη, το κάπνισμα. Οι γυναίκες σε κατάσταση εγκυμοσύνης εκκρίνουν τις μεγαλύτερες ποσότητες οιστρογόνων, ενώ τα παιδιά τις μικρότερες. Η έκκριση ορμονών πραγματοποιείται από όλα τα θηλαστικά. Οι μονάδες εκτροφής ζώων μπορούν, επίσης, να συμβάλλουν σημαντικά στο φορτίο των φυσικών οιστρογόνων στο περιβάλλον με τα απόβλητά τους (Archand – Hoy et al., 1998). Παράλληλα είναι δυνατόν στα απόβλητα των βιομηχανιών παρασκευής συνθετικών στεροειδών να περιέχονται τέτοιες ενώσεις. Τέλος, προστίθεται η συνεισφορά των φαρμακευτικών παρασκευασμάτων, που περιέχουν στεροειδείς ενώσεις και απορρίπτονται στο περιβάλλον από τους καταναλωτές, είτε επειδή έχει περάσει η ημερομηνία λήξης τους είτε γιατί δεν έχει γίνει χρήση τους. Οι κύριες πηγές των ορμονών συνοψίζονται στον Πίνακα 1.4

**Πίνακας 1.4.** Κύριες πηγές στεροειδών ορμονών (Φροντιστής, 2011).

<b>Πηγή στεροειδών ορμονών</b>	<b>Στεροειδής ορμόνη</b>
Τροφή, (Κρέας, ψάρι, αυγά, χοιρινό, γαλακτοκομικά)	Οιστραδιόλη, οιστρόνη, προγεστερόνη, τεστοστερόνη
Εκροή αστικών λυμάτων	Οιστραδιόλη, οιστρόνη, οιστριόλη, 17α – αιθινυλ - οιστραδιόλη
Ιλύς εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων	Οιστραδιόλη, οιστρόνη, οιστριόλη, 17α – αιθινυλ - οιστραδιόλη
Αντισυλληπτικά χάπια	17α – αιθινυλ - οιστραδιόλη
Θεραπεία αποκατάστασης ορμονών	Οιστρόνη, 17α – αιθινυλ - οιστραδιόλη και 17β – οιστραδιόλη.
Απορροές	Οιστραδιόλη, οιστρόνη
Γεωργικά απόβλητα	Οιστραδιόλη, οιστρόνη

## Κεφάλαιο 2 : Προηγμένες Διαδικασίες Οξειδωσης

Τα τελευταία χρόνια υπάρχει αυξημένο ενδιαφέρον για τις διεργασίες προηγμένης οξειδωσης. Με τον όρο αυτό ορίζονται εκείνες οι τεχνολογίες οι οποίες στηρίζονται κυρίως, αλλά όχι αποκλειστικά, στην δημιουργία ελευθέρων ριζών υδροξυλίου  $\text{HO}^\bullet$ , οι οποίες και αποτελούν το ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο, μετά το φθόριο, και επιπλέον δεν ρυπαίνουν το περιβάλλον. Πρόκειται για ιδιαίτερα ισχυρά οξειδωτικά σώματα, τα οποία αντιδρούν με οργανικές ενώσεις αποσπώντας ή και δημιουργώντας υπεροξειδικές ρίζες. Οι τελευταίες προκαλούν οξειδωτικές αντιδράσεις, οι οποίες τελικά οδηγούν στην πλήρη μετατροπή των οργανικών ενώσεων σε  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  και ανόργανα άλατα. Λόγω δε του υψηλού δυναμικού οξειδωσης των ριζών αυτών (2.8V, Πίνακας 2.1), είναι δυνατή η προσβολή πρακτικά όλων των οργανικών ρύπων των αποβλήτων (Carp et al., 2004).

Πίνακας 2.1. Δυναμικό οξειδωσης διαφόρων χημικών ειδών.

Χημικό είδος	Δυναμικό οξειδωσης, V
Φθόριο ( $\text{F}_2$ )	3.05
<b>Ρίζες υδροξυλίου (<math>\text{HO}^\bullet</math>)</b>	<b>2.80</b>
Όζον ( $\text{O}_3$ )	2.076
Υπεροξείδιο του υδρογόνου ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )	1.776
Ρίζες υπεροξειδίου ( $\text{HO}_2^\bullet$ )	1.70
Υπερμαγγανικά ιόντα. ( $\text{MnO}_4^-$ )	1.507
Υποχλωριώδες οξύ ( $\text{HClO}$ )	1.482
Χλώριο ( $\text{Cl}_2$ )	1.36
Οξυγόνο ( $\text{O}_2$ )	1.229

Μερικές από τις προηγμένες διεργασίες οξειδωσης είναι ο οζονισμός ( $\text{O}_3$ ,  $\text{O}_3/\text{UV}$ ,  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ), η ετερογενής φωτοκατάλυση ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ), το αντιδραστήριο Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) και photo Fenton ( $\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ), η ηλεκτροχημική οξειδωση, η οξειδωση σε υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες, η χρήση υπερήχων κ.α. Η ραγδαία ανάπτυξή τους την τελευταία δεκαετία οφείλεται, αφενός στην ικανότητά τους να αδρανοποιούν τις πλέον βλαβερές/τοξικές και μη βιοαποδομήσιμες οργανικές ουσίες που συναντώνται στην υγρή και αέρια φάση, αφετέρου δε στα όλο και αυστηρότερα όρια που θέτει η Πολιτεία και η Ευρωπαϊκή Ένωση αναφορικά με την ποιότητα των υδάτων (Φροντιστής, 2011)

## 2.1 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των προηγμένων διεργασιών οξείδωσης

Τα πλεονεκτήματα των Εξελιγμένων Διεργασιών Οξείδωσης είναι τα ακόλουθα:

- Συντελούν στην επίλυση και όχι στην μεταφορά του προβλήματος.
- Αδρανοποιούν τις περισσότερες βλαβερές οργανικές και ανόργανες ουσίες.
- Σημαντικό πλεονέκτημα των ριζών OH είναι η μη επιλεκτική προσβολή των διαφόρων οργανικών ενώσεων, στοιχείο που επιτρέπει την εφαρμογή τους σε όλων σχεδόν των ειδών τα απόβλητα, που περιέχουν οργανικούς ρύπους.
- Η προεπεξεργασία λυμάτων με κάποια από τις διεργασίες προηγμένης οξείδωσης διευκολύνει την ακολουθούμενη βιολογική επεξεργασία, λόγω της δημιουργίας βιοαποικοδομήσιμων προϊόντων, καθώς και λόγω της μείωσης σε πολλές περιπτώσεις της τοξικότητας των λυμάτων.
- Η προεπεξεργασία των λυμάτων, καθιστά μεθόδους όπως η αντίστροφη ώσμωση και ιοντοανταλλαγή κατά πολύ οικονομικότερες, λόγω της αποτροπής δημιουργίας συσσωματωμάτων οργανικής ύλης.
- Χρησιμοποιούν φιλικότερα προς το περιβάλλον αντιδραστήρια.
- Συντελούν στη δραστική μείωση της παραγόμενης λάσπης.
- Παρέχουν δυνατότητα χρήσης της ηλιακής ακτινοβολίας.

Τα μειονεκτήματα που θα μπορούσαμε να αναφέρουμε σχετικά με τις εξελιγμένες διεργασίες οξείδωσης είναι:

- Στις διάφορες μεθόδους χρησιμοποιούνται σχετικά ακριβά αντιδραστήρια.
- Υψηλό κόστος λόγω της χρήσης πηγών φωτός για παραγωγή υπεριώδους ακτινοβολίας (Δρόσου, 2009)

## 2.2 Φωτόλυση

Η μέθοδος της φωτοχημικής οξειδωσης διαφόρων οργανικών ρύπων διαφέρει από τις υπόλοιπες προηγμένες διεργασίες οξειδωσης, λόγω του ότι η διάσπαση της ουσίας οφείλεται στη διέγερση του ίδιου του μορίου από φως κατάλληλου μήκους κύματος και όχι στην αντίδραση με OH. Οι αντιδράσεις φωτοοξειδωσης με ηλεκτρονική διέγερση των οργανικών ουσιών, αναφέρονται στις πιο πολλές περιπτώσεις, στη διάσπαση και τη δημιουργία ριζών οι οποίες στην συνέχεια αντιδρούν με οξυγόνο. Σχηματικά οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι εξής :



Η ταχύτητα τέτοιων αντιδράσεων φωτοοξειδωσης με ηλεκτρονική διέγερση εξαρτάται από την απορρόφηση του μέσου, τη κβαντική απόδοση της διαδικασίας, το μήκος κύματος της διέγερσης και από την συγκέντρωση του διαλυμένου μοριακού οξυγόνου. Ανάλογα με το τμήμα του UV-φάσματος που χρησιμοποιείται για τη διέγερση των μορίων, η φωτόλυση διακρίνεται σε αυτή των 210-230 nm, των 253.7 nm, των 313-367 nm και της πολυχρωματικής ακτινοβολίας των 254-400 nm. Πρόκειται ουσιαστικά για την αξιοποίηση των περιοχών UV-B και UV-A του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, για τις οποίες χρησιμοποιούνται ειδικοί λαμπτήρες εκκενώσεως. Σύμφωνα με την διεθνή βιβλιογραφία τα 253.7 nm μπορούν να χρησιμοποιηθούν αποτελεσματικά στην περίπτωση των αρωματικών υδρογονανθράκων, ενώ για τους αντίστοιχους χλωριωμένους αλειφατικούς αναγκαία είναι η ακτινοβολία των 210-230 nm. Η δημιουργία ριζών κατά τη διάσπαση του δεσμού C-X στις οργανικές ενώσεις, δρα συμπληρωματικά σε διαδικασίες όπου η αποδόμηση με ρίζες υδροξυλίου είναι ανεπαρκής. Πολυφθοριωμένες ή πολυχλωριωμένες αλειφατικές ενώσεις μπορούν να απομακρυνθούν πλήρως με λύση του δεσμού άνθρακα - αλογόνου. Οι αντίστοιχες περιοχές του φάσματος όπου προκαλείται η διέγερση είναι < 190 nm για το δεσμό C - F και 210 - 230 nm για το δεσμό C-Cl. (Πούλιος, 1997) Σύμφωνα όμως με τη διεθνή βιβλιογραφία αποτελεί μέθοδο επεξεργασίας υγρών και αερίων λυμάτων λιγότερο αποτελεσματική, συγκρινόμενη με αυτές όπου στην αντίδραση συμμετέχουν και οι ρίζες των OH. Αποκτά ενδιαφέρον στις περιπτώσεις των υπερχλωριωμένων οργανικών μορίων, όπου οι ρίζες του OH δεν είναι αποτελεσματικές. Η φωτόλυση με UV χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση χλωριωμένων αρωματικών, φαινολών, αλογονούχων αλειφατικών, ελαίων, προϊόντων από επεξεργασία μετάλλων και άλλων επικίνδυνων ουσιών που βρίσκονται στα νερά. Το πλεονέκτημα που παρουσιάζει ως μέθοδος βρίσκεται στο ότι δεν χρησιμοποιούνται πρόσθετα χημικά αντιδραστήρια. Χρησιμοποιείται κυρίως σε συνδυασμό με το O<sub>3</sub>, το H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ή το TiO<sub>2</sub>. Αυξάνοντας τις

αποδόσεις των εν λόγω μεθόδων. Εκτός αυτών των περιπτώσεων τελευταία υπάρχει ενδιαφέρον και για την αξιοποίηση του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που βρίσκεται κάτω από τα 200 nm (Vacuum-UV, VUV). Η μέθοδος αυτή είναι άμεσα συνδεδεμένη με την ανάπτυξη λαμπτήρων ικανών να παράγουν τον κατάλληλο φωτισμό σε λογικό κόστος. Προς το παρόν χρησιμοποιείται ως επί το πλείστον για τη καταστροφή αλογονωμένων υδρογονανθράκων στην αέρια φάση. Στην περίπτωση αυτή λαμβάνει χώρα απευθείας διάσπαση των δεσμών της οργανικής ουσίας. Μελλοντικά ίσως μπορέσει να γίνει ανταγωνιστική αυτών που βασίζονται στις ρίζες των OH. Ευρεία χρήση της φωτόλυσης συναντά κανείς στην απολύμανση τόσο του πόσιμου ύδατος όσο και των επιφανειακών υδάτων και των υγρών αποβλήτων. Χρησιμοποιείται το μήκος κύματος των 253.7 nm (UV-C) το οποίο και καταστρέφει πλήρως το DNA των παθογόνων μικροοργανισμών. Η φωτολυτική απολύμανση χρησιμοποιείται ευρέως σε μονάδες μικρού και μεσαίου μεγέθους και αποτελεί την πλέον διαδεδομένη εφαρμογή της συγκεκριμένης μεθόδου (Πούλιος, 1997).

### 2.3 Η διεργασία Fenton και photo Fenton

Η ονομασία αντιδραστήριο Fenton, αναφέρεται σε ένα μίγμα υπεροξειδίου του υδρογόνου και αλάτων του σιδήρου. Το 1934 ο Fenton πρότεινε ότι κατά την αποδόμηση του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> που καταλύεται από άλατα σιδήρου σχηματίζονται ρίζες υδροξυλίου ως ενεργά ενδιάμεσα, μέσω της οξειδωσης των ιόντων σιδήρου από το υπεροξείδιο του υδρογόνου :



Έχει υπολογισθεί ότι η αντίδραση Fenton παίζει σημαντικό ρόλο στις οξειδώσεις που πραγματοποιούνται στα ατμοσφαιρικά σταγονίδια νερού. Παρόλα αυτά, η διεργασία Fenton είναι γνωστή για τις εφαρμογές της στην οξείδωση οργανικών ρύπων στα υγρά απόβλητα. Η οξειδωτική δράση του συστήματος H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> μειώνεται δραστικά από την στιγμή που ο δισθενής σίδηρος έχει μετατραπεί σε τρισθενή. Παράλληλα η κατανάλωση σημαντικών ποσοτήτων αντιδραστηρίων καθώς και η δημιουργία μεγάλων ποσοτήτων λάσπης αποτελούν μειονέκτημα της μεθόδου. Η αποτελεσματικότητα και η απόδοση της διεργασίας μπορεί να αυξηθεί σημαντικά κατά τον φωτισμό του συστήματος με τεχνητό ή και ηλιακό φως (αντιδραστήριο photo Fenton). Αποτέλεσμα του φωτισμού είναι η επιπλέον δημιουργία ριζών υδροξυλίου, η παραγωγή μικρότερης ποσότητας λάσπης καθώς και η πλήρης οξείδωση των περισσότερων οργανικών ενώσεων :



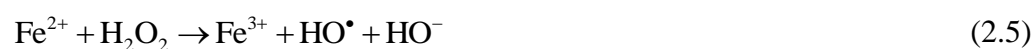
Το αντιδραστήριο Fenton είναι αποδοτικό σε τιμές pH μεταξύ 2 και 4. Επομένως δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας στα περισσότερα φυσικά νερά (pH 5 – 8). Αυτό συμβαίνει γιατί σε pH μεγαλύτερο του 4 σχηματίζεται οξυ-υδροξείδιο του σιδήρου FeO(OH), το οποίο έχει πολύ μικρή καταλυτική δράση και καθιζάνει σε pH μεγαλύτερο του 4. Έρευνες έχουν δείξει ότι το αντιδραστήριο

Fenton μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε μεγαλύτερα pH ύστερα από την προσθήκη κατάλληλων οργανικών υποκαταστατών. Οι υποκαταστάτες δημιουργούν σύμπλοκα μόρια με τον τρισθενή σίδηρο και επομένως περιορίζεται η καθίζηση του  $\text{FeO}(\text{OH})$  αλλά και επιτυγχάνεται καλύτερη φωτόλυση του τρισθενούς σιδήρου (στην περίπτωση του photo Fenton). Η διεργασία Fenton μπορεί να οδηγήσει σε πλήρη ανοργανοποίηση των οργανικών ρύπων. Πολλές φορές όμως επιλέγεται η μερική οξειδωση ως στόχος της διεργασίας καθώς για την πλήρη ανοργανοποίηση απαιτείται μεγάλη ποσότητα αντιδραστηρίων

#### 2.4 Αντίδραση Fenton στο σκοτάδι

Στη διεργασία Fenton συμπεριλαμβάνεται πλήθος αντιδράσεων οι οποίες στην περίπτωση που δεν υπάρχουν άλλες ενώσεις στο διάλυμα είναι οι εξής :

Αντιδράσεις έναρξης :



Οι ρίζες υδροξυλίου που παράγονται αντιδρούν στην συνέχεια με το υπεροξείδιο του υδρογόνου παράγοντας και άλλες ρίζες.

Αντιδράσεις διάδοσης :



Μπορούν παράλληλα να αντιδράσουν με το δισθενή και τον τρισθενή σίδηρο ή και μεταξύ τους οδηγώντας στην απενεργοποίησή τους και στον τερματισμό της διεργασίας.

Τερματισμός :



Οι ρίζες υδροξυλίου, όπως αναφέρθηκε, αντιδρούν με τις οργανικές ενώσεις και οδηγούν στην διάσπαση τους :



Από τις παραπάνω αντιδράσεις γίνεται σαφές ότι ο σίδηρος δρα ως καταλύτης. Όμως λόγω του ότι η αναγωγή του  $\text{Fe}^{3+}$  είναι πολύ πιο αργή της οξειδωσης του  $\text{Fe}^{2+}$ , ο σίδηρος υπάρχει κυρίως στην μορφή  $\text{Fe}^{3+}$ .



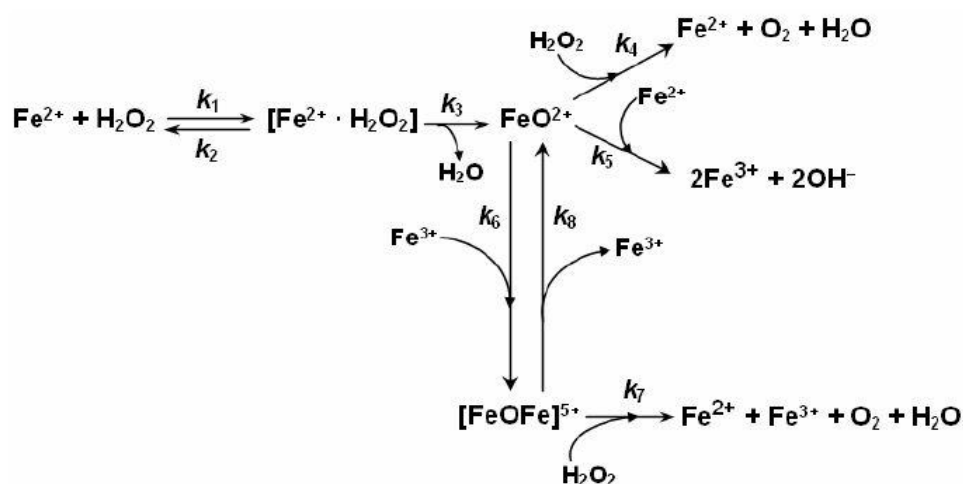
Ένας άλλος απλούστερος μηχανισμός που προτείνεται είναι ο σχηματισμός του ενδιάμεσου ιόντος  $\text{FeO}^{2+}$ . Σε αυτή την περίπτωση το ιόν  $\text{FeO}^{2+}$  θεωρείται ως το δραστικό οξειδωτικό είδος (αντί για τις  $\text{HO}^\bullet$ ) και μπορεί να προκαλέσει οξείδωση των οργανικών ενώσεων σύμφωνα με τις αντιδράσεις (Parsons, 2004) :



Στη συνέχεια το  $\text{FeO}^{2+}$  είναι δυνατό να αντιδράσει με έναν ή δύο ισοδύναμους αναγωγικούς παράγοντες :



Ο μηχανισμός οξείδωσης μέσω του ενδιάμεσου ιόντος  $\text{FeO}^{2+}$  περιγράφεται στο Σχήμα 2.1.



Σχήμα 2.1. Μηχανισμός της διεργασίας Fenton (Kremer, 1999).

## 2.5 Αντιδραστήριο photo Fenton - $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ /Ακτινοβολία

Στην περίπτωση ακτινοβολήσης, ο τρισθενής σίδηρος καταλύει το σχηματισμό των ριζών  $\text{HO}^\bullet$  και έτσι παράγονται επιπλέον ρίζες υδροξυλίου. Ταυτόχρονα καταλύεται η αργή αναγωγή του  $\text{Fe}^{3+}$  και ο σίδηρος μεταβαίνει από την μια οξειδωτική κατάσταση (III) στην άλλη (II). Η παραγωγή  $\text{HO}^\bullet$  (ή των ιόντων  $\text{FeO}^{2+}$ ) εξαρτάται από την διαθέσιμη ακτινοβολία και την ποσότητα του  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Θεωρητικά για κάθε mol  $\text{H}_2\text{O}_2$  που καταναλώνεται παράγονται δύο mol  $\text{HO}^\bullet$ . Τα σύμπλοκα σιδήρου που σχηματίζονται παίζουν μεγάλο ρόλο στην διαδικασία καθώς λαμβάνει χώρα πληθώρα αντιδράσεων.

## 2.6 Παράγοντες που επηρεάζουν την διεργασία Fenton

Ο ρυθμός αντίδρασης των ομογενών διεργασιών Fenton είναι μέγιστος όταν το διάλυμα βρίσκεται σε pH περίπου ίσο με 3 και μειώνεται με την αύξηση του pH. Σε ουδέτερο ή αλκαλικό pH ο σίδηρος καταβυθίζεται ως αδιάλυτο ίζημα υδροξειδίου του σιδήρου  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Από την άλλη πλευρά σε μικρότερες τιμές, η αποδόμηση πολλών ενώσεων σχεδόν σταματάει. Σε pH 1, το υπεροξείδιο του υδρογόνου διαλυτοποιεί τα πρωτόνια και σχηματίζει οξώνιο  $\text{H}_3\text{O}^{2+}$ , το οποίο ενισχύει τη σταθερότητα του υπεροξειδίου του υδρογόνου, μειώνοντας έτσι την αντίδραση του με τα ιόντα του δισθενούς σιδήρου (Parsons, 2004). Γενικά το pH τείνει να αλλάζει κατά την διάρκεια της διεργασίας, συνεπώς απαιτείται συχνός έλεγχος και ρύθμιση του pH.

### 2.6.1 Συγκέντρωση Fe

Οι περισσότερες μελέτες της διεργασίας photo Fenton αφορούν συγκέντρωση σιδήρου μικρότερη από περίπου 0.02 mg/L υπάρχουν όμως και έρευνες για συγκέντρωση σιδήρου έως και 450 mg/L. Γενικά, όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του σιδήρου, αυξάνεται και ο ρυθμός αντίδρασης (Malato et al., 2009). Για την εύρεση της βέλτιστης συγκέντρωσης, πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η γεωμετρία του αντιδραστήρα και τα φαινόμενα απορρόφησης φωτονίων από άλλες ενώσεις. Γενικά οι αντιδραστήρες με μικρό οπτικό μήκος έχουν καλύτερη απόδοση. Επίσης το ηλιακό φως (Solar Fenton) αλλά και οι λάμπες μεσαίας πίεσης (300-500 nm) πλεονεκτούν ως προς την απόδοση της διεργασίας.

### 2.6.2 Συγκέντρωση οξειδωτικού

Το  $\text{H}_2\text{O}_2$  σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις οδηγεί σε μικρή απόδοση της διεργασίας Fenton λόγω της μικρής παραγωγής  $\text{HO}^\bullet$  ενώ αντίθετα σε πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις ανταγωνίζεται τις ρίζες υδροξυλίου και αποσυντίθεται. Έρευνες έχουν δείξει ότι η συγκέντρωση του  $\text{H}_2\text{O}_2$  μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την πρόβλεψη της αντίδρασης Fenton ή για τον έλεγχο του βαθμού ανοργανοποίησης. Αυτό αποτελεί πλεονέκτημα της διεργασίας αφού ο έλεγχος της προσθήκης  $\text{H}_2\text{O}_2$  είναι σχετικά απλός. Η βέλτιστη συγκέντρωση  $\text{H}_2\text{O}_2$  σε σχέση με τη στοιχειομετρική απαιτούμενη ποσότητα μπορεί να διαφέρει σημαντικά και εξαρτάται από τη συγκέντρωση και το είδος του ρύπου (Malato et al., 2009).

### 2.6.3 Λόγος Fe:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Γενικά η ταχύτητα της αντίδρασης αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ωστόσο τα ιόντα Fe<sup>2+</sup> και το H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> δεν αντιδρούν μόνο προς την παραγωγή ριζών HO<sup>•</sup>, αλλά ταυτόχρονα παγιδεύουν τις ρίζες HO<sup>•</sup>. Είναι συνεπώς απαραίτητη η εύρεση του βέλτιστου λόγου Fe:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Έχουν αναφερθεί διάφορες τιμές λόγων που κυμαίνονται από 1:1 έως 1:100 με τις πιο συνηθισμένες τιμές να είναι μεταξύ 1:10 και 1:20 (Parsons, 2004).

### 2.6.4 Θερμοκρασία

Γενικά η αύξηση της θερμοκρασίας επιδρά θετικά στην κινητική της αντίδρασης, η επίδραση αυτή όμως είναι μικρή, καθώς η αντίδραση έχει πολύ μικρή ενέργεια ενεργοποίησης. Παράλληλα, πρέπει να λαμβάνεται υπόψη και η κατανάλωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου, η οποία αυξάνεται επίσης με την αύξηση της θερμοκρασίας, για να φτάσει σε συγκεκριμένο επίπεδο ανοργανοποίησης του ολικού οργανικού άνθρακα. Αυτό συμβαίνει λόγω θερμικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα για την αναγωγή του τρισθενούς σιδήρου (Malato et al., 2009).

### 2.6.5 Συγκέντρωση και χημικά χαρακτηριστικά του υποστρώματος

Γενικά η αύξηση της συγκέντρωσης του υποστρώματος επηρεάζει την διαδικασία αυξάνοντας τον χρόνο που απαιτείται για την ολοκλήρωση της ανοργανοποίησης. Ως προς τα χημικά χαρακτηριστικά μπορεί να ειπωθεί ότι η διεργασία photo Fenton ανταποκρίνεται επιτυχώς σε αρωματικούς και φαινολικούς ρύπους, ενώ οι αλειφατικές ενώσεις παρουσιάζουν μικρότερη διάσπαση. Παράλληλα η διεργασία photo Fenton επηρεάζεται άμεσα από τα ανόργανα ιόντα που ελευθερώνονται κατά την διεργασία. Αυτά μπορούν τότε να παγιδεύσουν τις ρίζες HO<sup>•</sup>, είτε να σχηματίσουν μη δραστικά σύμπλοκα με τον Fe<sup>3+</sup>. Επίσης τα θειικά ιόντα SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> αλλά και τα όξινα φωσφορικά ιόντα H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> μειώνουν την δραστηριότητα του Fe<sup>3+</sup> ενώ τα χλωριόντα λειτουργούν ως παγίδες των HO<sup>•</sup>. Γενικά η σειρά παρεμπόδισης από τα ιόντα είναι SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> >> Cl<sup>-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> = ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Επίσης η αυξημένη ποσότητα αμμωνίας δημιουργεί πρόβλημα στο σύστημα λόγω αύξησης του pH του δείγματος άρα και την καταβύθιση του καταλύτη (Malato et al., 2009).

### 2.6.6 Οξυγόνο

Έχει βρεθεί ότι σε πολλές περιπτώσεις η παρουσία O<sub>2</sub> στο διάλυμα αυξάνει την ταχύτητα των αντιδράσεων οξείδωσης, μέσω της αντίδρασης :



Παράλληλα το O<sub>2</sub> μπορεί να αντικαταστήσει το H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> στις αντιδράσεις Fenton, γεγονός όμως που μειώνει την διάσπαση των οργανικών ενώσεων.

## **2.7 Η διεργασία Fe<sup>3+</sup> /O<sub>2</sub>/UV -Vis**

Μεταξύ των διεργασιών προηγμένης οξειδωσης ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει το σύστημα Fe<sup>3+</sup> /O<sub>2</sub>/UV –Vis χωρίς την προσθήκη άλλου δέκτη ηλεκτρονίων πέρα από το οξυγόνο από τον αέρα. Το ενδιαφέρον σημείο σε ένα τέτοιο σύστημα είναι ότι δεν χρειάζεται η προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου. Η διέγερση του Fe(OH)<sup>2+</sup> σε όξινο περιβάλλον είναι γνωστό ότι σχηματίζει ρίζες υδροξυλίου με κβαντική απόδοση ίση με 0.075 στα 360 nm

Η διεργασία της μεταφοράς ηλεκτρονίων έχει μελετηθεί για την αποδόμηση αρκετών οργανικών ουσιών σε υδατικά διαλύματα και έχει βρεθεί αν είναι αρκετά αποδοτική στην περίπτωση φαινολικών ενώσεων.

## **2.8 Εφαρμογή της διεργασίας Fenton στην απομάκρυνση EDCs**

Στην βιβλιογραφία υπάρχουν σχετικά λίγες αναφορές για την διάσπαση των ενδοκρινικών διαταρακτών και ειδικότερα της EE2 με την διεργασία Fenton και photo Fenton. Αναλυτικότερα οι Feng et al. (2005) μελέτησαν την αποδόμηση της E1 σε απιονισμένο νερό υπό την επίδραση UVA ακτινοβολίας και ανέφεραν 100% και 57% μετατροπή ύστερα από 160 λεπτά αντίδρασης για αρχική συγκέντρωση της E1 ίση με 2.5 και 10 mg/L, αντίστοιχα, ενώ το pH ήταν ίσο με 3 και προστέθηκαν 28.3 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> και 0.6 mg/L Fe<sup>3+</sup>. Σύμφωνα με τους ίδιους ερευνητές, η E1 ήταν πιο ανθεκτική στην διάσπαση συγκριτικά με τις E2 και EE2. Οι Zhao and Hu (2008) και οι Zhao et al. (2010) παρασκεύασαν έναν ετερογενή καταλύτη και μελέτησαν την οξείδωση της E2 υπό την επίδραση ακτινοβολίας UVA σε απιονισμένο νερό. Ανέφεραν διάσπαση 86% και 100% έπειτα από 480 λεπτά αντίδρασης σε pH ίσο με 6.5 – 7.5, αρχική συγκέντρωση E2 ίση με 272 µg/L, 330 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> και 5 g/L α-FeOOH (Zhao and Hu, 2008) ή β-FeOOH (Zhao et al., 2010). Αξίζει να σημειωθεί ότι η μετατροπή της E2 παρέμεινε σταθερή όταν το πείραμα επαναλήφθηκε σε πόσιμο νερό με τον καταλύτη α-FeOOH, ενώ ταυτοποιήθηκαν και αρκετά παραπροϊόντα. Παράλληλα η κινητική της αντίδρασης περιγράφηκε από το κινητικό μοντέλο Langmuir-Hinshelwood.

## **2.9 Εφαρμογές της φωτόλυσης στην απομάκρυνση EDCs**

Οι Bin Liu και Xianli Liu,(2004) μελέτησαν των φωτολυτική αποδόμηση των οιστρογόνων E1 και E2 υπό την επίδραση UVC ακτινοβολίας (30W) και ορατής ακτινοβολίας (λ>= 265 nm, 125 W). Σε όλες τις πειραματικές συνθήκες που εξετάστηκαν η επίδραση της UVC ακτινοβολίας ήταν πολύ μεγαλύτερη από

αυτή της ορατής. Η ορατή ακτινοβολία οδήγησε σε διάσπαση μόνο της E1 ενώ η E2 έμεινε πρακτικά αμετάβλητη. Η φωτόλυση οδήγησε σε θραύση του αρωματικού δακτυλίου και στην παραγωγή προϊόντων που περιέχουν καρβονύλια ενώ η κινητική εύρος συγκεντρώσεων 3-20mg/L ήταν ψευδο πρώτης τάξης, όσο μεγαλύτερη ήταν η συγκέντρωση των οιστρογόνων, τόσο χαμηλότερη ήταν η τιμή της κινητικής σταθεράς. Η φωτόλυση φαίνεται να ευνοείται με αύξηση του pH από το 5 έως το 8. Σε μια πρόσφατη έρευνα οι Zhang et al. (2010) μελέτησαν την διάσπαση της EE2 παρουσία υπερϊώδους ακτινοβολίας και υπεροξειδίου του υδρογόνου. Η EE2 μπορεί να διασπαστεί μόνο μερικώς από την UV ακτινοβολία ενώ η κινητική σταθερά αυξάνει όσο αυξάνει και η ένταση της ακτινοβολίας. Η διεργασία φαίνεται να ακολουθεί κινητική ψευδο-πρώτης τάξης με θετική συσχέτιση με την ένταση της ακτινοβολίας και το υπεροξείδιο του υδρογόνου και αρνητική ως προς την αρχική συγκέντρωση της EE2. Παράλληλα μελετήθηκε και η μεταβολή της οιστρογονικότητας με τα αποτελέσματα να δείχνουν 95% απομάκρυνση ύστερα από 40 λεπτά αντίδρασης.. Οι Chowdhury et al. (2011) μελέτησαν της απομάκρυνση της E2 υπό την επίδραση ηλιακής ακτινοβολίας. Ο χρόνος ημίσειας ζωής της E2 υπολογίστηκε από 10-21 ώρες ανάλογα με τις πειραματικές συνθήκες, ενώ η κβαντική απόδοση υπολογίστηκε  $0.0033 \text{ mol Einstein}^{-1}$ . Ο ρυθμός της διάσπασης αυξήθηκε παρουσία νιτρικών ιόντων σιδήρου και χουμικών οξέων λόγω της φωτοευαισθητοποίησης ενώ τα διττανθρακικά μείωσαν την διάσπαση λόγω της δράσης τους σαν παγίδες των δραστικών ριζών. Παράλληλα η βέλτιστη απομάκρυνση παρατηρήθηκε στο ουδέτερο pH. Αύξηση της θολότητας οδήγησε επίσης σε μείωση της απομάκρυνσης της E2, ενώ η απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα ήταν πάντα μικρότερη από την αντίστοιχη της E2, πράγμα που υποδηλώνει την σταθερότητα των ενδιάμεσων παραπροϊόντων που σχηματίζονται.

## Κεφάλαιο 3 : Πειραματική Διαδικασία

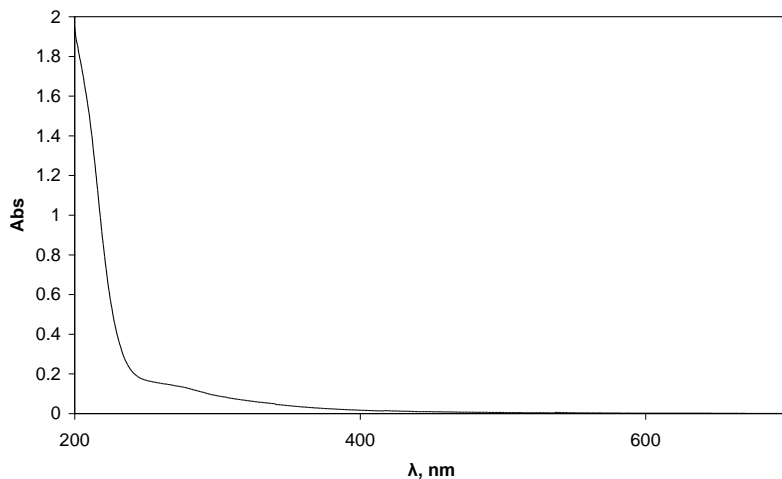
### 3.1 Παρασκευή διαλυμάτων

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων παρασκευάστηκαν διαλύματα της EE2 σε υπερκάθαρο νερό και σε βιολογικά επεξεργασμένα υγρά απόβλητα, τα οποία λήφθηκαν πριν ή μετά το στάδιο της χλωρίωσης. Τα λύματα διήθησαν πριν την πραγματοποίηση πειραμάτων με φίλτρα υάλου 0.45μm (με εξαίρεση τα πειράματα απολύμανσης που δεν προηγήθηκε διήθηση). Για την παρασκευή των διαλυμάτων, ζυγίστηκε μια μικρή ποσότητα οιστρογόνων περίπου 5 mg και διαλυτοποιήθηκαν σε 5 λίτρα είτε υπερκάθαρου νερού είτε επεξεργασμένου υγρού αποβλήτου με παρατεταμένη ανάδευσή τους, συνήθως για 2 έως 3 ημέρες, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και στο σκοτάδι, μιας και διαπιστώθηκε ότι οι εν λόγω ενώσεις δεν διαλυτοποιούνται εύκολα. Το προκύπτον διάλυμα με συγκέντρωση της τάξης του 1 mg/L (η ακριβής του συγκέντρωση μετρούταν κάθε φορά με υγρή χρωματογραφία) αραιωνόταν περαιτέρω για την παρασκευή των επιθυμητών διαλυμάτων των ενδοκρινικών διαταρακτών. Στον Πίνακα 3.1 φαίνονται τα χαρακτηριστικά των επεξεργασμένων αστικών λυμάτων πριν το στάδιο της χλωρίωσης από την εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων Δήμου Χανίων, που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα αυτής της εργασίας. Επίσης στο Σχήμα 3.1 φαίνεται το φάσμα απορρόφησης των επεξεργασμένων αστικών λυμάτων.

Πίνακας 3.1. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά επεξεργασμένων αστικών λυμάτων (Ε.Ε.Λ Χανίων).

Παράμετρος	COD mg/L	TOC mg/L	pH	Αγωγιμότητα μS/cm	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> mg/L	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/L	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> mg/L	Cl <sup>-</sup> mg/L	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/L
Πριν την Χλωρίωση	24	7.8	8	820	60	26	57	220	188
Μετά την Χλωρίωση	27	8.2	8	820	53.6	36.8	37	171.8	194

Οι ενδοκρινικοί διαταράκτες που μελετήθηκαν ήταν οι: 17α – αιθινυλ-οιστραδιόλη (17α – ethinylestradiol ή EE2, *p.a.* > 98%, *Fluka*), και η δισφαινόλη Α (Bisphenol A ή BPA, *p.a.* > 99%, *Sigma Aldrich*).

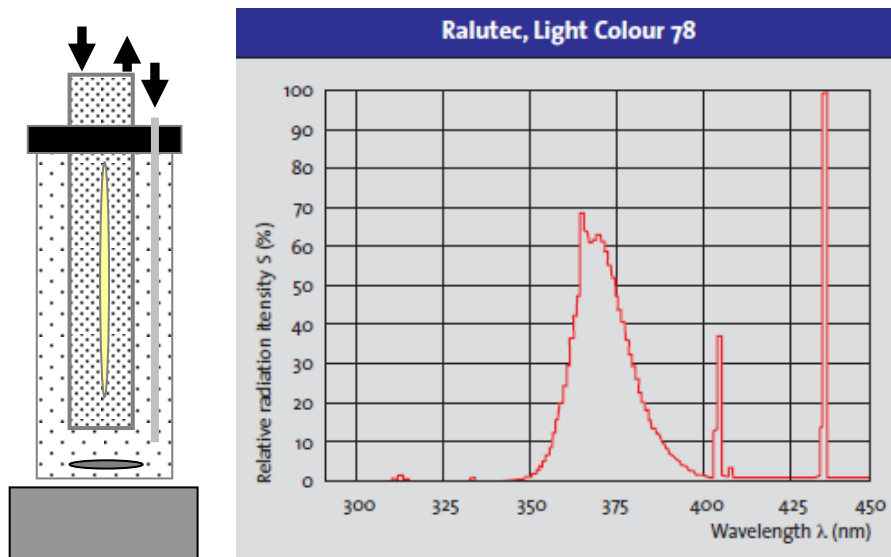


**Σχήμα 3.1.** Απορρόφηση επεξεργασμένων αστικών λυμάτων.

### 3.2 Αντιδραστήρας UVA

Τα πειράματα φωτο-διάσπασης UVA πραγματοποιήθηκαν σε έναν φωτο-αντιδραστήρα διαλείποντος έργου, εργαστηριακής κλίμακας, του οποίου η προμήθεια έγινε από την Ace Glass (Vineland, NJ, USA) και η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στο Σχήμα 3.2. Πρόκειται για έναν αντιδραστήρα που αποτελείται από ένα εσωτερικό διπλό, γυάλινο τοίχωμα, όπου εσωκλείεται η λάμπα ακτινοβολίας και ένα εξωτερικό κυλινδρικό δοχείο, στο οποίο πραγματοποιείται η φωτοχημική αντίδραση. Αυτά τα δύο τμήματα ενώνονται στο πάνω μέρος με εσωτερικό σπειρωτό βίδωμα με τη βοήθεια ενός νάυλον κυλινδρικού συνδέσμου. Το αντιδρών μίγμα τοποθετείται στο εξωτερικό κυλινδρικό τμήμα του αντιδραστήρα ενώ το εσωτερικό γυαλί διπλού τοιχώματος βυθίζεται μέσα στο αντιδρών μίγμα. Η λάμπα τοποθετείται μέσα στο εσωτερικό γυάλινο δοχείο και ψύχεται από νερό βρύσης, το οποίο κυκλοφορεί στο εσωτερικό του διπλού γυαλιού. Κατά τη διάρκεια των φωτοχημικών πειραμάτων, η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή στους  $28 \pm 2$  °C. Το τοίχωμα του εξωτερικού δοχείου καλύπτεται από αλουμινόχαρτο πάνω στο οποίο ανακλάται η ακτινοβολία, η οποία εξέρχεται του αντιδραστήρα. Αυτή η γεωμετρία του αντιδραστήρα είναι ιδανική για την πλήρη εκμετάλλευση της UVA ακτινοβολίας, που εκπέμπει η λάμπα.

Η παροχή ακτινοβολίας UVA γίνεται μέσω μιας λάμπας υδραργύρου χαμηλής πίεσης (9 W, Radium). Το φάσμα εκπομπής της λάμπας αποτελείται από διάφορες φασματικές γραμμές στην υπεριώδη UVA και την ορατή περιοχή, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.2. Η ροή φωτονίων που εκπέμπει η λάμπα προσδιορίστηκε ακτινομετρικά στα  $4.69 \times 10^{-6}$  einstein/s (Φροντιστής, 2011).

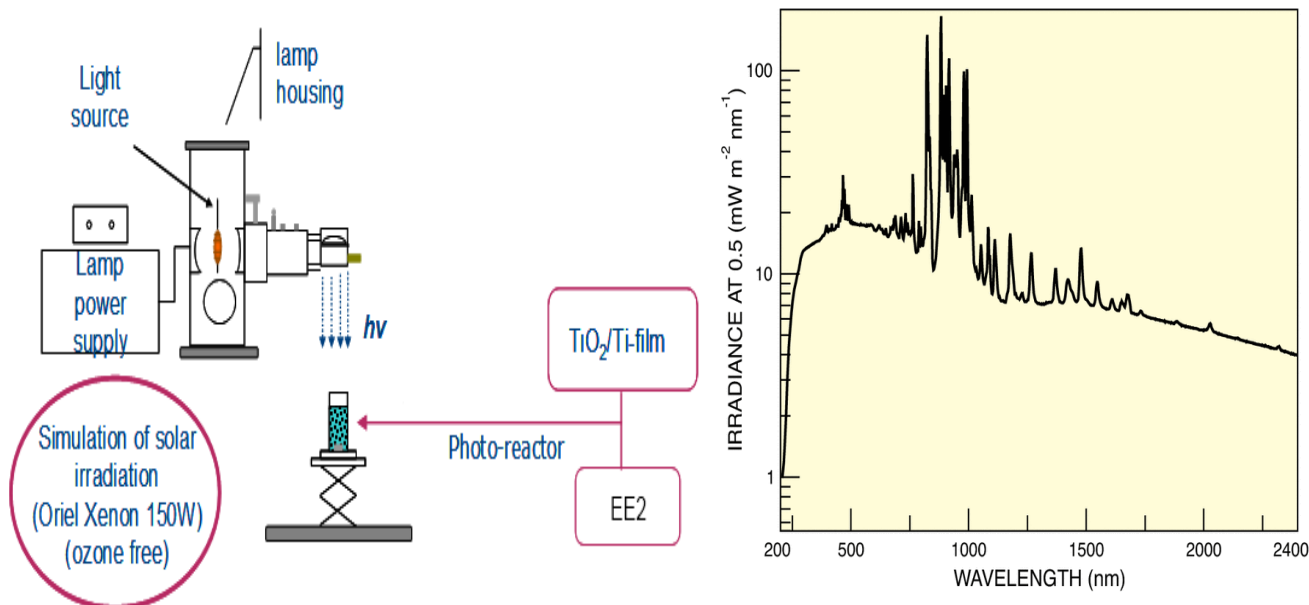


**Σχήμα 3.2.** Απεικόνιση φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα εργαστηριακής κλίμακας υπεριώδους ακτινοβολίας και φάσμα εκπομπής της λάμπας Radius – UVA 9 W.

### 3.3 Ηλιακή φωτο οξείδωση - Προσομοιωτής ηλιακής ακτινοβολίας

Στην περίπτωση της φωτο διάσπασης με ηλιακή ακτινοβολία πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε υπερκάθαρο νερό, σε εμφιαλωμένο νερό και σε επεξεργασμένα υγρά απόβλητα τα οποία λήφθηκαν πριν το στάδιο της χλωρίωσης. Ως πηγή ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκε ένας προσομοιωτής ηλιακής ακτινοβολίας του οίκου Newport, ο οποίος φέρει λάμπα ατμών Ξένου (Xe lamp) ισχύος 150 W (το φάσμα εκπομπής της οποίας φαίνεται στο Σχήμα 3.3). Ο αντιδραστήρας ήταν ένα κυλινδρικό διπλότοιχο ποτήρι ζέσεως Ace Glass (Vineland, NJ, USA) όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.3, ενώ ο όγκος του διαλύματος ήταν 300 mL. Μεταξύ των τοιχωμάτων του διπλότοιχου ποτηριού ζέσεως κυκλοφορούσε νερό μέσω ενός ψυγείου – κυκλοφορητή για την ψύξη του μίγματος. Το τοίχωμα του εξωτερικού δοχείου καλύπτεται από αλουμινόχαρτο πάνω στο οποίο ανακλάται η ακτινοβολία που εξέρχεται του αντιδραστήρα.





Σχήμα 3.3. Πειραματική διάταξη προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας και φάσμα εκπομπής της λάμπας Xenon 150 W.

### 3.4 Φωτόλυση και φωτοοξείδωση παρουσία UVC ακτινοβολίας

Στην περίπτωση της φωτόλυσης με ακτινοβολία UVC ο αντιδραστήρας ήταν κυλινδρικό διπλότοιχο ποτήρι ζέσεως Ace Glass (Vineland, NJ, USA) μέσα στο οποίο τοποθετείται ένα εσωτερικό δοχείο χαλαζία όπου και μπαίνει η λάμπα Hg χαμηλής πίεσης 8 W. Μεταξύ των τοιχωμάτων του διπλότοιχου ποτηριού ζέσεως κυκλοφορούσε νερό για την ψύξη. Το τοίχωμα του εξωτερικού δοχείου καλύπτεται από αλουμινόχαρτο πάνω στο οποίο ανακλάται η ακτινοβολία που εξέρχεται του αντιδραστήρα. Τα δείγματα που λαμβάνονται περιοδικά από τον αντιδραστήρα καθώς και το δείγμα σε χρόνο μηδέν συλλέγονται σε γυάλινα φιαλίδια και στην συνέχεια αναλύονται με υγρή χρωματογραφία (Φροντιστής, 2011).

### 3.5 Πρωτόκολλα και πειραματικές τεχνικές

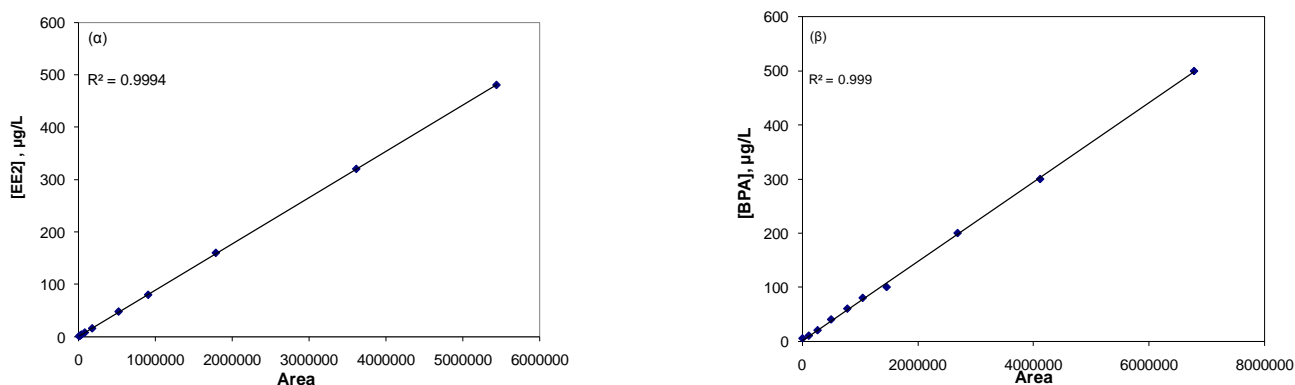
#### 3.5.1 Υγρή χρωματογραφία

Η αναλυτική μεθοδολογία στηρίχθηκε στην υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης με ανιχνευτές υπεριώδους – ορατού και φθορισμού (High Performance Liquid Chromatography – UV/Vis Diode Array/Fluorescence, HPLC – DAD/Fluorescence). Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν σε χρωματογράφο τύπου Alliance 2690 του οίκου Waters ο οποίος φέρει ανιχνευτές UV/Vis Diode Array (2996 PDA Detector) και φθορισμού (474 Scanning Fluorescence Detector). Ο διαχωρισμός των συστατικών του μίγματος πραγματοποιήθηκε σε χρωματογραφική στήλη του τύπου Luna C<sub>18</sub> με διαστάσεις 250×4.6 mm και μέγεθος σωματιδίων 5 μm, στην οποία έχει συνδεθεί προ – στήλη (Security guard) διαστάσεων 4×3 mm επίσης του οίκου Phenomenex. Η στήλη θερμοστατήθηκε στους 30 °C και ο όγκος εισαγωγής του μίγματος ήταν 100 μL. Η κινητή φάση αποτελούνταν από ισοκρατικό μίγμα ακετονιτριλίου/υπερκάθαρου νερού σε αναλογία 65/35 κατ' όγκο, με ροή 1 mL/min.

Οι ενώσεις EE2 και BPA ανιχνεύθηκαν με τον ανιχνευτή φθορισμού, στον οποίο το μήκος κύματος της διεγείρουσας ακτινοβολίας ήταν 280 nm, ενώ το μήκος κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας ήταν 305 nm. Ο συνολικός χρόνος ανάλυσης ήταν 7 λεπτά. Για την κατασκευή των καμπυλών βαθμονόμησης, πρότυπο διάλυμα της EE2 συγκέντρωσης 100 mg/L σε ακετονιτρίλιο αραιώθηκαν με υπερκάθαρο νερό σε συγκεντρώσεις που κυμάνθηκαν από 1 έως 480 μg/L για την EE2. Στην περίπτωση της BPA παρασκευάστηκαν επίσης διαλύματα σε μίγμα ακετονιτρίλιου – νερού (5 – 95%) στο εύρος 1 έως 480 μg/L ύστερα από ζύγιση 10 mg της ουσίας BPA. Όλα τα πρότυπα διαλύματα αναλύθηκαν δύο φορές και λήφθηκε ο μέσος όρος των δύο τιμών. Στα Σχήματα 3.7 και 3.8 δίνονται οι καμπύλες βαθμονόμησης για την EE2 και την BPA, αντίστοιχα. Επιπλέον, στον Πίνακα 3.5 δίνονται οι χρόνοι συγκράτησης των ουσιών,  $t_R$ , καθώς και τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης της EE2 και της BPA.

**Πίνακας 3.5.** Χρόνοι συγκράτησης,  $t_R$ , όρια ανίχνευσης (Limit of Detection, LOD) και όρια ποσοτικοποίησης (Limit of Quantitation, LOQ) των ενδοκρινικών διαταρακτών.

17α – Αιθινυλ – Δισφαινόλη Α οιστραδιόλη (EE2) (BPA)		
$t_R$ , λεπτά	5.126	4.334
LOD, μg/L	2.11	2.32
LOQ, μg/L	0.63	0.68



**Σχήμα 3.7.** Καμπύλη βαθμονόμησης (α) EE2, (β) BPA.

### 3.5.2 Χημικός απαιτούμενο οξυγόνο (COD)

Η πρότυπη μέθοδος προσδιορισμού του χημικός απαιτούμενου οξυγόνου (Chemical Oxygen Demand – COD) περιλαμβάνει την προσθήκη ενός οξειδωτικού ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), ενός καταλύτη (συνήθως άλας Ag) και θειϊκού οξέος σε ένα υδατικό διάλυμα του αποβλήτου. Κατόπιν, το δείγμα θερμαίνεται για 2 ώρες στους 150 °C και τέλος μέσω της μέτρησης της απορρόφησής του προσδιορίζεται η συγκέντρωση του COD. Κατά τον πειραματικό προσδιορισμό του COD, λαμβάνονται 2 mL κατάλληλα αραιωμένου διαλύματος, τα οποία προστίθενται σε φιαλίδιο (0 – 150 mg/L), εμπορικά διαθέσιμο από την εταιρεία Hach – Lange, που περιέχει

το αντιδραστήριο χώνευσης (86% θειϊκό οξύ, θειϊκό υδράργυρο και τριοξειδίο του χρωμίου) και αφού το μίγμα αναδευτεί καλά αφήνεται να θερμανθεί στους 150 °C για 2 ώρες. Το δείγμα αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ακολουθεί ανάλυση σε φασματοφωτόμετρο (Portable Data logging spectrophotometer της εταιρίας Hach, DR/2010), σε μήκος κύματος 620 nm. Η αρχική αραιώση του διαλύματος πρέπει να είναι τέτοια ώστε η ένδειξη του COD να βρίσκεται στην περιοχή μέτρησης του εμπορικού φιαλιδίου που χρησιμοποιείται, δηλαδή 0 – 150 mg/L (APHA, 1989).

### **3.5.3 Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC)**

Ο ολικός οργανικός άνθρακας (Total Organic Carbon – TOC) των αποβλήτων μετράται με τη μέθοδο της καύσης σε υψηλές θερμοκρασίες με τη βοήθεια ενός TOC αναλυτή 5050A της εταιρείας Shimadzu. Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο, το δείγμα ομογενοποιείται και αραιώνεται καταλλήλως ενώ μία μικροποσότητα αυτού εισάγεται στον αντιδραστήρα υψηλών θερμοκρασιών, στο εσωτερικό του οποίου βρίσκεται κατάλληλος καταλύτης οξειδωσης. Το νερό ατμοποιείται και ο οργανικός άνθρακας οξειδώνεται προς CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O. Το CO<sub>2</sub> από την οξείδωση του οργανικού και ανόργανου άνθρακα μεταφέρεται μέσω ενός αερίου ρεύματος προς μέτρηση σε έναν ανιχνευτή υπερύθρου (non-dispersive infrared analyzer) (APHA, 1989).

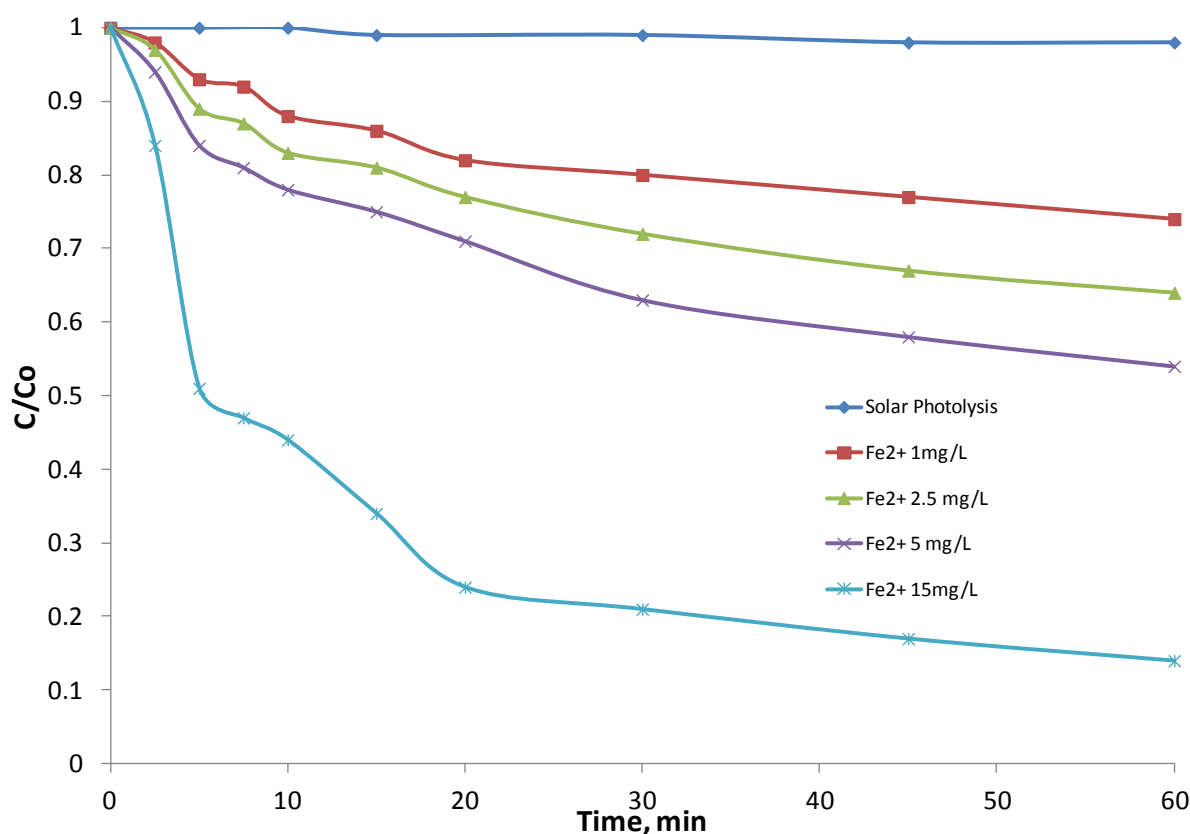
### **3.5.4 Μέτρηση pH, αγωγιμότητας, χρώματος, αρωματικών ενώσεων, ολικών στερεών σε υδατικά διαλύματα**

Όλες οι παρακάτω μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με πρότυπες τεχνικές και διαδικασίες (APHA, 1989). Μετρήσεις του pH των διαλυμάτων πραγματοποιήθηκαν με χρήση ενός ψηφιακού πεχάμετρου, pH Meter 225, της εταιρείας Mettler – Toledo Instruments. Η αγωγιμότητα των υγρών διαλυμάτων μετρήθηκε σε ένα ψηφιακό αγωγιμόμετρο της εταιρείας Mettler – Toledo Instruments. Στα δείγματα που λαμβάνονται, κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, μετράται και καταγράφεται το φάσμα της απορρόφησης του διαλύματος στο ορατό μήκος κύματος (400 – 700 nm), σε φασματοφωτόμετρο UVmini 1240, Shimadzu, έναντι τυφλού δείγματος με απεσταγμένο νερό. Η απομάκρυνση των αρωματικών ενώσεων των αποβλήτων ορίζεται ως η ποσοστιαία ελάττωση της απορρόφησης στα 254 nm, όπου και ανιχνεύονται οι αρωματικές ενώσεις. Η μέτρηση των ολικών στερεών πραγματοποιήθηκε μετά από διήθηση συγκεκριμένου όγκου του υγρού διαλύματος και ξήρανση του στερεού υπολείμματος στους 100 °C για 60 λεπτά. Η ποσότητα των στερεών που παραμένουν στο φίλτρο υποδηλώνει και την περιεκτικότητα του διαλύματος σε ολικά αιωρούμενα στερεά.

## Κεφάλαιο 4 : Αποτελέσματα

### 4.1 Η επίδραση της συγκέντρωσης $Fe^{2+}$

Αρχικά εξετάστηκε η επίδραση της συγκέντρωσης των ιόντων σιδήρου για την απομάκρυνση 100  $\mu\text{g/L}$  EE2 από δευτεροβάθμια εκροή στην οποία το pH είχε ρυθμιστεί στην τιμή 3 παρουσία προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας και τα αποτελέσματα συνοψίζονται στο Διάγραμμα 4.1. Πιο συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκαν πειράματα για  $[Fe^{2+}] = 0, 1, 2.5, 5$  και  $15 \text{ mg/L}$ . Όπως φαίνεται και από το Διάγραμμα 4.1 η αύξηση της συγκέντρωσης του σιδήρου οδήγησε σε αύξηση της απόδοσης. Για παράδειγμα η διάσπαση της EE2 ήταν 2%, 26%, 36%, 46% και 86%



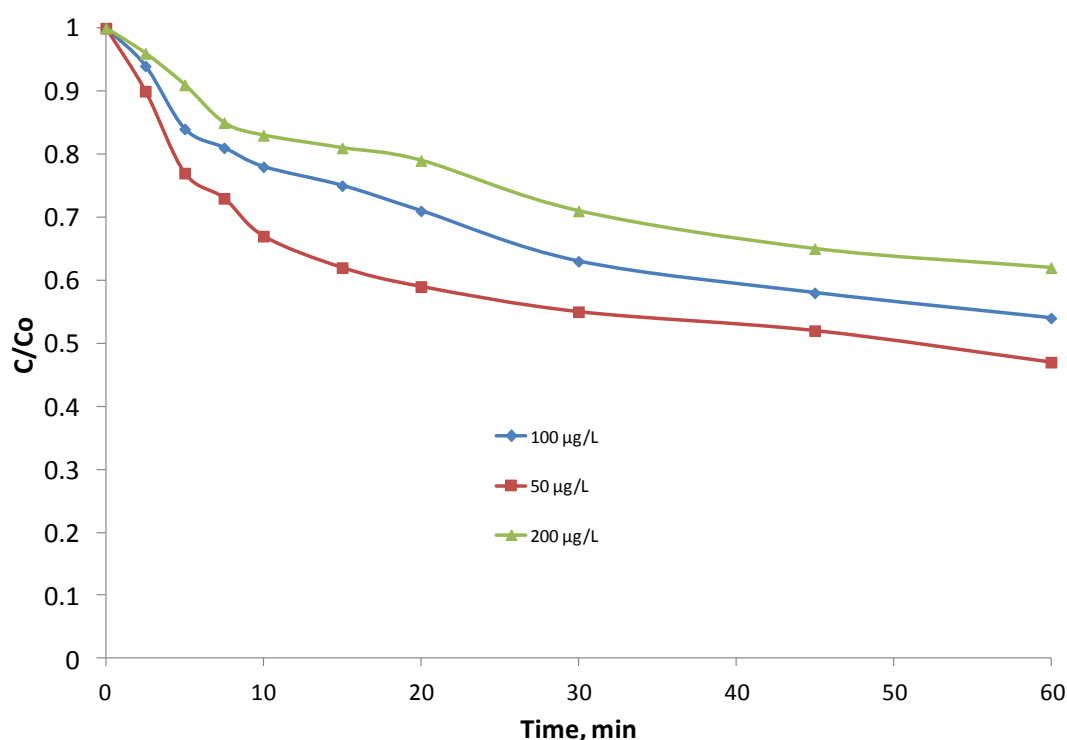
**Διάγραμμα 4.1** Απομάκρυνση 100  $\mu\text{g/L}$  EE2 από δευτεροβάθμια εκροή παρουσία 0, 1, 2.5, 5 και 15  $\text{mg/L}$   $Fe^{2+}$  παρουσία προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας

για τιμές  $[Fe^{2+}]$  0, 1, 2.5, 5 και 15  $\text{mg/L}$  αντίστοιχα. Δεν πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε μεγαλύτερες τιμές σιδήρου δεδομένου ότι το όριο της συγκέντρωσης σιδήρου στις εκροές σύμφωνα με την νομοθεσία είναι μεταξύ 3 - 10  $\text{mg/L}$  στις περισσότερες Ευρωπαϊκές χώρες. Από το Διάγραμμα 4.1 φαίνεται επίσης ότι

η φωτόλυση ηλιακής ακτινοβολίας δεν έχει πρακτικά καμία επίδραση στην αποδόμηση της EE2 πράγμα που εξηγεί εν μέρει γιατί αυτή ανιχνεύεται σε περιβαλλοντικά δείγματα.

#### 4.2 Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της EE2

Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε σταθερή συγκέντρωση  $Fe^{2+}$  ίση με 5 mg/L για την απομάκρυνση 50, 100 και 200  $\mu\text{g/L}$  EE2 από την δευτεροβάθμια εκροή όπου το pH ήταν ρυθμισμένο και αυτή την φορά στο 3, παρουσία πάντα προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας. Όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 4.2 αύξηση της συγκέντρωσης οδήγησε σε μικρότερη % απομάκρυνση της EE2.



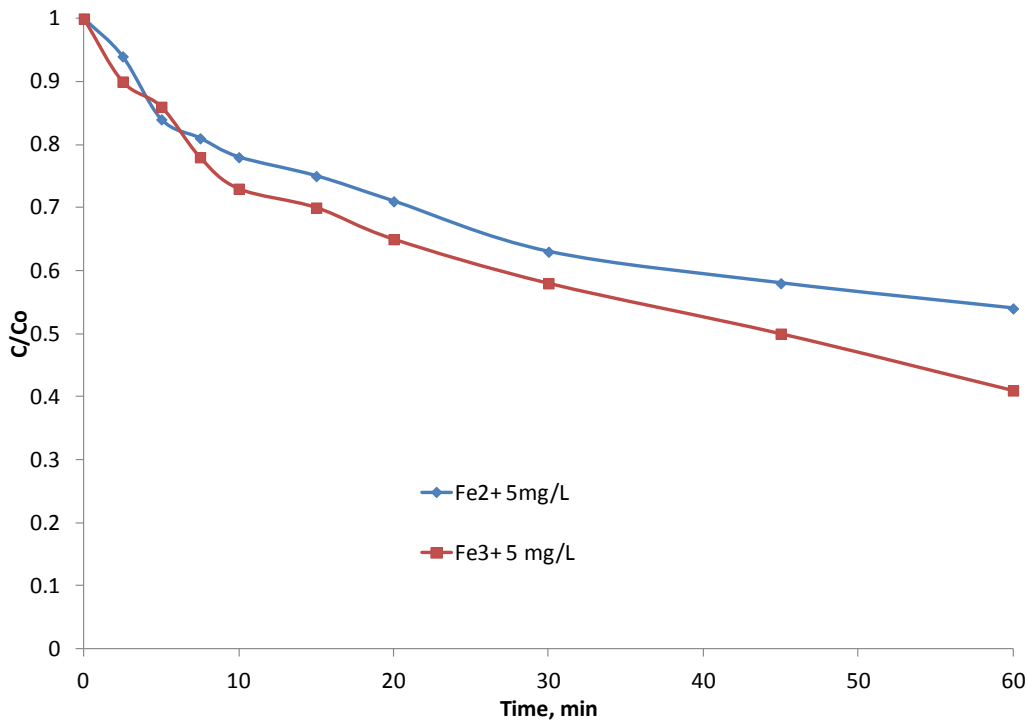
**Διάγραμμα 4.2** Απομάκρυνση 50,100 και 200  $\mu\text{g/L}$  EE2 από δευτεροβάθμια εκροή σε pH 3 και 5 mg/L  $Fe^{2+}$  παρουσία προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας.

Για παράδειγμα ύστερα από 60 λεπτά η απομάκρυνση ήταν 53%, 46% και 38% για αρχική συγκέντρωση EE2 ίση με 50, 100 και 200  $\mu\text{g/L}$ , αντίστοιχα.

#### 4.3 Η επίδραση του είδους των ιόντων σιδήρου

Σε μια άλλη σειρά πειραμάτων εξετάστηκε η επίδραση του είδους των ιόντων. Πιο συγκεκριμένα έγιναν πειράματα για την απομάκρυνση 100  $\mu\text{g/L}$  EE2 από δευτεροβάθμια εκροή όπου το pH είχε ρυθμιστεί στην τιμή 3 παρουσία προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας, και 5  $\mu\text{g/L}$   $Fe^{2+}$  ή  $Fe^{3+}$ .

Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Διάγραμμα 4.3 , σύμφωνα με το οποίο η χρήση τρισθενή σιδήρου δίνει ελαφρώς καλύτερα αποτελέσματα. Για παράδειγμα η % απομάκρυνση 100 µg/L EE2 σε 60 λεπτά ήταν 47% και 59% για τον δισθενή και τρισθενή σίδηρο αντίστοιχα. Είναι γνωστό από πολλές βιβλιογραφικές μελέτες ότι ο τρισθενής σίδηρος παρουσία υπεριώδους ακτινοβολίας ανάγεται σε δισθενή σίδηρο ενώ παράλληλα έχουμε και την δημιουργία οξειδωτικών ειδών όπως είδαμε αναλυτικότερα στο κεφάλαιο 2.

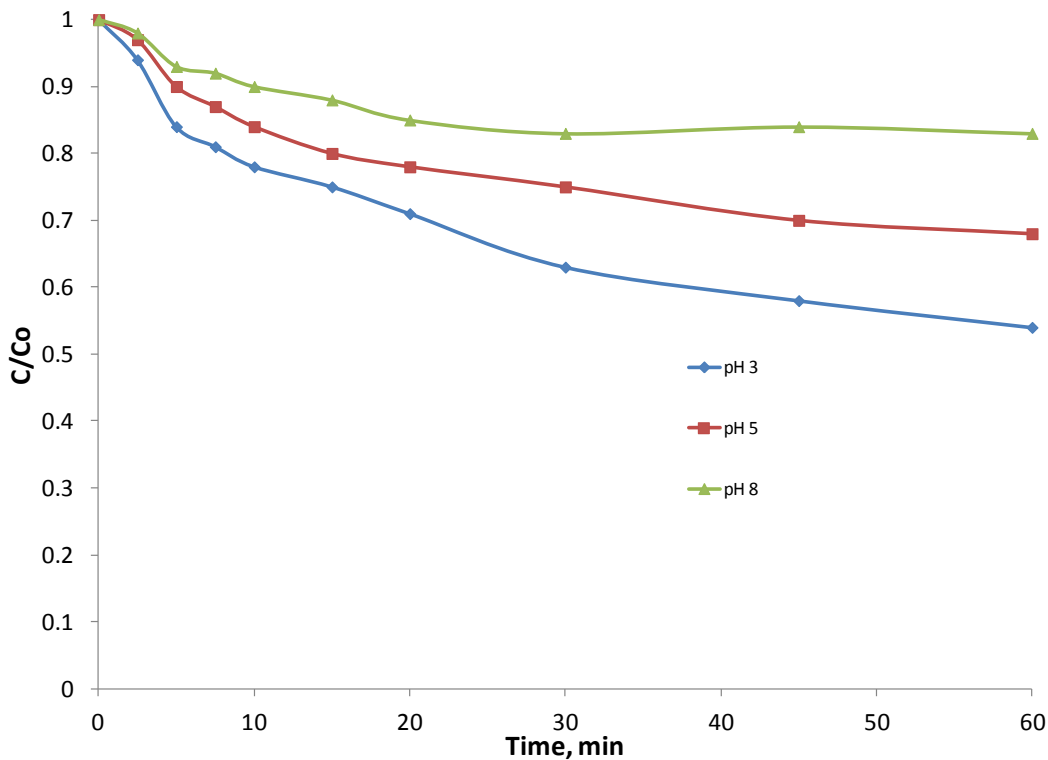


**Διάγραμμα 4.3** Απομάκρυνση 100 µg/L EE2 από δευτεροβάθμια εκροή σε pH 3 και 5 mg/L Fe<sup>2+</sup> ή Fe<sup>3+</sup> παρουσία προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας.

Παρόλα αυτά δεδομένου ότι η διαφορά στην απόδοση είναι σχετικά μικρή και η χρήση τρισθενή σιδήρου έχει μελετηθεί πιο εκτεταμένα στην βιβλιογραφία απ'ότι του δισθενη και λαμβάνοντας υπόψη μας επίσης ότι τα περισσότερα συστήματα Fenton και Photo-Fenton χρησιμοποιούν δισθενή σίδηρο, αποφασίσαμε να συνεχίσουμε την διερεύνηση των άλλων παραμέτρων που επηρεάζουν την διεργασία για την περίπτωση του δισθενούς σιδήρου.

#### 4.4 Η επίδραση του pH

Σε μια ακόμη σειρά πειραμάτων μελετήθηκε η επίδραση του pH στην απομάκρυνση της EE2. Αναλυτικότερα έγιναν πειράματα για την διάσπαση 100 µg/L EE2 από δευτεροβάθμια εκροή με την προσθήκη 5 mg/L Fe<sup>2+</sup> υπό την επίδραση προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας σε pH 3, 5 και 8 οπού ήταν και το φυσικό της δευτεροβάθμιας εκροής. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Διάγραμμα 4.4 όπου εύκολα μπορεί να διακρίνει κανείς ότι η απόδοση πέφτει όσο αυξάνεται το pH.

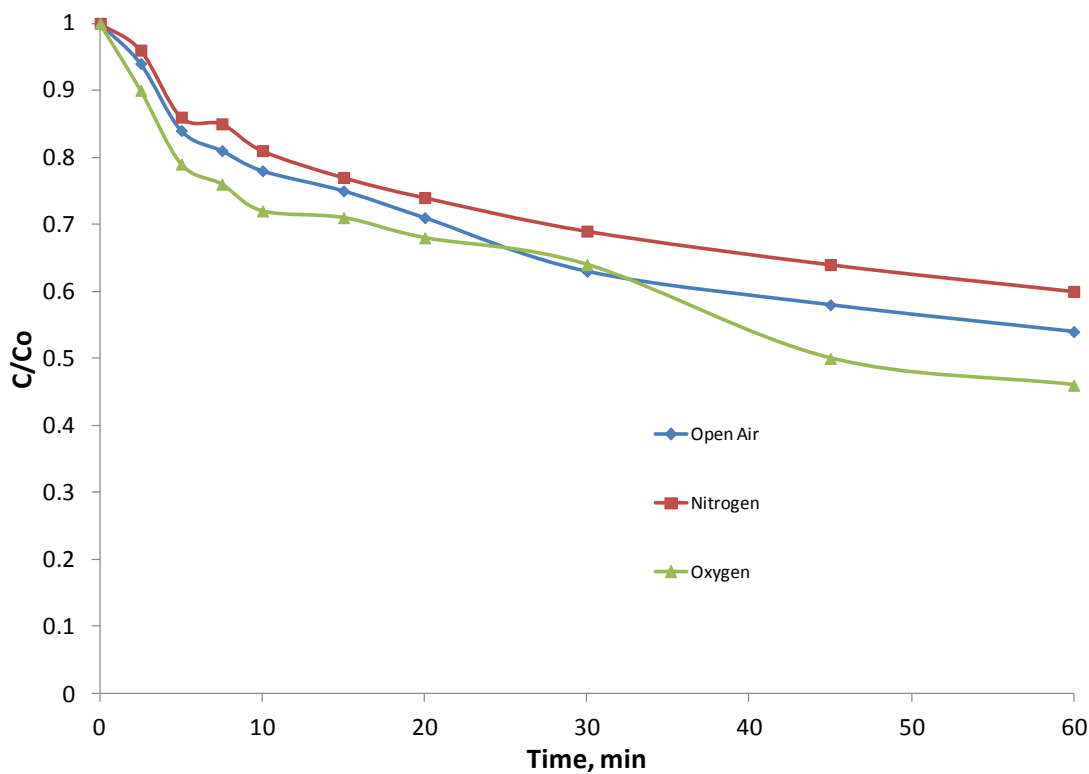


**Διάγραμμα 4.4** Απομάκρυνση 100  $\mu\text{g/L}$  EE2 από δευτεροβάθμια εκροή και 5  $\text{mg/L}$   $\text{Fe}^{2+}$  παρουσία προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας σε pH 3, 5 και 8.

Για παράδειγμα η % διάσπαση της EE2 είναι 17, 32 και 46% για pH ίσο με 8, 5 και 3, αντίστοιχα. Η μείωση της απόδοσης με την αύξηση του pH είναι αναμενόμενη μιας και είναι γνωστό όπως είδαμε και στο κεφάλαιο 2 ότι ο σίδηρος καθιζάνει σε υψηλά pH επομένως λιγότερη ποσότητα διαλυμένου σιδήρου είναι διαθέσιμη μέσα στο διάλυμα ώστε να παράγει ενεργές ρίζες για την οξείδωση της EE2.

#### 4.5 Η επίδραση του αερισμού

Όλα τα πειράματα μέχρι τώρα είχαν πραγματοποιηθεί σε ανοιχτό αντιδραστήρα σε ισορροπία με την ατμόσφαιρα (open air equilibrium) όπως περιγράφηκε αναλυτικά στο κεφάλαιο 3. Οπότε πραγματοποιήθηκε μια νέα σειρά πειραμάτων ώστε να μελετηθεί κατά πόσο η διαβίβαση οξυγόνου αλλά και η διαβίβαση αζώτου (και η απομάκρυνση επομένως του οξυγόνου) έχει επίδραση στην διάσπαση της EE2. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Διάγραμμα 4.5 όπου η



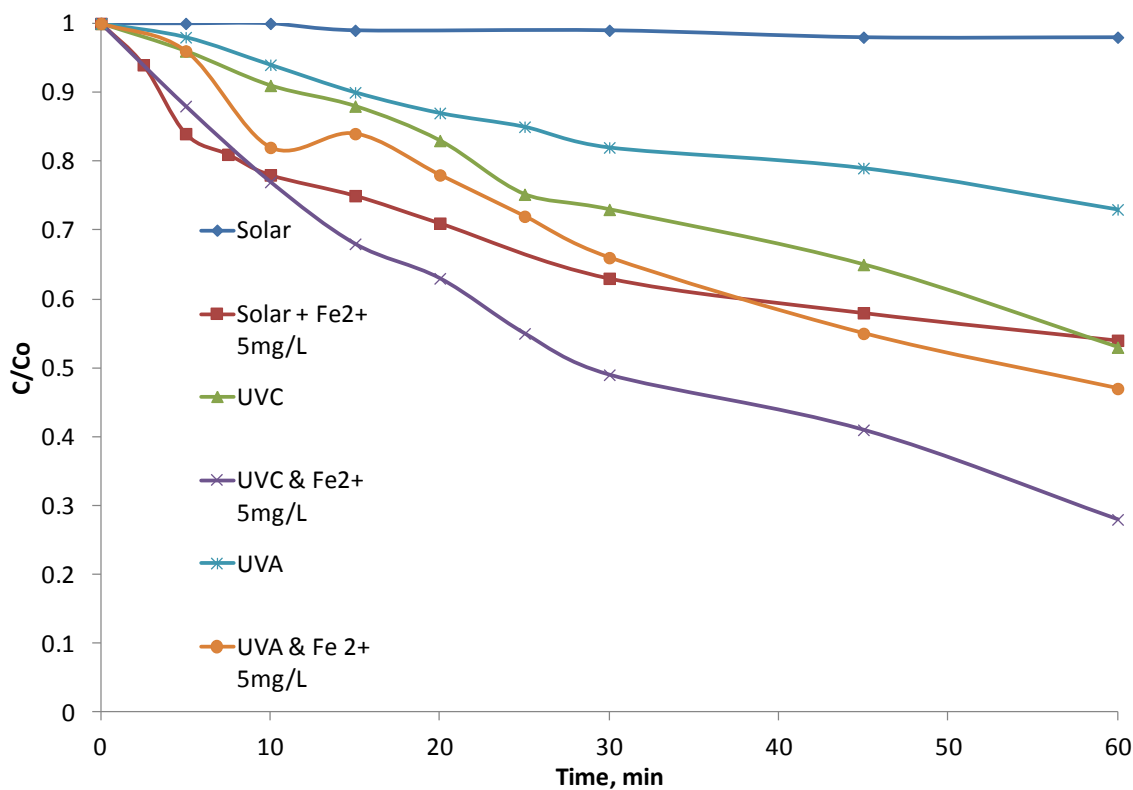
**Διάγραμμα 4.5** Απομάκρυνση 100  $\mu\text{g/L}$  EE2 από δευτεροβάθμια εκροή και 5  $\text{mg/L}$   $\text{Fe}^{2+}$  παρουσία προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας σε pH 3 με διαβίβαση οξυγόνου ή αζώτου.

διαβίβαση οξυγόνου φαίνεται ότι οδήγησε σε αύξηση της απόδοσης ενώ αντίθετα η διαβίβαση αζώτου οδήγησε σε μείωση της απομάκρυνσης της EE2. Παρόλα αυτά η διαφοροποίηση αυτή δεν είναι ιδιαίτερα μεγάλη. Για παράδειγμα η % απομάκρυνση της EE2 είναι 40%, 46% και 54% για την περίπτωση που έχουμε διαβίβαση αζώτου, καμία προσθήκη αερίου και προσθήκη οξυγόνου, αντίστοιχα.

#### 4.6 Η επίδραση της ακτινοβολίας

Στην επόμενη σειρά πειραμάτων μελετήθηκε η επίδραση της ακτινοβολίας στην αποδόμηση της EE2. Πιο συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκαν πειράματα φωτόλυσης παρουσία ή όχι 5  $\text{mg/L}$   $\text{Fe}^{2+}$  σε δευτεροβάθμια εκροή και pH 3 υπό την επίδραση προσομοιωμένης ηλιακής, UV – A και UV – C ακτινοβολίας. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στο Διάγραμμα 4.6.





**Διάγραμμα 4.6** Απομάκρυνση 100 µg/L EE2 από δευτεροβάθμια εκροή σε pH 3 και 0 – 5 mg/L Fe<sup>2+</sup> παρουσία UV – A, UV – C ή προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας.

Όπως φαίνεται η επίδραση του μήκος κύματος της ακτινοβολίας είναι σημαντική. Στην περίπτωση που έχουμε φωτόλυση χωρίς την προσθήκη Fe<sup>2+</sup> μεγαλύτερη απόδοση έχει η UV – C ακτινοβολία, ακολουθεί η UV – A ενώ ακολουθεί η προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία με σχεδόν μηδενική απόδοση. Για παράδειγμα η % διάσπαση 100 µg/L EE2 σε 60 λεπτά είναι 47%, 27% και 2% για UV – C, η UV – A και προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα αυτά ήταν αναμενόμενα αφού η EE2 απορροφά περισσότερο στο μήκος κύματος που εκπέμπει η λάμπα απο ότι στην περιοχή UV-A ενώ δεν απορροφά σχεδόν καθόλου στην ορατή περιοχή.

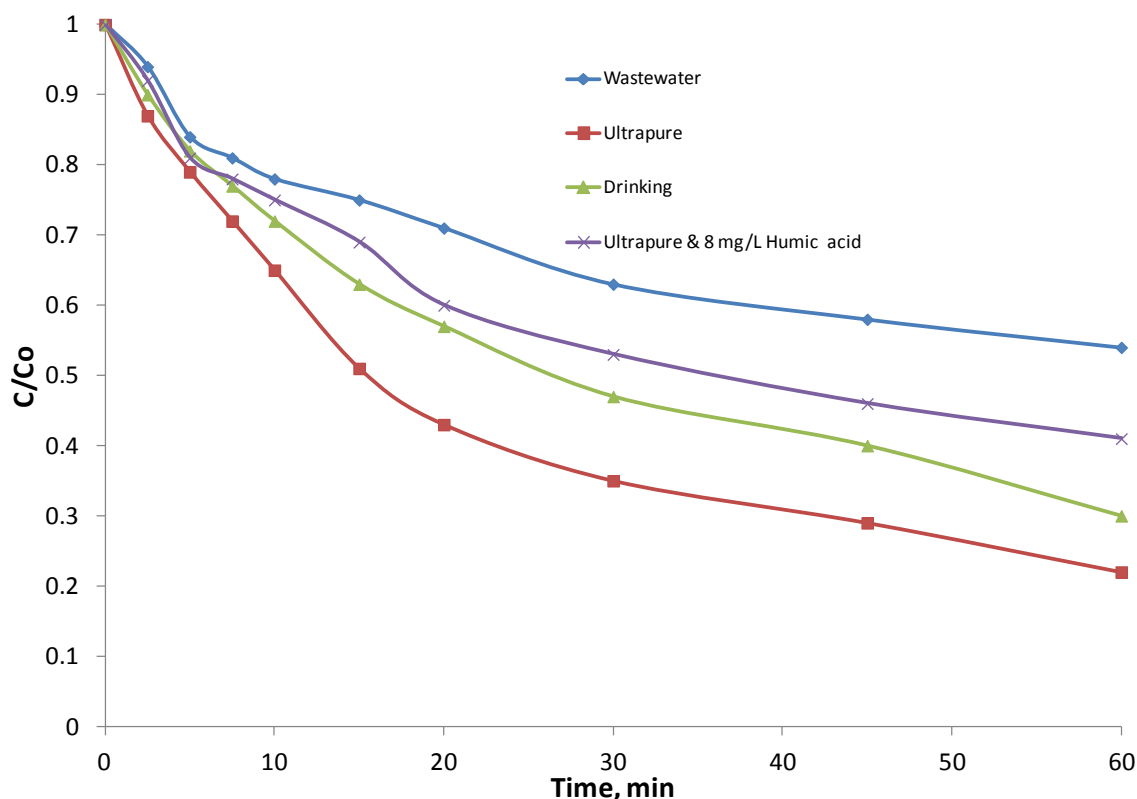
Στην περίπτωση που έχουμε την προσθήκη 5 mg/L Fe<sup>2+</sup> τα αποτελέσματα είναι και εδώ ανάλογα. Για παράδειγμα η % αποδόμηση της EE2 σε μία ώρα αντίδρασης ισούται με 72% 53% και 46% για UV – C, UV – A και προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία, αντίστοιχα. Επομένως η βελτίωση της απόδοσης λόγω της προσθήκης των ιόντων σιδήρου που προκύπτει αν αφαιρέσουμε τα παραπάνω ποσοστά είναι 25%, 19% και 44%. Επομένως μεγαλύτερη επίδραση του σιδήρου παρατηρείται στην περίπτωση της προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας τουλάχιστον στις πειραματικές συνθήκες που μελετήσαμε.

#### 4.7 Η επίδραση της υδατικής μήτρας

Μέχρι τώρα όλα τα πειράματα έχουν πραγματοποιηθεί σε δευτεροβάθμια εκροή δεδομένου ότι η EE2 έχει ανιχνευθεί συχνά σε εκροές εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων (αν και η αντίστοιχη συγκέντρωση είναι της τάξεως των ng/L). Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκαν κάποια πειράματα σε διαφορετικές υδατικές μήτρες, δηλαδή υπερκάθαρο νερό, εμφιαλωμένο νερό, δευτεροβάθμια εκροή και υπερκάθαρο νερό και 8 mg/L χουμικού οξέος ώστε να διερευνηθεί η επίδραση της σύστασης της υδατικής μήτρας στην απομάκρυνση 100 μg/L EE2 με την προσθήκη 5 mg/L Fe<sup>2+</sup> υπό την επίδραση ηλιακής ακτινοβολίας ενώ το pH ρυθμίστηκε στο 3 σε όλες τις υδατικές μήτρες ώστε να αποφευχθεί διαφοροποίηση στα αποτελέσματα λόγω της καθίζησης του σιδήρου στα διαφορετικά pH.

Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στο Διάγραμμα 4.7 όπου όπως φαίνεται τα καλύτερα αποτελέσματα παρατηρούνται στην περίπτωση του υπερκάθαρου νερού, ακολουθεί το πόσιμο, έπεται το υπερκάθαρο νερό με το χουμικό οξύ ενώ η διάσπαση πραγματοποιείται πιο αργά από όλες τις υδατικές μήτρες στην περίπτωση της δευτεροβάθμιας εκροής

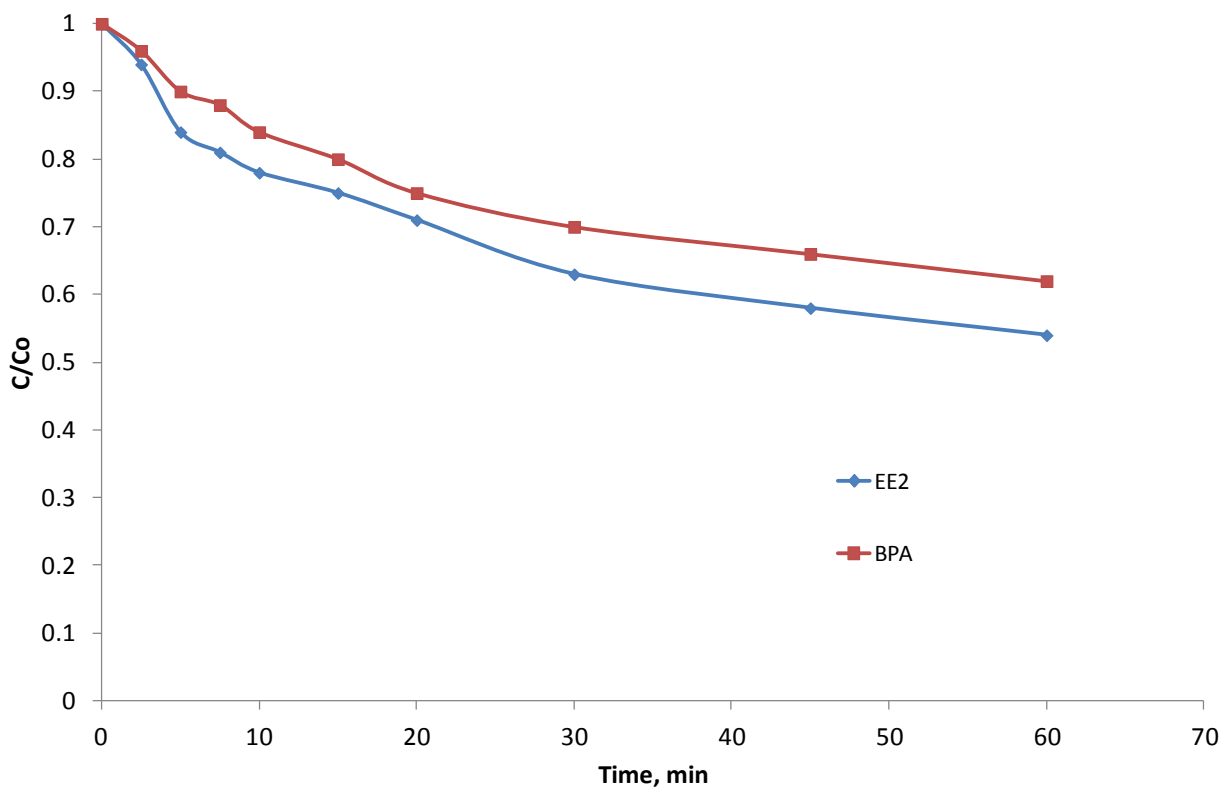
Παρόμοια αποτελέσματα έχουν αναφερθεί σε διάφορες διεργασίες προηγμένης οξειδωσης όπως για παράδειγμα η ετερογενής φωτοκατάλυση (Φροντιστής, 2011). Οι περισσότεροι ερευνητές αποδίδουν την υστέρηση αυτή στο ότι οι ενεργές ρίζες που προκύπτουν κατά την εκάστοτε διεργασία είναι μη εκλεκτικές επομένως η EE2 έχει να ανταγωνιστεί διάφορα οργανικά (πχ φυσικό οργανικό υλικό) ή ανόργανα συστατικά (πχ διττανθρακικά που περιέχει η υδατική μήτρα) ως προς την αντίδραση με τις διάφορες ενεργές ρίζες.



**Διάγραμμα 4.7** Απομάκρυνση 100  $\mu\text{g/L}$  EE2 σε pH 3 και 5 mg/L  $\text{Fe}^{2+}$  παρουσία προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας σε διάφορες υδατικές μήτρες.

#### 4.8 Οξείδωση άλλων ενδοκρινικών διαταρακτών

Στην συνέχεια για να μελετηθεί η απομάκρυνση σε άλλους ενδοκρινικούς διαταράκτες πραγματοποιήθηκαν πειράματα για την οξείδωση 100  $\mu\text{g/L}$  Δισφαινόλης Α (BPA) σε δευτεροβάθμια εκροή και pH 3 με την προσθήκη 5 mg/L  $\text{Fe}^{2+}$  υπό την επίδραση προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Διάγραμμα 4.8 όπου μπορεί κανείς να δει ότι η οξείδωση της BPA είναι ελαφρά πιο αργή από αυτή της EE2.

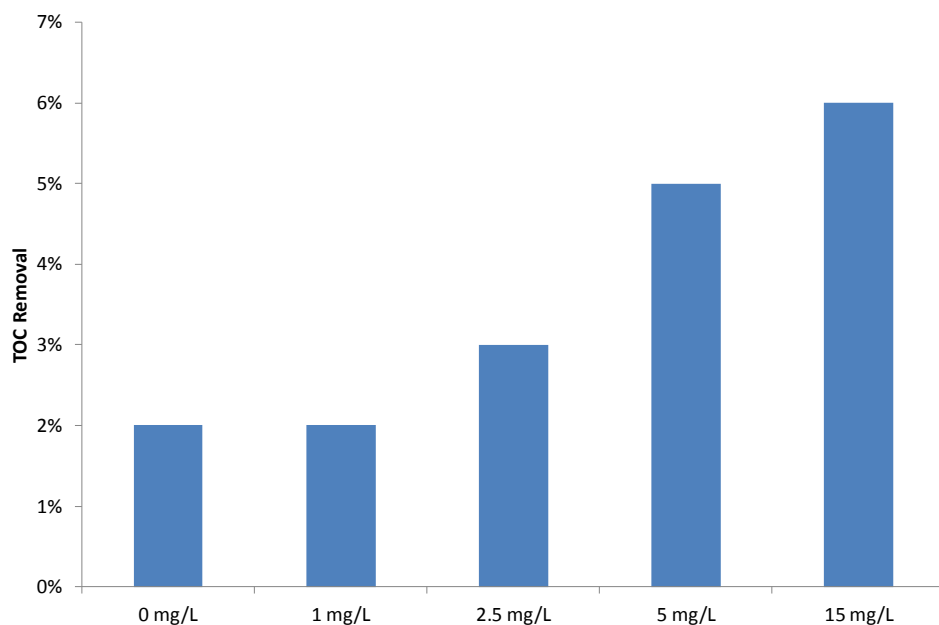


**Διάγραμμα 4.8** Απομάκρυνση 100  $\mu\text{g/L}$  EE2 και 100  $\mu\text{g/L}$  BPA με 5 mg/L  $\text{Fe}^{2+}$  παρουσία προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας σε δευτεροβάθμια εκροή με pH 3.

Για παράδειγμα η διάσπαση ύστερα από 60 λεπτά αντίδρασης ήταν ίση με 46% και 38% για την EE2 και την BPA αντίστοιχα.

#### 4.9 Απομάκρυνση ολικού οργανικού άνθρακα

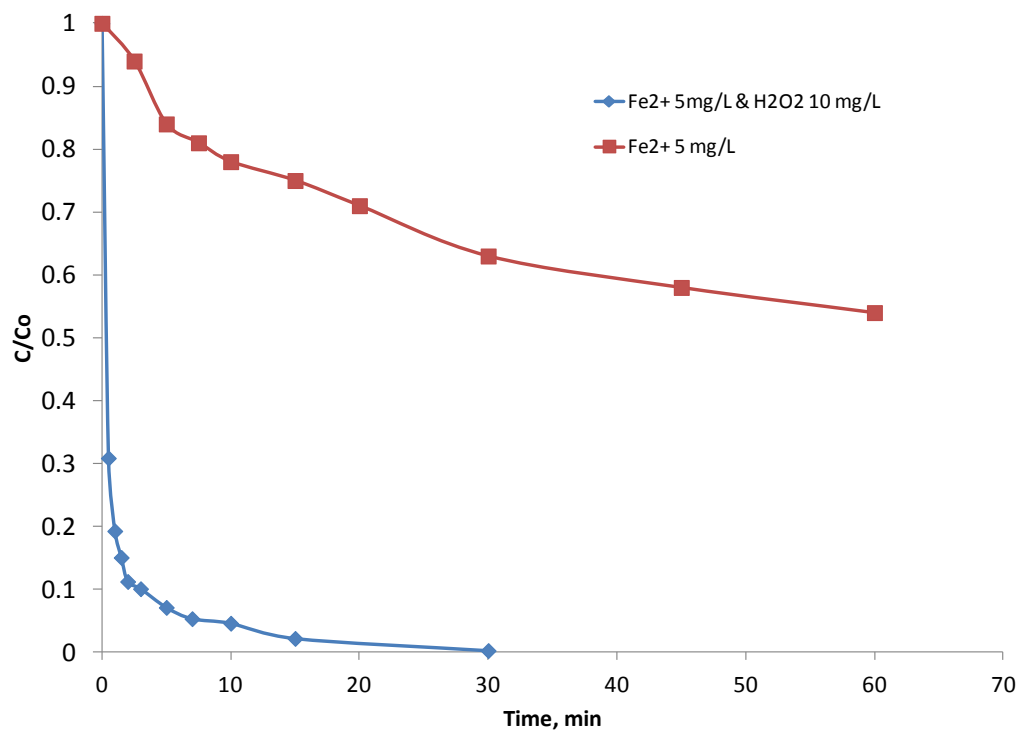
Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ολικού οργανικού άνθρακα για διάφορες συγκεντρώσεις  $\text{Fe}^{2+}$ . Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 4.9 η απομάκρυνση σε καμία περίπτωση δεν ξεπέρασε το 6% ύστερα από μία ώρα αντίδρασης. Λαμβάνοντας υπόψη μας και το πειραματικό σφάλμα μπορούμε να συμπεράνουμε ότι πρακτικά το TOC μένει αμετάβλητο, κάτι που είναι αναμενόμενο μιας και είναι γνωστό ότι η δευτεροβάθμια εκροή είναι ιδιαίτερα ανθεκτική σε περαιτέρω οξειδωση (Φροντιστής, 2011).



**Διάγραμμα 4.9** Απομάκρυνση ολικού οργανικού άνθρακα σε διάλυμα 100  $\mu\text{g/L}$  EE2 με 0-15  $\text{mg/L}$   $\text{Fe}^{2+}$  παρουσία προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας σε δευτεροβάθμια εκροή με pH 3.

#### 4.10 Η διεργασία Solar Fenton

Τέλος πραγματοποιήθηκε και ένα πείραμα Solar Fenton για την απομάκρυνση 100  $\mu\text{g/L}$  EE2 από δευτεροβάθμια εκροή σε pH 3 με δισθενή σίδηρο στα 5  $\text{mg/L}$  και [προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου 10  $\text{mg/L}$  για λόγους σύγκρισης. Όπως ήταν αναμενόμενο η διεργασία είναι κατά πολύ γρηγορότερη στην περίπτωση που έχουμε το υπεροξείδιο του υδρογόνου αντί για το οξυγόνο σαν δέκτη ηλεκτρονίων. Για παράδειγμα στην διεργασία Solar Fenton έχουμε διάσπαση της EE2 κατά 95% σε 10 μόλις λεπτά ενώ απουσία υπεροξειδίου η απομάκρυνση είναι μόλις 25% στο αντίστοιχο χρονικό διάστημα



**Διάγραμμα 4.10** Απομάκρυνση 100  $\mu\text{g/L}$  EE2 με 5  $\text{mg/L}$   $\text{Fe}^{2+}$  παρουσία προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας σε δευτεροβάθμια εκροή με pH 3 με  $\text{H}_2\text{O}_2$  0-10  $\text{mg/L}$ .

## **Κεφάλαιο 5 : Συμπεράσματα**

Το οξυγόνο μπορεί να δράσει ως αντικαταστάτης του υπεροξειδίου του υδρογόνου στις αντιδράσεις Photo - Fenton παρόλα αυτά αυτό συνοδεύεται από σημαντική μείωση της απόδοσης της διεργασίας. Δεδομένου όμως ότι η συγκέντρωση των ενδοκρινικών διαταρακτών στο περιβάλλον είναι πολύ χαμηλότερη από αυτή που μελετήθηκε στην παρούσα εργασία (ng/L) ενδεχομένως σε πραγματικές συγκεντρώσεις η διαβίβαση αέρα και επομένως οξυγόνου και χαμηλών συγκεντρώσεων σιδήρου να είναι αρκετή.

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την παρούσα εργασία είναι τα εξής :

- Η επίδραση της συγκέντρωσης του σιδήρου είναι σημαντική, μεγαλύτερη συγκέντρωση οδηγεί σε σημαντική αύξηση της απόδοσης της διεργασίας. Τουλάχιστον μέσα στο εύρος των συγκεντρώσεων που μελετήθηκαν
- Η χρησιμοποίηση τρισθενούς σιδήρου δίνει ελαφρώς καλύτερα αποτελέσματα από του τρισθενούς
- Το βέλτιστο pH είναι το 3 και η απόδοση πέφτει όσο αυξάνει το pH λόγω του ότι ο σίδηρος κατακρημνίζεται σε μορφή ιζήματος
- Η διαβίβαση οξυγόνου βελτιώνει την απόδοση ενώ η απουσία του (διαβίβαση αζώτου) οδηγεί σε μείωση της αποδόμησης
- Η επίδραση της υδατικής μήτρας είναι σημαντική. Η υστέρηση που παρατηρείται μεγαλώνει όσο αυξάνονται τα ιόντα και το οργανικό υλικό που περιέχει η υδατική μήτρα
- Η επίδραση της ακτινοβολίας είναι επίσης σημαντική. Τα καλύτερα αποτελέσματα παρατηρήθηκαν με την χρήση UV – C ακτινοβολίας
- Η απομάκρυνση της BPA έδωσε παρόμοια αποτελέσματα με αυτά της EE2
- Ο ολικός οργανικός άνθρακας έμεινε σχεδόν σταθερός ύστερα από μία ώρα αντίδρασης πράγμα που σημαίνει ότι έχουμε μερική οξειδωση και όχι ανοργανοποίηση.

Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί ότι στην εργασία αυτή δεν μελετήθηκε καθόλου η μεταβολή της οιστρογονικότητας. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι ενδεχόμενη διάσπαση της EE2 δεν συνοδεύεται κατ' ανάγκη από μείωση της οιστρογονικότητας των αποβλήτων (Φροντιστής, 2001) και επομένως και των πιθανών κινδύνων που συσχετίζονται με αυτή όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 1.

## **Κεφάλαιο 6 : Βιβλιογραφία**

### **6.1 Ξένη βιβλιογραφία**

- Arcand-Hoy, L., Nimrod, A. and Benson, W. (1998) Endocrine-modulating substances in the environment: estrogenic effects of pharmaceutical products. *International Journal of Toxicology* 17(2), 139-150.
- Birkett, J.W. and Lester, J.N. (2003) Endocrine disrupters in wastewater and sludge treatment processes, CRC.
- Carlsen, E., Giwercman, A., Keiding, N. and Skakkebaek, N.E. (1992) Evidence for decreasing quality of semen during past 50 years. *British Medical Journal* 305(6854), 609-613.
- Carp, O., Huisman, C. and Reller, A. (2004) Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry* 32(1-2), 33-177.
- Chowdhury, Rajib Roy, Paul A. Charpentier, and Madhumita B. Ray. "Photodegradation of 17 $\beta$ -estradiol in aquatic solution under solar irradiation: Kinetics and influencing water parameters." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 219, no. 1 (2011): 67-75.
- Colborn, T., vom Saal, F.S. and Soto, A.M. (1993) Developmental effects of endocrine-disrupting chemicals in wildlife and humans. *Environmental Health Perspectives* 101(5), 376-284.
- Feng, X., Ding, S., Tu, J., Wu, F. and Deng, N. (2005) Degradation of estrone in aqueous solution by photo-Fenton system. *Science of the Total Environment* 345(1-3), 229-237.
- Jurgens, M., Williams, R. and Johnson, A. (1999) Fate and behaviour of steroid oestrogens in rivers: a scoping study. Bristol, UK: Institute of Hydrology, Environment Agency. Report.
- Kremer, M.L. (1999) Mechanism of the Fenton reaction. Evidence for a new intermediate. *Physical Chemistry Chemical Physics* 1(15), 3595-3605.
- Liu, Bin, Feng Wu, and Nan-sheng Deng. "UV-light induced photodegradation of 17 $\alpha$ -ethynylestradiol in aqueous solutions." *Journal of hazardous materials* 98, no. 1 (2003): 311-316.
- Malato, S., Fernandez-Ibaez, P., Maldonado, M., Blanco, J. and Gernjak, W. (2009) Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today* 147(1), 1-59.
- Okkerman, P., Groshart, C. and Pijnenburg, A. (2001) Chemical study on estrogens. Report/Rijksinstituut voor Kust en Zee (Netherlands).
- Parsons, S. (2004) Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment, Iwa Publishing.
- Phillips, B. and Harrison, P. (1999) Overview of the endocrine disrupters issue. *Issues in Environmental Science and Technology* 12, 1-26.
- Raven, P and Johnson, S (1999) *Biology* 5th edition. McGraw Hill

- Shareef, A., Angove, M.J., Wells, J.D. and Johnson, B.B. (2006) Aqueous solubilities of estrone, 17 beta-estradiol, 17 alpha-ethynylestradiol, and bisphenol A. *Journal of Chemical and Engineering Data* 51(3), 879-881.
- Shore, L.S., Gurevitz, M. and Shemesh, M. (1993) Estrogen as an environmental pollutant. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 51(3), 361-366.
- Tabak, H.H. and Bunch, R.L. (1970) Steroid hormones as water pollutants. I. Metabolism of natural and synthetic ovulation-inhibiting hormones by microorganisms of activated sludge and primary settled sewage. *Developments in Industrial Microbiology* 11, 367-376.
- Ternes, T.A., Stumpf, M., Mueller, J., Haberer, K., Wilken, R.D. and Servos, M. (1999) Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants--I. Investigations in Germany, Canada and Brazil. *The Science of the Total Environment* 225(1-2), 81-90.
- Zhang, Y., Zhou, J. and Ning, B. (2007) Photodegradation of estrone and 17 [beta]-estradiol in water. *Water Research* 41(1), 19-26.
- Zhao, Y., Jiangyong, H. and Chen, H. (2010) Elimination of estrogen and its estrogenicity by heterogeneous photo-Fenton catalyst [beta]-FeOOH/resin. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 212(2-3), 94-100

## **6.2 Ελληνική βιβλιογραφία**

- Δραγανίγος Β., Ετερογενής φωτοκαταλυτική διάσπαση της συνθετικής ορμόνης EE2 στο νερό, Μάρτιος 2009.
- Δρόσου, Κ., Κινητική μελέτη της φωτοκαταλυτικής διάσπασης της φαρμακευτικής ουσίας σουλφαμεθοξαζόλιο σε υδατικές μήτρες. Μεταπτυχιακή διατριβή, Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, 2009.
- Πούλιος Ι. (1997) Προχωρημένες οξειδωτικές μέθοδοι αντιρύπανσης. Πανεπιστημιακές σημειώσεις. Α.Π.Θ Φροντιστής Ζ., Διδακτορική Διατριβή, Απομάκρυνση διαταρακτών ενδοκρινικής δράσης από την υδατική φάση με την χρήση προχωρημένων διεργασιών οξείδωσης, Χανιά 2011.



