



ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΧΑΝΙΑ ΙΟΥΛΙΟΣ 2011

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**ΑΝΟΔΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΕΝΔΟΚΡΙΝΙΚΩΝ
ΔΙΑΤΑΡΑΚΤΩΝ ΣΕ ΔΕΥΤΕΡΟΒΑΘΜΙΑ
ΕΚΡΟΗ**

ΕΚΠΟΝΗΣΗ :ΜΠΡΕΜΠΟΥ ΧΡΙΣΤΙΝΑ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ :ΜΑΝΤΖΑΒΙΝΟΣ ΔΙΟΝΥΣΙΟΣ

Περιεχόμενα

Πρόλογος.....	iii
Περίληψη.....	iv
1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΠΡΟΗΓΜΕΝΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ.....	1
1.1 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΑΔΑΜΑΝΤΑ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΕΝΟΥ ΜΕ ΒΟΡΙΟ	5
2 ΕΝΔΟΚΡΙΝΙΚΟΙ ΔΙΑΤΑΡΑΚΤΕΣ	10
2.1 17α -ΑΙΘΙΝΥΛΟΙΣΤΡΑΔΙΟΛΗ (EE2)	12
2.2 17β-ΟΙΣΤΡΑΔΙΟΛΗ (E2).....	13
2.3 ΔΙΣΦΑΙΝΟΛΗ Α (BPA).....	14
2.4 ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ-ΤΥΧΗ ΕΝΔΟΚΡΙΝΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΡΑΚΤΩΝ	15
2.5 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣ ΕΝΔΟΚΡΙΝΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΡΑΚΤΩΝ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΚΑΙ ΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΟ.....	19
2.6 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΣΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΕΝΔΟΚΡΙΝΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΡΑΚΤΩΝ	20
3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	22
3.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ	22
3.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ	22
3.3 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ	22
4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	24
4.1 Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΕΝΤΑΣΗΣ ΤΟΥ ΡΕΥΜΑΤΟΣ	24
4.2 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ EE2, E2, BPA	25
4.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΑΡΧΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ EE2	26
4.4 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ.....	28
4.5 ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΟΙΣΤΡΟΓΟΝΙΚΟΤΗΤΑΣ & ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ – ΧΡΗΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ ΩΣ ΤΡΙΤΟΒΑΘΜΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ.....	30
4.5.1 ΑΔΡΑΝΟΠΟΙΗΣΗ ΕΝΤΕΡΟΒΑΚΤΗΡΙΔΙΩΝ <i>E.Coli</i>	30
4.5.2 ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΟC ΚΑΙ COD	31
4.5.3 ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΧΟΥΜΙΚΩΝ ΟΞΕΩΝ	32
4.5.4 ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΟΙΣΤΡΟΓΟΝΙΚΟΤΗΤΑΣ.....	32
4.6 ΑΝΤΙΣΥΛΛΗΠΤΙΚΟ ΧΑΠΙ YASMIN	34
5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	36
Βιβλιογραφία.....	38

Πρόλογος

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών και Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Διονύση Μαντζαβίνο για την ανάθεση της παρούσας εργασίας αλλά και για την άριστη συνεργασία.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στον Ζαχαρία Φροντιστή, για την βοήθεια και την υποστήριξη από την αρχή μέχρι την ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας αλλά και για την άριστη συνεργασία.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής κ. Δανάη Βενιέρη και κ. Αλέξανδρο Κατσαούνη για τον χρόνο που διέθεσαν για την αξιολόγηση της εργασίας αυτής.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους με βοήθησαν προσφέροντας μου την τόσο σημαντική ηθική συμπαράσταση κατά τη διάρκεια της φοίτησης μου στο Πολυτεχνείο Κρήτης.

Περίληψη

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή μελετήθηκε η ηλεκτροχημική οξείδωση ενδοκρινικών διαταρακτών με την χρήση ανόδου αδάμαντα εμπλουτισμένου με βόριο.

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα για την μελέτη της επίδρασης της έντασης του ρεύματος ($0-2.6 \text{ mA/cm}^2$), της αρχικής συγκέντρωση της 17-α αιθινυλοιστραδιόλης (EE2) ($55-1000 \text{ μg/L}$), διάφορων ηλεκτρολυτών (NaCl , HClO_4 , Na_2SO_4 του ενεργού χλωρίου (υπερκάθαρο νερό και δευτεροβάθμια εκροή) καθώς και η απομάκρυνση των διαταρακτών ενδοκρινικής δράσης 17-β οιστραδιόλης (E2) και δισφαινόλης Α (BPA). Μελετήθηκε επίσης η ταυτόχρονη απολύμανση, μεταβολή της οιστρογονικότητας, μεταβολή TOC και COD αλλά και η απομάκρυνση οργανικού υλικού.

Η διάσπαση της EE2 στην δευτεροβάθμια εκροή αυξάνει με μια αύξηση της έντασης του ρεύματος και χρειάζονται περίπου 5-7 λεπτά για ολική μετατροπή της EE2 στα $2.6-2.1 \text{ mA cm}^{-2}$. Η απομάκρυνση της EE2 φαίνεται να ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης για τα 5 πρώτα λεπτά αντίδρασης ως προς την συγκέντρωση με την κινητική σταθερά να ισούται με $9 \pm 0.3 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, ενώ παρατηρήθηκε ότι για χρόνους επεξεργασίας μεγαλύτερους από 5 λεπτά, ο ρυθμός διάσπασης γίνεται ταχύτερος πιθανότατα λόγω της αυξημένης παραγωγής ενεργού χλωρίου λόγω της ηλεκτρόλυσης των ιόντων χλωρίου που υπάρχουν ήδη στην δευτεροβάθμια εκροή.

Με την προσθήκη 0.1 M NaCl , λόγω των ιόντων χλωρίου που δημιουργούνται, παρατηρείται μεγάλη αύξηση της απόδοσης της ηλεκτροχημικής οξείδωσης με ολική απομάκρυνση της EE2 στο 1 λεπτό ενώ αντίθετα με την προσθήκη $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ παρατηρείται ότι ενώ η ολική απομάκρυνση της EE2 πραγματοποιείται στα 7.5 λεπτά, δηλαδή στον ίδιο χρόνο με το πείραμα χωρίς ηλεκτρολύτη, ο ρυθμός αντίδρασης είναι πιο μικρός αρχικά. Αν και από το SO_4^{2-} μπορούν να σχηματισθούν ρίζες $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, υπάρχει πιθανότητα να μην ευνοείται ο σχηματισμός τους στο pH 8, η οι ρίζες να δρουν επιλεκτικά προς την οξείδωση άλλων οργανικών ενώσεων.

Ο ρόλος των ιόντων χλωρίου επιβεβαιώθηκε εμμέσως με ένα πείραμα που πραγματοποιήθηκε σε υπερκάθαρο νερό και ηλεκτρολύτη 0.1 M HClO_4 . Η διάσπαση της EE2 στο υπερκάθαρο νερό επιτυγχάνεται στα 20 λεπτά ενώ στην δευτεροβάθμια εκροή μόλις

στα 6. Η εξήγηση πιθανώς είναι ότι στην δευτεροβάθμια εκροή υπάρχει ενεργό χλώριο το οποίο έχει οξειδωτική δράση.

Επίσης, πραγματοποιήθηκε ένα πείραμα με διάλυμα αντισυλληπτικού χαπιού σε δευτεροβάθμια εκροή αλλά και σε υπερκάθαρο νερό με στόχο να μελετηθεί η απομάκρυνση της EE2. Η ολική απομάκρυνση παρατηρήθηκε στα 60 λεπτά για την δευτεροβάθμια εκροή και στον ίδιο χρόνο αλλά με πιο αργό ρυθμό στο υπερκάθαρο νερό πιθανώς λόγω του ενεργού χλωρίου, συγκριτικά πολύ αργότερα από τα παρόμοια πειράματα με την καθαρή EE2 όπου η απομάκρυνση γινόταν στα 7.5 και 20 λεπτά αντίστοιχα. Αυτό πιθανώς οφείλεται στην ορμόνη προγεστερόνη που αποτελεί το δεύτερο κύριο συστατικό του αντισυλληπτικού χαπιού.

Τέλος, για να μελετηθεί η αποδοτικότητα της διεργασίας ως τριτοβάθμια επεξεργασία πραγματοποιήθηκε ένα πείραμα όπου πραγματοποιείται πλήρης απολύμανση και απομάκρυνση της EE2 σε 1.5 και 3.5 λεπτά αντίδρασης, αντίστοιχα, με απομάκρυνση της οιστρογονικότητας περίπου 50%, γεγονός που υποδηλώνει τον σχηματισμό παραπροϊόντων της EE2 ή του οργανικού υλικού οιστρογονικά ενεργών. Η απομάκρυνση του COD έφτασε το 85% σε 30 λεπτά, ενώ ο δείκτης SUVA μειώθηκε από 1.6 σε 1.2 L/(mg m).

Συνολικά, η ηλεκτροχημική οξείδωση με αδάμαντα εμπλουτισμένο με βόριο αποδείχθηκε μια απλή και αποτελεσματική μέθοδος για την απομάκρυνση της EE2 αλλά και άλλων ενδοκρινικών διαταρακτών. Επίσης με την ταυτόχρονη απολύμανση και απομάκρυνση EE2, μείωση του COD, μείωση δείκτη SUVA που επετεύχθησαν σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα, η μέθοδος αυτή θα μπορούσε να αποτελέσει στάδιο τριτοβάθμιας επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΠΡΟΗΓΜΕΝΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ

Η διαχείριση και επεξεργασία αστικών και άλλων υγρών αποβλήτων αποτελεί μια από τις σημαντικότερες διαδικασίες προστασίας του περιβάλλοντος και της δημόσιας υγείας. Πέρα από τα καθαρά περιβαλλοντικά προβλήματα που προκαλεί η διάθεση των ανεπεξέργαστων λυμάτων, όπως ο ευτροφισμός, η ρύπανση και ουσιαστικά η υποβάθμιση επιφανειακών και υπόγειων νερών αποτελούν απειλή τόσο για την οικονομική ευημερία όσο και για την ασφάλεια εκατομμυρίων ανθρώπων σε όλο τον πλανήτη. Ταυτόχρονα το φαινόμενο της λειψυδρίας, που μαστίζει περίπου το 1/5 του παγκόσμιου πληθυσμού, απαιτεί τη δημιουργία εναλλακτικών πηγών νερού, τουλάχιστον για μια σειρά από χρήσεις όπως για παράδειγμα την άρδευση. Μια τέτοια εναλλακτική πηγή νερού είναι και τα κατάλληλα επεξεργασμένα υγρά απόβλητα (Μανιός 2003).

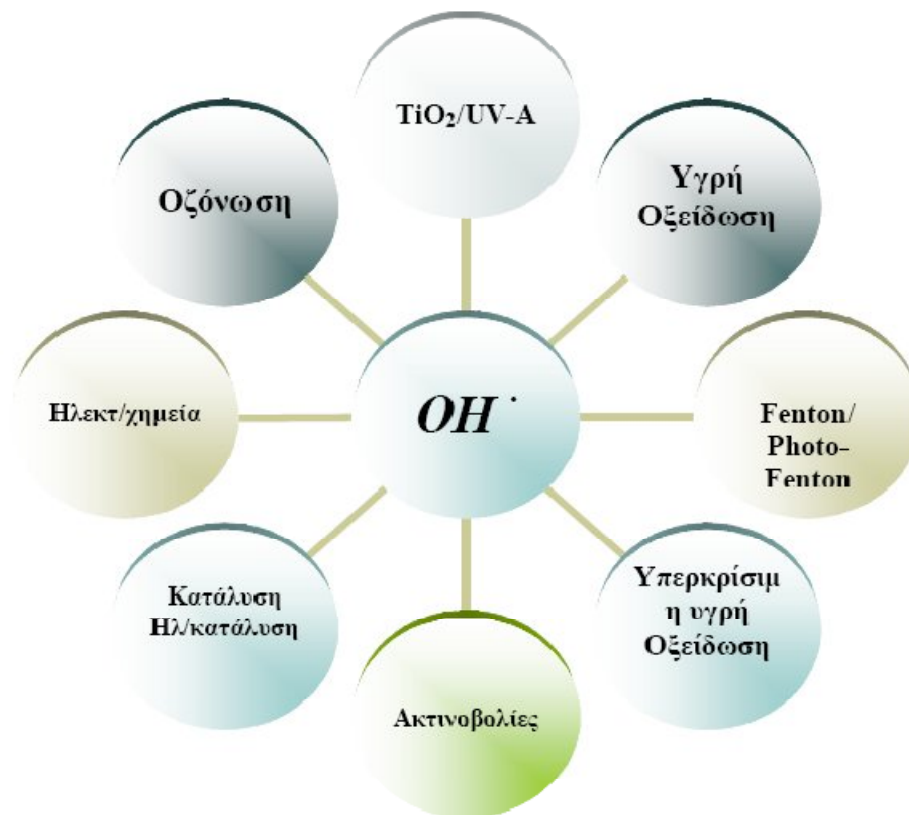
Οι κλασσικές φυσικοχημικές μέθοδοι αντιμετώπισης της ρύπανσης του νερού και από μόνες τους δεν κρίνονται ικανοποιητικές, διότι κατά μεγάλο μέρος κάνουν απλά μεταφορά του προβλήματος από την μία φάση στην άλλη. Ειδικά στην περίπτωση του πόσιμου νερού η χρήση αυτών μόνο των μεθόδων κρίνεται ως πλήρως ανεπαρκής.

Αλλά και οι βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας, οι οποίες βρίσκουν μεγάλη εφαρμογή σήμερα, σε πολλές περιπτώσεις κρίνονται από μόνες τους ως αναποτελεσματικές και αντιοικονομικές, λόγω της παρουσίας πολύπλοκων μορίων που δεν βιοαποδομούνται ή αποδομούνται πολύ δύσκολα όπως είναι οι τασιενεργές και χρωστικές ουσίες. Επιπλέον αδυνατούν να επιλύσουν προβλήματα επεξεργασίας λυμάτων, τα οποία περιέχουν τοξικές ουσίες όπως είναι οι τα φυτοφάρμακα και οι φαρμακευτικές ουσίες.

Η πλήρης καταστροφή (οξείδωση) των πιο επικίνδυνων οργανικών ενώσεων, οι οποίες αποτελούν ιδιαίτερο κίνδυνο για την ισορροπία των οικοσυστημάτων, μπορεί να επιτευχθεί με την χρήση χημικών μεθόδων οξείδωσης που μετατρέπουν τις ενώσεις αυτές σε πλέον ακίνδυνες μορφές (CO_2 , H_2O , ανόργανες ουσίες) ή σε οργανικά μόρια μικρότερου μοριακού βάρους, τα οποία μπορούν κατόπιν να βιοαποικοδομηθούν ευκολότερα.

Στο πλαίσιο αναζήτησης μεθόδων εναλλακτικών στις ήδη υπάρχουσες και φιλικών προς το περιβάλλον (καθαρές τεχνολογίες), μπορεί να ενταχθεί και το αυξανόμενο ενδιαφέρον τελευταία για την χρησιμοποίηση των λεγόμενων "Προχωρημένων Οξειδωτικών Μεθόδων Αντιρρύπανσης (Advanced Oxidation Processes)" (ΠΟΜΑ). Με τον

όρο αυτό εννοούνται κυρίως εκείνες οι τεχνολογίες οι οποίες στηρίζονται στην χρήση μεθόδων όπως η φωτόλυση (UV-B,C), η οζονόλυση (O_3 , O_3 /UV-B, O_3 / H_2O_2), H_2O_2 /UV-B, η ετερογενής φωτοκατάλυση (TiO_2 /UV-A), το αντιδραστήριο Fenton και Photo-Fenton, η ηλεκτροχημική οξείδωση, κ.α.



Σχήμα 1. Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης

Η ραγδαία ανάπτυξή τους την τελευταία δεκαετία οφείλεται, αφενός στην ικανότητά τους να αδρανοποιούν τις πλέον βλαβερές και τοξικές ή μη βιοαποδομήσιμες οργανικές ουσίες που συναντώνται στην υγρή και αέρια φάση, αφετέρου δε στους ολοένα και πιο αυστηρούς περιβαλλοντικούς νόμους που θέτει σε εφαρμογή η πολιτεία. Μερικές από αυτές βρίσκονται ήδη στο στάδιο της εφαρμογής, άλλες δε στο στάδιο της ανάπτυξης ή της εφαρμογής σε πιλοτική κλίμακα.

Σημαντικότερο από αυτά τα ενδιαμέσια αποτελούν οι ρίζες υδροξυλίου ($\bullet\text{OH}$), οι οποίες με δυναμικό οξείδωσης 2.8V αποτελούν ιδιαίτερα ισχυρά οξειδωτικά μέσα (αποτελούν το ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο μετά το φθόριο, Πίνακας 1) και επιπλέον δεν ρυπαίνουν το περιβάλλον. Οι ρίζες υδροξυλίου ως ισχυρά οξειδωτικά σώματα αντιδρούν με τις οργανικές ενώσεις αποσπώντας άτομα υδρογόνου H (κορεσμένοι υδρογονάνθρακες) ή προστίθενται στο μόριο (ακόρεστοι, αρωματικοί υδρογονάνθρακες) δημιουργώντας υπεροξειδικές ρίζες. Οι τελευταίες προκαλούν οξειδωτικές θερμικές αντιδράσεις, οι οποίες τελικά οδηγούν στην πλήρη μετατροπή των οργανικών ενώσεων σε CO_2 , H_2O και ανόργανα άλατα (Πούλιος 2001).

Πίνακας 1. Δυναμικό Οξείδωσης διάφορων χημικών οξειδωτικών ουσιών (Πούλιος 2001).

Οξειδωτικό	(V)	Οξειδωτικό	(V)
F_2	3.03	MnO_4	1.68
$\bullet\text{OH}$	2.80	ClO_2	1.57
O	2.42	HClO	1.49
O_3	2.07	Cl_2	1.36
H_2O_2	1.78	Br_2	1.09

Οι σταθερές ταχυτήτων αντιδράσεων (relative rate constant) οξείδωσης για μια σειρά οργανικών μορίων σε σχέση με το όζον και τις ρίζες υδροξυλίου παρουσιάζονται στον Πίνακα 2. Αυτές οι ταχύτητες επιβεβαιώνουν την αποτελεσματικότητα του μηχανισμού της αντίδρασης μέσω ριζών υδροξυλίου.

Πίνακας 2 .Σταθερές ταχυτήτων αντίδρασης (k : $\text{d}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$) οξειδωσης ριζών υδροξυλίου και όζοντος σε ποικιλία οργανικών ενώσεων (Πούλιος 2001).

Ενώσεις	O_3	$\bullet\text{OH}$
Χλωριομένα αλκύνια	$10^{-1} - 10^3$	$10^9 - 10^{11}$
Φαινόλες	10^3	$10^9 - 10^{10}$
Οργανικές ενώσεις που περιέχουν άζωτο	$10 - 10^2$	$10^8 - 10^{10}$
Αρωματικές	$1 - 10^2$	$10^8 - 10^{10}$
Κετόνες	1	$10^9 - 10^{10}$
Αλκοόλες	$10^{-2} - 1$	$10^8 - 10^9$
Αλκένια	10^{-2}	$10^6 - 10^9$

1.1 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΑΔΑΜΑΝΤΑ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΕΝΟΥ ΜΕ ΒΟΡΙΟ

Η ηλεκτρόλυση είναι η χημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα στην υδάτινη φάση όταν σε αυτή εφαρμοστεί διαφορά τάσης από δυο πόλους με συνέπεια την δημιουργία ηλεκτρικού ρεύματος. Κατά την ηλεκτρόλυση τα μόρια του νερού διασπώνται σε υδρογόνα (H^+) και υδροξύλια (OH^-) τα οποία είναι ισχυρά οξειδωτικά μέσα.

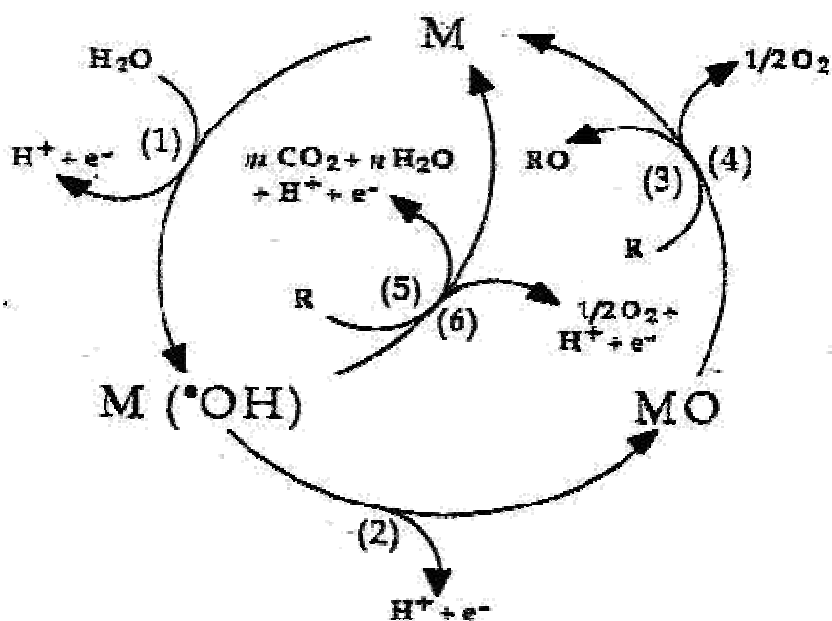
Η ηλεκτρόλυση ανήκει στις προηγμένες διεργασίες οξείδωσης και χρησιμοποιείται τα τελευταία χρόνια στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων (Comninellis 1994).

Λόγω των μοναδικών χαρακτηριστικών της η ηλεκτροχημική οξείδωση έχει απασχολήσει αρκετούς ερευνητές και αποτελεί μια ελκυστική εναλλακτική στις κλασικές μεθόδους επεξεργασίας εκροών που περιέχουν πολύπλοκες οργανικές ενώσεις (Panizza and Gerisola, 2005). Στην ανοδική οξείδωση ο ηλεκτρισμός χρησιμοποιείται ως μια καθαρή πηγή ενέργειας χωρίς την προσθήκη άλλων χημικών και η συνολική διαδικασία είναι αρκετά απλή και εύρωστη σε δομή και λειτουργία (Cui et al., 2009). Οι τεχνικές ηλεκτροχημικής οξείδωσης έχουν εφαρμοστεί με επιτυχία σε εκροές βιομηχανικών εγκαταστάσεων και παρουσιάζουν πλεονεκτήματα όπως εύκολος έλεγχος, ήπιες συνθήκες λειτουργίας, επιδεκτικότητα σε αυτοματοποίηση, υψηλή αποδοτικότητα, περιβαλλοντική συμβατότητα και χαμηλό κόστος (Wu et al., 2009).

Η οξείδωση των οργανικών ρύπων που λαμβάνει χώρα κατά τις ηλεκτροχημικές μεθόδους για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων είναι είτε έμμεση είτε άμεση. Στην άμεση οξείδωση τα οργανικά οξειδώνονται απευθείας πάνω στην επιφάνεια της ανόδου χωρίς την δημιουργία ενδιάμεσων προϊόντων. Στην έμμεση οξείδωση οι οργανικοί ρύποι οξειδώνονται σε λιγότερο βλαβερά προϊόντα από ισχυρά οξειδωτικά μέσα που περιέχονται ή δημιουργούνται στο απόβλητο και οι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα στο συνολικό όγκο του αποβλήτου. Ο κύριος οξειδωτικός παράγοντας είναι ενεργά προϊόντα χλωρίου όπως αέριο χλώριο, υποχλωριώδες οξύ ($HClO$) και υποχλωριώδη ιόντα (ClO^-) που παράγονται στην άνοδο από χλωρίδια που προϋπάρχουν στο υγρό απόβλητο. Με την έμμεση οξείδωση παρατηρείται μεγαλύτερη μείωση του COD καθώς τα οξειδωτικά προϊόντα που προαναφέρθηκαν είναι πολύ ισχυρά και έχουν την δυνατότητα να οξειδώσουν τον οργανικό ρύπο πολύ γρήγορα και μη αναστρέψιμα. Ωστόσο, με την έμμεση οξείδωση ελλοχεύει ο κίνδυνος επιμόλυνσης καθώς οι ενώσεις αυτές είναι ισχυρά τοξικές και

καυστικές. Επίσης το αέριο χλώριο δύναται να αντιδράσει με τον οργανικό ρύπο προς τη δημιουργία καρκινογόνων, τερατογόνων και μεταλλαξιογόνων προϊόντων αλογόνου (Wu et al., 2009).

Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την ηλεκτρόλυση δεν έχουν πλήρως διασαφηνιστεί. Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται ένας πιθανός μηχανισμός της διαδικασίας.



Σχήμα 2. Μηχανισμός Ηλεκτρόλυσης (Marselli et al., 2002).

Όπου:

1. Σχηματισμός ριζών υδροξυλίου $OH^\cdot$ από το νερό
2. Σχηματισμός υψηλού σθένους μεταλλικού οξειδίου
3. Οξείδωση των οργανικών μέσω των υψηλού σθένους μεταλλικών οξειδίων
4. Παραγωγή οξυγόνου μέσω της χημικής αποσύνθεσης των υψηλού σθένους μεταλλικών οξειδίων
5. Οξείδωση των οργανικών ενώσεων R μέσω των ριζών υδροξυλίου $OH^\cdot$
6. Παραγωγή οξυγόνου μέσω της ηλεκτροχημικής οξείδωσης των ριζών υδροξυλίου $OH^\cdot$

Πιο αναλυτικά οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα πάνω στο υλικό της ανόδου είναι:

Σχηματισμός ριζών υδροξυλίου από τη διάσπαση του νερού:



Η προσρόφηση των ριζών υδροξυλίου εξαρτάται από το υλικό κατασκευής του ηλεκτροδίου της ανόδου. Ανάλογα με τη φύση τους τα ηλεκτρόδια διαχωρίζονται σε ενεργά και μη-ενεργά.

Τα ενεργά ηλεκτρόδια όπως IrO_2 , RuO_2 , αλληλεπιδρούν άμεσα με τις ρίζες υδροξυλίου και σε αυτή τη περίπτωση σχηματίζεται ένα οξειδίο του μετάλλου με υψηλότερο σθένος σύμφωνα με την αντίδραση:



Τα υδροξύλια που είναι παγιδευμένα στην επιφάνεια της ανόδου οξειδώνουν μερικώς τον οργανικό ρύπο R σύμφωνα με την αντίδραση :

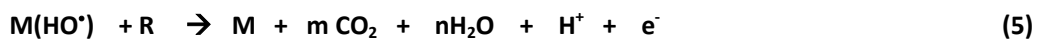


Η αντίδραση οξείδωσης των οργανικών ανταγωνίζεται την παρακάτω αντίδραση δημιουργίας οξυγόνου μέσω των ριζών:



Τα μη ενεργά ηλεκτρόδια δεν αλληλεπιδρούν χημικά με τις ρίζες υδροξυλίου απλά προσφέρουν μια αδρανή επιφάνεια πάνω στην οποία αυτές προσροφώνται. Τέτοια υλικά είναι τα SnO_2 , PbO_2 καθώς και το BDD.

Συνεπώς οι ρίζες υδροξυλίου είναι άμεσα διαθέσιμες για την πλήρη οξείδωση του οργανικού ρύπου:



Η παραπάνω αντίδραση είναι ανταγωνιστική με την δημιουργία οξυγόνου μέσω των ριζών υδροξυλίου:



Σε υγρά απόβλητα που περιέχουν ενώσεις χλωρίου είναι πιθανό να σχηματιστούν υποχλωρίτες (Feng et al., 2003):



Οι οποίοι οξειδώνουν τον οργανικό ρύπο:



Η αποδοτικότητα της επεξεργασίας αποβλήτων με την μέθοδο της ηλεκτρόλυσης εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως η φύση των οργανικών ρύπων και οι ιδιότητες του συνθετικού υλικού του ηλεκτροδίου. Το υλικό από το οποίο είναι φτιαγμένο το ηλεκτρόδιο επηρεάζει τόσο την επιλεκτικότητα όσο και την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας. Τα τελευταία χρόνια πολλές έρευνες έχουν επικεντρωθεί στην μελέτη του κατάλληλου υλικού κατασκευής του υλικού της ανόδου το οποίο πρέπει να παρουσιάζει υψηλή σταθερότητα και δραστηριότητα. Πολλά υλικά έχουν δοκιμαστεί και απορριφθεί λόγω επιμόλυνσης της επιφάνειας (άνθρακας επιστρωμένος με γυαλί), επιλεκτικής οξείδωσης (IrO_2), απελευθέρωση τοξικών ιόντων (PbO_2) και μικρής διάρκειας ζωής (SnO_2).

Εξίσου σημαντικό με το υλικό επίστρωσης του ηλεκτροδίου είναι και το υπόστρωμα που το συνοδεύει. Το υπόστρωμα πρέπει να επιτρέπει στο ρεύμα να διαρρέει εύκολα το ηλεκτρόδιο καθώς και να παρέχει μια σταθερή βάση για την λεπτή επίστρωση που θα το επικαλύψει. Με κάποιες βελτιώσεις από τους Chen et al. (2004) το τιτάνιο έχει χρησιμοποιηθεί ως υπόστρωμα για την επίστρωση αδάμαντα.

Στο παρελθόν έχουν χρησιμοποιηθεί υποστρώματα όπως πυρίτιο (Si), νιόβιο (Nb), τιτάνιο (Ti), μολυβδαίνιο (Mb), ταντάλιο (Ta) και υαλώδης άνθρακας. Αν και αυτά τα υποστρώματα χρησιμοποιούνται ακόμα παρουσιάζουν ορισμένα μειονεκτήματα όπως περιορισμένη αντοχή (Si), υψηλό κόστος (Nb, Ta, υαλώδης άνθρακας) ή αδυναμία συγκράτησης της επίστρωσης αδάμαντα, σε βάθος χρόνου (Ti) (Panizza and Gerisola, 2005).

Ο αδάμαντας εμπλουτισμένος με βόριο λόγω της υψηλής αντοχής του και της ευρείας δυνατότητας εφαρμογής του στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων έχει αποδειχθεί εξαιρετικό υλικό για την πλήρη ανοργανοποίηση τοξικών οργανικών ενώσεων που περιέχονται στα υγρά απόβλητα αλλά και την απολύμανση νερού και υγρών αποβλήτων (Panizza and Gerisola, 2005).

Το ηλεκτρόδιο αδάμαντα είναι ένα μη –ενεργό ηλεκτρόδιο και επιτρέπει την δημιουργία πολύ ισχυρών ελευθέρων ριζών μέσω της εξίσωσης (Muruganathan et al., 2007):



Τα ηλεκτρόδια αδάμαντα εμπλουτισμένου με βόριο έχουν μελετηθεί με στόχο την ανάπτυξη αποτελεσματικών ηλεκτροχημικών μεθόδων απολύμανσης νερού και υγρών αποβλήτων. Η καλή ηλεκτροχημική σταθερότητα και αποδοτικότητα τους στην ηλεκτρόλυση του νερού επιτρέπει την δημιουργία ενός μίγματος πολύ ισχυρών οξειδωτικών χωρίς την χρήση χημικών μέσων. Εκτός από τις ρίζες υδροξυλίου που σχηματίζονται απευθείας από το νερό, η παρουσία χλωριδίων οδηγεί στην δημιουργία ελεύθερου χλωρίου που ενισχύει την διαδικασία της απολύμανσης. Η μέθοδος έχει εφαρμοστεί επιτυχώς στην εξουδετέρωση των βακτηρίων *Escherichia coli*, *Marine Bacteria* H40 και άλλων βακτηρίων καθώς και σε πρωτόζωα και ιούς σε πολύ ταχύτερους ρυθμούς από την συμβατική χλωρίωση (Panizza and Gerisola, 2005).

Σε αρκετές έρευνες το BDD έχει μελετηθεί ως προς την αποτελεσματικότητα του στην διάσπαση ενώσεων όπως φαινόλες, χλωροφαινόλες, πολυφαινόλες και φαινολικές ενώσεις, καρβοξυλικά οξέα, βενζοϊκό οξύ, φυτοφάρμακα και ζιζανιοκτόνα. Στις πιο πρόσφατες από αυτές το ηλεκτρόδιο αδάμαντα έχει χρησιμοποιηθεί για την ανοργανοποίηση ενδοκρινικών διαταρακτών όπως το BPA, η 17β -οιστραδιόλη (E2) και η 17α - αιθινυλοιστραδιόλη (EE2) (Yoshihara et al., 2009).

2 ΕΝΔΟΚΡΙΝΙΚΟΙ ΔΙΑΤΑΡΑΚΤΕΣ

Οι ενδοκρινικοί διαταράκτες (EDC's) είναι χημικές ουσίες που ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις έχουν τη δυνατότητα να επηρεάσουν αρνητικά το ενδοκρινικό σύστημα της άγριας ζωής αλλά και του ανθρώπου. Ενώσεις που έχουν ενοχοποιηθεί ως ενδοκρινικοί διαταράκτες είναι πολλές φαρμακευτικές ουσίες, φυτοφάρμακα βαρέα μέταλλα και χημικά που χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία (Cambell et al., 2006).

Ο επίσημος ορισμός των EDC's από την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (Environmental Protection Agency) είναι (USEPA 1997):

Ένας εξωγενής παράγοντας που εμπλέκεται στη σύνθεση, έκκριση, μεταφορά, δέσμευση, δράση ή αποβολή φυσικών ορμονών στον οργανισμό οι οποίες είναι υπεύθυνες για την διατήρηση της ομοιόστασης, αναπαραγωγής, ανάπτυξης και συμπεριφοράς.

Η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (Environmental Protection Agency) προσπάθησε να καθιερώσει το Πρόγραμμα Ελέγχου Ενδοκρινικών Διαταρακτών (Endocrine Disruptor Screening Program) και να αναπτύξει επίσημες μεθόδους καταγραφής και ελέγχου τοξικότητας για περίπου 87.000 χημικές ενώσεις. Επίσης ο Ευρωπαϊκός Οργανισμός για Οικονομική Συνεργασία και Ανάπτυξη (European Organization for Economic Co-operation and Development) έκανε προσπάθειες να αναπτύξει μια αξιόπιστη μέθοδο που θα επιβεβαιώνει την ιδιαιτερότητα των ενδοκρινικών διαταρακτών. Ωστόσο οι προτεινόμενες μέθοδοι δεν έχουν γίνει πλήρως αποδεκτές από την επιστημονική κοινότητα.

Παρά τις μεγάλες προσπάθειες να θεσπιστούν επίσημα κριτήρια για τους ενδοκρινικούς διαταράκτες, ο προσδιορισμός τους είναι ακόμα κάπως ασαφής. Ενώ πολλές φυσικές και χημικές ενώσεις έχουν αναγνωριστεί ως EDC's υπάρχουν πολλές ακόμα που δεν έχουν ταυτοποιηθεί και θεωρούνται ύποπτες ως εν δυνάμει ενδοκρινικοί διαταράκτες. Τέλος, την ταυτοποίηση των EDC's δυσχεραίνει το γεγονός ότι συνεχώς παράγονται καινούριες χημικές ενώσεις λόγω των αυξανόμενων αναγκών της βιομηχανίας (Chang et al., 2009).

Πάρα πολλές ουσίες έχουν αναγνωριστεί ως ενδοκρινικοί διαταράκτες, ανάμεσα τους φυτοφάρμακα (DDT, TBT κ.α), επίμονα οργανοχλώρια και οργανοαλογονούχες

ενώσεις (PCB's, διοξίνες κ.α), βαρέα μέταλλα (κάδμιο, μόλυβδος, υδράργυρος), φυτοοιστρογόνα (ισοφλοβανοειδή , β-σιτοστερόλη) και συνθετικές και φυσικές ορμόνες (E2, EE2) (Esplugas et al., 2007).

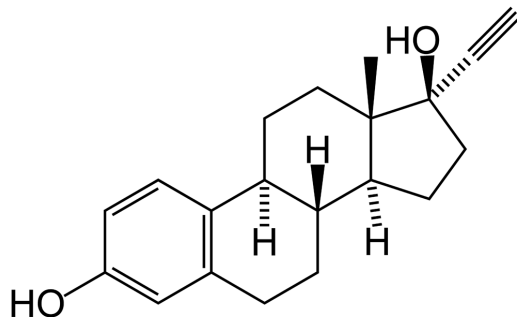
Στον Πίνακα 3 συνοψίζονται κάποια παραδείγματα EDC's

Πίνακας 3. Παραδείγματα διάφορων τύπων ταξινομημένων EDC's (Chang et al., 2009).

ΧΗΜΙΚΗ ΕΝΩΣΗ	ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ	ΥΠΟΚΑΤΗΓΟΡΙΑ/ΧΡΗΣΗ
17β - Οιστραδιόλη (E2)	Στεροειδή	Οιστρογόνα
Τεστοστερόνη	Στεροειδή	Ανδρογόνα
Ανδροστενεδιόνη	Στεροειδή	Ανδρογόνα
17α -Αιθινυλοιστραδιόλη (EE2)	Στεροειδή	Συνθετικά οιστρογόνα
Ακεταμινοφένη	Φαρμακευτικά	Αναλγητικά
Υδροκωδεΐνη	Φαρμακευτικά	Αναλγητικά
Δικλοφενάκη	Φαρμακευτικά	Αντιαρθρικά
Σουλφαμεθοξαζόλη	Φαρμακευτικά	Αντιβιοτικά
Καφεΐνη	Προϊόντα προσωπικής υγιεινής	Τονωτικά
Οξυβενζόνη	Προϊόντα προσωπικής υγιεινής	Αντηλιακά
Βισφαινόλη Α (BPA)	Βιομηχανικά χημικά	Πλαστικά
Φθαλικά	Βιομηχανικά χημικά	Πλαστικά
Εννεϋλοφαινόλη	Βιομηχανικά χημικά	Επιφανειοδραστική ουσία
Ατραζίνη	Φυτοφάρμακα	Φυτοφάρμακο
DDT	Φυτοφάρμακα	Φυτοφάρμακο

2.1 17α-ΑΙΘΙΝΥΛΟΙΣΤΡΑΔΙΟΛΗ (EE2)

Το 1938 οι Hans Herloff Inhoffen και Walter Hohlweg συνέθεσαν το πρώτο συνθετικό οιστρογόνο την ένωση 17α-αιθινυλοιστραδιόλη στο Βερολίνο. Ο συντακτικός τύπος της EE2 είναι ο παρακάτω :



Σχήμα 3. Συντακτικός τύπος 17α- αιθινυλοιστραδιόλης (Ying et al., 2002).

Η 17α- αιθινυλοιστραδιόλη είναι το κύριο συστατικό στο αντισυλληπτικό χάπι. Κάθε αντισυλληπτικό χάπι περιέχει περίπου 30- 50 μg EE2 ενώ η ετήσια παραγωγή EE2 στην Ευρώπη έχει εκτιμηθεί γύρω στα 200 kg και το ετήσιο ποσό EE2 που συνταγογραφείται στην Γερμανία είναι περίπου 50 kg. Η EE2 χρησιμοποιείται επίσης σε κτηνοτροφικές μονάδες πάχυνσης ζώων. In- νίνο έρευνες έχουν αποδείξει ότι η EE2 είναι 11-27 φορές πιο ισχυρό οιστρογόνο από την φυσική θηλυκή ορμόνη E2 υπονοώντας ότι η EE2 είναι ο πιο σημαντικός ενδοκρινικός διαταράκτης (Grady 2007).



Σχήμα 4 . Αντισυλληπτικό χάπι Yasmin.

Έρευνες έχουν δείξει ότι η EE2 προκαλεί ανωμαλίες στο αναπαραγωγικό σύστημα των ψαριών ακόμα και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις της τάξης των 0.1 ng/L. Τέλος η πρόσληψη EE2 μέσω της τροφής και του νερού έχει συσχετιστεί με την ανδρική υπογονιμότητα και τα αυξανόμενα περιστατικά καρκίνου των όρχεων (Grady 2007).

Περισσότερες πληροφορίες για την EE2 παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.

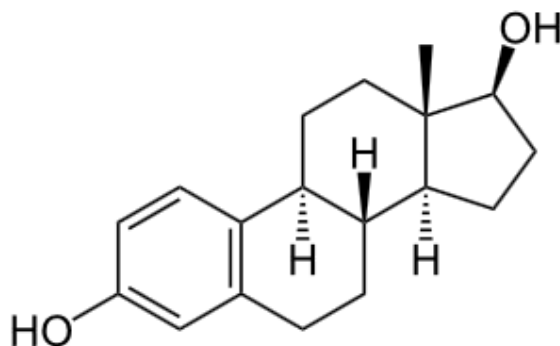
Πίνακας 4. Φυσικές ιδιότητες ενδοκρινικών διαταρακτών E1, E2 και EE2 (Sharref et al., 2006).

Οιστρογόνο	Οιστρόνη (E1)	17β- Οιστραδιόλη (E2)	17α - αιθινυλοιστραδιόλη (EE2)
ΙUPAC 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 ₁₈ H ₂₂ O ₂	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	C ₂₀ H ₂₄ O ₂
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

2.2 17β-ΟΙΣΤΡΑΔΙΟΛΗ (E2)

Ανάμεσα στους ενδοκρινικούς διαταράκτες η 17β- οιστραδιόλη είναι το φυσικό και πιο δραστικό ενδοκυτταρικό οιστρογόνο (Muruganathan et al., 2007).

Ο συντακτικός τύπος της 17β-οιστραδιόλης είναι ο παρακάτω:



Σχήμα 5 .Συντακτικός τύπος 17β-οιστραδιόλης (E2).

Περισσότερα χαρακτηριστικά της E2 απεικονίζονται στον Πίνακα 4

Η E2 είναι πολύ σημαντική για τη βιομηχανική σύνθεση άλλων οιστρογόνων και αναβολικών φαρμάκων (Okkerman et al., 2001). Ακόμα, χρησιμοποιείται ως αυξητική ορμόνη στην κτηνιατρική (Arcand-Hoy et al., 1998). Στις Η.Π.Α. η ετήσια χρήση συζευγμένων οιστρογόνων (στην ορμονοθεραπεία) και της E2 (ως αυξητική ορμόνη) υπολογίζεται σε 1687 και 0.58 τόνους, αντίστοιχα (Arcand-Hoy et al., 1998).

Έχει καταγραφεί ως βλαβερή λόγω της έντονης οιστρογονικής δράσης της ακόμα και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Η E2 καταλήγει στο υδάτινο περιβάλλον από τις εκκρίσεις των ανθρώπων και των ζώων (Murugananthan et al., 2007).

2.3 ΔΙΣΦΑΙΝΟΛΗ Α (BPA)

Η δισφαινόλη Α είναι ένας πολύ γνωστός ενδοκρινικός διαταράκτης και βιομηχανικό χημικό που χρησιμοποιείται στην κατασκευή πολυανθρακικών και πολυοξειδικών ρητινών και διαφόρων πλαστικών.

Τα προϊόντα αυτά χρησιμοποιούνται σε δοχεία τροφίμων και ποτών, παιδικά μπιμπερό, αντικείμενα επιτραπέζιας χρήσης, στην οδοντιατρική και σε στεγανωτικά υλικά. Λόγω της ευρείας χρήσης όλων αυτών των προϊόντων τα τελευταία χρόνια το BPA έχει ανιχνευθεί σε αρκετά υψηλά επίπεδα που ποικίλουν από 0.14 – 12 μg /L σε επιφανειακά νερά στις ΗΠΑ (Kolpin et al 2002) και μέχρι 10 mg/L σε πεδία απόρριψης επικίνδυνων αποβλήτων στην Ιαπωνία (Yamamoto et al., 2001).

Η ορμονική δράση της BPA συνίσταται στην ικανότητά της να συνδέεται με τους υποδοχείς οιστρογόνων στη θέση της 17β – οιστραδιόλης, προκαλώντας μ' αυτόν τον τρόπο

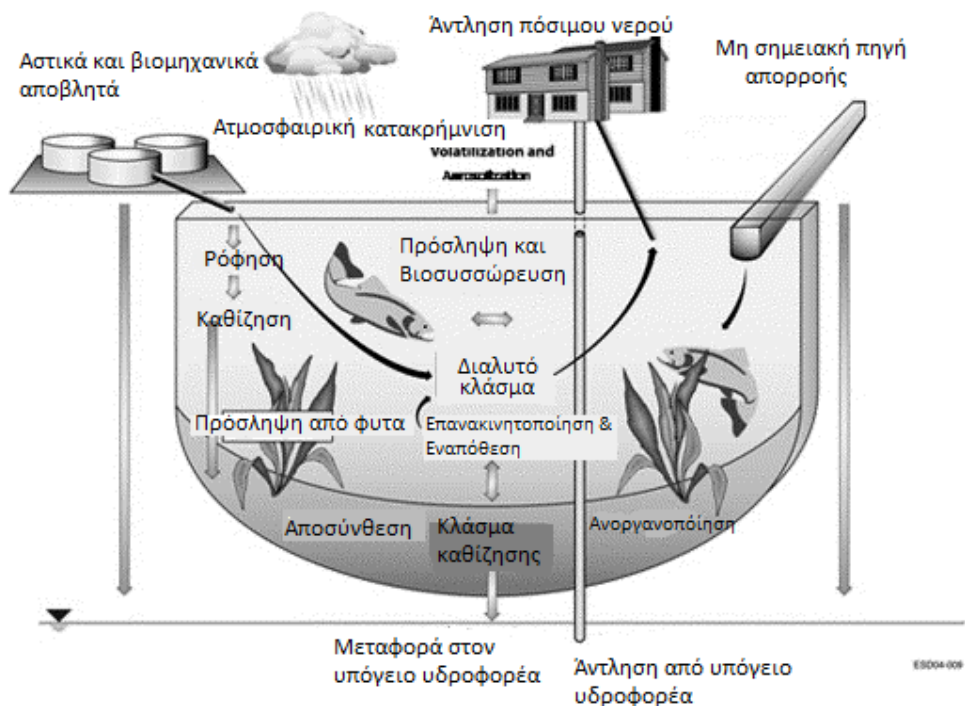
ορμονικές διαταραχές. Η BPA εμφανίζει 10000 – 100000 φορές ασθενέστερη ορμονική δράση σε σχέση με το φυσικό οιστρογόνο 17β-οιστραδιόλη. Επίσης, δε θεωρείται καρκινογόνος ουσία. Πολλοί ερευνητές πιστεύουν ότι ακόμα και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις η δισφαινόλη Α μπορεί να έχει βλαβερές συνέπειες όπως αναπαραγωγικές δυσλειτουργίες και καρκίνο των όρχεων και του μαστού (Mantovani 2002) . Αντιθέτως , οι επιστήμονες της βιομηχανίας ισχυρίζονται ότι δεν υφίστανται δυσμενείς επιπτώσεις από την ανθρώπινη έκθεση σε χαμηλές συγκεντρώσεις BPA (Ashby et al., 1997). Τέλος, έχουν καταγραφεί περιστατικά πρόωρης εφηβείας σε οργανισμούς της άγριας ζωής που έχουν εκτεθεί σε χαμηλές συγκεντρώσεις BPA (Murugananthan et al., 2008).

Η Ευρωπαϊκή Επιτροπή έχει θεσπίσει ειδικό όριο «μετανάστευσης» (Specific Migration Limit – SML) της BPA από το δοχείο αποθήκευσης στην τροφή, το οποίο είναι ίσο με 3 mg/kg τροφής (EU, 2009).

2.4 ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ-ΤΥΧΗ ΕΝΔΟΚΡΙΝΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΡΑΚΤΩΝ

Τα EDC's απασχόλησαν πρώτη φορά τους ερευνητές Stumm και Zollinger την δεκαετία του 60 όταν έγινε αντιληπτό ότι τα στεροειδή δεν απομακρύνονται επιτυχώς με τις συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας αποβλήτων. Τις δεκαετίες 1970 και 1980 διάφορες ανθρώπινες ορμόνες και φαρμακευτικές ουσίες ανιχνεύθηκαν σε απορροές μονάδων επεξεργασίας αποβλήτων και στο υδάτινο περιβάλλον. Παρότι υπήρχαν πολλά καταγεγραμμένα περιστατικά δεν δόθηκε ιδιαίτερη σημασία στην παρουσία των ενδοκρινικών διαταρακτών, λόγω των μικρών συγκεντρώσεων ανίχνευσης αλλά και της τότε άγνοιας της τοξικότητάς τους. Ωστόσο ,κάποιοι ερευνητές αντιμετώπιζαν αυτές τις ουσίες ως περιβαλλοντικούς ρύπους (Chang et al., 2009).

Στο Σχήμα 6 απεικονίζεται η μεταφορά των ενδοκρινικών διαταρακτών στο περιβάλλον.



Σχήμα 6 .Σχηματική αναπαράσταση μεταφοράς EDC's στο περιβάλλον (Cambell et al., 2006).

Πολλοί ενδοκρινικοί διαταράκτες ελευθερώνονται στο περιβάλλον από απορροές μονάδων επεξεργασίας αποβλήτων, μη σημειακές πηγές απορροής από τα νοικοκυριά αλλά και από την ατμοσφαιρική κατακρήμνιση σωματιδίων και αεροζόλ.

Οι μονάδες επεξεργασίας αποβλήτων έχουν ενοχοποιηθεί ως η κύρια πηγή ενδοκρινικών διαταρακτών ενώ στην ουσία η κύρια πηγή είναι τα αστικά απόβλητα που καταλήγουν σε αυτές. Πολλές από αυτές τις εκροές περιέχουν ορμόνες και φαρμακευτικά οιστρογόνα όπως τα απόβλητα από τις τουαλέτες, τα οικιακά απορρυπαντικά που περιέχουν αλκυλοφαινόλες, βιομηχανικές διεργασίες οι οποίες χρησιμοποιούν καθαριστικά που περιέχουν αλκυλοφαινόλες, πλαστικά που περιέχουν δισφαινόλη Α (BPA) ή αγροτοχημικά που περιέχουν αλκυλοφαινόλες και εννεύλοφαινόλες.

Στον πίνακα 5 παρουσιάζεται η ημερήσια έκκριση οιστρογονικών στεροειδών από τον άνθρωπο σε μονάδες μg .

Πίνακας 5. Ημερήσια έκκριση (μg) οιστρογονικών στεροειδών από τον άνθρωπο (Ying et al., 2002).

Κατηγορία	Οιστρόνη (E1)	17β - οιστραδιόλη(E2)	Οιστρόλη (E3)	17α - αιθινυλοιστραδιόλη (EE2)
Άντρες	1.6	3.9	1.5	-
Γυναίκες στην αναπαραγωγική ηλικία	3.5	8	4.8	-
Γυναίκες στην εμμηνόπαυση	2.3	4	1	-
Γυναίκες σε εγκυμοσύνη	259	600	6000	
Γυναίκες	-	-	-	35

Οι αγροτικές περιοχές έχουν αναγνωριστεί ως μη σημειακή πηγή απορροής ενδοκρινικών διαταρακτών, καθώς τα λιπάσματα και τα ζιζανιοκτόνα που χρησιμοποιούνται είναι δυνατό να περιέχουν τέτοιες ουσίες . Τέλος πιθανή πηγή EDC's είναι τα κτηνοτροφεία λόγω της απέκκρισης ορμονών στην κοπριά και στα ούρα των ζώων καθώς και απόβλητα από γαλακτοκομεία και ιχθυοτροφεία (Cambell et al., 2006).

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 e al., 2001).

Μέσω των πηγών που προαναφέρθηκαν οι ενδοκρινικοί διαταράκτες καταλήγουν σε επιφανειακά νερά, υγρά απόβλητα, ιζήματα, υπόγεια νερά, θαλάσσια ζωή καθώς και στην ατμόσφαιρα (Cambell et al., 2006).

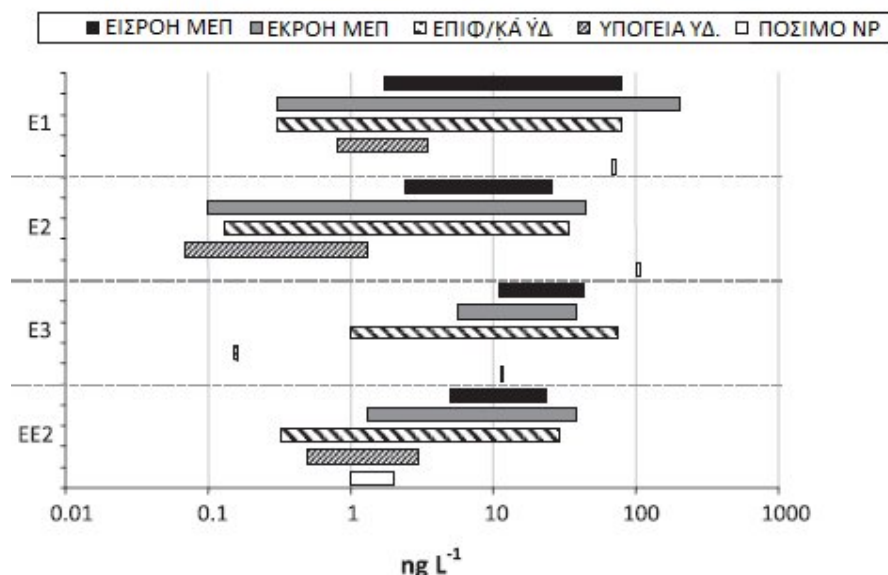
Οι ενδοκρινικοί διαταράκτες ανιχνεύονται σε μικρές συγκεντρώσεις της τάξης των ng/L. Σε εκροές μονάδων επεξεργασίας αποβλήτων συνήθως ανιχνεύονται σε συγκεντρώσεις κατώτερες των 50 ng/L με λίγες εξαιρέσεις. Στις εισροές μονάδων επεξεργασίας αποβλήτων οι συγκεντρώσεις σπανίως ξεπερνούν τα 100 ng/L αν και σε κάποιες μονάδες στην Κορέα και στην Αυστραλία έχουν καταγραφεί συγκεντρώσεις έως και 316 ng/L και 226 ng/L αντίστοιχα για τους διαταράκτες E2 και E3.

Η παρουσία των ενδοκρινικών διαταρακτών στα επιφανειακά νερά έχει μελετηθεί ευρέως σε ευρωπαϊκές χώρες όπως η Γαλλία, η Ισπανία, η Ιταλία και η Αυστρία αλλά και στις ΗΠΑ, την Αυστραλία και την Ασία. Γενικά οι συγκεντρώσεις κινούνται στα ίδια επίπεδα με τα υγρά απόβλητα με τον διαταράκτη E1 να είναι ο πιο κοινός. Στην Ευρώπη και στην Αμερική η συγκέντρωση του δεν ξεπερνά τα 20 ng/L ενώ στην Ασία έχει ανιχνευθεί και σε μεγαλύτερες τιμές.

Λίγες έρευνες έχουν ασχοληθεί με την παρουσία των διαταρακτών στα υπόγεια ύδατα. Στις περισσότερες περιπτώσεις οι συγκεντρώσεις ήταν κάτω από 1 ng/L.

Όσο αφορά στο πόσιμο νερό οι ενδοκρινικοί διαταράκτες είναι σπάνια ανιχνεύσιμοι. Σε κάποιες περιπτώσεις έχουν ανιχνευθεί σε επίπεδα 250 ng/L και 350 ng/L, συγκεντρώσεις που θα ήταν ανησυχητικές για το επιφανειακό νερό καθώς οι υδάτινοι οργανισμοί επηρεάζονται σε συγκεντρώσεις 0.1-1 ng/L. Ωστόσο, οι συγκεντρώσεις αυτές δεν είναι ανησυχητικές για τον άνθρωπο καθώς η κατανάλωση οιστρογόνων σε αυτές τις συγκεντρώσεις είναι αμελητέα συγκριτικά με την ημερήσια παραγωγή οιστρογόνων από τον ανθρώπινο οργανισμό που κυμαίνεται από 500- 600 μg/L (Pereira et al.,2011).

Στο Σχήμα 7 απεικονίζεται η παρουσία των ξενοοιστρογόνων E1, E2, E3 και EE2 στο υδάτινο περιβάλλον:



Σχήμα 7. Ανιχνευμένες συγκεντρώσεις ξενοοιστρογόνων στο υδάτινο περιβάλλον. ΕΙΣΡΟΗ ΜΕΠ= εισροή μονάδας επεξεργασίας αποβλήτων, ΕΚΡΟΗ ΜΕΠ= εκροή μονάδας επεξεργασίας αποβλήτων, ΕΠΙΦ/ΚΑ ΥΔ= επιφανειακά ύδατα, ΥΠΟΓΕΙΑ ΥΔ= υπόγεια ύδατα, ΠΟΣΙΜΟ ΝΡ = πόσιμο νερό (Pereira et al., 2011).

Το νομικό πλαίσιο που υπάρχει όσον αφορά στα οιστρογόνα έχει να κάνει με απαγόρευση της χρήσης της Ε2 και των παραγώγων της στην κτηνοτροφία και με μείωση της χρήσης της στα ζώα ακόμα και για θεραπευτικούς σκοπούς (2003/74/EC). Για τα περισσότερα από τα οιστρογόνα έχουν προσδιορισθεί τιμές συγκεντρώσεων, οι οποίες θεωρείται ότι δεν προκαλούν επιδράσεις σε ψάρια, τα οποία εκτίθενται σε αυτές. Για την Ε2 η τιμή είναι ίση με 1 ng/l, για την Ε1 ίση με 3 ng/L και για την ΕΕ2 ίση με 0.1 ng/L.

2.5 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣ ΕΝΔΟΚΡΙΝΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΡΑΚΤΩΝ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΚΑΙ ΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΟ

Οι ερευνητές αλλά και η κοινή γνώμη έστρεψαν την προσοχή τους στην δυσμενή δράση των ενδοκρινικών διαταρακτών όταν έγινε ή σύνδεση μεταξύ του αντισυλληπτικού χαπιού (που περιέχει την συνθετική ορμόνη 17α-αιθινυλοιστραδιόλη) και της τοξικής επίδρασης του στα ψάρια . Ωστόσο, ο συσχετισμός μεταξύ της έκθεσης στους ενδοκρινικούς διαταράκτες και της υγείας της άγριας ζωής και το ανθρώπου καθώς και οι πιθανές μακροπρόθεσμες συνέπειες είναι μια πολύπλοκη και αμφιλεγόμενη υπόθεση (Chang et al., 2009).

Οι επιπτώσεις που έχουν καταγραφεί και σχετίζονται με την παρουσία των ενδοκρινικών διαταρακτών στο περιβάλλον είναι μείωση της ευθραυστότητας των αυγών σε πτηνά ψάρια και χελώνες, θηλυκοποίηση των αρσενικών ψαριών, προβλήματα στο αναπαραγωγικό σύστημα των ψαριών, ερπετών, πτηνών και θηλαστικών καθώς και αλλαγές στο ανοσοποιητικό σύστημα θαλάσσιων θηλαστικών. Σε κάποιες περιπτώσεις, οι παραπάνω επιπτώσεις μπορεί να προκαλέσουν και μείωση στους διάφορους πληθυσμούς (Esplugas et al., 2007).

Όσον αφορά στον άνθρωπο μέχρι τώρα έχουν καταγραφεί περιστατικά που σχετίζονται με ανωμαλίες στο αναπαραγωγικό σύστημα, αύξηση του καρκίνου του μαστού στις γυναίκες και του καρκίνου των όρχεων και του προστάτη στους άνδρες καθώς και ενδομητρίωση (Esplugas et al., 2007).

Σύμφωνα με έρευνες οι άνθρωποι ιστοί πολλών οργάνων του σώματος έχουν υποδοχείς οιστρογόνων, όπως ο εγκέφαλος, το ανοσοποιητικό σύστημα, το καρδιαγγειακό σύστημα, οι πνεύμονες, οι μαστικοί αδένες, το συκώτι, τα νεφρά, το αναπαραγωγικό

σύστημα, ο λιπώδης ιστός και τα κόκκαλα (Muller 2004). Τέλος έχει καταγραφεί η μεταφορά ενδοκρινικών διαταρακτών σε απόγονο σε ιστούς ποντικών (Chang et al., 2009).

2.6 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΣΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΕΝΔΟΚΡΙΝΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΡΑΚΤΩΝ

Μέχρι τώρα δεν έχουν πραγματοποιηθεί πολλές μελέτες για την απομάκρυνση των ενδοκρινικών διαταρακτών με την ηλεκτροχημική οξείδωση.

Οι Murugananthan et al. (2007) μελέτησαν την απομάκρυνση της E2 με την χρήση αδάμαντα εμπλουτισμένου με βόριο σε απιονισμένο νερό παρουσία Na_2SO_4 , NaNO_3 , και NaCl ως ηλεκτρολύτη. Η ηλεκτρόλυση οδήγησε σε πλήρη απομάκρυνση της E2 ενώ για υψηλές εντάσεις ρεύματος επιτεύχθηκε και ολική ανοργανοποίηση. Η απομάκρυνση της E2 ακολουθεί κινητική ψευδο-πρώτης τάξης ως προς το ρεύμα που εφαρμόζεται, ενώ η επιλογή του καταλύτη επηρεάζει σημαντικά την διεργασία. Τέλος δοκιμάστηκαν διαφορετικά υλικά για την άνοδο και επιβεβαιώθηκε η ανωτερότητα του BDD ως προς την ηλεκτροχημική οξείδωση.

Οι Yoshihara et al. (2009) μελέτησαν την απομάκρυνση της E2 και της BPA σε απιονισμένο νερό. Προτάθηκε κινητική ψευδο-πρώτης τάξης ως προς το ρεύμα, ενώ το pH φαίνεται να παίζει σημαντικό ρόλο στην απόδοση με βέλτιστη τιμή γύρω στο 10. Σχεδόν ολική απομάκρυνση της E2 επιτεύχθηκε σε χρόνο 4.5 ωρών για ρεύμα $22.5 \times 10^{-2} \text{ A h/L}$.

Σε μια άλλη έρευνα, οι Feng et al. (2010) μελέτησαν την απομάκρυνση της EE2 σε υπερκάθαρο νερό με την χρήση ηλεκτροδίου Ti-SnO_2 . Προτάθηκε κινητική ψευδο-πρώτης τάξης με τιμές 0.112 min^{-1} , 0.053 min^{-1} , 0.0023 min^{-1} και 0.019 min^{-1} για αρχικές συγκεντρώσεις EE2 0.5, 2, 5 και 10 mg/L . Πραγματοποιήθηκε επίσης ένα πείραμα με αρχική συγκέντρωση EE2 2 mg/L με ηλεκτρολύτη $0.2\text{M Na}_2\text{SO}_4$ και ένταση ρεύματος ίση με 10 mA/cm^2 όπου μετρήθηκε παράλληλα και η μεταβολή της οιστρογονικότητας η οποία ήταν παρόμοια με την απομάκρυνση της EE2, 96.3% και 96.5% αντίστοιχα σε 15 λεπτά οξείδωσης. Παράλληλα η απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα έφτασε το 78.5% σε 8 ώρες αντίδρασης.

Τέλος οι Cui et al. (2009) μελέτησαν την απομάκρυνση της BPA για διαφορετικά ηλεκτρόδια ανόδου (Ti/BDD , Ti/Sb-SnO_2 και Ti/RuO_2) με την βέλτιστη απομάκρυνση της

BPA να επιτυγχάνεται με ηλεκτρόδιο SnO_2 το οποίο όμως υστερεί λόγω γρήγορης απενεργοποίησης, επομένως το BDD φαίνεται σαν το πιο υποσχόμενο υλικό.

3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

1. Αντιδραστήρας διαλείποντος έργου της εταιρείας Metrohm
2. Ηλεκτρόδιο αδάμαντα εμπλουτισμένο με βόριο (Adamant Technologies Switzerland, B/C 1000 ppm)
3. Τροφοδοτικό της εταιρείας AMEL Instruments Model 2053
4. Υγρός χρωματογράφος υψηλής απόδοσης HPLC της εταιρείας Alliance waters
5. Φορητό ψηφιακό πεχάμετρο της εταιρείας του οίκου Orion, μοντέλο 250A
6. Ζυγός SBC 21 του οίκου SCALTEC με μέγιστο βάρος ζύγισης 80/220 g και ελάχιστο 0,001 g
7. TOC analyzer της εταιρείας Shimadzu.

3.2 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

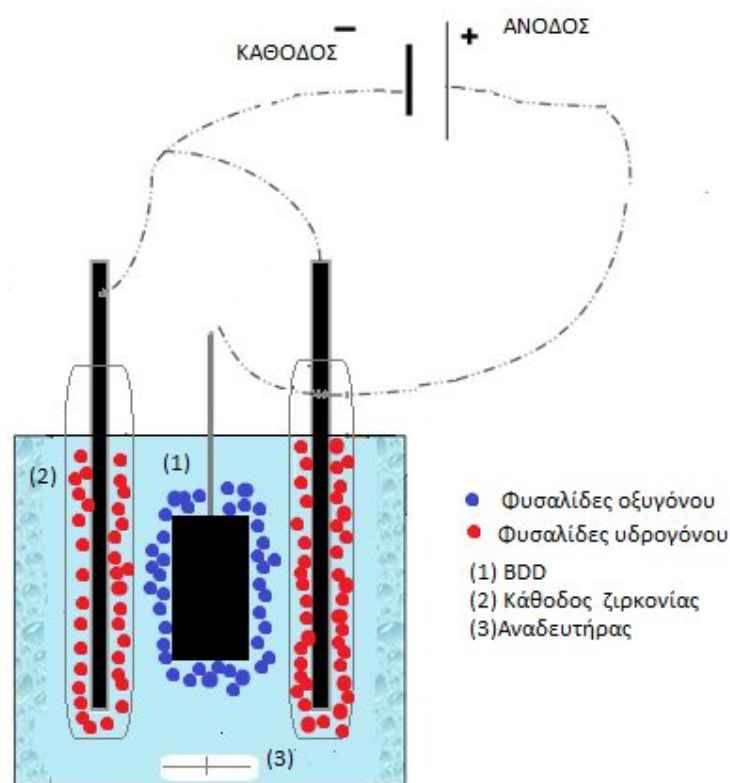
1. 17α-αιθινυλοιστραδιόλη (EE2) της εταιρείας Fluka
2. 17β-οιστραδιόλη (E2) της εταιρείας Sigma Aldrich
3. Δισφαινόλη A (BPA) της εταιρείας Sigma Aldrich
4. Αντισυλληπτικό χάπι Yasmin της εταιρείας Bayer
5. Θρεπτικό υπόστρωμα HiCrome Agar
6. Πρωτόκολλο YES (Yeast Estrogen Screening) της εταιρείας GlaxoSmithKline
7. NaCl
8. Na₂SO₄
9. HClO₄

3.3 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ

Τα πειράματα διεξήχθησαν σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου εργαστηριακής κλίμακας. Το ηλεκτρικό κελί αποτελείται από ένα ηλεκτρόδιο αδάμαντα εμπλουτισμένο με βόριο. Η ενεργή περιοχή της ανόδου BDD (βυθιζόμενη) ήταν 19 cm² και η κάθοδος ήταν από ζirkονία τοποθετημένη σε πορώδη θήκη πορσελάνης. Το εκάστοτε διάλυμα είχε όγκο 115 mL και η ανάδευση του καθώς και η θερμοκρασία ήταν σταθερή. Στην συνέχεια

λαμβάνονταν δείγματα 1mL για τις διάφορες μετρήσεις. Τα δείγματα που συλλέχθηκαν από την εκροή της δεξαμενής χλωρίωσης της Μονάδας Επεξεργασίας Λυμάτων Χανίων είχαν τα εξής χαρακτηριστικά COD: 27 mg/L, TOC: 8.4 mg/L, NO_3^- : 37 mg/L, NO_2^- : 37 mg/L, Cl^- : 172 mg/L, SO_4^{2-} : 54 mg/L, pH : 8, αγωγιμότητα 0.82 mS/ cm.

Για την παρασκευή των διαλυμάτων E2, EE2 και BPA χρησιμοποιήθηκαν αρχικά διαλύματα συγκέντρωσης 1 mg/L. Οι μετρήσεις των αλλαγών στις συγκεντρώσεις των διαλυμάτων κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας γίνονταν με τον υγρό χρωματογράφο υψηλής απόδοσης (HPLC).



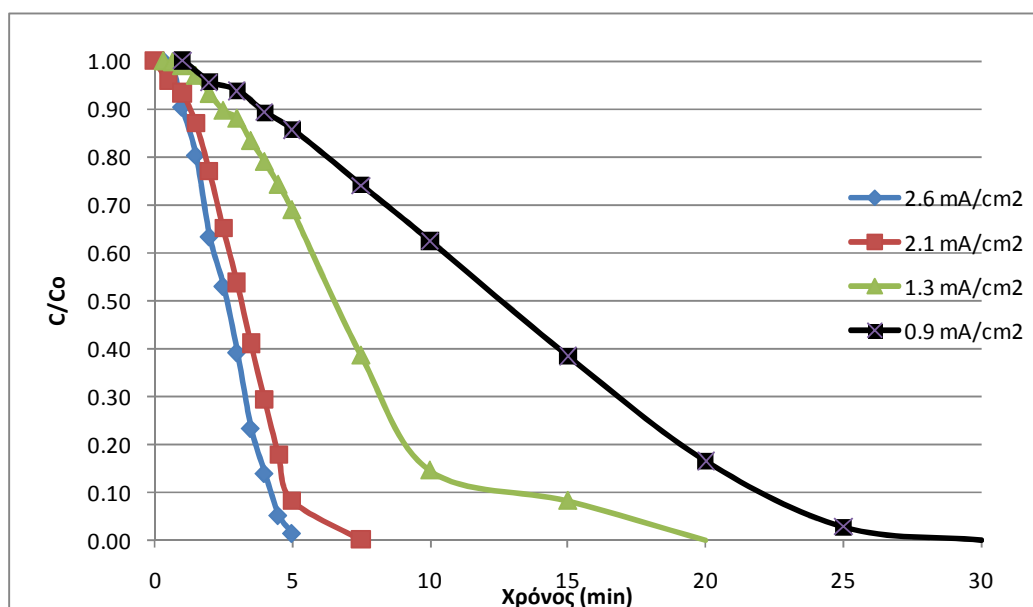
Σχήμα 8 .Σχηματική αναπαράσταση ηλεκτρολυτικού κελιού με ηλεκτρόδιο BDD και κάθοδο τιτανίου.

4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1 Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΕΝΤΑΣΗΣ ΤΟΥ ΡΕΥΜΑΤΟΣ

Για την μελέτη της επίδρασης της έντασης του ρεύματος στην ηλεκτροχημική οξείδωση πραγματοποιήθηκαν πειράματα όπου μεταβαλλόταν η ένταση του ρεύματος στην κλίμακα 0.9-2.6 mA/cm² για την αποδόμηση 100 µg/L EE2 σε επεξεργασμένα λύματα δευτεροβάθμιας εκροής μετά το στάδιο της χλωρίωσης. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Διάγραμμα 1. Σε αυτή την σειρά των πειραμάτων δεν προστέθηκε ηλεκτρολύτης.

Η απομάκρυνση αυξάνει με μια αύξηση της έντασης του ρεύματος και χρειάζονται περίπου 5-7 λεπτά για ολική μετατροπή της EE2 στα 2.6 – 2.1 mA/cm². Παρόλο που το οργανικό περιεχόμενο της EE2 αποτελεί μόνο το 1% του οργανικού υλικού της εκροής και αναμένεται να υπάρχει ανταγωνισμός για τις μη επιλεκτικές οξειδωτικές ρίζες, παρατηρείται μικρός χρόνος αντίδρασης.

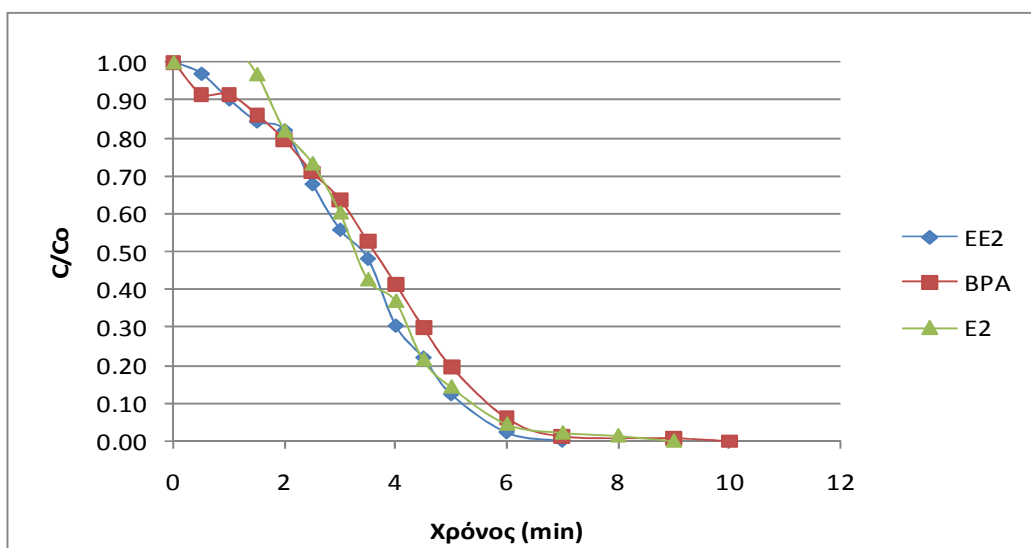


Διάγραμμα 1 .Επίδραση έντασης ρεύματος στην ηλεκτροχημική οξείδωση, [EE2]₀=100 µg/L, Δευτεροβάθμια εκροή, pH=8, θερμοκρασία περιβάλλοντος.

4.2 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ EE2, E2, BPA

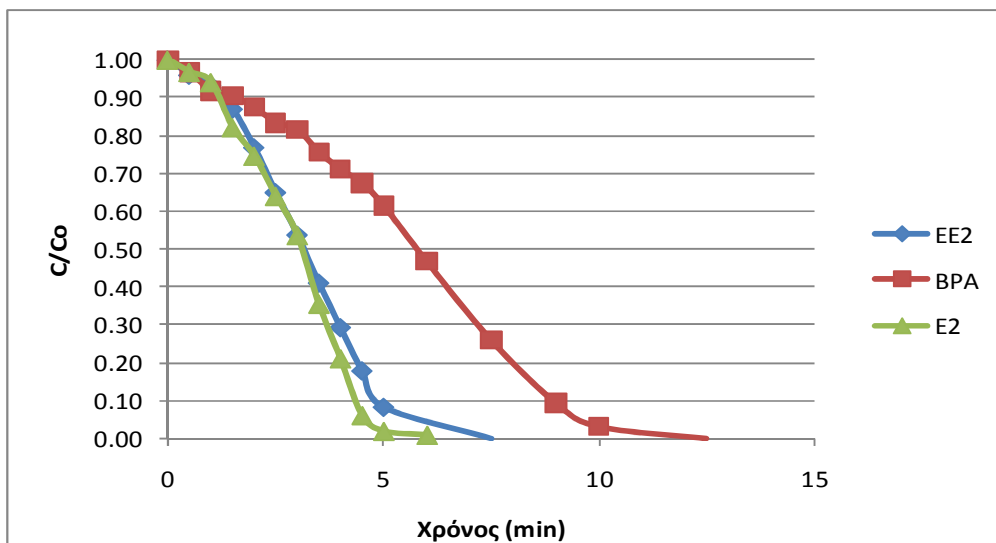
Στη συνέχεια έγιναν κάποια πειράματα για την απομάκρυνση 100 µg/L EE2, E2, και BPA σε επεξεργασμένα λύματα δευτεροβάθμιας εκροής μετά το στάδιο της χλωρίωσης, μεμονωμένα αλλά και στο ίδιο διάλυμα. Δεν προστέθηκε ηλεκτρολύτης και η ένταση του ρεύματος ήταν στα 2.1 mA /cm². Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο διάγραμμα 2 για κάθε διαταράκτη μεμονωμένα, ενώ για την μίξη τους στο Διάγραμμα 3.

Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 2 και οι τρεις ενδοκρινικοί διαταράκτες δείχνουν μια παρόμοια απομάκρυνση, με τις E2 και EE2 να απομακρύνονται πλήρως στα 5 και 7.5 λεπτά αντίστοιχα, και τη BPA λίγο αργότερα στα 12 λεπτά. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα η ηλεκτροχημική οξείδωση φαίνεται μια αρκετά υποσχόμενη μέθοδος στην απομάκρυνση των ενδοκρινικών διαταρακτών.



Διάγραμμα 2 .Ηλεκτροχημική οξείδωση [E2], [EE2], [BPA]100 mg/L , I= 2.1 mA/cm², δευτεροβάθμια εκροή μετά τη χλωρίωση, pH=8, θερμοκρασία περιβάλλοντος.

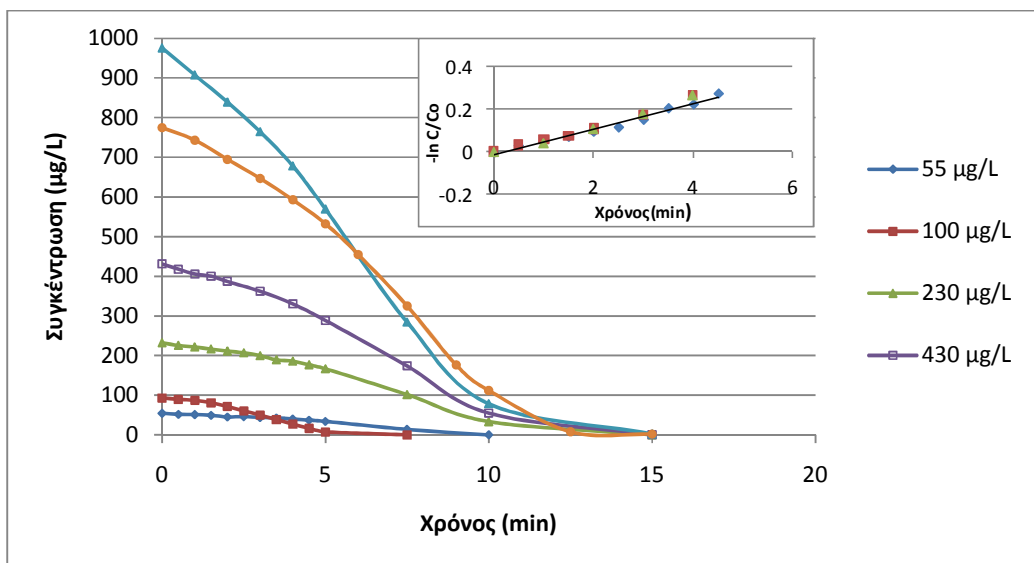
Το πείραμα σε μίγμα ενδοκρινικών διαταρακτών έγινε με στόχο να μελετηθεί η απόδοση της ηλεκτροχημικής οξείδωσης σε πιο πραγματικές συνθήκες, δεδομένου ότι στα απόβλητα υπάρχει πληθώρα οργανικών ενώσεων που δρουν ανταγωνιστικά για τις οξειδωτικές ρίζες. Τα αποτελέσματα που φαίνονται στο Διάγραμμα 3 επιβεβαιώνουν τον ανταγωνισμό καθώς παρατηρούνται πιο αργοί ρυθμοί διάσπασης σε σχέση με τους μεμονωμένους διαταράκτες.



Διάγραμμα 3 .Ηλεκτροχημική οξείδωση μείγματος [E2], [EE2], [BPA]100 μg/L , $I = 2.1 \text{ mA/cm}^2$, δευτεροβάθμια εκροή μετά τη χλωρίωση, $\text{pH}=8$, θερμοκρασία περιβάλλοντος.

4.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΑΡΧΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΕΕ2

Για την μελέτη της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης έγιναν πειράματα με συγκεντρώσεις EE2 55, 100, 230, 430, και 1000 μg/L σε επεξεργασμένα λύματα δευτεροβάθμιας εκροής μετά το στάδιο της χλωρίωσης χωρίς την προσθήκη ηλεκτρολύτη και η ένταση του ρεύματος ήταν στα 2.1 mA /cm^2 . Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Διάγραμμα 4.



Διάγραμμα 4. Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης EE2 στην ηλεκτροχημική οξείδωση, $I = 2.1 \text{ mA/cm}^2$ δευτεροβάθμια εκροή μετά τη χλωρίωση, $\text{pH}=8$, θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 4, για κάθε συγκέντρωση επετεύχθη ολική απομάκρυνση της EE2 στα 15 λεπτά ηλεκτροχημικής οξείδωσης.

1. Για την εξαγωγή του ρυθμού της ηλεκτροχημικής οξείδωσης χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος ολοκλήρωσης.

Για εξάρτηση ρυθμού πρώτης τάξης ως προς την συγκέντρωση του αντιδρώντος A

$$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A$$

Αν η αρχική συνθήκη είναι $C_A = C_{A0}$ τότε η ολοκλήρωση δίνει

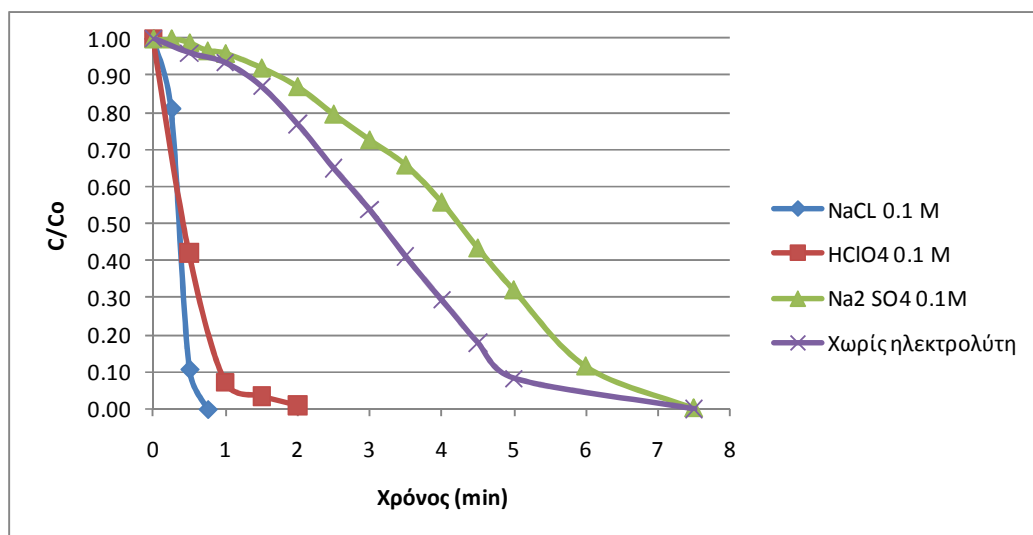
$$-\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = k t$$

Παρατηρούμε ότι η γραφική παράσταση $-\ln C/C_0$ συναρτήσει του χρόνου t για τις συγκεντρώσεις 55, 100, 230, 430, 775, 1000 $\mu\text{g/l}$ είναι σχεδόν ευθεία στα 5 πρώτα λεπτά της αντίδρασης. Η γραμμική αυτή σχέση μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η ηλεκτροχημική οξείδωση ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης στα 5 πρώτα λεπτά αντίδρασης και ο ρυθμός προκύπτει ως η κλίση της εκάστοτε ευθείας.

Ωστόσο, μετά τα 5 πρώτα λεπτά ο ρυθμός αυξάνεται αρκετά για όλες τις συγκεντρώσεις. Η αύξηση αυτή του ρυθμού απομάκρυνσης πιθανόν να οφείλεται στα προϊόντα χλωρίου όπως αέριο χλώριο, υποχλωριώδες οξύ (HClO) και υποχλωριώδη ιόντα (ClO^-) που παράγονται στην άνοδο από χλωρίδια που προϋπάρχουν στο υγρό απόβλητο και δρουν ως πολύ ισχυρά οξειδωτικά απομακρύνοντας την ΕΕ2.

4.4 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ

Στα πειράματα επίδρασης διαφόρων ηλεκτρολυτών, εξετάστηκαν οι ηλεκτρολύτες NaCl , HClO_4 , Na_2SO_4 ως προς την επίδραση τους στην διάσπαση 100 $\mu\text{g/L}$ ΕΕ2 σε επεξεργασμένα λύματα δευτεροβάθμιας εκροής μετά το στάδιο της χλωρίωσης. Χρησιμοποιήθηκαν NaCl συγκέντρωσης 0,1 M (3550 mg Cl^-), Na_2SO_4 συγκέντρωσης 0.1 M (9600 $\text{mg L}^{-1} \text{SO}_4^{2-}$), και 0.1 M HClO_4 . Η ένταση του ρεύματος ήταν στα 2.1 mA/cm^2 . Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Διάγραμμα 5.



Διάγραμμα 5. Επίδραση NaCl , HClO_4 , Na_2SO_4 0.1 M, $[\text{EE2}]_0=100 \mu\text{g/L}$, Ένταση ρεύματος 2.1 mA/cm^2 Δευτεροβάθμια εκροή, $\text{pH}=8$, θερμοκρασία περιβάλλοντος.

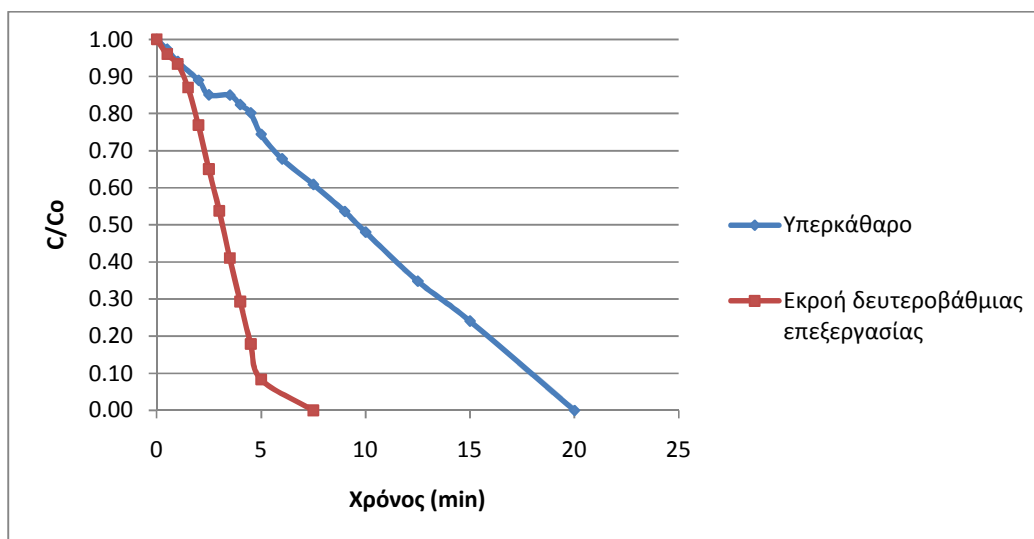
Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 5, με τη χρήση NaCl παρατηρείται ολική απομάκρυνση της ΕΕ2 στο 1 λεπτό αντίδρασης γεγονός που επιβεβαιώνει τον ευεργετικό ρόλο του χλωρίου και πιθανώς άλλων οξειδωτικών που παράγονται κατά την ηλεκτρόλυση. Επίσης η επίδραση του NaCl οδήγησε σε αύξηση της αγωγιμότητας της εκροής από 0.82 σε

8.9 mS/cm, γεγονός που οδήγησε στην μείωση της μέσης τάσης που εφαρμόζεται κατά 50% που συνεπάγεται μείωση του κόστους.

Αν και τα αποτελέσματα από τη χρήση του NaCl είναι εντυπωσιακά, υπάρχει η πιθανότητα σχηματισμού τοξικών οργανοχλωριωμένων παραπροϊόντων. Κάτι τέτοιο ωστόσο δεν επιβεβαιώθηκε σε αυτή τη διατριβή.

Με τη χρήση 0.1 M Na_2SO_4 ($9600 \text{ mg L}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$) ως ηλεκτρολύτη η αγωγιμότητα αυξήθηκε στα 19.8 mS/cm. Παρατηρείται ότι ενώ η ολική απομάκρυνση της EE2 πραγματοποιείται στα 7.5 λεπτά, δηλαδή στον ίδιο χρόνο με το πείραμα χωρίς ηλεκτρολύτη, ο ρυθμός αντίδρασης είναι πιο μικρός αρχικά. Αν και από το SO_4^{2-} μπορούν να σχηματισθούν ρίζες $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, υπάρχει πιθανότητα να μην ευνοείται ο σχηματισμός τους στο pH 8, ή οι ρίζες να δρουν επιλεκτικά προς την οξείδωση άλλων οργανικών ενώσεων.

Για να επιβεβαιωθεί ο ρόλος των επιπλέον οξειδωτικών ειδών που παράγονται από το χλώριο που είτε έχει παραμείνει ενεργό μετά τη χλωρίωση του αποβλήτου είτε έχει προκύψει από το NaCl που χρησιμοποιείται ως ηλεκτρολύτης, πραγματοποιήθηκε ένα πείραμα σε υπερκάρθαρο νερό με χρήση HClO_4 συγκέντρωσης 0.1 M ως ηλεκτρολύτη. Το HClO_4 επιλέχθηκε για την αύξηση της αγωγιμότητας επειδή δεν παράγει ενεργό χλώριο.



Διάγραμμα 6 .Σύγκριση απόδοσης ηλεκτροχημικής οξείδωσης σε υπερκάρθαρο νερό, $[\text{EE2}] = 100 \text{ μg/L}$, HClO_4 0.1 M με εκροή δευτεροβάθμιας επεξεργασίας, ένταση ρεύματος 2.1 mA/cm^2 , θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Όπως παρατηρείται στο διάγραμμα 6, η διάσπαση της EE2 στο υπερκάρθαρο νερό επιτυγχάνεται στα 20 λεπτά ενώ στην δευτεροβάθμια εκροή μόλις στα 6. Αρχικά αυτό

φαίνεται παράδοξο καθώς στο απόβλητο υπάρχουν και άλλες ενώσεις που δρουν ανταγωνιστικά με την EE2 και θα έπρεπε να καθυστερούν την οξείδωση της. Η εξήγηση πιθανώς είναι ότι στην δευτεροβάθμια εκροή παράγεται ενεργό χλώριο ηλεκτροχημικά το οποίο έχει οξειδωτική δράση.

4.5 ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΟΙΣΤΡΟΓΟΝΙΚΟΤΗΤΑΣ & ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ – ΧΡΗΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ ΩΣ ΤΡΙΤΟΒΑΘΜΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

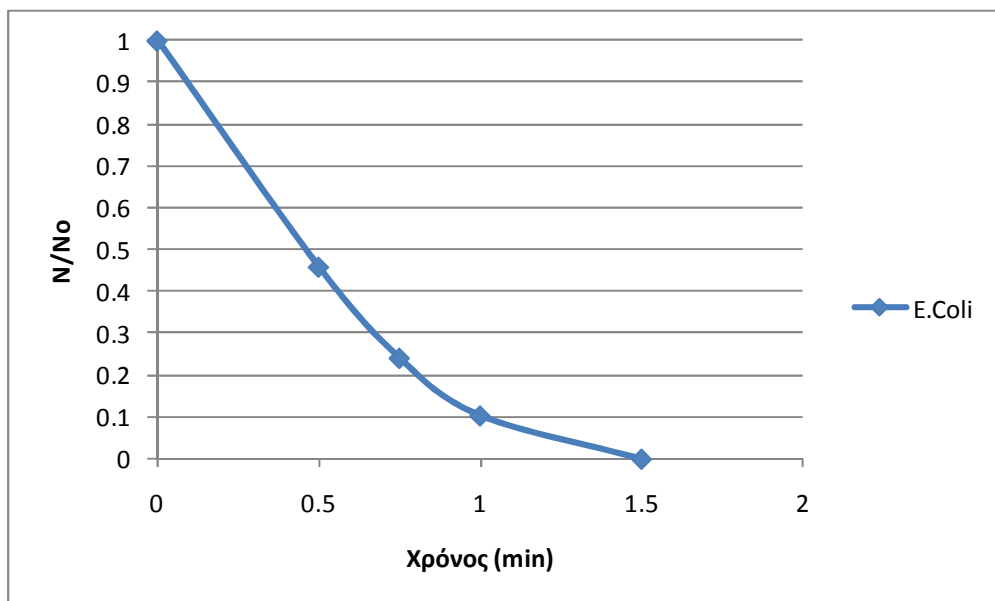
4.5.1 ΑΔΡΑΝΟΠΟΙΗΣΗ ΕΝΤΕΡΟΒΑΚΤΗΡΙΔΙΩΝ *E.Coli*

Με στόχο να ελεγχθεί η απόδοση της ηλεκτροχημικής οξείδωσης ως μέθοδος απολύμανσης πραγματοποιήθηκε ένα πείραμα σε δευτεροβάθμια εκροή πριν το στάδιο της χλωρίωσης.

Το βακτήριο *Escherichia coli* χρησιμοποιείται ως δείκτης κοπρανώδους μόλυνσης στο νερό και στα τρόφιμα σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή νομοθεσία. Είναι ένα πολύ κοινό βακτήριο της ανθρώπινης εντερικής χλωρίδας και στην συγκεκριμένη διατριβή χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη της απολύμανσης με ηλεκτροχημική οξείδωση.

Πραγματοποιήθηκε ένα πείραμα ηλεκτροχημικής οξείδωσης διάρκειας 30 λεπτών σε δευτεροβάθμια εκροή με προσθήκη 100 µg/L EE2 και ένταση ρεύματος 2.1mA/cm². Στην συνέχεια λήφθηκαν δείγματα όγκου 3 mL τα οποία αραιώθηκαν διαδοχικά με υδατικό διάλυμα NaCl 0.8% w/v σε δοκιμαστικούς σωλήνες 10 mL και 200 µL από το κάθε δείγμα εμποτίσαν τριβλία τα οποία είχαν επιστρωθεί με υπόστρωμα εξειδικευμένο για την καλλιέργεια *E.Coli*. Τα τριβλία επώστηκαν στους 37° C για 24 ώρες και ο προσδιορισμός της απόδοσης έγινε με την μέτρηση των αποικιών των βακτηρίων *E.coli* που υπήρχαν στην δευτεροβάθμια εκροή αρχικά και στο εκάστοτε δείγμα. Ο αρχικός πληθυσμός των *E.coli* ήταν 1250 αποικίες ανά mL.

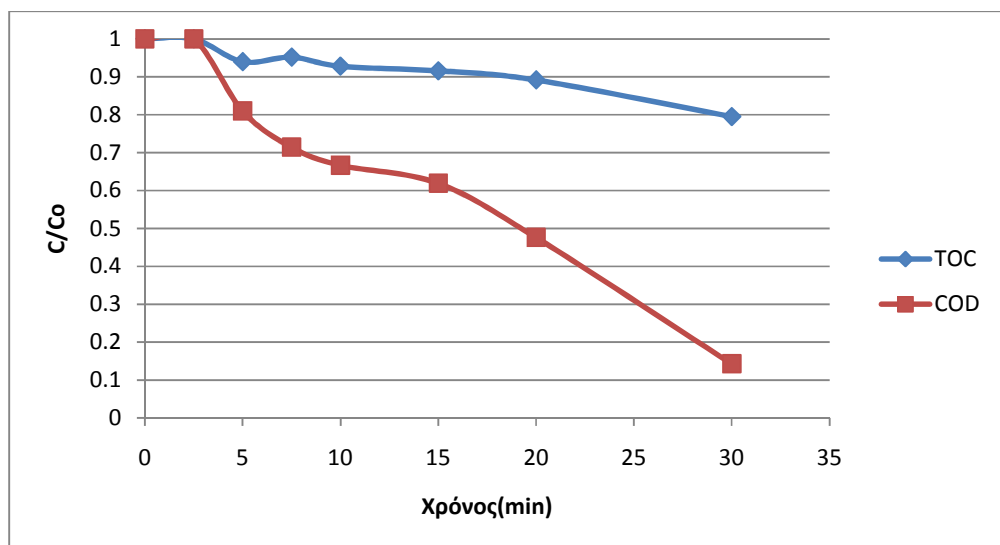
Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 7 επιτυγχάνεται ολική απολύμανση μόλις σε 1.5 λεπτό ηλεκτροχημικής οξείδωσης.



Διάγραμμα 7. Απομάκρυνση E.coli, [EE2] 100μg/L, εκροή δευτεροβάθμιας επεξεργασίας πριν τη χλωρίωση, ένταση ρεύματος 2.1 mA/cm², pH= 8, θερμοκρασία περιβάλλοντος.

4.5.2 ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ TOC ΚΑΙ COD

Έγιναν επίσης μετρήσεις για το COD και το TOC των δειγμάτων, τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 8.



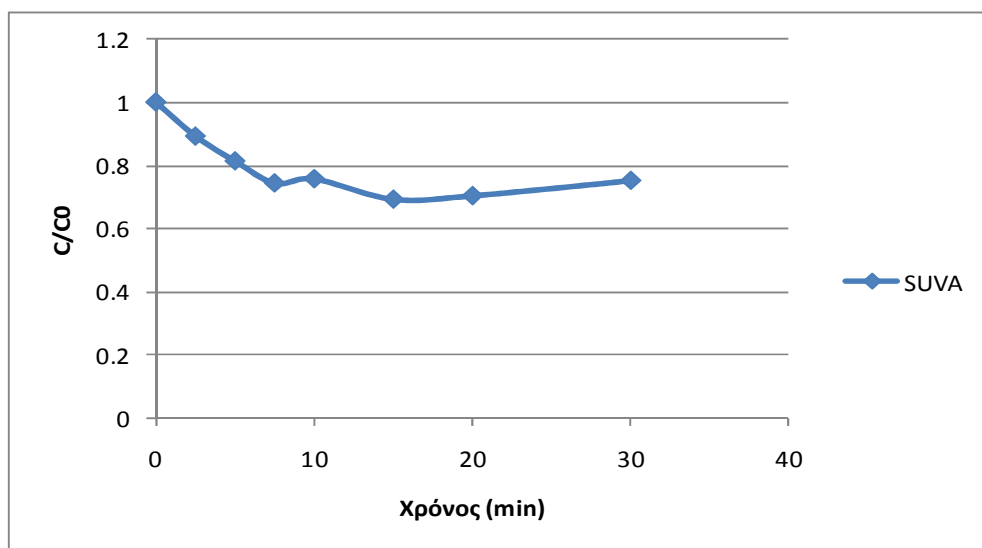
Διάγραμμα 8 . Μεταβολή TOC , COD (mg/L), [EE2]₀=100 μg/L, Δευτεροβάθμια εκροή πριν τη χλωρίωση, ένταση ρεύματος 2.1 mA/cm², pH=8, θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Παρατηρείται σημαντική απομάκρυνση του COD στα 30 λεπτά αντίδρασης (85%) που υποδεικνύει την απομάκρυνση των πολύπλοκων οργανικών ενώσεων του δείγματος και όχι τόσο μεγάλη απομάκρυνση του TOC γεγονός που υποδεικνύει ότι στο δείγμα υπάρχουν ακόμα ανθεκτικά οργανικά, πιθανώς παράγωγα των οργανικών που διασπάστηκαν με την ηλεκτροχημική οξείδωση, που δεν μετατρέπονται εύκολα σε CO₂ και H₂O.

4.5.3 ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΧΟΥΜΙΚΩΝ ΟΞΕΩΝ

Τα χουμικά οξέα είναι πρόδρομες ενώσεις των τριαλομεθανίων τα οποία θεωρούνται τοξικές ενώσεις (Ates et al., 2007).

Η τιμή SUVA ορίζεται ως ο λόγος της απορρόφησης σε μήκος κύματος 254 nm ως προς τον ολικό οργανικό άνθρακα και αποτελεί ενδεικτικό της συγκέντρωσης των χουμικών. Παρατηρήθηκε ότι ο δείκτης SUVA μειώθηκε από 1.6 πριν την επεξεργασία σε 1.2 L / (mg m), έπειτα από 30 λεπτά ηλεκτροχημικής οξείδωσης.



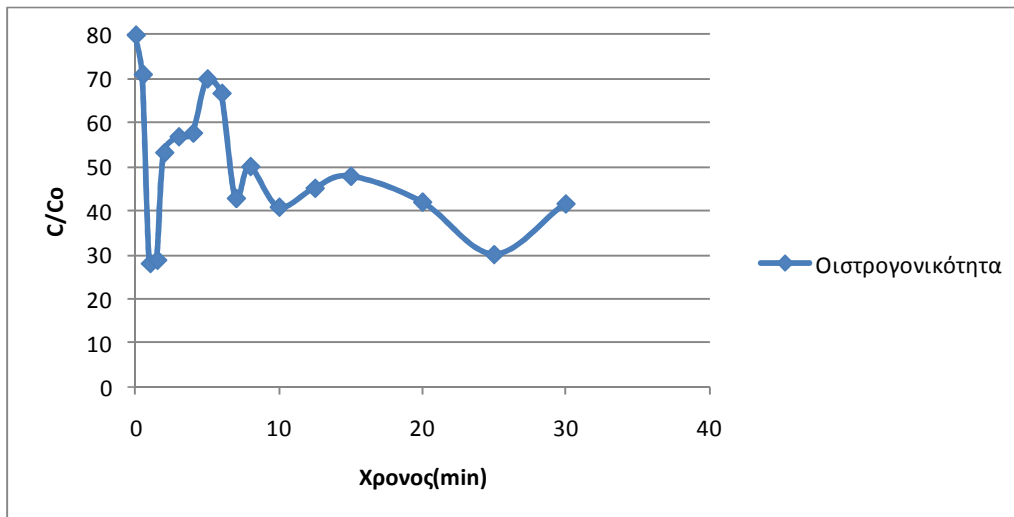
Διάγραμμα 9 . Μεταβολή δείκτη SUVA, [EE2]=100 μg/L, Δευτεροβάθμια εκροή πριν τη χλωρίωση, ένταση ρεύματος 2.1 mA/cm², pH=8, θερμοκρασία περιβάλλοντος.

4.5.4 ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΟΙΣΤΡΟΓΟΝΙΚΟΤΗΤΑΣ

Η μέτρηση της οιστρογονικότητας έγινε με χρήση του τεστ οιστρογονικότητας YES. Το πρωτόκολλο YES που χρησιμοποιήθηκε είναι της εταιρείας GlaxoSmithKline και βασίζεται σε ένα στέλεχος ζυμομύκητα που χρησιμοποιείται για την ανίχνευση ουσιών που

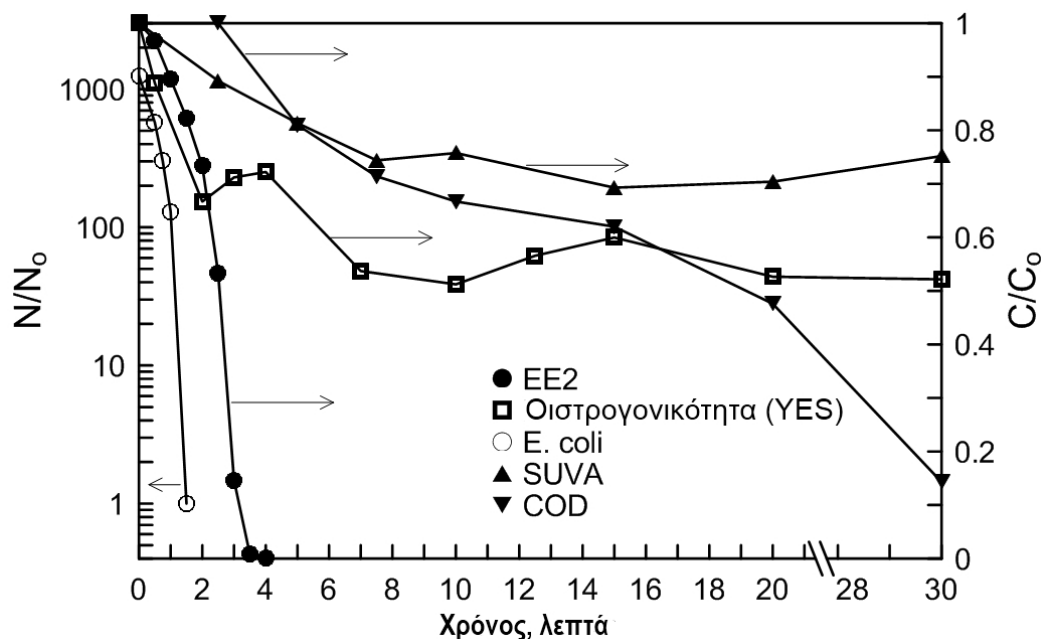
έχουν οιστρογονική δράση δηλαδή που συνδέονται με τους ανθρώπινους υποδοχείς οιστρογόνων.

Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 10 η οιστρογονικότητα μειώνεται περίπου στο 50% στα 30 λεπτά ηλεκτροχημικής οξείδωσης. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι στο δείγμα υπάρχουν ακόμα οιστρογονικά ενεργές ουσίες πιθανώς παράγωγα της διάσπασης της EE2 και των προϋπαρχόντων οργανικών στην εκροή.



Διάγραμμα 10. Μεταβολή Οιστρογονικότητας , $[EE2]_0=100 \mu\text{g/L}$, Δευτεροβάθμια εκροή πριν τη χλωρίωση, ένταση ρεύματος 2.1 mA/cm^2 , $\text{pH}=8$, θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Στο Διάγραμμα 11 απεικονίζεται συνολικά η ικανότητα της ηλεκτροχημικής οξείδωσης ως πολλά υποσχόμενη τριτοβάθμια επεξεργασία σε υγρά απόβλητα καθώς επιτυγχάνει ταυτόχρονα ολική απομάκρυνση της EE2, απολύμανση από επικίνδυνα βακτήρια, μείωση του COD αλλά και των χουμικών οξέων.

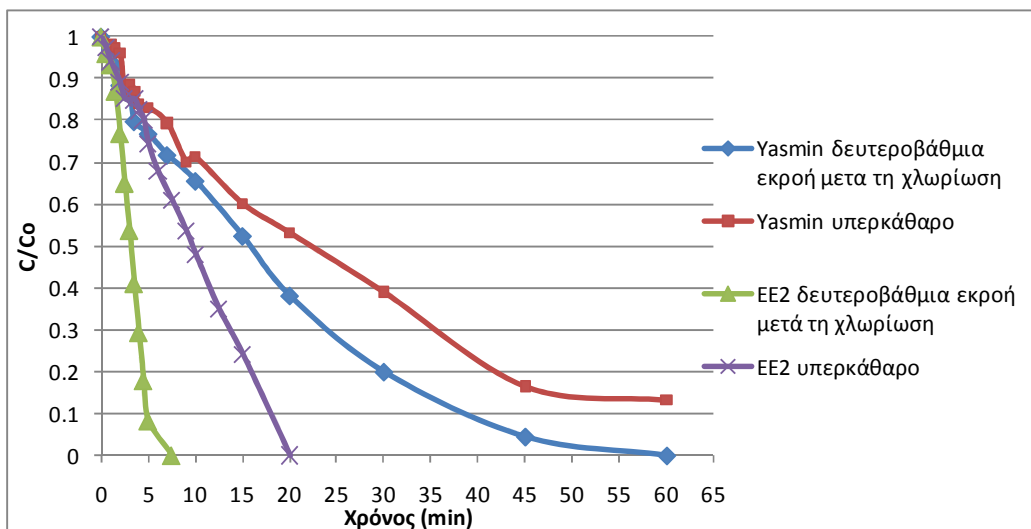


Διάγραμμα 11. Συνολική απομάκρυνση EE2, COD, TOC, οιστρογονικότητας, χουμικών οξέων, βακτηρίων E.Coli, $[EE2]_0=100 \mu\text{g/L}$, δευτεροβάθμια εκροή πριν τη χλωρίωση, ένταση ρεύματος 2.1 mA/cm^2 , $\text{pH}=8$, θερμοκρασία περιβάλλοντος.

4.6 ΑΝΤΙΣΥΛΛΗΠΤΙΚΟ ΧΑΠΙ YASMIN

Τέλος για να μελετηθεί η επίδραση της ηλεκτροχημικής οξείδωσης στην φαρμακευτική μορφή της EE2 πραγματοποιήθηκε ένα πείραμα με διαλύματα που παρασκευάστηκαν με το ευρέως διαδεδομένο αντισυλληπτικό χάπι Yasmin που περιέχει τη ουσία EE2 και την ουσία προγεστερόνη σε συγκεντρώσεις $30 \mu\text{g}$ EE2 και 3 mg προγεστερόνη ανά χάπι.

Έγιναν πειράματα σε δευτεροβάθμια εκροή επεξεργασίας μετά τη χλωρίωση καθώς και σε υπερκάθαρο νερό και η ένταση του ρεύματος ήταν στα 2.1 mA/cm^2 . Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω σε σύγκριση με την απομάκρυνση της EE2 στην μορφή που χρησιμοποιήθηκε σε όλα τα υπόλοιπα πειράματα.



Διάγραμμα 12. Απομάκρυνση EE2 σε φαρμακευτική μορφή, EE2] =100 µg/L, δευτεροβάθμια εκροή επεξεργασίας αποβλήτων, ένταση ρεύματος 2.1 mA/cm², [pH=8 θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 12, η απομάκρυνση της EE2 που περιέχεται στα διαλύματα χαπιού στην δευτεροβάθμια εκροή είναι ολική στα 60 λεπτά ηλεκτροχημικής οξείδωσης και 90% στο υπερκάθαρο νερό στον ίδιο χρόνο αντίδρασης. Ωστόσο ο ρυθμός αντίδρασης είναι μεγαλύτερος στην πρώτη περίπτωση πιθανώς λόγω του ενεργού χλωρίου που υπάρχει στην εκροή όπως έχει περιγραφεί σε προηγούμενα πειράματα.

Η απομάκρυνση της EE2 που περιέχεται στα διαλύματα χαπιού είναι πολύ πιο αργή σε σχέση με την μορφή που έχει χρησιμοποιηθεί στα προηγούμενα πειράματα όπου επιτυγχάνεται ολική απομάκρυνση στα 7.5 λεπτά αντίδρασης για την δευτεροβάθμια εκροή και στα 20 λεπτά αντίδρασης για το υπερκάθαρο νερό. Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται στο ότι η EE2 συνυπάρχει στο αντισυλληπτικό χάπι με την προγεστερόνη η οποία πιθανώς την ανταγωνίζεται για τα οξειδωτικά είδη με αποτέλεσμα να καθυστερεί την διάσπασή της.

5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Συνοψίζοντας, τα συμπεράσματα που γεννώνται από την παρούσα διατριβή είναι τα εξής:

1. Η διάσπαση της EE2 στην δευτεροβάθμια εκροή αυξάνει με αύξηση της έντασης του ρεύματος και χρειάζονται περίπου 5-7 λεπτά για ολική μετατροπή της EE2 στα 2.6-2.1 mA/cm². Η απομάκρυνση της EE2 φαίνεται να ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης ως προς την συγκέντρωση με την κινητική σταθερά να ισούται με $9 \pm 0.3 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, ενώ παρατηρήθηκε ότι για χρόνους επεξεργασίας μεγαλύτερους από 5 λεπτά, ο ρυθμός διάσπασης γίνεται ταχύτερος πιθανότατα λόγω της αυξημένης παραγωγή ενεργού χλωρίου λόγω της ηλεκτρόλυσης των ιόντων χλωρίου που υπάρχουν ήδη στην δευτεροβάθμια εκροή.

2. Η προσθήκη 0.1 M Na₂SO₄ δεν οδήγησε σε αύξηση της απόδοσης, ενώ αντίθετα με την προσθήκη 0.1 M NaCl παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση, ειδικότερα πραγματοποιείται ολική διάσπαση της EE2 σε λιγότερο από 1 λεπτό, γεγονός που επιβεβαιώνει τον ευεργετικό ρόλο του χλωρίου. Ο ρόλος των ιόντων χλωρίου επιβεβαιώθηκε εμμέσως με ένα πείραμα που πραγματοποιήθηκε σε υπερκάθαρο νερό και ηλεκτρολύτη 0.1 M HClO₄, όπου η αντίδραση στο νερό είναι σημαντικά πιο αργή από ότι στην περίπτωση της δευτεροβάθμιας εκροής αν και κάποιος θα περίμενε το αντίθετο λόγω του ανταγωνισμού μεταξύ του πλήθους των ενώσεων που υπάρχουν στη εκροή.

3. Η ολική απομάκρυνση για την EE2 στα διαλύματα αντισυλληπτικού χαπιού σε δευτεροβάθμια εκροή αλλά και σε υπερκάθαρο νερό παρατηρήθηκε στα 60 λεπτά για την δευτεροβάθμια εκροή και στον ίδιο χρόνο αλλά με πιο αργό ρυθμό στο υπερκάθαρο πιθανώς λόγω του ενεργού χλωρίου, συγκριτικά πολύ αργότερα από τα παρόμοια πειράματα με την καθαρή EE2 όπου η απομάκρυνση γινόταν στα 7.5 και 20 λεπτά αντίστοιχα. Αυτό πιθανώς οφείλεται στην ορμόνη προγεστερόνη που αποτελεί το δεύτερο κύριο συστατικό του αντισυλληπτικού χαπιού και ανταγωνίζεται την EE2 για τα οξειδωτικά μέσα.

4. Η ηλεκτροχημική οξείδωση πετυχαίνει ταυτόχρονα

- Πλήρη απολύμανση και απομάκρυνση της EE2 σε 1.5 και 3.5 λεπτά αντίδρασης, αντίστοιχα,
- Απομάκρυνση της οιστρογονικότητας περίπου 50%, γεγονός που υποδεικνύει τον

σχηματισμό παραπροϊόντων της EE2 ή του οργανικού υλικού οιστρογονικά ενεργών,

- Απομάκρυνση COD 85% σε 30 λεπτά,
- Μείωση δείκτη SUVA από 1.6 σε 1.2 L/(mg m).

Συνολικά, η ηλεκτροχημική οξείδωση με αδάμαντα εμπλουτισμένο με βόριο αποδείχθηκε μια αποτελεσματική μέθοδος για την απομάκρυνση της EE2 αλλά και άλλων ενδοκρινικών διαταρακτών. Επίσης με την ταυτόχρονη απολύμανση και απομάκρυνση EE2, μείωση του COD, μείωση δείκτη SUVA που επετεύχθησαν σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα, η μέθοδος αυτή θα μπορούσε να αποτελέσει στάδιο τριτοβάθμιας επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.

Μελλοντικές έρευνες ίσως πρέπει να στραφούν προς την βελτιστοποίηση της μεθόδου, ελέγχοντας για παράδειγμα την αποτελεσματικότητα της στην ανοργανοποίηση και άλλων ουσιών ή στην εξουδετέρωση άλλων βακτηρίων και ιών, με στόχο φυσικά την επαναχρησιμοποίηση του προς επεξεργασία αποβλήτου.

Βιβλιογραφία

- A.Mantovani. «Hazard Identification and risk assesment of endocrine disrupting chemicals with regard to developmental defects.» *Toxicology*, 2002: 181/182 -(367-370).
- Ali Sharref, Michael J.Angove , John D.Wells, Bruce B. Johnson. «Sorption of bisphenol A, 17 α -ethynylestradiol and estrone to mineral surfaces.» *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006: (297) 62-69.
- Arcand-Hoy, L., Nimrod, A. and Benson,. «Endocrine - modulating substances in the environment- estrogenic effects of pharmaceutical producths.» *International Journal of Toxicology*, 1998: 17(2), 139-150.
- Ates N, Kitis M and Yetis U,. «Formation of chlorination by-products in waters with low SUVA – correlations with SUVA and differential UV spectroscopy.» *Water Res* , 2007: 41:4139–4148.
- C. G. Cambell, S. E. Borglin, F.B Green, A. Grayson, E. Woizei, W.T.Stringfellow. «Biologically directed environmental monitoring ,fate, and transport of estrogenic disrupting compounds in water : A review.» *Chemosphere*, 2006: 65 (1265-1280).
- Chen, Guochua. «Electrochemical technologies in wastewater treatment.» *Separation and Purification Technology*, 2004: 38, 11-41.
- Chuanping Feng, Norio Sugiura, Satoru Shimada, Takaaki Maekawa. «Development of a high performance electrochemical wastewater treatment.» *Journal of Hazardous Materials*, 2003: B103 (65-78).
- Comninellis. «Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for wastewater treatmet.» *Electrochemica Acta*, 1994: 39(11-12),1857-1862.
- D.W Kolpin, E.T Furlong, E.M Thurman, S.D Zaug et al. «Pharmaceuticals, hormones and other organic wastewater contaminants in US streams.» *Environ.Sci.Technology*, 2002: 36 (1202-1211).
- Feng Y, Wang C, Liu J and Zhang Z. «Electrochemical degradation of 17-alpha-ethynylestradiol (EE2) and estrogenic activity changes.» *J Environ Monit*, 2010: 12:404–408.
- G.G Ying, B.Williams, R.Kookana. «Environmnental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates - a review.» *Environ. Int*, 2002: 28 (215-226).
- Grady, Devin O'. «Biodegradation of 17-a-ethynylestradiol in Wastewater.» *Department of Chemical Engineering , Mc Gill University, Montreal*, 2007.
- H.S. Chang, K.H. Choo, Byungwhan Lee, S.J. Choi. «The methods of identification, analysis and renoval of endocrine disrupting compounds (EDC's) in water.» *Journal of Hazardous Materials*, 2009: 172 (1-12).

- J.Ashby, J.Odum et al. «Assesing the risks of adverse endocrine -mediated affects:where to form here?» *Regul.Toxic.Pharmacol.*, 1997: 26- (80-93).
- M.Panizza, G. Cerisola. «Application of diamond electrodes to electrochemical processes.» *Electrochemica Acta*, 2005: 51 (191-199).
- Meifen Wu, Guohua Zhao, Mingfang Li, Lei Liu, Dongming Li. «Applicability of boron doped diamond electrode to the degradation of chlorine- mediated and chlorine- free wastewaters .» *Journal of Hazardous Materials*, 2009: 163 , 26-31.
- P.C. Okkerman, C.P. Groshart and A.M.C.M. Pijnenburg. «Chemical study on estrogens.» *National Institute for Coastal and Marine Management (RIKZ)*, 2001: The Hague, the Netherlands.
- R.O Pereira, C. Postigo,M. Lopez de Alda, L.A daniel,D.Barcelo. «Removal of estrogens through water disinfection processes and formation of by-products.» *Chemosphere*, 2011: 82 (789-799).
- S.Esplugas, Daniele M.Bila, Luiz Gustavo T.Krause, Marcia DezottiOz. «Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDC's) and pharmaceuticals and personal care products (PPCP's) in water effluents.» *Journal of Hazardous Materials*, 2007: 149 (631-642).
- S.O.Muller. «Xenoestrogens:mechanisms of action and detection methods.» *Anal.Bioanal.Chem*, 2004: 378 (582-587).
- S.Yoshihara, M.Murugananthan. «Decomposition of various endocrine disrupting chemicals at boron doped diamond electrode.» *Electrochemnica Acta*, 2009: 54 (2031-2038).
- T.Yamamoto, A. Yasuhara,H.Shiraishi at al. «Bisphenol A in hazardous waste landfill leachates.» *Chemosphere*, 2001: 42 (415- 418).
- USEPA, United States Environmental Protection Agency. «Special report on environmental endocrine disruption :an effects assesment and analysis.» 1997: Washington ,DC: Office of Research and Development EPA/630/R-96/012.
- Yu-hong Cui, Xiao-yan Li, Guohua Chen. «Electrochemical degradation of Bisphenol A on different anodes.» *Water Research*, 2009: 43, (1968-1976).
- B.Marselli, J.Garcia-Gomez, P.A Michaud,M.A Rodrigo, Ch. Comninellis. «Electrogeneration of Hydroxyl Radicals on boron-doped Diamond electrodes.» *Journal of the electrochemical society*, 2002: 150(3), D79-D83.
- M.Murugananthan, S. Yoshihara, T. Rakuma, N.Uehara, T.Shirakashi. «Electrochemical degradation of 17 β -estradiol (E2) at boron-doped diamond (Si/BDD) thin film electrode.» *Electrochemica Acta*, 2007: 52 (3242-3249).

M.Muruganathan, S. Yoshihara, T.Rakuma, T. Shirakashi. «Mineralization of bisphenol A (BPA) by anodic oxidation with boron doped diamond (BDD) electrode.» *Journal of Hazardous Materials*, 2008: 154 (213-220).

Μανιός, Θ. *Φωτοκαταλυτική Απολύμανση δευτεροβάθμια επεξεργασμένων αστικών υγρών αποβλήτων*. Ηράκλειο, 2003.

Πούλιος, Ι. *Προχωρημένες Οξειδωτικές Μεθοδοι αντιρρύπανσης*. 2001.