



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΧΗΜΙΚΩΝ
ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ & ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΥΓΡΩΝ
ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

*ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΕΝΔΟΚΡΙΝΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΡΑΚΤΩΝ
ΜΕ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ Η ΟΡΑΤΟΥ*

ΕΚΠΟΝΗΣΗ: Κουραμάνος Ματθαίος

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: Μαντζαβίνος Διονύσιος

Πίνακας περιεχομένων

Περίληψη.....	6
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	7
Ενδοκρινικοί Διαταράκτες.....	7
1.1 Ορισμός ενδοκρινικών διαταρακτών	7
1.2 Το ενδοκρινικό σύστημα	8
1.3 Προέλευση και τύχη ενδοκρινικών διαταρακτών	10
1.4 Επιπτώσεις της παρουσίας ενδοκρινικών διαταρακτών στο περιβάλλον, τα ζώα και τον άνθρωπο.....	14
1.5 Συνθετική ορμόνη 17α-Αιθινυλοιστραδιόλη – EE2	15
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	18
BPA.....	18
2.1 Δισφαινόλη Α (bisfenol-A BPA).....	18
2.2 Πηγές – χρήσεις BPA	19
2.3 Βιοαποδόμηση	20
2.4 Βιοσυσσωρευση	21
2.5 Έκθεση του ανθρώπου.....	21
2.6 Νομοθεσία	22
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	23
Φωτόλυση	23
3.1 Βασικές αρχές.....	23
3.2 H_2O_2 , $H_2 O_2$ / U V.....	25
3.2.1 Μηχανισμός της φωτόλυσης με H_2O_2	26
3.3 Πλεονεκτήματα - Περιορισμοί στις εφαρμογές του	27
3.4 Εφαρμογές στην απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών.....	27
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4.....	29
Πειραματική διαδικασία	29
4.1 Πειραματικός εξοπλισμός.....	29
4.2 Παρασκευή διαλυμάτων	30
4.3 Υγρή χρωματογραφία.....	32
4.4 Φωτόλυση και φωτοοξείδωση ενδοκρινικών διαταρακτών παρουσία ηλιακής/UVA/UVC ακτινοβολίας	33
4.4.1 Υλικά	33
4.4.2 Φωτόλυση και φωτοοξείδωση παρουσία UVA ακτινοβολίας	34
4.4.3 Φωτόλυση και φωτοοξείδωση παρουσία UVC ακτινοβολίας	37

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5.....	38
Αποτελέσματα – Συζήτηση.....	38
5.1 Φωτόλυση παρουσία προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας.....	38
5.2 Φωτόλυση παρουσία UV-A ακτινοβολίας	40
5.3 Φωτόλυση παρουσία UV-C ακτινοβολίας.....	42
5.4 Η επίδραση της συγκέντρωσης του H ₂ O ₂	43
5.5 Επίδραση του pH	45
5.6 Επίδραση της υδατικής μήτρας.....	46
5.7 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης.....	47
5.8 Απομάκρυνση ολικού οργανικού άνθρακα.....	48
5.9 Απομάκρυνση της EE2 & οιστρογονικότητα	49
Συμπεράσματα	50
Βιβλιογραφία.....	51

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εκπονήθηκε στα πλαίσια του Προπτυχιακού προγράμματος του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης .Διεκπεραιώθηκε στο Εργαστήριο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών και Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων .

Προτέρου θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα Καθηγητή Διονύσιο Μαντζαβίνο για την εξαιρετική συνεργασία που είχαμε και για την ακαδημαϊκή και επιστημονική του προσφορά όλα αυτά τα χρόνια.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τα μέλη της επιτροπής, τον Επίκουρο Καθηγητή Νίκο Ξεκουκουλωτάκη και την Επίκουρη Καθηγήτρια Δανάη Βενιέρη, οι οποίοι με την διδακτική τους συμβολή προσέφεραν στην διαμόρφωση της διανοητικής και επιστημονικής μου υπόστασης.

Ακόμα περισσότερο θα ήθελα να ευχαριστήσω τον εξαιρετικό φίλο και συνάδελφο, Dr.Ζαχαρία Φροντιστή, για την άριστη συνεργασία και για την σημαντικότητα επιστημονική του βοήθεια.

**στην οικογένεια μου και στη μνήμη των γιαγιάδων μου
Ευτέρπης και Αρετής**

Περίληψη

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η διάσπαση μέσω φωτόλυσης/φωτοοξειδωσης της 17α- αιθινυλοιστραδιόλης (EE2), η οποία απαντάται σε επιφανειακά νερά και εκροές εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων. Η EE2 είναι συνθετική ορμόνη που χρησιμοποιείται στα αντισυλληπτικά χάπια και προκαλεί δυσμενείς επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία αλλά και σε άλλους οργανισμούς του περιβάλλοντος. Παράλληλα μελετήθηκε και η απομάκρυνση υπό την επίδραση της ηλιακή ακτινοβολίας της Δισφαινόλης Α (BPA) μιας ουσίας που χρησιμοποιείται ευρέως για την κατασκευή πλαστικών μπουκαλιών και δοχείων αποθήκευσης τροφίμων και που έχει κατηγορηθεί επανειλημμένα τα τελευταία χρόνια για το πρόβλημα της θηλυκοποίησης των αρσενικών ψαριών. Η παρούσα μελέτη πραγματοποιήθηκε σε δευτεροβάθμια εκροή από την μονάδα επεξεργασίας λυμάτων Χανίων μιας και τα αστικά λύματα είναι από τις κύριες οδούς μεταφοράς των μικρορύπων στο περιβάλλον.

Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκε η επίδραση του είδους της ακτινοβολίας (ηλιακή, UV-A, UV-C), η επίδραση της προσθήκης υπεροξειδίου του υδρογόνου, η επίδραση του pH, η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της EE2 και τέλος η επίδραση της υδατικής μήτρας.

Συμπερασματικά, η διεργασία UVC/H₂O₂ φαίνεται ικανή να απομακρύνει την EE2 από τα αστικά λύματα και μάλιστα σε συγκεντρώσεις H₂O₂ κοντά σε αυτές που χρησιμοποιούνται σε πιλοτικές μονάδες (<10 mg/L).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Ενδοκρινικοί Διαταράκτες

1.1 Ορισμός 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. Η Διεύθυνση Περιβαλλοντικής Προστασίας των Η.Π.Α. (U.S. Environmental Protection Agency, EPA, 1997) προτείνει έναν 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. 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 ουσίες που προκαλούν ορμονικές διαταραχές (Endocrine Disrupting Chemicals - EDCs). 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» (Birkett and Lester, 2003). Βρίσκονται σε αντισυλληπτικά χάπια και σε θεραπείες αντικατάστασης οιστρογόνων, οι οποίες εφαρμόζονται σε γυναίκες που βρίσκονται στην εμμηνόπαυση. Όπως όλες οι στεροειδείς ορμόνες, έτσι και τα οιστρογόνα γρήγορα διαπερνούν την κυτταρική μεμβράνη και μέσα στο κύτταρο αλληλεπιδρούν με τους οιστρογόνους υποδοχείς. Οι τύποι των οιστρογόνων που υπάρχουν είναι τα στεροειδή και τα μη-στεροειδή:

Στεροειδή

Τα τρία κύρια φυσικά οιστρογόνα που υπάρχουν στις γυναίκες είναι η οιστρόνη (E1), η οιστραδιόλη (E2) και η οιστριόλη (E3). Η οιστραδιόλη είναι η επικρατούσα μορφή οιστρογόνου στις μη εγκυμονούσες γυναίκες, η οιστρόνη παράγεται κατά την διάρκεια της εμμηνόπαυσης και η οιστριόλη είναι το κύριο οιστρογόνο κατά την διάρκεια της εγκυμοσύνης.

Μη-Στεροειδή

Ένα εύρος συνθετικών και φυσικών ουσιών που έχουν ανιχνευθεί ότι παρουσιάζουν οιστρογονική δραστηριότητα παρουσιάζονται παρακάτω:

- Συνθετικές ουσίες αυτού του είδους είναι γνωστές ως ξενοοιστρογόνα.
- Φυτικά προϊόντα με οιστρογονική δραστηριότητα ονομάζονται φυτοοιστρογόνα.
- Προϊόντα που προέρχονται από μύκητες και είναι γνωστά ως μυκοοιστρογόνα.

Ανεπιθύμητα οιστρογόνα προερχόμενα από θηλαστικά δεν είναι απαραίτητα στεροειδή (Δραγανίγος, 2009).

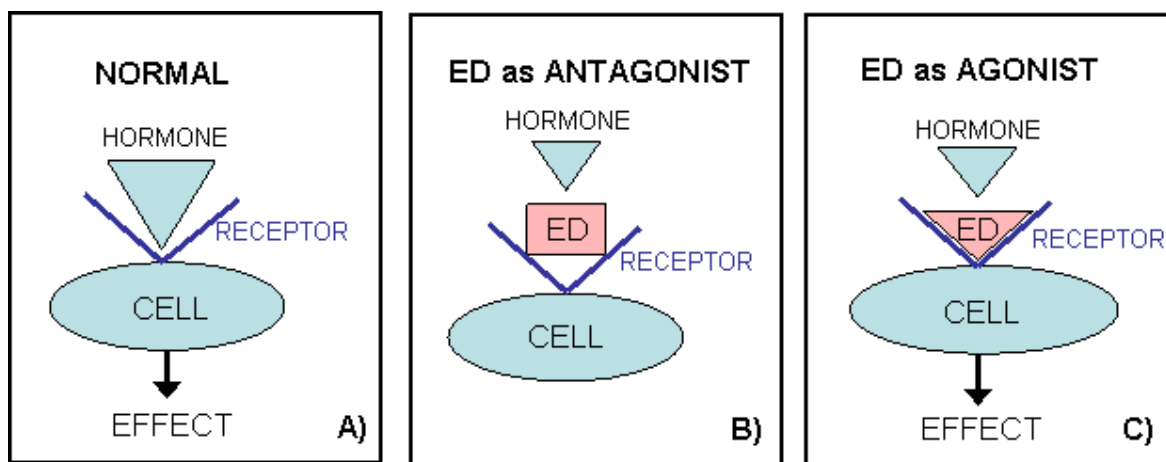
Ως ανδρογόνα (androgens), ορίζονται "οι ορμόνες που παράγονται στους όρχεις και τα επινεφρίδια και συντελούν στη διαμόρφωση των δευτερευόντων γενετικών χαρακτηριστικών του αρσενικού φύλου" (Birkett and Lester, 2003).

1.2 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, βλεννογόνους, 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 άρα 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 βιοσυσσώρευση αυτών των χημικών ουσιών στο σώμα.



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 δραστικότητα η οποία μπορεί να οριστεί ως «η ποσότητα της ουσίας που απαιτείται για να επιτευχθεί ένα δεδομένο αποτέλεσμα» (π.χ. όσο μεγαλύτερη είναι η δραστικότητα 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 (Φροντιστής, 2011).

1.3 Προέλευση και τύχη 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. Γενικά οι πηγές ρύπανσης χωρίζονται σε δύο κύριες κατηγορίες, δηλαδή σημειακές και μη σημειακές (επιφανειακές) πηγές και συνοψίζονται στον Πίνακα 1.1

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 .

Μη σημειακές πηγές

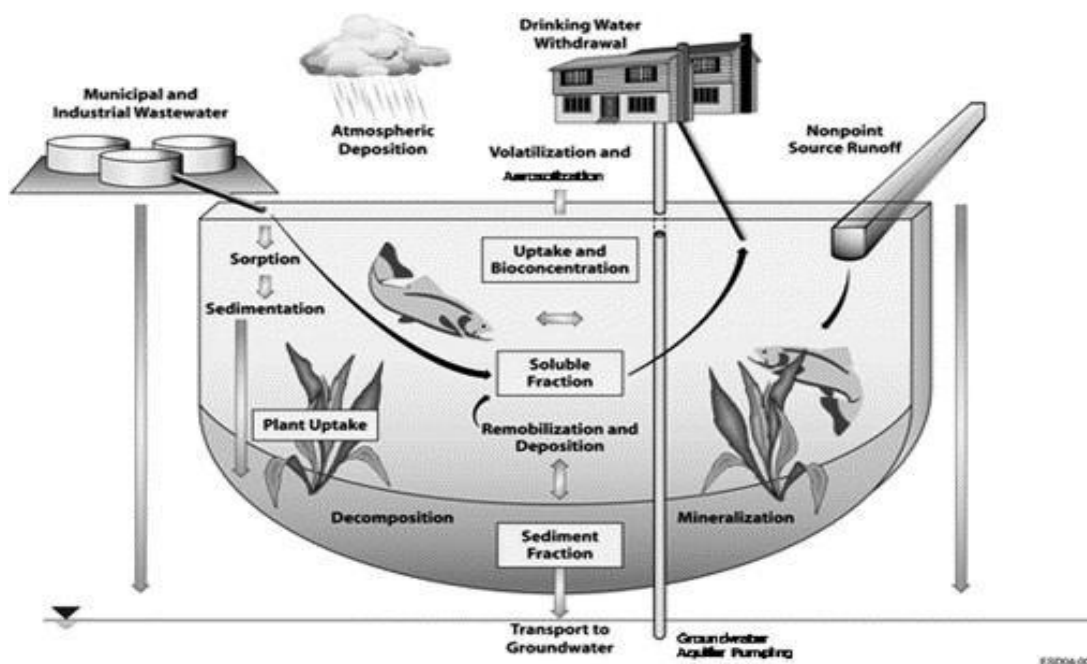
Οι μη σημειακές πηγές (μερικές φορές καλούνται και πηγές διάχυσης) δεν έχουν ένα καθορισμένο σημείο εισόδου. Παραδείγματα μη σημειακών πηγών είναι η ατμοσφαιρική κατακράτηση και η απορροή. Το σημείο όπου λαμβάνει χώρα η είσοδος του ρύπου εξαρτάται από τον τύπο της πηγής, την τοποθεσία και της φυσική 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).

Πηγή EDCs	Υδατικοί αποδέκτες	Τύπος πηγής	Τύπος Ε.Δ.
Εκροή αστικών λυμάτων	Επιφανειακά νερά Υπογεια 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

Πηγή EDCs	Υδατικοί αποδέκτες	Τύπος πηγής	Τύπος Ε.Δ.
Διασταλλάγματα Χ.Υ.Τ.Α	Υπόγεια νερά	Μη σημειακή	PAHs, PBDEs, TBBA, BPA, PAEs
Ατμοσφαιρική 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

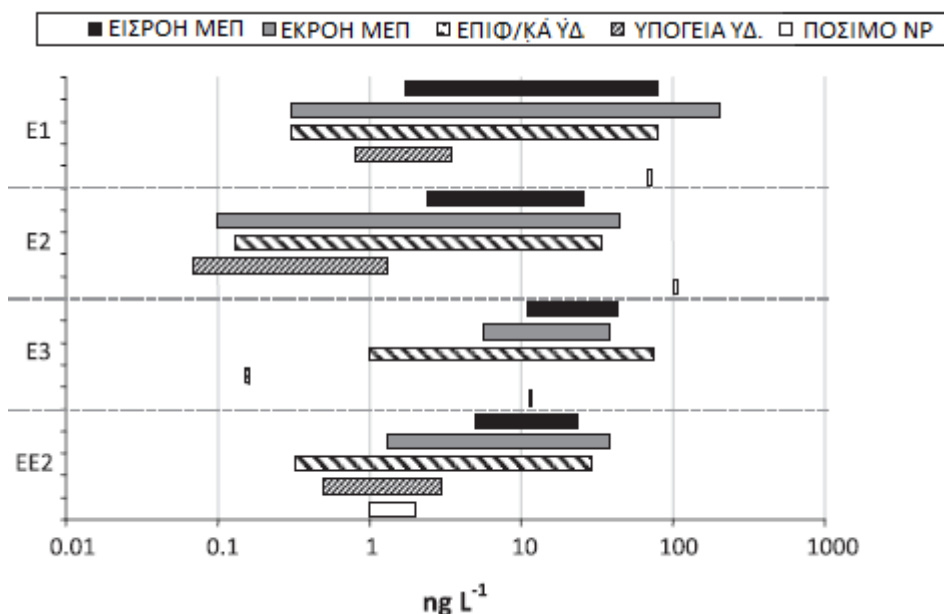
Πίνακας 1.1 Κύριες πηγές ενδοκρινικών διαταρακτών. Όξινοι φθαλικοί εστέρες (PAEs), Δισφαινόλη Α (BPA), πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs), πολυχλωριωμένα διφενύλια (PCBs), πολυβρωμιούχοι διφενυλεστερες (PBDE), τεταρτο-βρωμοδισφαινόλη Α, (TBBA), τριβουτυλοκαρβασίτη (TBT), πολυχλωριωμένες διβενζό-διοξίνες (PCDDs) και πολυχλωριωμένα διβενζοφουράνια (PCDFs) (Φροντιστής, 2011).

Στο Σχήμα 1.2 φαίνονται σχηματικά οι κύριες πηγές των ενδοκρινικών διαταρακτών αλλά και η τύχη τους στο περιβάλλον.



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

Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται η παρουσία των οιστρογόνων E1, E2, E3 και EE2 στο υδάτινο περιβάλλον:



Σχήμα 1.3 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).

1.4 Επιπτώσεις της παρουσίας ενδοκρινικών διαταρακτών στο περιβάλλον, τα ζώα και τον άνθρωπο

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 ουσίες που προκαλούν ορμονικές διαταραχές (Endocrine Disrupting Chemicals –EDCs).

Το πρόβλημα των ορμονικών διαταραχών (Endocrine Disruption – ED) ήταν εμφανές από την αρχή των δεκαετιών του 20^{ου} 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

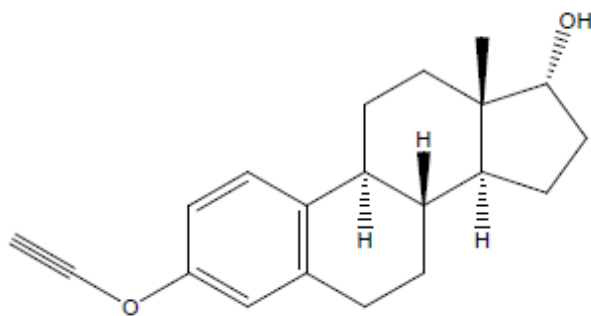
από τον άνθρωπο. Η γενιά μεταξύ 1950 και 1960 ήταν η πρώτη που υπέφερε από την έκθεση ρύπων (που ήταν συσσωρευμένοι στον παχύ μητρικό ιστό) καθώς αναπτύσσονταν στη μήτρα.

Βέβαια, μετά το 2020 θα διαπιστωθεί πραγματικά κατά πόσο αυτές οι χημικές ουσίες επηρεάζουν την υγεία των παιδιών που συλ- λαμβάνονται 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 (Φροντιστής, 2011).

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 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 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).

1.5 Συνθετική ορμόνη 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. Η 17α-αιθινυλοιστραδιόλη είναι ένα από τα πιο κοινά φάρμακα και η δομή της φαίνεται στην εικόνα 1.5. παρακάτω:



Εικόνα 1.5 Δομή Αιθινυλοιστραδιόλης – EE2 (Δραγανίγος, 2009).

Ο χημικός της τύπος είναι : $C_{20}H_{24}O_2$.

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 απορροφείται 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 EE2 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 EE2 είναι σχεδόν πλήρως δεσμευμένη σε αλβουμίνη του πλάσματος. Μεταβολίζεται με υδροξύλωση του αρωματικού δακτυλίου και εκκρίνεται με τα περιττώματα και τα ούρα. Η EE2 είναι ορμονικά δραστική ενεργοποιώντας τον οιστρογενή υποδοχέα και έτσι είναι ένα οιστρογόνο και

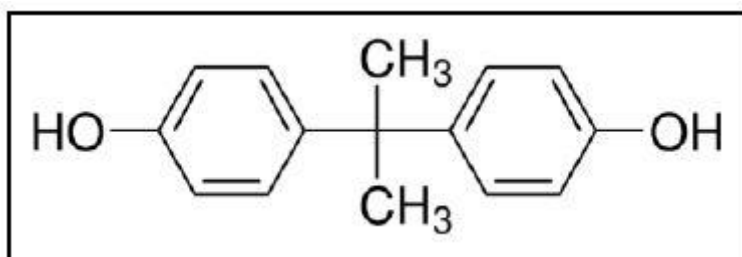
απελευθερώνεται στο περιβάλλον, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, σαν ξένο οιστρογόνο από τα ούρα και τα περιττώματα των γυναικών που έχουν πάρει το αντισυλληπτικό χάπι. Τέλος αξίζει να αναφέρουμε ότι παρόλο που στο βιολογικό καθαρισμό αλλά και στα νερά ποταμών και λιμνών η ΕΕ2 υπάρχει σε χαμηλές συγκεντρώσεις (η g/L), μπορεί να προκαλέσει βλαβερές συνέπειες στον ανθρώπινο οργανισμό. Εκτός από τις ανωμαλίες στην αναπαραγωγή, τη μείωση του αριθμού των σπερματοζωαρίων και την αύξηση των καρκίνων στους όρχεις και στο μαστό που προκαλεί όταν δρα ως EDC, υπάρχουν και οι παρακάτω επιπτώσεις που ενδέχεται να προκληθούν. Οι επιπτώσεις αυτές περιλαμβάνουν πόνους στην ουροδόχο κύστη, κόκκινο ή θολό χρώμα στα ούρα, πόνους σε όλο το κορμί, βήχα και βλέννα, μείωση της ποσότητας των ούρων, δύσκολη και οδυνηρή ούρηση, ξήρανση του λαιμού, πόνο στα αυτιά, υπερβολικά αέρια στο στομάχι ή στο έντερο, αίσθημα φόβου, θυμού ή λύπης, συχνή ανάγκη για ούρηση, γενικό αίσθημα αδιαθεσίας και τέλος πονοκέφαλο πολύ δυνατό και παρατεταμένο (Δραγανίγος, 2009).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

BPA

2.1 Δισφαινόλη Α (bisfenol-A BPA)

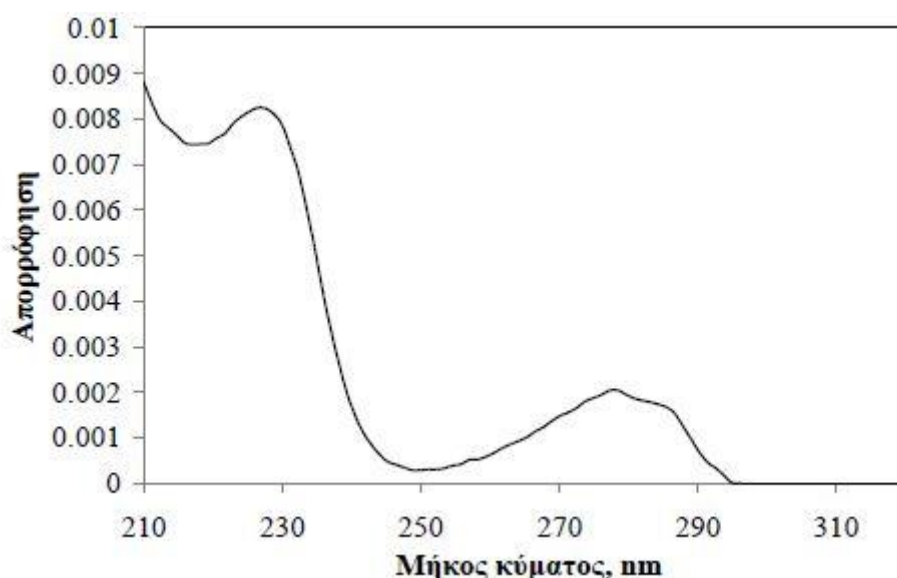
Η χημική δομή των υδροξυλιωμένων δισφαινολών αποτελείται από δύο φαινολικούς δακτυλίους που ενώνονται με γεφυρωμένο άτομο άνθρακα. Υδροξυλιωμένες δισφαινόλες με την ομάδα του υδροξυλίου (OH) στη θέση πάρα – [π.χ δισφαινόλη Α (bisphenol –A ,BPA)] και με μια γωνιακή διαμόρφωση είναι κατάλληλές για δεσμούς υδρογόνου με την πλευρά του αποδέκτη του υποδοχέα του οιστρογόνου.



Εικόνα 2.1 Χημική δομή της BPA

Η χαμηλή τιμή του συντελεστή κατανομής οκτανόλης – νερού ($\log K_{ow}$) υποδηλώνει λιποφιλικότητα της συγκεκριμένης ένωσης και την τάση της να προσδένεται σε στερεές φάσεις στα υδατικά οικοσυστήματα. Επομένως με μια τιμή $\log K_{ow}$ 3,5 είναι πιθανή η κατανομή σε φάση ιζήματος και για αυτό και η BPA έχει παρουσιαστεί σε ιζήματα κολπών (Birkett and Lester, 2003). Η BPA εμφανίζει επίσης μέτρια υδατοδιαλυτότητα 120 mg/L και χαμηλή πτητικότητα (Staples et al....1998), ενώ είναι σχεδόν απίθανο να παρουσιαστούν υδρόλυση και φωτόλυση (Birkett and Lester, 2003). Η οιστρογενής δραστηριότητα των υδροξυλιωμένων δισφαινολών επηρεάζεται από το μέγεθος και τη χημική φύση των υποκαταστατών στο κεντρικό γεφυρωμένο άτομο του άνθρακα (Birkett and Lester, 2003) με την πιο ενεργή ένωση να περιέχει δύο πρότυπο αλυσίδες στο γεφυρωμένο άνθρακα. Μια πρόσφατη μελέτη των Chen et al. (2002) έδειξε πως και άλλες

υδροξυλιωμένες δισφαινόλες που χρησιμοποιούνται σε βιομηχανικές εφαρμογές έχουν ελαφρώς οιστρογενική συμπεριφοράς, η BPA έχει παρουσιάσει και κάποια αντί – ανδρογενή δραστηριότητα (Birkett and Lester, 2003). Ακολουθώς παρουσιάζεται και το φάσμα απορρόφησης της BPA.



Σχήμα 2.1 Φάσμα απορρόφησης της BPA.

2.2 Πηγές – χρήσεις BPA

Η BPA παρασκευάζεται σε μεγάλες ποσότητες. Παρακάτω αναφέρονται χρήσεις – πηγές της BPA :

- Σε ποσοστό άνω του 90 % χρησιμοποιείται στη βιομηχανία πλαστικών για την παραγωγή πολυανθρακικών και εποξειδικών ρητινών, ακόρεστων πολυεστερικών ρητινών και επιβραδυντικών φλόγας (Fromme et al., 2002). Τα πλαστικά που παράγονται χρησιμοποιούνται στις συσκευασίες τροφίμων και ποτών όπως, για παράδειγμα, στην εσωτερική επένδυση των μεταλλικών κονσερβών φαγητού, τα καπάκια μπουκαλιών και τους αγωγούς ύδρευσης (Birkett and Lester 2003).
- Σαν προσθετικό σε θερμαντικό χαρτί, χρώματα σε σκόνες, στην οδοντιατρική (Birkett and Lester, 2003)
- Ως αντιοξειδωτική σε πλαστικά (Staples et al., 1998, Fromme et al., 2020).

Περίπου το 30% της παγκόσμιας παραγωγής γίνεται στην Ευρωπαϊκή Ένωση (Fromme et al., 2002). Αποτελέσματα ερευνών (Birkett and Lester, 2003) έχουν δείξει ότι η BPA όταν υπάρχει στην εσωτερική επένδυση των κονσερβών φαγητού μπορεί να περάσει στο προϊόν και κατά συνέπεια αυτό να αποκτήσει οιστρογενή δράση. Εξαιτίας του γεγονότος ότι η BPA χρησιμοποιείται ευρέως στα νοικοκυριά και τη βιομηχανία αναμένεται η εμφάνιση της στα ανεπεξέργαστα απόβλητα, τα επεξεργασμένα απόβλητα και την επεξεργασμένη ύλη (Birkett and Lester, 2003). Η απελευθέρωση της BPA στο περιβάλλον μπορεί να πραγματοποιηθεί κατά τη διάρκεια της παραγωγικής διαδικασίας αλλά και από τη διαρροή της από τα τελικά προϊόντα. Τα διασταλλάγματα των χώρων υγειονομικής ταφής απορριμμάτων μπορούν να θεωρηθούν ως σημαντική πηγή της BPA που υπάρχει στο περιβάλλον μίας και οι μέσες συγκεντρώσεις που παρουσιάζουν είναι 269 $\mu\text{g/L}$ (Yamamoto et al., 2001). Οι βιομηχανικές πηγές, όμως, θεωρείται πως είναι η κύρια πηγή της BPA (Birkett and Lester, 2003).

2.3 Βιοαποδόμηση

Οι χρόνοι ημιζωής της BPA κυμαίνονται από 1 μέχρι 180 ημέρες για το έδαφος, από 0,74 μέχρι 7,4 ώρες για την ατμόσφαιρα, από 3 μέχρι 360 ημέρες για τα υπόγεια νερά κι από 1 έως 150 ημέρες για τα επιφανειακά νερά (Groshart, et al., 2001). Όταν η BPA βρεθεί στο έδαφος, παρουσιάζει χαμηλή έως μέτρια κινητικότητα, ενώ είναι πιθανό να αποδομηθεί κάτω από αερόβιες συνθήκες. Όσον αφορά στην μικροβιακή αποδόμηση της BPA, υπάρχουν ορισμένοι μικροοργανισμοί που μπορούν να την αποδομήσουν. Μελέτες που αφορούν τη βιοαποδόμηση της, όμως, είναι αντικρουόμενες. Σύμφωνα με ορισμένες από αυτές, η BPA χαρακτηρίζεται ως βιοαποδομήσιμη ένωση υπό αερόβιες συνθήκες. Σε άλλες μελέτες η βιοαποδόμηση της πραγματοποιείται με πολύ αργούς ρυθμούς ή δε λαμβάνει καθόλου χώρα (Groshat et al., 2001). Για την περίπτωση των αναερόβιων συνθηκών δεν υπάρχουν διαθέσιμα δεδομένα. Τα διαφορετικά και αντικρουόμενα αποτελέσματα που αφορούν τη βιοαποδόμηση της BPA, είναι πιθανό να οφείλονται στις διαφορετικές πειραματικές

συνθήκες, που εξετάστηκαν καθώς υπάρχουν διάφορες στην ποσότητα και το είδος των μικροοργανισμών, καθώς και τη συγκέντρωση της BPA.

Υψηλές αρχικές συγκεντρώσεις της BPA μπορεί να είναι τοξικές για τους μικροοργανισμούς, με αποτέλεσμα να περιορίζουν ή να αναστέλλουν τη μικροβιακή αποδόμηση. Η προσαρμογή των μικροοργανισμών και η παρουσία οξυγόνου επηρεάζουν σημαντικά τη βιοαποδόμηση της BPA, έτσι σε συστήματα, στα οποία ξαφνικά προστέθηκε BPA, η αποδόμηση είναι πιθανό να λάβει χώρα με πολύ αργούς ρυθμούς. Έχουν αναφερθεί χρόνοι ημιζωής της BPA σε υδατικά συστήματα, που κυμαίνονται από 24 ώρες έως 6 μήνες.

Αντίθετα, σε υδατικά συστήματα, στα οποία είχε προστεθεί σταδιακά η ένωση, η αποδόμηση λαμβάνει χώρα με γρηγορότερους ρυθμούς. Σ' αυτή την περίπτωση, οι χρόνοι ημιζωής κυμαίνονται από 2,5 έως 4 ημέρες. Η απουσία οξυγόνου φαίνεται ότι επηρεάζει την αποδόμηση, καθώς οι χρόνοι ημιζωής σε υδατικά συστήματα, στα οποία ξαφνικά προστίθεται η BPA υπό αναερόβιες συνθήκες κυμαίνονται από 96 ώρες μέχρι 24 μήνες (Groshart et al., 2001).

2.4 Βιοσυσσώρευση

Σύμφωνα με την EPA η BPA κατατάσσεται στις χημικές ενώσεις που δεν εμφανίζουν ενδιαφέρον, ως προς την βιοσυσσώρευση τους, μιας και οι πειραματικές ή οι βάσει μαθηματικών μοντέλων υπολογισμένες τιμές των συντελεστών βιοσυγκέντρωσης είναι μικρότερες από 1000 (EPA, 1995), όπου αυτή είναι και η τιμή που αποτελεί κριτήριο κατάταξης των ενώσεων σε αυτές που παρουσιάζουν ή όχι ενδιαφέρον ως προς τη βιοσυσσώρευσή τους.

2.5 Έκθεση του ανθρώπου

Η έκθεση του ανθρώπου στη BPA μέσω της εισπνοής λαμβάνει χώρα σε πολύ μικρό ποσοστό εξαιτίας της πολύ χαμηλής τάσης ατμών της ένωσης (EU, 2003). Πρόσληψη μέσω του δέρματος δε θεωρείται συνηθισμένη με εξαίρεση τους ανθρώπους που εργάζονται σε εργοστάσια παραγωγής BPA καθώς

και προϊόντων της. Επίσης, χρήση της ένωσης γίνεται στην οδοντιατρική στα οδοντικά σφραγίσματα η οποία όμως λαμβάνει χώρα για μικρό χρονικό διάστημα (Joskow et al.,2006). Η κυριότερη οδός πρόσληψης της θεωρείται η διατροφή.

Όσον αφορά στη διατροφή, η έκθεση του ανθρώπου στη BPA οφείλεται σε μεταφορά της ένωσης από τα υλικά συσκευασίας. Γενικά, η πρόσληψη της BPA πραγματοποιείται κυρίως μέσω της τροφής, 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).

2.6 Νομοθεσία

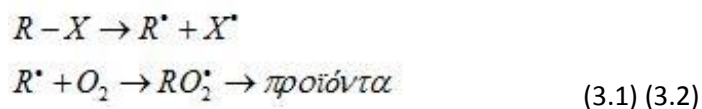
Το νομικό πλαίσιο που υπάρχει όσον αφορά στα οιστρογόνα έχει να κάνει με απαγόρευση της χρήσης της E2 και των παραγώγων της στην κτηνοτροφία και με μείωση της χρήσης της E2 και των παραγώγων της στην κτηνοτροφία και με μείωση της στα ζώα ακόμα και για θεραπευτικούς σκοπούς (2003/74/EC). Για τα περισσότερα από τα οιστρογόνα έχουν προσδιοριστεί τιμές συγκεντρώσεων, οι οποίες θεωρείται ότι δεν προκαλούν επιδράσεις σε ψάρια, τα οποία εκτίθενται σε αυτές. Για την E2 η τιμή είναι ίση με 1ng/l, για την E1 ίση με 3 ng/l και για την EE2 ίση με 0,1 ng/l.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Φωτόλυση

3.1 Βασικές αρχές

Η μέθοδος της φωτοχημικής οξείδωσης διαφόρων οργανικών ρύπων διαφέρει από τις υπόλοιπες προηγμένες διεργασίες οξείδωσης, 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 φωτοοξείδωσης 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:

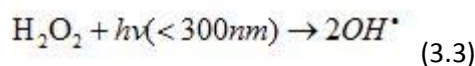


Η ταχύτητα τέτοιων αντιδράσεων φωτοοξείδωσης με ηλεκτρονική διέγερση εξαρτάται από την απορρόφηση του μέσου, τη κβαντική απόδοση της διαδικασίας, το μήκος κύματος της διέγερσης και από την συγκέντρωση του διαλυμένου μοριακού οξυγόνου. Ανάλογα με το τμήμα του UV-φάσματος που χρησιμοποιείται για τη διέγερση 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, 2007) 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 O₃, το H₂O₂ ή το TiO₂. 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.

3.2 H₂O₂, H₂O₂ / UV

Ανάμεσα στις διάφορες μεθόδους που χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία του νερού, αυτές που εξασφαλίζουν την πλήρη οξείδωση των οργανικών ρυπαντών εμφανίζουν και το μεγαλύτερο ενδιαφέρον. Η φωτόλυση με υπεροξείδιο του υδρογόνου εξασφαλίζει την δημιουργία ριζών υδροξυλίου OH. Σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις με αποτέλεσμα να μπορεί να επιδράσει στα διαλυμένα οργανικά συστατικά με μεγάλη αποτελεσματικότητα. Ο πιο απλός τρόπος παραγωγής ελευθέρων ριζών του OH είναι η φωτοχημική διάσπαση του H₂O₂ σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση

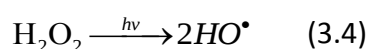


Πρόκειται για μία αντίδραση με πολύ υψηλή κβαντική απόδοση (~2), δηλαδή ένα φωτόνιο παράγει 2 ρίζες OH. Στην πράξη όμως διάφοροι παράγοντες όπως ο ανασυνδυασμός ή η αντίδραση των ριζών με το H₂O₂ μειώνουν κατά πολύ την κβαντική απόδοση, με αποτέλεσμα αυτή να κυμαίνεται στα 0.5. Η αντίδραση εξαρτάται από το pH του διαλύματος και αυξάνει με αυτό. Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει η συγκεκριμένη μέθοδος είναι τα εξής: Θερμική σταθερότητα, αποθήκευση χωρίς προβλήματα, κανένα πρόβλημα μεταφοράς μάζας, δημιουργία 2 mols OH από 1 mol H₂O₂ και ανάγκη για ελάχιστες επενδύσεις μαζί με σχετικά απλή διαδικασία.

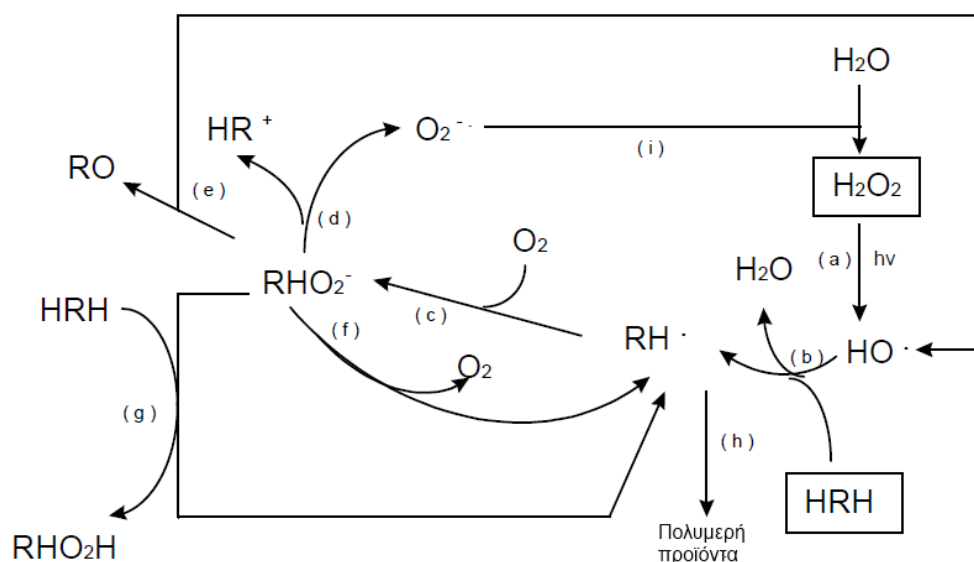
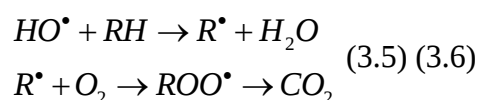
Το κύριο μειονέκτημα της μεθόδου μπορεί να επικεντρωθεί στο ρυθμό δημιουργίας των ριζών OH. Λόγω του ότι το H₂O₂ απορροφά πολύ χαμηλά στο υπεριώδες (214 nm), η δημιουργία των ριζών παρεμποδίζεται, όταν στο διάλυμα υπάρχουν οργανικές ενώσεις που απορροφούν στην περιοχή αυτή και δρουν ως φίλτρα. Υψηλές συγκεντρώσεις OH. Μπορούν να επιτευχθούν με τη βοήθεια λαμπτήρων εκκενώσεως, όπως Xe(Hg), οι οποίοι παρουσιάζουν ισχυρή εκπομπή μεταξύ των 210-240 nm. Βρίσκει εφαρμογή στην οξείδωση του τριχλωροαιθυλενίου στα υπόγεια νερά, στα απόβλητα των διυλιστηρίων πετρελαίου για την οξείδωση των BTEX (Βενζόλιο, Τολουόλιο, κτλ), στην οξείδωση της πενταχλωροφαινόλης, κ.α.(Πούλιος, 2007).

3.2.1 Μηχανισμός της φωτόλυσης με H₂O₂

Όπως προαναφέρθηκε ο πιο κοινά αποδεκτός μηχανισμός για τη φωτόλυση του H₂O₂ είναι η διάσπαση του μορίου σε ρίζες υδροξυλίου με κβαντική απόδοση : 2 ρίζες HO· για κάθε φωτόνιο που απορροφάται



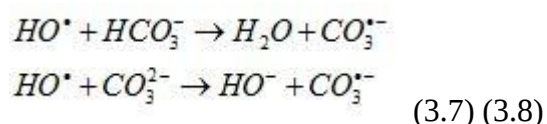
Η ταχύτητα φωτόλυσης του H₂O₂ εξαρτάται από το pH και μάλιστα αυξάνεται όταν οι αντιδράσεις γίνονται σε πιο αλκαλικές συνθήκες. Οι ρίζες υδροξυλίου που σχηματίζονται με την φωτόλυση του υπεροξειδίου του υδρογόνου αντιδρούν με οργανικές ενώσεις (HRH). Αρχικά με απόσπαση υδρογόνου ώστε να σχηματίζονται οργανικές ρίζες (RH·). Οι ρίζες αυτές αντιδρούν ταχέως με διαλυμένο μοριακό οξυγόνο και παράγουν οργανικές υπεροξειδικές ρίζες ξεκινώντας έτσι αντιδράσεις θερμικής οξείδωσης (βλέπε σχήμα 3.1).



Σχήμα 3.1: Σχηματική παράσταση της οξειδωτικής ικανότητας του συστήματος H₂O₂ / UV

3.3 Πλεονεκτήματα - Περιορισμοί στις εφαρμογές του

Παρότι η χρήση του H_2O_2 ως οξειδωτικό στη μέθοδο της φωτόλυσης με UV εμφανίζει πολλά πλεονεκτήματα υπάρχουν και μερικά εμπόδια που αντιμετωπίζει η διαδικασία H_2O_2 / UV. Έτσι η χημική οξείδωση των ρυπαντών περιορίζεται από τη ταχύτητα σχηματισμού των ριζών υδροξυλίου και η αρκετά μικρή απορρόφηση του H_2O_2 στα 254 nm αποτελεί σημαντικό μειονέκτημα. Το μεγαλύτερο όμως μειονέκτημα της οξειδωτικής αυτής διαδικασίας που βασίζεται στη δραστηριότητα των ριζών υδροξυλίου είναι η δέσμευση των HO· από το HCO_3^- και CO_3^{2-} (εξίσωση 13 και 14 αντίστοιχα).



Παρόλο που η παραγόμενη ανθρακική ανιονική ρίζα είναι και αυτή οξειδωτικό, η οξειδωτική της ικανότητα είναι πολύ μικρότερη από την ρίζα HO·.

3.4 Εφαρμογές στην απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών

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 ($\lambda \geq 265$ 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 ψευδό πρώτης τάξης, όσο μεγαλύτερη ήταν η συγκέντρωση των οιστρογόνων, τόσο χαμηλότερη ήταν η τιμή της κινητικής σταθεράς. Η φωτόλυση φαίνεται να ευνοεί 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 υπεριώδους ακτινοβολίας και υπεροξειδίου του

υδρογόνου. Η ΕΕ2 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 ΕΕ2. 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 Ε2 υπό την επίδραση ηλιακής ακτινοβολίας. Ο χρόνος ημίσειας ζωής της Ε2 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 Ε2, ενώ η απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα ήταν πάντα μικρότερη από την αντίστοιχη της Ε2, πράγμα που υποδηλώνει την σταθερότητα των ενδιάμεσων παραπροϊόντων που σχηματίζονται.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Πειραματική διαδικασία

4.1 Πειραματικός εξοπλισμός

Στις εικόνες [που ακολουθούν φαίνεται ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα φωτόλυσης και φωτοοξειδωσης (ζυγός, μαγνητικός αναδευτήρας, προσομοιωτής ηλιακής ακτινοβολίας).



Εικόνα 4.1 : Ζυγός SBC 21 της εταιρίας SCALTEC.



Εικόνα 4.2 : Μαγνητικός αναδευτήρας για ομογενοποίηση των δειγμάτων.



Εικόνα 4.3 : Λάμπα εκπομπής ακτινοβολίας από την οποία διοχετευόταν φώς στον αντιδραστήρα.



Εικόνα 4.4 : Φυγόκεντρος Centrifuge 5415D.

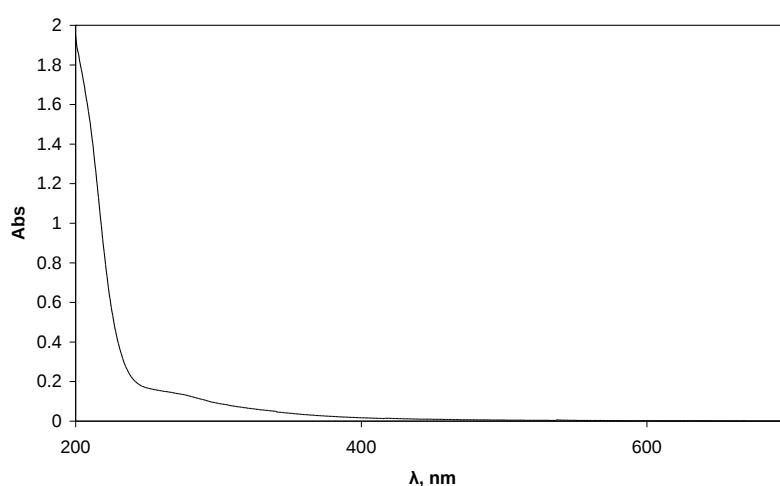
4.2 Παρασκευή διαλυμάτων

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων παρασκευάστηκαν διαλύματα των ενδοκρινικών διαταρακτών σε υπερκάθαρο νερό και σε βιολογικά επεξεργασμένα υγρά απόβλητα, τα οποία λήφθηκαν πριν ή μετά το στάδιο της χλωρίωσης. Τα λύματα διήθηκαν πριν την πραγματοποίηση πειραμάτων με φίλτρα υάλου 0.45μm. Για την παρασκευή των διαλυμάτων, ζυγίστηκε μια μικρή ποσότητα οιστρογόνων, περίπου 5 mg

και διαλυτοποιήθηκαν σε 5 λίτρα είτε υπερκάθαρου νερού είτε υγρού επεξεργασμένου αποβλήτου με παρατεταμένη ανάδυσή 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 προκύπτων 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 4.1 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. Παράλληλα στο Σχήμα 4.1 φαίνεται το φάσμα απορρόφησης των επεξεργασμένων αστικών λυμάτων.

Παράμετρος	COD mg/L	TOC mg/L	pH	Αγωγιμότητα μS/cm	SO ₄ ²⁻ mg/L	NO ₃ ⁻ mg/L	NO ₂ ⁻ mg/L	Cl ⁻ mg/L	HCO ₃ ⁻ 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

Πίνακας 4.1: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά επεξεργασμένων αστικών λυμάτων (Ε.Ε.Λ Χανίων).



Σχήμα 4.1 : Απορρόφηση επεξεργασμένων αστικών λυμάτων.

Οι ενδοκρινικοί αδιατάρακτες που μελετήθηκαν ήταν οι: 17α-αιθινυλ-οιστραδιόλη (17α-ethinylestradiol ή EE2, *p.a.* > 98%, *Fluka*) η οποία χρησιμοποιήθηκε σαν πρότυπη ουσία για τα περισσότερα πειράματα, ενώ κάποια πειράματα έγιναν επίσης και με τις ουσίες 17β-οιστραδιόλη (17β-estradiol ή E2, *p.a.* > 98%, *Sigma Aldrich*), οιστρόνη (estrone ή E1, *p.a.* > 99%, *Sigma Aldrich*) και δισφαινόλη Α (Bisphenol A ή BPA, *p.a.* > 99%, *Sigma Aldrich*).

4.3 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 C₁₈ 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 αποτελούταν από ισοκρατικό μίγμα ακετονιτριλίου/υπερκάθαρου νερού σε αναλογία 65/35 κατ' όγκο, με ροή 1 mL/min. Οι ενώσεις EE2 και BPA ανιχνεύτηκαν 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 διαλύμα της EE2 συγκέντρωσης 100 mg/L σε ακετονιτρίλιο αραιώθηκε με υπερκάθαρο νερό σε συγκεντρώσεις που κυμάνθηκαν από 1 έως 480 μg/L. Στην περίπτωση της BPA παρασκευάστηκαν επίσης διαλύματα σε μίγμα ακετονιτριλίου – νερού (5 – 95%) στο εύρος 1 έως 480 μg/L ύστερα από ζύγιση 10 mg της ουσίας BPA.



Εικόνα 4.5 : Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Πίεσης (HPLC)

	17^α – Αιθινυλ – οιστραδιόλη (EE2)	Δισφαινόλη Α (BPA)
t_R , λεπτά	5,126	4,334
LOD, $\mu\text{g/L}$	2,11	2,32
LOQ, $\mu\text{g/L}$	0,63	0,68

Πίνακας 4.2: Χρόνοι συγκράτησης, t_R , όρια ανίχνευσης (Limit of Detection, LOD) και όρια ποσοτικοποίησης (Limit of Quantitation, LOQ) των ενδοκρινικών διαταρακτών

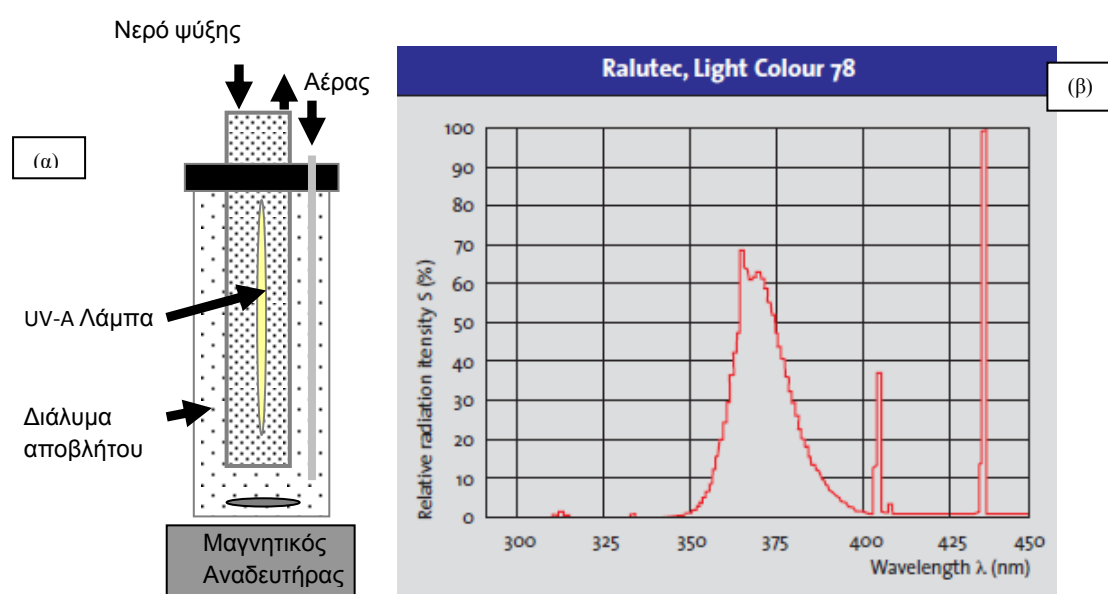
4.4 Φωτόλυση και φωτοοξείδωση ενδοκρινικών διαταρακτών παρουσία ηλιακής/UVA/UVC ακτινοβολίας

4.4.1 Υλικά

Για τα πειράματα φωτόλυσης και φωτοοξείδωσης χρησιμοποιήθηκε διάλυμα H_2O_2 (35% (w/w), Merck) ως οξειδωτικό κατά την διάρκεια της διεργασίας ενώ η δέσμευση της ποσότητας H_2O_2 που παρέμενε στα δείγματα έγινε με χρήση Na_2SO_3 (Aldrich).

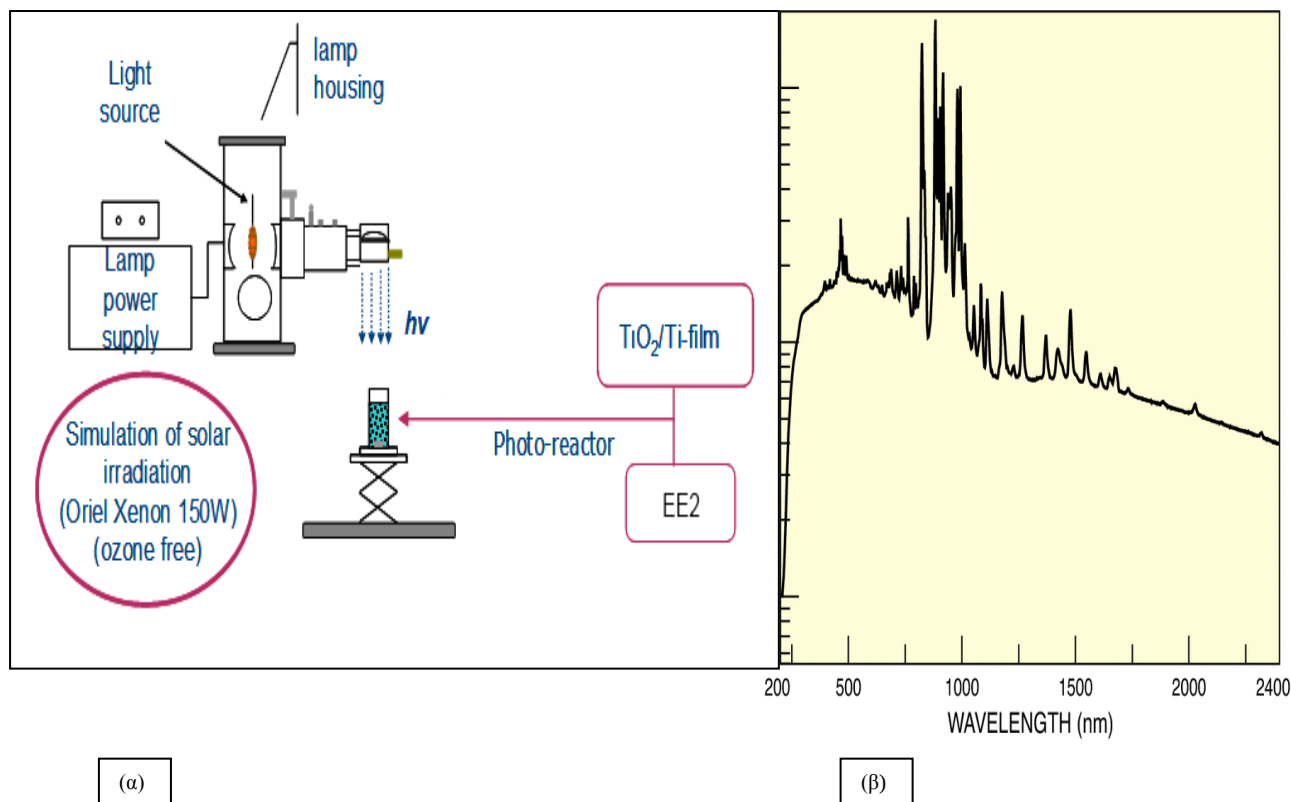
4.4.2 Φωτόλυση και φωτοοξείδωση παρουσία UVA ακτινοβολίας

Τα πειράματα φωτόλυσης 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.(α) 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 αντίδραση φωτοκατάλυσης. Αυτά τα δύο τμήματα ενώνονται στο πάνω μέρος με εσωτερικό σπειρωτό βίδωμα με τη βοήθεια ενός νάιλον 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 φωτοκαταλυτικών πειραμάτων, η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή στους 28 ± 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.



Σχήμα 4.2 : (α) Απεικόνιση φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα εργαστηριακής κλίμακας.υπεριώδους ακτινοβολίας και (β) Φάσμα εκπομπής της λάμπας Radius-UVA 9W

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 4.69×10^{-6} einstein/s (Xekoukoulotakis et al, 2010) Ο όγκος του διαλύματος ήταν 300 mL, ενώ πραγματοποιήθηκαν πειράματα με ή χωρίς αερισμό ώστε να μελετηθεί η επίδραση της διαβίβασης αέρα στην φωτόλυση. Καθόλη τη διάρκεια του πειράματος, το μίγμα της αντίδρασης αναδευόταν συνεχώς με τη βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα. Τα δείγματα που λαμβάνονται περιοδικά από τον αντιδραστήρα καθώς και το δείγμα σε χρόνο μηδέν συλλέγονται σε γυάλινα φιαλίδια που περιέχουν (στην περίπτωση που προστέθηκε υπεροξείδιο του υδρογόνου) 75 – 100 μ L διαλύματος Na_2SO_3 , συγκέντρωσης 16 g/L έτσι ώστε να εξουδετερωθεί η εναπομένουσα ποσότητα H_2O_2 και στην συνέχεια η συγκέντρωση των ενδοκρινικών διαταρακτών προσδιορίζεται με υγρή χρωματογραφία.



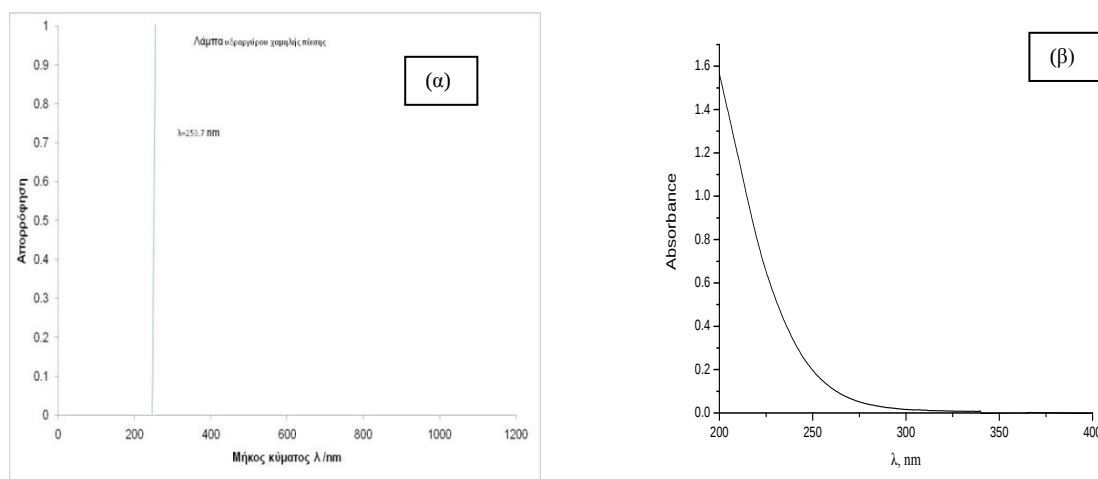
Σχήμα 4.3 : Πειραματική διάταξη προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας (α) και φάσμα εκπομπής της λάμπας Xenon 150 Watt (β). 4.3 Φωτόλυση και φωτοοξείδωση παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας.

Στην περίπτωση της φωτόλυσης με ηλιακή ακτινοβολία πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε υπερκάθαρο 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 4.3). Ο αντιδραστήρας ήταν ένα κυλινδρικό διπλότοιχο ποτήρι ζέσεως Ace Glass (Vineland, NJ, USA) όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.3.β 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. Τα δείγματα που λαμβάνονται περιοδικά από τον αντιδραστήρα καθώς και το δείγμα σε χρόνο μηδέν συλλέγονται σε γυάλινα φιαλίδια που περιέχουν (στην

περίπτωση που προστέθηκε υπεροξείδιο του υδρογόνου) 75-100 μL διαλύματος Na_2SO_3 , συγκέντρωσης 16 g/L έτσι ώστε να εξουδετερωθεί η εναπομένουσα ποσότητα H_2O_2 και στην συνέχεια αναλύονται με υγρή χρωματογραφία.

4.4.3 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 (Σχήμα 4.4). 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 που περιέχουν (στην περίπτωση που προστέθηκε υπεροξείδιο του υδρογόνου) 77 – 100 μL διαλύματος Na_2SO_3 , συγκέντρωσης 16 g/L έτσι ώστε να εξουδετερωθεί η εναπομένουσα ποσότητα H_2O_2 και στην συνέχεια αναλύονται με υγρή χρωματογραφία (Φροντιστής, 2011).



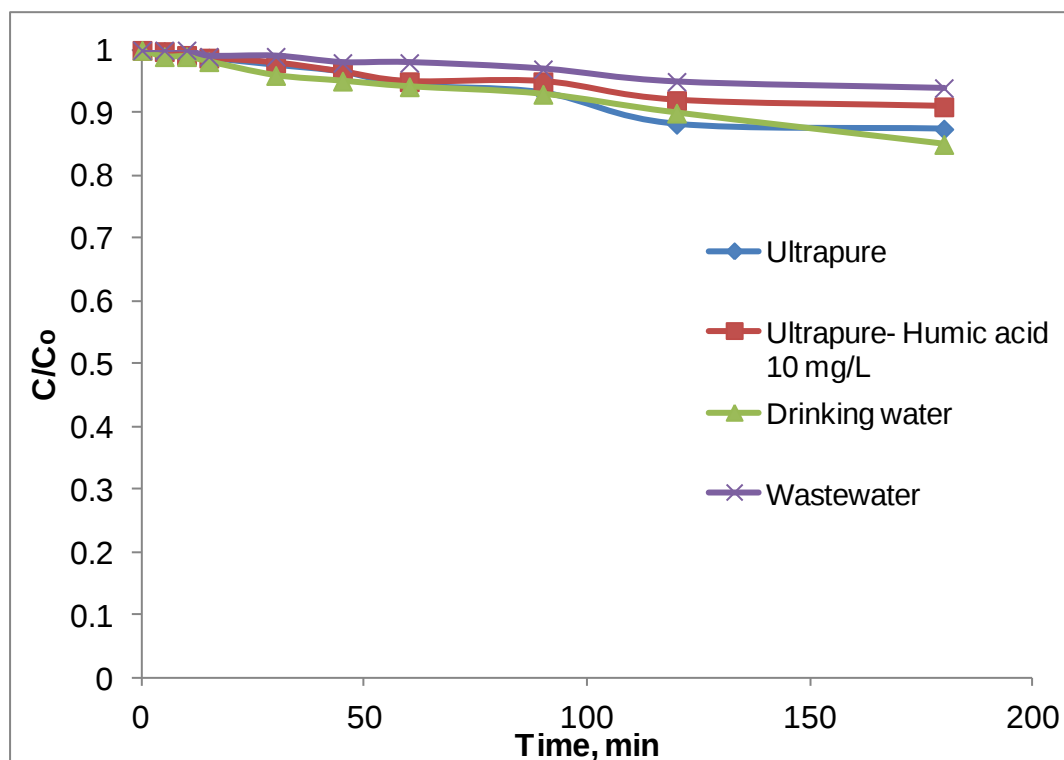
Σχήμα 4.4 : Φάσμα εκπομπής λάμπας UVC Philips 8W (α) και φάσμα απορρόφησης H_2O_2 (β).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

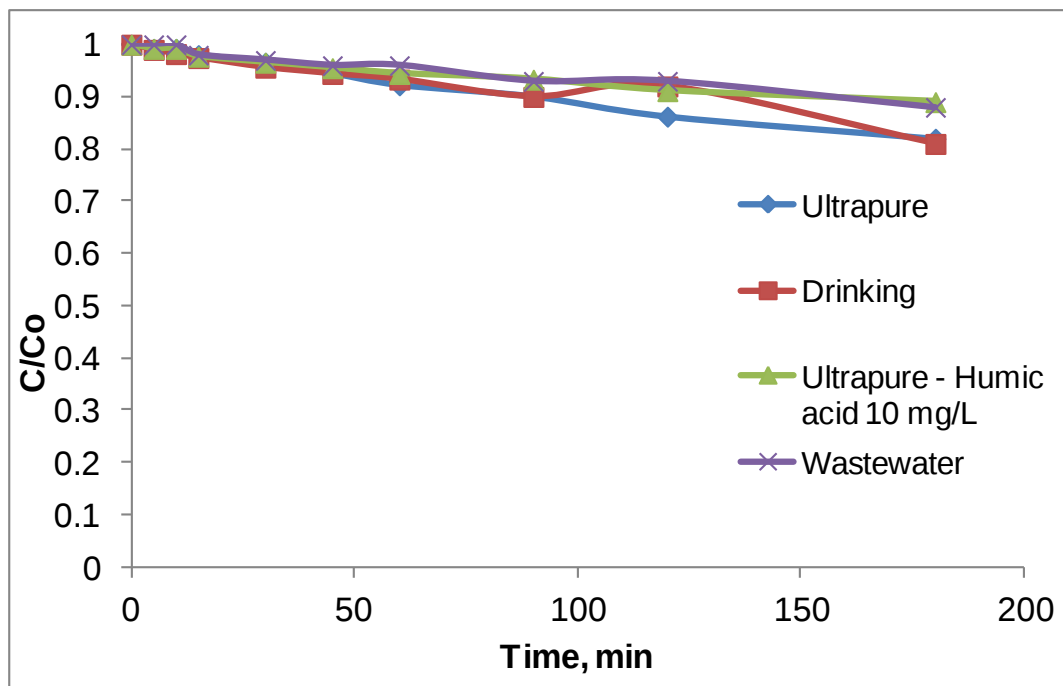
Αποτελέσματα – Συζήτηση

5.1 Φωτόλυση παρουσία προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας

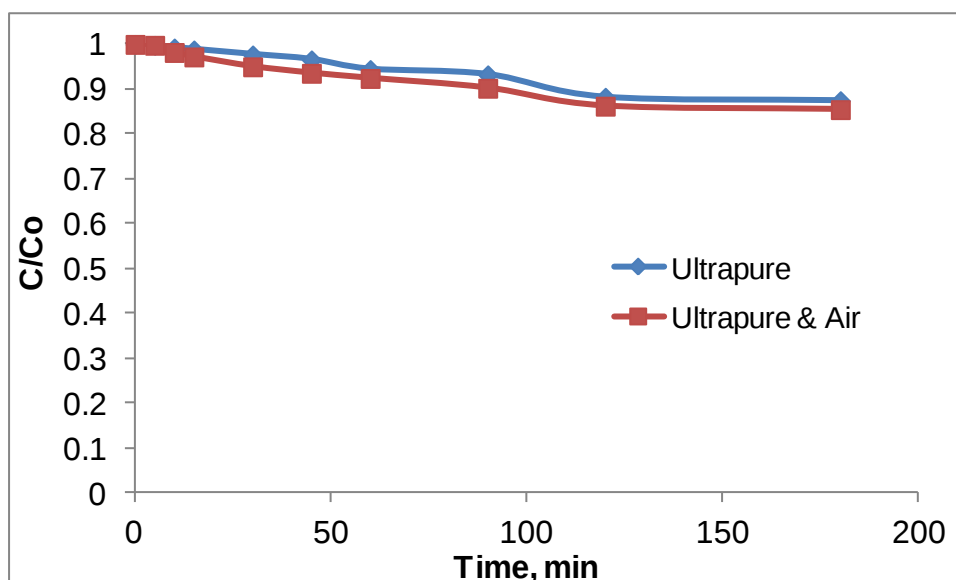
Αρχικά πραγματοποιήθηκαν πειράματα φωτόλυσης παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας για τους ενδοκρινικούς ΕΕ2, και ΒΡΑ όπου η υδατική μήτρα ήταν υπερκάθαρο νερό, δευτεροβάθμια εκροή βιολογικού καθαρισμού, υπερκάθαρο νερό + 10 mg/L χουμικό οξύ και πόσιμο νερό. Τα αποτελέσματα όπως φαίνονται στα διαγράμματα 5.1 και 5.2 αντίστοιχα δείχνουν ότι η απομάκρυνση μέσω ηλιακής φωτόλυσης είναι ελάχιστη και για τις δύο ουσίες. Παράλληλα στην περίπτωση που η υδατική μήτρα είναι δευτεροβάθμια εκροή το ποσοστό απομάκρυνσης ήταν ελαφρώς μικρότερο πράγμα που οφείλεται πιθανότατα στην αύξηση της θολότητας του διαλύματος με συνέπεια λιγότερη ακτινοβολία να είναι διαθέσιμη να διασπάσει τους ενδοκρινικούς διαταράκτες. Τα αποτελέσματα αυτά εκτός των άλλων συμφωνούν και με τον σχετικά μεγάλο χρόνο ζωής (της τάξης των ημερών) των ενδοκρινικών διαταρακτών στο περιβάλλον.



Διάγραμμα 5.1: Διάσπαση 100 $\mu\text{g/L}$ EE2 υπό την επίδραση προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας



Διάγραμμα 5.2 : Απομάκρυνση 100 $\mu\text{g/L}$ BPA υπό την επίδραση προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας

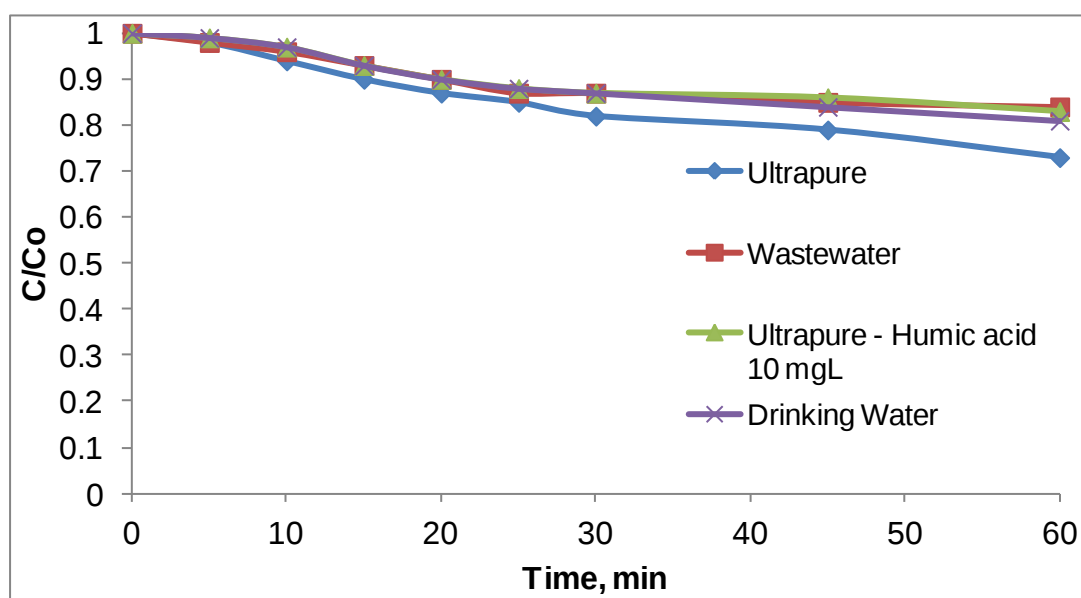


Διάγραμμα 5.3 : Επίδραση του αερισμού για την απομάκρυνση 100 $\mu\text{g/L}$ EE2 υπό την επίδραση προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας

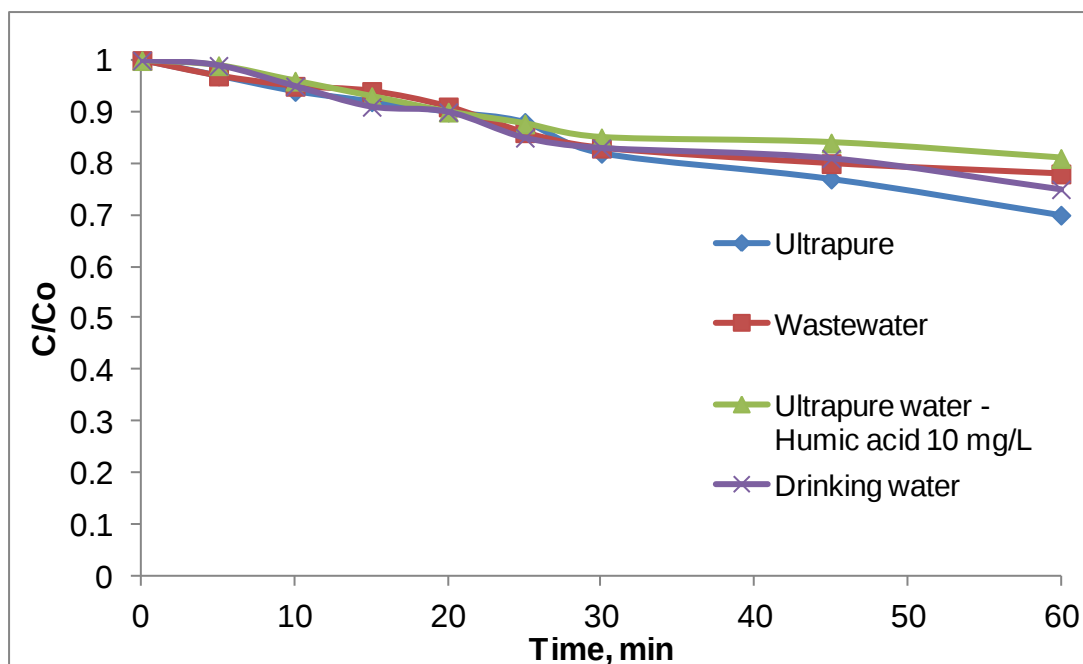
Παράλληλα πραγματοποιήθηκαν και πειράματα με διαβίβαση οξυγόνου ώστε να εξετασθεί η επίδραση του στην φωτόλυση. Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 5.3 η επίδραση του οξυγόνου είναι αμελητέα και αυτό πιθανότατα οφείλεται στο ότι η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου που υπάρχει ήδη στο διάλυμα είναι της τάξεως των 4-5 mg/L, νούμερο πολύ μεγαλύτερο από τα 100 µg/L που είναι η συγκέντρωση των ενδοκρινικών διαταρακτών στο διάλυμα μας.

5.2 Φωτόλυση παρουσία UV-A ακτινοβολίας

Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκαν ανάλογα πειράματα παρουσία UV-A ακτινοβολίας για την απομάκρυνση της EE2 κα της BPA. Όπως φαίνεται στα διαγράμματα 5.4 και 5.5 σε αυτή την περίπτωση τα αποτελέσματα ήταν καλύτερα από 'τι στην περίπτωση της ηλιακής ακτινοβολήσης παρόλα αυτά πάλι δεν οδηγηθήκαμε σε πλήρη διάσπαση των ουσιών για χρόνο παραμονής ίσο με 60 λεπτά. Και σε αυτή την περίπτωση η απόδοση ήταν μικρότερη για την δευτεροβάθμια εκροή από ότι για την υδατική μήτρα.

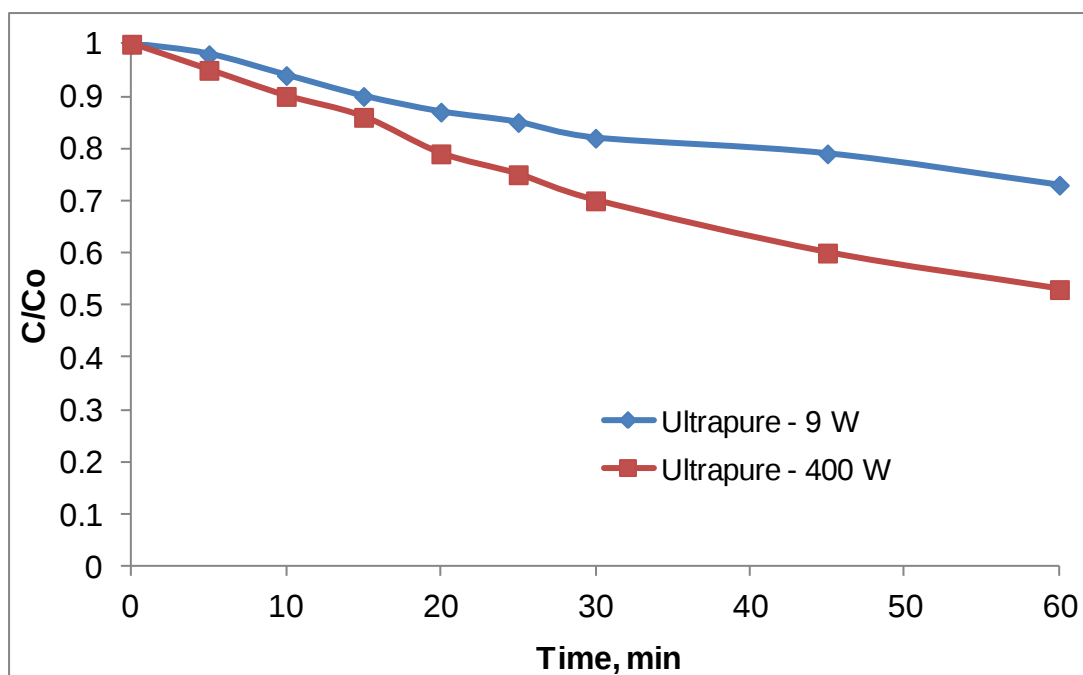


Διάγραμμα 5.4 : Απομάκρυνση 100 µg/L EE2 υπό την επίδραση UV-A ακτινοβολίας



Διάγραμμα 5.5 : Απομάκρυνση 100 µg/L BPA υπό την επίδραση UV-A ακτινοβολίας

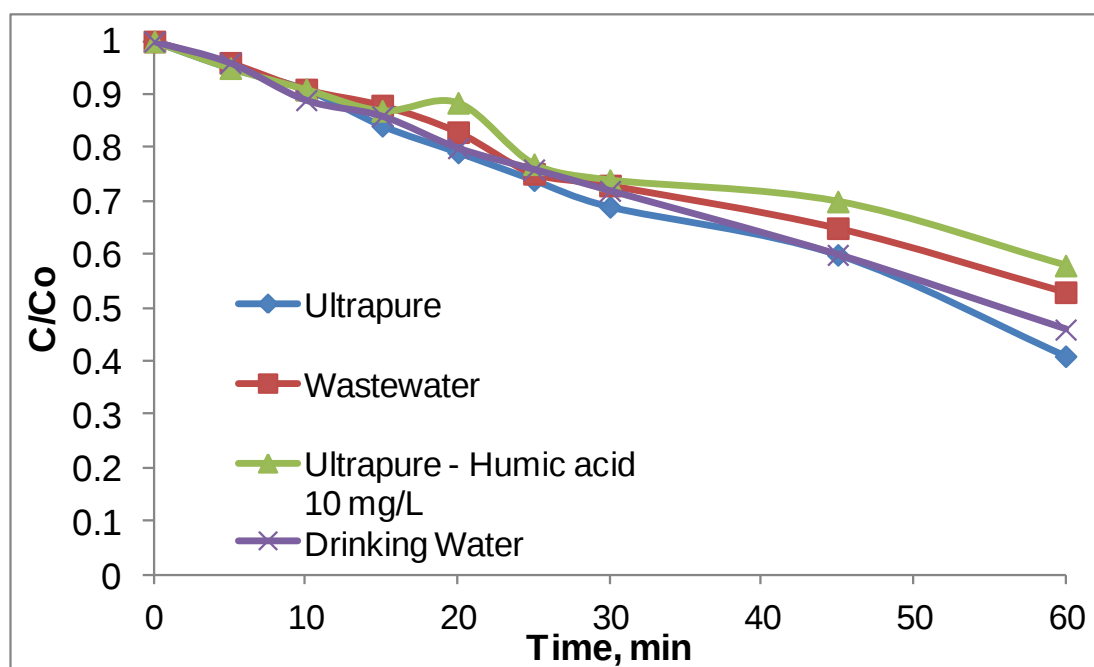
Για να μελετηθεί η επίδραση της ακτινοβολίας έγιναν πειράματα και με μια μεγαλύτερη λάμπα UVA ισχύος 400 W. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 5.6 η αύξηση της έντασης της ακτινοβολίας οδήγησε σε αύξηση της αποδόμησης της EE2. Παρόλα αυτά ούτε σε αυτή την περίπτωση είχαμε πλήρη απομάκρυνση της EE2 για χρόνο παραμονής ίσο με μία ώρα



Διάγραμμα 5.6 : Απομάκρυνση 100 $\mu\text{g/L}$ EE2 υπό την επίδραση UV-A ακτινοβολίας σε υπερκάθαρο νερό

5.3 Φωτόλυση παρουσία UV-C ακτινοβολίας

Σε μια τελευταία σειρά φωτολυτικών πειραμάτων μελετήθηκε η φωτολυτική αποδόμηση της ουσίας EE2 παρουσία UV-C ακτινοβολίας. Τα αποτελέσματα όπως φαίνεται και στο σχήμα 5.7 σε αυτή την περίπτωση ήταν καλύτερα από την προσομοιωμένη ηλιακή και UV-A ακτινοβολία παρόλα αυτά η διάσπαση της EE2 δεν ήταν μεγαλύτερη από 60% στην περίπτωση του υπερκάθαρου νερού για χρόνο επεξεργασίας ίσο με μια ώρα. Η απόδοση της διεργασίας ήταν και αυτή την φορά καλύτερη στην περίπτωση του υπερκάθαρου νερού.

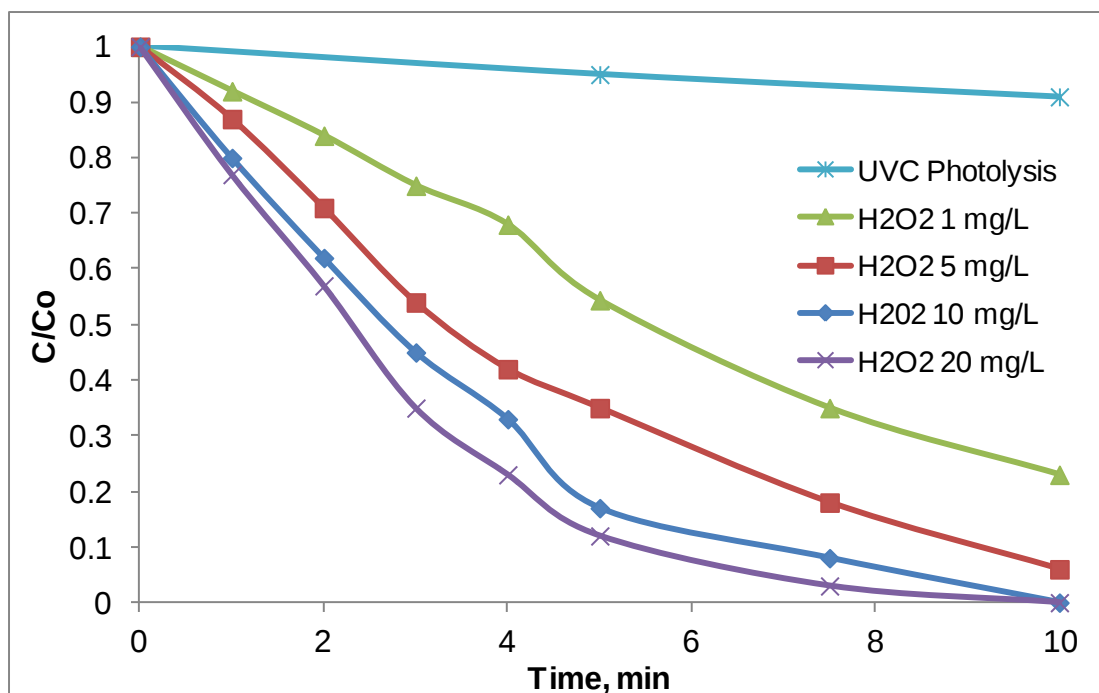


Διάγραμμα 5.7 : Απομάκρυνση 100 $\mu\text{g/L}$ EE2 υπό την επίδραση UV-C ακτινοβολίας

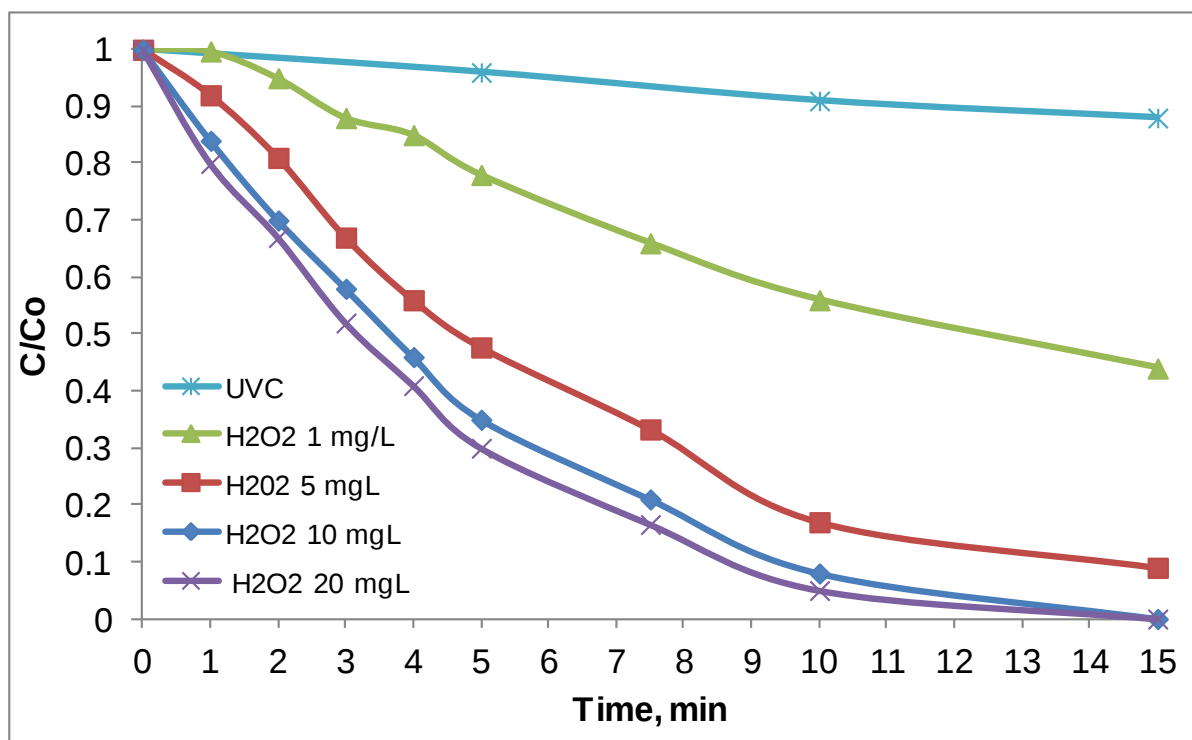
5.4 Η επίδραση της συγκέντρωσης του H₂O₂

Στην αρχή εξετάστηκε η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα με αρχική συγκέντρωση 100 µg/L EE2 σε δευτεροβάθμια εκροή ενώ η συγκέντρωση του H₂O₂ ήταν 1-20 mg/L. Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί ότι στόχος της παρούσας εργασίας δεν ήταν η βελτιστοποίηση της ποσότητας του H₂O₂ αλλά να μελετηθεί η διάσπαση των ενδοκρινικών διαταρακτών σε συνθήκες που είναι κοντά στις υπάρχουσες πιλοτικές μονάδες φωτο-οξείδωσης. Μια αντιπροσωπευτική τιμή H₂O₂ ήταν τα 5 mg/L οπότε επιλέχθηκε για την παρούσα εργασία μέγιστη τιμή υπεροξειδίου του υδρογόνου ίση με 20 mg/L

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 5.8 στην περίπτωση του υπερκάθαρου νερού, αύξηση του υπεροξειδίου του υδρογόνου οδήγησε σε αύξηση της απόδοσης πιο συγκεκριμένα η απομάκρυνση της EE2 ήταν 77% και 100% για 1 και 20 mg/L αντίστοιχα για χρόνο επεξεργασίας ίσο με 10 λεπτά. Παρόμοια είναι και τα αποτελέσματα στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στην δευτεροβάθμια εκροή (διάγραμμα 5.9)



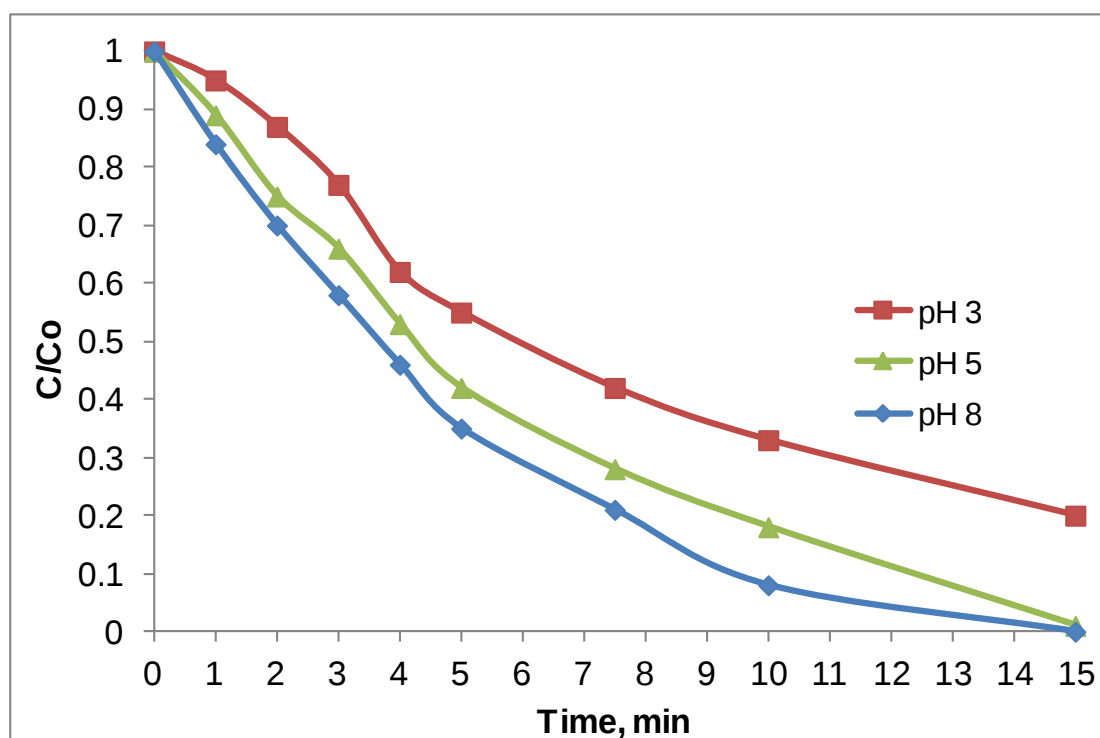
Διάγραμμα 5.8 : Απομάκρυνση 100 µg/L EE2 σε υπερκάθαρο νερό υπό την επίδραση UV-C/H₂O₂



Διάγραμμα 5.9 : Απομάκρυνση 100 µg/L EE2 σε δευτεροβάθμια εκροή υπό την επίδραση UV-C/H₂O₂.

5.5 Επίδραση του pH

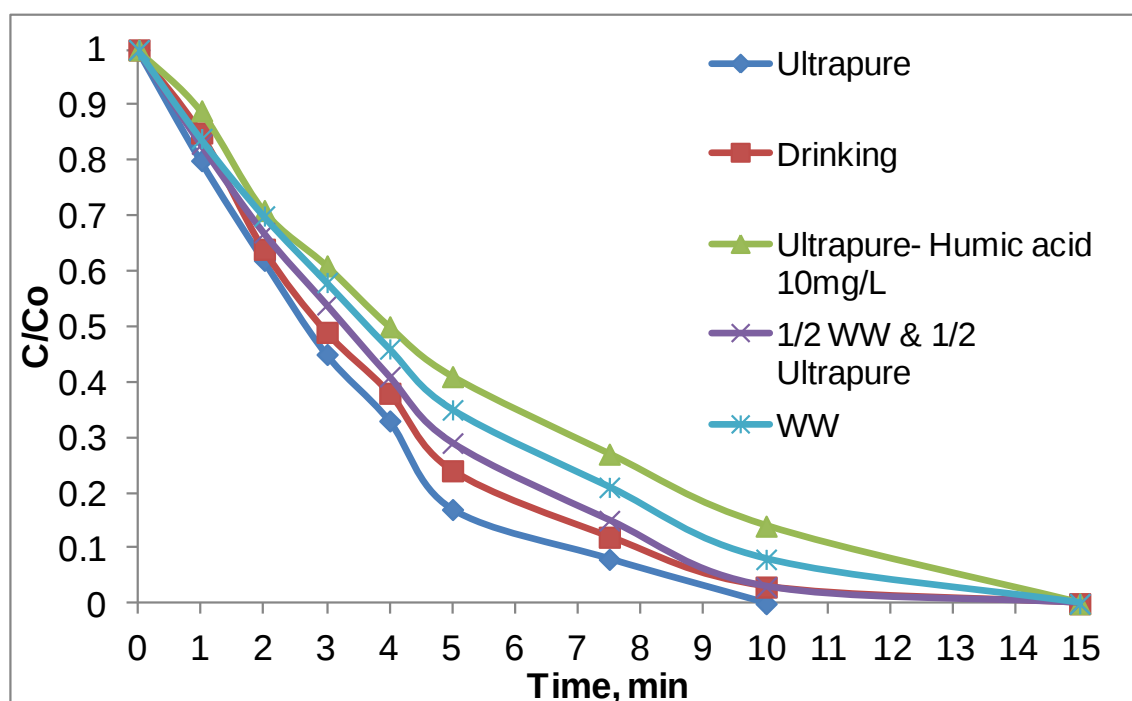
Σε μια νέα σειρά πειραμάτων μελετήθηκε η επίδραση του pH. Πιο συγκεκριμένα έγιναν πειράματα σε pH 3, 5 και 8 για την απομάκρυνση 100 $\mu\text{g/L}$ EE2 με συγκέντρωση EE2 ίση με 100 $\mu\text{g/L}$. Παρατηρήθηκε όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 5.10 ότι μεγαλύτερες τιμές pH οδηγούν σε μεγαλύτερη απομάκρυνση των ενδοκρινικών διαταρακτών. Για παράδειγμα η απομάκρυνση στα 5 λεπτά ήταν 45, 58 και 65% για pH 3, 5 και 8 αντίστοιχα.. Παρόμοια αποτελέσματα αναφέρονται στην εργασία των Liu et al. (2003) όπου αύξηση του pH από το 5 στο 8 οδήγησε σε αύξηση της UV-C φωτόλυσης της EE2.



Διάγραμμα 5.10 : Η Επίδραση του pH την απομάκρυνση 100 $\mu\text{g/L}$ EE2 από δευτεροβάθμια εκροή παρουσία UVC ακτινοβολίας και 10 mg/L H_2O_2 .

5.6 Επίδραση της υδατικής μήτρας

Παράλληλα μελετήθηκε η επίδραση της υδατικής μήτρας στην απομάκρυνση των ενδοκρινικών διαταρακτών. Πιο συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκαν πειράματα στην ίδια αρχική συγκέντρωση EE2 (100 $\mu\text{g/L}$) και υπεροξειδίου του υδρογόνου (10 mg/L) σε υπερκάθαρο νερό, πόσιμο νερό, υπερκάθαρο νερό και 10 mg/L χουμικό οξύ, αραιωμένα και αναραιωτή δευτεροβάθμια εκροή και τα αποτελέσματα συνοψίζονται στο διάγραμμα 5.11.



Διάγραμμα 5.11 : Η Επίδραση της υδατικής μήτρας στην απομάκρυνση 100 $\mu\text{g/L}$ EE2 παρουσία UV-C ακτινοβολίας και 10 mg/L H_2O_2 .

Η απόδοση ως προς την απομάκρυνση της EE2 στο πόσιμο νερό μειώνεται σε σχέση με το αντίστοιχο πείραμα στο υπερκάθαρο νερό. Στην περίπτωση της δευτεροβάθμιας εκροής η μείωση αυτή είναι ακόμα μεγαλύτερη.

Η αρνητική επίδραση της πραγματικής υδατικής μήτρας σε σχέση με το υπερκάθαρο νερό έχει αναφερθεί και από άλλους ερευνητές (Parsons, 2004). Αποδίδεται στην παρουσία τόσο του οργανικού υλικού όσο και των διττανθρακικών

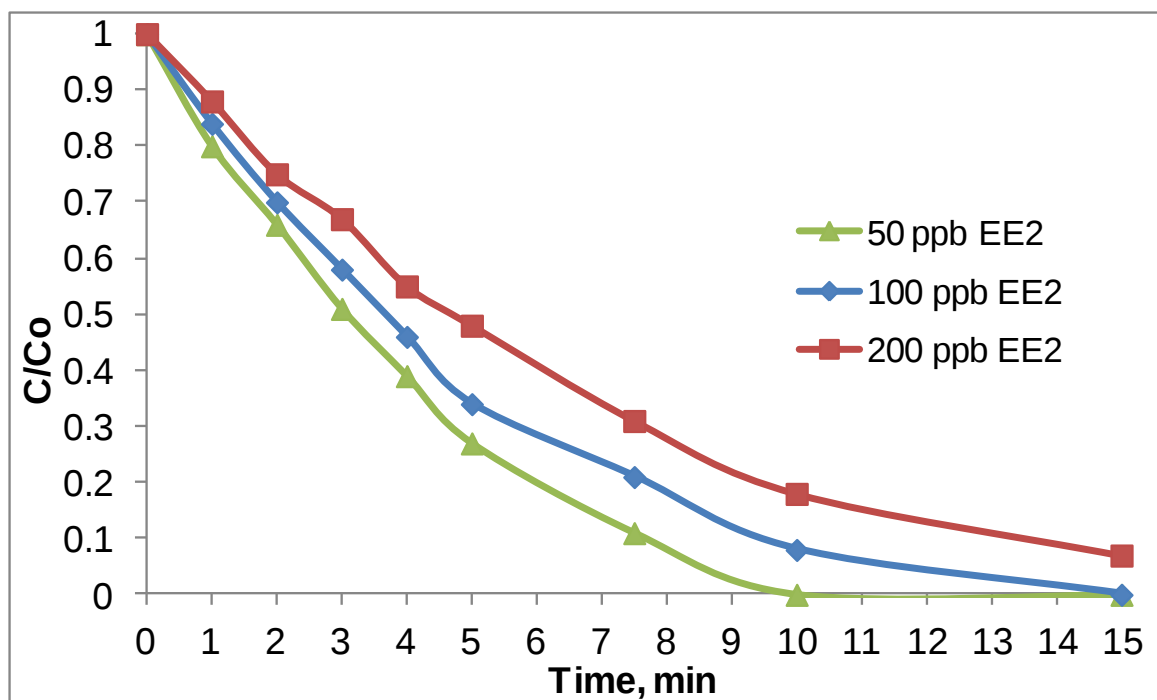
στα αστικά λύματα και των διττανθρακικών στην περίπτωση του πόσιμου νερού. Τα ανόργανα είδη άνθρακα, διττανθρακικά και ανθρακικά ιόντα είναι παγίδες των ριζών υδροξυλίου (Parsons, 2004) επομένως αναμένεται να επιδρούν στον ρυθμό των αντιδράσεων των οργανικών ρύπων με τις ρίζες υδροξυλίου. Οι αντιδράσεις αυτές είναι οι παρακάτω :



Επομένως παρουσία διττανθρακικών και ανθρακικών ιόντων ένα μέρος των ριζών υδροξυλίου αντιδρά προς σχηματισμό οργανικών ριζών $\text{CO}_3^\bullet$. Τέλος δεν πρέπει να αγνοηθεί ότι το φυσικό οργανικό υλικό που υπάρχει στην υδατική μήτρα ανταγωνίζεται με την EE2 ως προς την αντίδραση με τις πολύ ενεργές αλλά όχι εκλεκτικές ρίζες υδροξυλίου. Στην περίπτωση της εργασίας αυτής, η συγκέντρωση της EE2 αποτελεί <5% του συνολικού οργανικού υλικού όταν η υδατική μήτρα είναι επεξεργασμένα αστικά λύματα.

5.7 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης

Σε μια άλλη σειρά πειραμάτων μελετήθηκε η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της EE2. Πιο συγκεκριμένα για σταθερή συγκέντρωση H_2O_2 10 mg/L έγιναν πειράματα για την απομάκρυνση 50-100 και 200 $\mu\text{g/L}$. Η αντίδραση φαίνεται να ακολουθεί μια κινητική ψευδο – πρώτης τάξης με την κινητική σταθερά να μειώνεται όσο αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση της EE2.



Διάγραμμα 5.12 : Η Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης στην απομάκρυνση της EE2 από δευτεροβάθμια εκροή παρουσία UVC ακτινοβολίας και 10 mg/L H₂O₂.

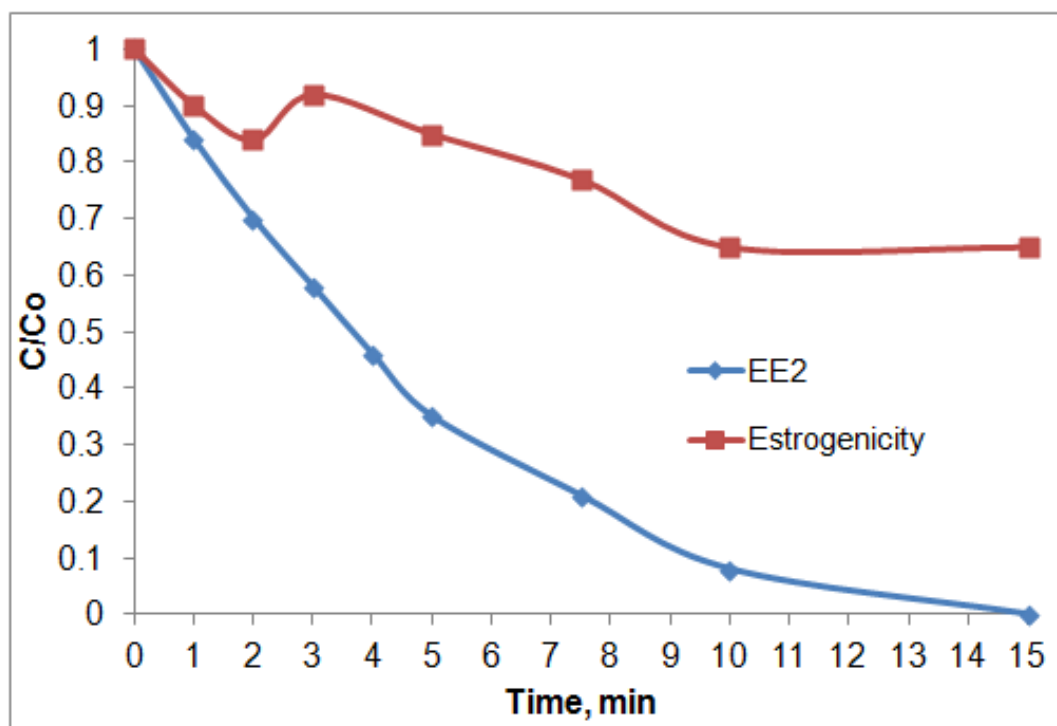
Η ταχύτητα της αντίδρασης που υπολογίστηκε για τα δεδομένα του σχήματος 5.12 είναι 0.2927, 0.2473 και 0.1788 min⁻¹ για αρχική συγκέντρωση της EE2 50,100 και 200 μg/L, αντίστοιχα.

5.8 Απομάκρυνση ολικού οργανικού άνθρακα

Παράλληλα μετρήθηκε και η απομάκρυνση το οργανικού υλικού (TOC) στην περίπτωση της δευτεροβάθμιας εκροής. Η απομάκρυνση του TOC για χρόνο επεξεργασίας ίσο με 60 λεπτά σε όλες τις περιπτώσεις ήταν αμελητέα έως πολύ μικρή. Πιο συγκεκριμένα ήταν 2% 4% 7% και 11% για 0, 1, 5 και 10 mg/L H₂O₂ αντίστοιχα πράγμα που υποδηλώνει ότι το οργανικό υλικό που παραμένει στα λύματα είναι πολύ ανθεκτικό στην περεταίρω οξείδωση (Dialynas et al., 2008).

5.9 Απομάκρυνση της EE2 & οιστρογονικότητα

Σε ένα τελευταίο πείραμα μελετήθηκε παράλληλα με την απομάκρυνση της EE2 και η μεταβολή της οιστρογονικότητας όπως φαίνεται στο σχήμα 5.13



Διάγραμμα 5.13 : Απομάκρυνση 100 $\mu\text{g/L}$ EE2 και της οιστρογονικότητας από δευτεροβάθμια εκροή παρουσία UVC ακτινοβολίας και 10 mg/L H_2O_2 .

Η απομάκρυνση της οιστρογονικότητας δεν ακολούθησε της διάσπαση της EE2 πράγμα που σημαίνει ότι τα παραπροϊόντα που παράγονται από την οξείδωση της EE2 αλλά και από την οξείδωση της δευτεροβάθμιας εκροής είναι και αυτά οιστρογονικά ενεργά.

Συμπεράσματα

Αναφορικά με την φωτόλυση η διάσπαση μέσω προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας ήταν ελάχιστη για τις ουσίες που μελετήθηκε, πράγμα που εξάλλου δικαιολογεί και τον σχετικά μεγάλο χρόνο ζωής των ουσιών στο περιβάλλον. Η προσθήκη χουμικού οξέος δεν αύξησε την απόδοση της διεργασίας, ενώ η επίδραση της υδατικής μήτρας όπως και του αερισμού φαίνεται να είναι αμελητέα ως προς την απόδοση της διεργασίας.

Στην περίπτωση της φωτόλυσης με UV-A ακτινοβολία τα αποτελέσματα ήταν σαφώς καλύτερα παρόλα αυτά για χρόνο επεξεργασίας ίσο με μία ώρα, σε καμία τω περιπτώσεων δεν παρατηρήθηκε απομάκρυνση της EE2 μεγαλύτερη από

Στην περίπτωση της διεργασίας UV-C/H₂O₂ η απόδοση αυξάνει με την αύξηση του H₂O₂ και με την άνοδο του pH στην αλκαλική περιοχή. Η διεργασία φαίνεται να ακολουθεί μια κινητική ψευδός πρώτης τάξης με την κινητική σταθερά να μειώνεται όσο αυξάνει η συγκέντρωση της EE2. Η επίδραση της υδατικής μήτρας σε αυτή την περίπτωση είναι σημαντική καθώς η ταχύτητα και η απόδοση της διεργασίας μειώνεται όσο αυξάνεται ο αριθμός των ιόντων και το οργανικό υλικό της υδατικής μήτρας. Παράλληλα η προσθήκη χουμικού οξέος οδήγησε και σε αυτή την περίπτωση σε μείωση της απόδοσης της διεργασίας.

Συμπερασματικά η τεχνολογία UV-C/ H₂O₂ φαίνεται πολλά υποσχόμενη για την απομάκρυνση των ενδοκρινικών διαταρακτών από την υδατική φάση παρόλα αυτά χρειάζεται περεταίρω διερεύνηση ο πιθανός σχηματισμός παραπροϊόντων που ίσως είναι πιο επικίνδυνα/ τοξικά από την αρχική ουσία.

Βιβλιογραφία

Ελληνική βιβλιογραφία

Δραγανίγος Β., Ετερογενής φωτοκαταλυτική διάσπαση της συνθετικής ορμόνης ΕΕ2 στο νερό, Μάρτιος 2009.

Κωσταδήμα Μ., Ηλιακή φωτοκατάλυση οιστρογόνων: Σύγκριση ενεργότητας ημιαγωγών, Χανιά 2011.

Πούλιος Ι., Φωτοηλεκτροχημεία των ημιαγωγών. Βασικές αρχές και εφαρμογές, ΑΠΘ, 2007.

Φροντιστής Ζ., Διδακτορική Διατριβή, Απομάκρυνση διαταρακτών ενδοκρινικής δράσης από την υδατική φάση με την χρήση προχωρημένων διεργασιών οξείδωσης, Χανιά 2011.

Ξένη βιβλιογραφία

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.

Chang H.S., Choo K.H., Lee B., Choi S.J., The methods of identification, analysis and removal of endocrine disrupting compounds (EDC's) in water. Journal of Hazardous Materials 172, 1-12, 2009.

Chen, M.Y., Ike, M. and Fujita, M. (2002) Acute toxicity, mutagenicity, and estrogenicity of bisphenol A and other bisphenols. Environmental Toxicology 17(1), 80-86

Chowdhury, Rajib Roy, Paul A. Charpentier, and Madhumita B. Ray. "Photodegradation of 17 β -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.

Dialynas, E., Mantzavinos, D. and Diamadopoulos, E. (2008) Advanced treatment of the reverse osmosis concentrate produced during reclamation of municipal wastewater. *Water Research* 42(18), 4603-4608.

Esplugas S., Bila D.M., Krause L.G.T., Dezotti M., 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* 149(3), 631-642, 2007.

Joskow, R., Barr, D.B., Barr, J.R., Calafat, A.M., Needham, L.L. and Rubin, C. (2006) Exposure to bisphenol A from bis-glycidyl dimethacrylate-based dental sealants. *The Journal of the American Dental Association* 137(3), 353-362.

Li Puma, Gianluca, Valeria Puddu, Hin Kit Tsang, Alexander Gora, and Bea Toepfer. "Photocatalytic oxidation of multicomponent mixtures of estrogens (estrone (E1), 17 β -estradiol (E2), 17 α -ethynylestradiol (EE2) and estriol (E3)) under UVA and UVC radiation: Photon absorption, quantum yields and rate constants independent of photon absorption." *Applied Catalysis B: Environmental* 99, no. 3 (2010): 388-397

Liu, Bin, Feng Wu, and Nan-sheng Deng. "UV-light induced photodegradation of 17 α -ethynylestradiol in aqueous solutions." *Journal of hazardous materials* 98, no. 1 (2003): 311-316.

Parsons S., *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*, Iwa Publishing, 2004

Pereira R.O., de Alda M.L., Daniel L.A., Barcelo D., Removal of estrogens through water disinfection processes and formation of by-products. *Journal of Chemosphere* 82(6), 789-799, 2011.

Staples, C.A., Dome, P.B., Klecka, G.M., Oblock, S.T. and Harris, L.R. (1998) A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A. *Chemosphere* 36(10), 2149-2173

Xekoukoulotakis, Nikolaos P., Nikolaos Xinidis, Maria Chroni, Dionissios Mantzavinos, Danae Venieri, Evroula Hapeshi, and Despo Fatta-Kassinos. "UV-A/TiO₂ photocatalytic decomposition of erythromycin in water: Factors affecting mineralization and antibiotic activity." *Catalysis Today* 151, no. 1 (2010): 29-33.

Zhang, Zhaohan, Yujie Feng, Yu Liu, Qingfang Sun, Peng Gao, and Nanqi Ren. "Kinetic degradation model and estrogenicity changes of EE2 (17 α -ethinylestradiol) in aqueous solution by UV and UV/H₂O₂ technology." *Journal of hazardous materials* 181, no. 1-3 (2010): 1127.