



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

Διπλωματική εργασία

“Φωτοκαταλυτική επεξεργασία εκροών της εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων με στόχο την απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών”

Χρήστος Λύτρας

Επιβλέπων καθηγητής: Διαμαντόπουλος Ευάγγελος

Τριμελής Επιτροπή: Διαμαντόπουλος Ευάγγελος

Ξεκουκουλωτάκης Νικόλαος

Βενιέρη Δανάη

Χανιά, 2016

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο <<Φωτοκαταλυτική επεξεργασία εκροών της εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων με στόχο την απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών>>, πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της προπτυχιακής εκπαίδευσής μου στο τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος.

Αρχικά, επιθυμώ να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στον Καθηγητή της σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος και επιβλέποντα της παρούσας διπλωματικής εργασίας κ. Ευάγγελο Διαμαντόπουλο, για την ευκαιρία που μου έδωσε, να ασχοληθώ με ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα, καθώς και για τις πολύτιμες γνώσεις του που με καθοδηγούσαν καθόλη τη διάρκεια εκπόνησης αυτής της εργασίας.

Επιπρόσθετα, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Ιωάννα Τζατζιμάκη, για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγησή της.

Επιπλέον, οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ και στα μέλη της εξεταστικής επιτροπής κ. Ξεκουκουλωτάκη Νικόλαο και κ. Βενιέρη Δανάη, Καθηγητές της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος, για την τιμή που μου έκαναν να αποτελέσουν μέλη της εξεταστικής μου επιτροπής.

Τέλος, στις ευχαριστίες δεν θα μπορούσα να μην συμπεριλάβω την οικογένεια μου, καθώς και τους κοντινούς μου ανθρώπους που στηρίζουν την κάθε μου επιλογή.

Περίληψη

Σκοπός της συγκεκριμένης εργασίας είναι η απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών με φωτοκαταλυτική επεξεργασία των εκροών της εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων. Συγκεκριμένα μελετήθηκε η απομάκρυνση φαρμακευτικών ουσιών με ετερογενή φωτοκατάλυση σε ακτινοβολία UVA και σε προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας με διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη TiO_2 .

Ο αναλυτικός προσδιορισμός των ουσιών βασίστηκε σε ήδη ανεπτυγμένη μέθοδο SPME-GC-MS για τον προσδιορισμό ενδοκρινικών διαταρακτών και φαρμακευτικών ουσιών σε εκροές βιολογικών καθαρισμών, ώστε να συμπεριλαμβάνει τις 9 ουσίες 2,4-Dichlorophenol, 2,3,4-Trichlorophenol, Triclosan, Bisphenol A, Carbamazepine, Norethindrone, Androsterone, Estrone και 17- α Ethinyl estradiol. Η μέθοδος είχε πολύ καλή ακρίβεια και εφαρμόστηκε σε δείγματα δευτεροβάθμιας εκροής από τον βιολογικό καθαρισμό Χανίων.

Αρχικά, πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα με λάμπα UVA, σε τρεις συγκεντρώσεις καταλύτη TiO_2 , 0.25 g/L, 0.5 g/L και 1 g/L, όπου τα ποσοστά απομάκρυνσης ήταν μεγαλύτερα του 90% για σχεδόν όλες τις ουσίες. Στη συνέχεια, αφού βρέθηκε η βέλτιστη και αποτελεσματικότερη δόση καταλύτη, διεξήχθησαν πειράματα φωτοκατάλυσης σε προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας, όπου έγινε και η σύγκριση στη συγκεκριμένη δόση καταλύτη σε διαφορετικούς χρόνους.

Τέλος, διεξήχθησαν πειράματα κινητικής προσρόφησης για να διαπιστωθεί σε τι βαθμό επηρεάζει η προσρόφηση των ουσιών από τον καταλύτη τη μέθοδο της φωτοκατάλυσης με τις δύο ακτινοβολίες.

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1 - Εισαγωγή	6
Κεφάλαιο 2 - Θεωρητικό Μέρος	8
2.1 Φαρμακευτικές ουσίες	8
2.1.1 Φαρμακευτική χρήση.....	8
2.1.2 Γενική χρήση.....	8
2.1.3 Ορμόνες	9
2.2 Μικροεκχύλιση Στερεάς Φάσης.....	10
2.2.1 Εισαγωγικά	10
2.2.2 Βασικές αρχές SPME	12
2.2.3 Στάδια της SPME	12
2.2.4 Εφαρμογές της μεθόδου SPME.....	13
2.3 Προηγμένες Διεργασίες Οξειδωσης	13
2.3.1 Η θεωρία των AOPs	13
2.3.2 Εφαρμογή των AOPs στην απομάκρυνση φαρμακευτικών.....	14
2.4 Φωτοκατάλυση	15
2.4.1 Ετερογενής φωτοκατάλυση	15
2.4.2 Διοξείδιο του τιτανίου	16
2.4.3 Μαθηματική έκφραση των κινητικών μοντέλων	16
2.5 Σκοπός της εργασίας	17
Κεφάλαιο 3 – Πειραματικό Μέρος.....	18
3.1 Αντιδραστήρια.....	18
3.2 Λύμα.....	19
3.2.1 Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων Χανίων	19
3.3 Πειραματικός Σχεδιασμός	22
3.3.1 Οξείδωση.....	22
3.4 Αναλυτικές Μέθοδοι.....	24
3.4.1 SPME.....	24
3.4.2 Μέτρηση ενδοκρινικών διαταρακτών	25
3.4.3 Μέτρηση TOC	26
3.4.4 Μέτρηση pH.....	26
Κεφάλαιο 4 – Ανάλυση και Συζήτηση Αποτελεσμάτων	27
4.1 – Φωτοκατάλυση με ακτινοβολία UVA.....	27

4.2 – Φωτοκατάλυση με προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας.....	33
4.3 – Σύγκριση αποτελεσμάτων.....	34
4.4 - Κινητική Προσρόφησης	36
4.5 - Κινητική φωτοκατάλυσης.....	37
Κεφάλαιο 5 – Συμπεράσματα	40
Κεφάλαιο 6 – Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	41
Βιβλιογραφία.....	42
Παράρτημα Ι.....	45
Παράρτημα ΙΙ	47
Παράρτημα ΙΙΙ.....	56

Κεφάλαιο 1 - Εισαγωγή

Η βιομηχανική εποχή παρήγαγε χιλιάδες ανθρωπογενείς ουσίες που κατασκευάστηκαν για βελτίωση της ζωής μας. Έφερε εντομοκτόνα, φυτοφάρμακα, καλλυντικά, αλλά και πολλά ανεπιθύμητα παράγωγα της βιομηχανικής επεξεργασίας, δεν ήταν όμως ξεκάθαρες οι επιπτώσεις τους στο περιβάλλον και στην υγεία των έμβιων όντων ούτε και στην υγεία του ανθρώπου.

Από όλους αυτούς τους ρύπους σημαντικό ρόλο έχουν οι ουσίες που χαρακτηρίζονται ως ενδοκρινικοί διαταράκτες και έχουν ένα κοινό γνώρισμα, ότι μιμούνται τις ορμόνες και παρεμβαίνουν στο ορμονικό σύστημα των ανθρώπων αλλά και των ζώων, με αποτέλεσμα να προκαλούν το φαινόμενο της ενδοκρινικής διατάραξης, γι' αυτό και αποκαλούνται ενδοκρινικοί διαταράκτες. Τα αποτελέσματα, διαταραχή της γονιμότητας, νεοπλασίες, καρκίνοι αλλά το σπουδαιότερο είναι, η επίδραση τους κατά τη διάρκεια της κύησης στο έμβρυο, οδηγώντας στη δημιουργία των λεγόμενων <<συγγενών ανωμαλιών>> που καταγράφουν απειλές για την υγεία του εμβρύου, ακόμα και στην ενήλικη ζωή του.

Οι ενδοκρινικοί διαταράκτες διακρίνονται σε τέσσερις κατηγορίες:

- Στεροειδείς ορμόνες φύλλου
- Αντισηπτικά
- Φαρμακευτικά υπολείμματα
- Προϊόντα προσωπικής περιποίησης

Όλοι σχεδόν οι ενδοκρινικοί διαταράκτες συναντώνται σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Οι μέθοδοι επεξεργασίας αδυνατούν να τους απομακρύνουν αποτελεσματικά, κρίνοντας απαραίτητο τη αναζήτηση νέων μεθόδων. Η φωτοκατάλυση είναι μια καινούργια μέθοδος που έχει δοκιμαστεί σε οργανικές ενώσεις, καθώς και σε ενδοκρινικούς διαταράκτες.

Στη παρούσα εργασία μελετήθηκε η απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών με ετερογενή φωτοκατάλυση, χρησιμοποιώντας διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη TiO_2 . Επίσης στόχος της συγκεκριμένης εργασίας είναι να βρεθεί η βέλτιστη και

αποτελεσματικότερη δόση του καταλύτη σε ακτινοβολία UVA, και η σύγκριση της αποτελεσματικότητας του σε προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας.

Η αναλυτική μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των ενδοκρινικών διαταρακτών βασίστηκε στην ήδη ανεπτυγμένη μέθοδο της Αντωνίου [1].

Για κάθε μορφή επεξεργασίας διερευνήθηκαν οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας, η συγκέντρωση καταλύτη, καθώς και ο χρόνος. Επίσης χρησιμοποιήθηκαν χαμηλές συγκεντρώσεις των ουσιών έτσι ώστε τα αποτελέσματα να ανταποκρίνονται σε πραγματικές καταστάσεις.

Κεφάλαιο 2 - Θεωρητικό Μέρος

2.1 Φαρμακευτικές ουσίες

2.1.1 Φαρμακευτική χρήση

Η carbamazepine είναι μια δραστική φαρμακευτική ουσία που χρησιμοποιείται παγκοσμίως ως φάρμακο για τη θεραπεία της επιληψίας, της σχιζοφρένειας και του νευροπαθητικού πόνου. Μπορεί να προκαλέσει σοβαρές παρενέργειες στον οργανισμό, όπως δερματικά εξανθήματα, μειωμένη λειτουργία του μυελού των οστών και τάσεις αυτοκτονίας, επομένως δεν πρέπει να χρησιμοποιείται από άτομα με ιστορικό προβλημάτων. Η carbamazepine ανιχνεύεται στα επιφανειακά ύδατα με μεγαλύτερη συχνότητα και σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις, αλλά έχει ανιχνευθεί σε εισροές και εκροές εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων, σε υπόγεια ύδατα και σε πόσιμο νερό στην Ευρώπη και στις Ηνωμένες Πολιτείες. Παρουσιάζει μια χρόνια τοξικότητα για συγκεντρώσεις μικρότερες των 25 $\mu\text{g/l}$, πιθανώς να σημαίνει ότι είναι επικίνδυνη για το υδάτινο περιβάλλον [2].

2.1.2 Γενική χρήση

Το triclosan είναι ένας αντιβακτηριδιακός παράγοντας που χρησιμοποιείται σε πολλά καταναλωτικά προϊόντα όπως οδοντόκρεμες, σαπούνια, απορρυπαντικά, κρέμες περιποίησης, αποσμητικά, και καλλυντικά. Το triclosan δεν είναι επιβλαβές για την ανθρώπινη υγεία, αλλά μπορεί να προκαλέσει βλάβες στο περιβάλλον, όταν χρησιμοποιείται σε σημαντικές ποσότητες. Μελέτες έχουν δείξει ότι η παρουσία του triclosan στα επιφανειακά ύδατα μπορεί να είναι τοξική για κάποιους υδρόβιους οργανισμούς, αλλά και για συγκεκριμένα είδη αλγών επηρεάζοντας έτσι την δομή και την λειτουργία τους. Το triclosan σε χαμηλές συγκεντρώσεις εμποδίζει την ανάπτυξη των μικροοργανισμών, ενώ σε υψηλότερες συγκεντρώσεις τους σκοτώνει [3].

Η bisphenol A(BPA) θεωρείται ενδοκρινικός διαταράκτης και η εκτιμώμενη παραγωγή της παγκοσμίως είναι περίπου στα 3,6 εκατομμύρια τόνους ετησίως. Χρησιμοποιείται ως ρητίνη επικάλυψης σε κονσέρβες, στα εποξειδικά βερνίκια και στην κατασκευή πλαστικών. Βρίσκεται σε πλήθος αντικειμένων καθημερινής χρήσης όπως πλαστικά δοχεία, μπουκάλια, ποτήρια αλλά και στον ηλεκτρονικό και αθλητικό εξοπλισμό όπως παπούτσια, CD, DVD κ.α. Η παρουσία της BPA στο περιβάλλον είναι αποτέλεσμα ανθρωπογενούς δραστηριότητας, καθώς δεν παράγεται φυσικά [4].

Η 2,4-dichlorophenol είναι ένα φαινολικό αντιοξειδωτικό που χρησιμοποιείται και ως ενδιάμεσο προϊόν για την παρασκευή φυτοφαρμάκων, ζιζανιοκτόνων, βακτηριοκτόνων, μυκητοκτόνων και απολυμαντικών. Ανιχνεύεται κυρίως στο υδάτινο περιβάλλον κοντά στο σημείο παραγωγής της. Γενικά οι φαινόλες παρουσιάζουν υψηλή τοξικότητα που οφείλεται σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες, όπως υπερβολική χρήση φυτοφαρμάκων και διάθεση βιομηχανικών αποβλήτων [5].

2.1.3 Ορμόνες

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

2.1.3.1 Ανδρογόνα

Η androsterone είναι ένα ανδρογόνο στεροειδές που εμφανίζεται ευρέως σε όλη τη φύση, ιδιαίτερα στα ζώα, αλλά και σε πολλά φυτά, συμπεριλαμβανομένων των πεύκων, μανιταριών και τρούφας. Είναι επίσης μεταβολίτης της τεστοστερόνης ως προϊόν μιας αντίδρασης που καταλύεται από το ένζυμο 17β – HSD, αλλά μπορεί να σχηματιστεί και από άλλα ανδρογόνα, όπως το DHEA. Χρησιμοποιείται από πολλούς επαγγελματίες αθλητές, διότι τους παρέχει την σωματική και ψυχική ενέργεια που απαιτείται για τη βελτίωση των επιδόσεων τους. Η androsterone ανιχνεύεται σπανίως σε υδάτινους όγκους, αλλά γενικά δεν έχουν πραγματοποιηθεί ακόμη μελέτες για την τοξικότητα που παρουσιάζει σε υδρόβιους οργανισμούς [6].

2.1.3.2 Οιστρογόνα

Η norethindrone είναι μια συνθετική προγεστερόνη που χρησιμοποιείται συχνά στην αντισύλληψη εκ του στόματος και σε θεραπείες αποκατάστασης ορμονών. Είναι το πιο ανιχνεύσιμο και άφθονο από όλα τα συνθετικά οιστρογόνα/προγεστερόνες στα δείγματα εισροών των λυμάτων, αλλά έχει ανιχνευθεί και σε επιφανειακά και υπόγεια ύδατα. Έχουν γίνει αναφορές στη μείωση της γονιμότητας που μπορεί να προκληθεί σε συγκεκριμένες εκθέσεις norethindrone, αλλά και γενικά σε προβλήματα που μπορεί να προκαλέσει στη δημόσια υγεία [7].

Το συνθετικό οιστρογόνο, 17α-ethinylestradiol (EE₂), είναι ένα παράγωγο της 17β-estradiol (E₂) και είναι το κύριο ενδογενές οιστρογόνο σε ανθρώπους. Αποτελεί ένα δραστικό συστατικό των αντισυλληπτικών εκ του στόματος. Η 17α-ethinylestradiol (EE₂), απελευθερώνεται στο περιβάλλον από τα ούρα και τα περιττώματα των ανθρώπων που το λαμβάνουν ως φάρμακο, επομένως καταλήγει στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων σε μια συζευγμένη, μη δραστική μορφή [8].

Η Estrone (E₁) είναι μια οιστρογονική ορμόνη που διεγείρει ή ελέγχει την ανάπτυξη των θηλυκών χαρακτηριστικών. Είναι οξειδωμένη μορφή της E₂ και ανιχνεύεται κυρίως σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, αφού και αυτή εκκρίνεται από τον ανθρώπινο οργανισμό. Όσον αφορά στην τοξικότητά της, πρόσφατες μελέτες δείχνουν ότι δεν παρουσιάζει κάποια σημαντική θνησιμότητα ή τοξικότητα [9].

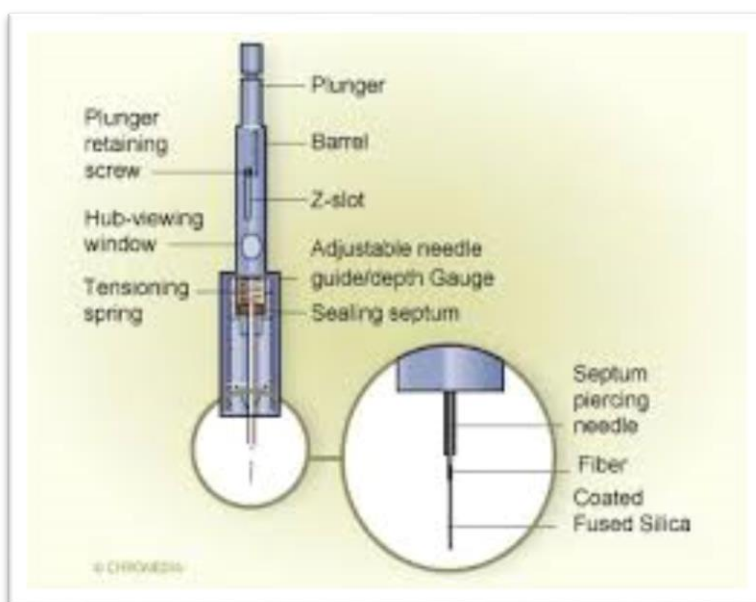
2.2 Μικροεκχύλιση Στερεάς Φάσης

2.2.1 Εισαγωγικά

Η μικροεκχύλιση στερεάς φάσης (Solid Phase Micro Extraction, SPME) αποτελεί μια σχετικά καινούργια μέθοδο ανίχνευσης ουσιών και ανάλυσης δειγμάτων η οποία εφευρέθηκε το 1989 από τους J._Pawliszyn και την ομάδα του στο πανεπιστήμιο του Waterloo στον Καναδά. Η νέα αυτή τεχνική προετοιμασίας δείγματος, στην οποία δεν

χρησιμοποιούνται οργανικοί διαλύτες, βασίζεται στη ρόφηση των αναλυτών από την στερεή φάση εκχύλισης, το οποίο κάνει αυτή τη μέθοδο να ξεχωρίζει από τις υπόλοιπες συμβατικές τεχνικές προετοιμασίας δείγματος [10].

Η μέθοδος SPME χρησιμοποιεί μια ειδική συσκευή δειγματοληψίας (SPME holder), η οποία χρησιμοποιείται από μια επαναχρησιμοποιούμενη σύριγγα η οποία συνδέεται με μια ίνα από τηγμένο διοξείδιο του πυριτίου (Fused Silica) και επικαλύπτεται από υμένιο υγρό πολυμερικού υλικού, το οποίο μπορεί να είναι είτε πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο (PDMS) είτε πολυακρυλικό (PA). Κάθε ίνα είναι συγχωνευμένη σε μια στατική φάση πάνω στην επιφάνεια των οποίων βρίσκεται το προσροφητικό υλικό (στατική φάση) [10].



Σχήμα 1 : Συσκευή δειγματοληψίας SPME

Η SPME αποτελεί μία πολύ καλή μέθοδο σε σχέση με άλλες μεθόδους, διότι ελαχιστοποιεί την χρήση τοξικών οργανικών διαλυτών, κάνοντας την φιλική ως προς το περιβάλλον. Είναι πιο απλή και εύκολη ως πειραματική διαδικασία, καθώς και αποδοτική με εξαιρετική αναπαραξιμότητα. Επίσης αυτή η αναλυτική μέθοδος εφαρμόζεται για την ανίχνευση μεγάλης ποικιλίας αναλυτών από πολλές και διαφορετικές μήτρες, σε πολύ χαμηλά όρια ανίχνευσης, αλλά παράλληλα με αρκετά υψηλή ακρίβεια. Ένα σημαντικό μειονέκτημα αποτελεί ο περιορισμένος χρόνος ζωής της ίνας καθώς παρατηρούνται φθορές στην επιφάνειά της, λόγω της ανάδευσης ή της υψηλής θερμοκρασίας κατά την εκρόφηση ή της έκθεσης της ίνας σε πολύπλοκες μήτρες με πολλές προσμίξεις [10].

2.2.2 Βασικές αρχές SPME

Η μικροεκχύλιση στερεάς φάσης (SPME) αναπτύχθηκε με σκοπό τη μείωση του χρόνου προετοιμασίας του δείγματος στο εργαστήριο και στο χώρο δειγματοληψίας. Αυτή έχει ως βασική αρχή την κατανομή του αναλυτή μεταξύ υδατικής φάσης και της στατικής φάσης του πολυμερούς. Οι αναλυόμενες ουσίες μεταφέρονται στην ίνα τη στιγμή που αυτή έρχεται σε επαφή με το δείγμα. Η εκχύλιση ουσιαστικά σταματάει τη στιγμή που επέρχεται ισορροπία στην κατανομή των ενώσεων-στόχων μεταξύ του δείγματος και της εκχυλιζόμενης φάσης [10].

2.2.3 Στάδια της SPME

Κατά τη διεξαγωγή της τεχνικής μικροεκχύλισης στερεής φάσης (SPME), παρατηρούνται δύο στάδια:

1. Το στάδιο της δειγματοληψίας-εκχύλισης.
2. Το στάδιο της εκρόφησης-μέτρησης.

Στο πρώτο στάδιο, η ίνα βρίσκεται μέσα στη σύριγγα μικροεκχύλισης στερεής φάσης για προστασία από κίνδυνο θραύσης, και όταν η σύριγγα βρεθεί στο κατάλληλο σημείο, εξάγεται η ίνα με κίνηση ειδικού εμβόλου προς τα κάτω, έτσι ώστε είτε να βυθιστεί μέσα στο δείγμα για δειγματοληψία μη-πτητικών ουσιών είτε να παραμείνει στην υπερκείμενη φάση για δειγματοληψία πτητικών ουσιών για το ανάλογο χρονικό διάστημα που απαιτεί το κάθε πείραμα.

Στο δεύτερο στάδιο, η σύριγγα με τη ίνα στο εσωτερικό της διαπερνά το ελαστικό διάφραγμα (septum) του εισαγωγέα δείγματος της αέριας ή υγρής χρωματογραφίας και στη συνέχεια εξάγεται η ίνα στο εσωτερικό του εισαγωγέα, οπότε πραγματοποιείται η εκρόφηση των αναλυτών για συγκεκριμένο χρόνο. Τέλος η ίνα εισέρχεται πάλι εντός της ένεσης SPME [10].

2.2.4 Εφαρμογές της μεθόδου SPME

Η μέθοδος SPME έχει τρεις τρόπους εφαρμογής κατά το στάδιο της δειγματοληψίας .

1. Απευθείας εισαγωγή της ίνας στο δείγμα.
2. Την τοποθέτηση της ίνας στην υπερκείμενη αέρια φάση του δείγματος.
3. Απευθείας έκθεση της ίνας στο μίγμα χρησιμοποιώντας ειδική μεμβράνη για την προστασία της.

Στον πρώτο και τρίτο τρόπο εφαρμογής, η ίνα βυθίζεται μέσα στο δείγμα, με μόνη διαφορά την προστατευτική μεμβράνη στην περίπτωση βρώμικων και πολύπλοκων υποστρωμάτων. Στον δεύτερο τρόπο εφαρμογής, η ίνα εκτίθεται στον υπερκείμενο χώρο του δείγματος. Οι ουσίες μεταφέρονται από το δείγμα στην αέρια φάση και κατόπιν στην ίνα [10].

2.3 Προηγμένες Διεργασίες Οξειδωσης

2.3.1 Η θεωρία των AOPs

Οι προηγμένες διεργασίες οξειδωσης αφορούν στον σχηματισμό ισχυρά οξειδωτικών ειδών, με σκοπό την καταστροφή του εκάστοτε ρύπου. Οι διεργασίες αυτές βασίζονται κατά κύριο λόγο στον σχηματισμό ελεύθερων ριζών υδροξυλίου ως ισχυρό οξειδωτικό παράγοντα, αλλά και σε άλλες ελεύθερες ρίζες όπως αυτές του υπεροξειδίου και του υπέρ υδροξυλίου. Η διαφορά των ριζών υδροξυλίου σε σχέση με τις υπόλοιπες οξειδωτικές ρίζες είναι ότι δεν είναι εκλεκτικές. Οι διεργασίες αυτές χρησιμοποιούνται τόσο για την καταστροφή οργανικών ή ανόργανων ρύπων, όσο για την αδρανοποίηση παθογόνων μικροοργανισμών [11].

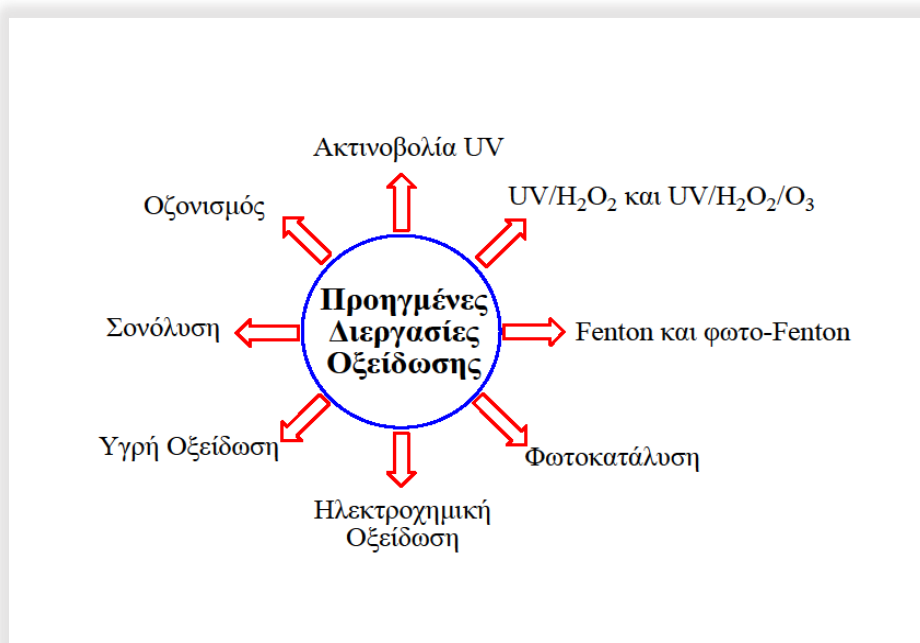
Η ευρεία χρήση των AOPs τα τελευταία χρόνια οφείλεται στους παρακάτω λόγους:

- Προκαλούν την καταστροφή οργανικών μικροοργανισμών-ρύπων στο νερό και στα υγρά απόβλητα (υπολείμματα φυτοφαρμάκων, φαρμακευτικές ενώσεις).

- Ικανές στην απομάκρυνση μη βιοδιασπώμενων οργανικών ενώσεων που περιέχονται συνήθως σε βιομηχανικά απόβλητα (απόβλητα ελαιοτριβείων, βαφείων, φαρμακοβιομηχανίας, διυλιστηρίων).
- Προκαλούν την αδρανοποίηση παθογόνων μικροοργανισμών, αποφεύγοντας έτσι τη χρήση χλωρίου.
- Προκαλούν την οξείδωση ή την αναγωγή τοξικών βαρέων μετάλλων ή μεταλλοειδών σε λιγότερο τοξικά ιόντα.

2.3.2 Εφαρμογή των AOPs στην απομάκρυνση φαρμακευτικών

Τα τελευταία χρόνια οι φαρμακευτικές ουσίες συνιστούν ένα σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα εξαιτίας της συνεχούς εισαγωγής και παρουσίας τους στο υδάτινο οικοσύστημα ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Την τελευταία δεκαετία, για την αντιμετώπιση του προβλήματος της ρύπανσης από φαρμακευτικά υπολείμματα, χρησιμοποιήθηκαν κάποιες από τις προηγμένες διεργασίες οξείδωσης, όπως οξείδωση με αντιδραστήριο Fenton, ηλεκτροχημική οξείδωση, φωτοκατάλυση κ.α



Σχήμα 2 : Προηγμένες διεργασίες οξείδωσης

2.4 Φωτοκατάλυση

Με τον όρο <<κατάλυση>> εννοούμε τη διεργασία κατά την οποία ο ρυθμός μιας χημικής αντίδρασης επιταχύνεται με την ενεργοποίηση μιας ουσίας, του καταλύτη. Όταν η ουσία αυτή ενεργοποιείται με κατάλληλης ενέργειας φωτόνια, τότε η διεργασία λέγεται <<φωτοκατάλυση>>. Οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις διακρίνονται σε δύο βασικές κατηγορίες ανάλογα με τη φύση του καταλύτη και του καταλυόμενου συστήματος: στις Ομογενείς και Ετερογενείς φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις. Όταν ο φωτοκαταλύτης βρίσκεται στην ίδια φάση με το φωτοκαταλυόμενο σύστημα, τότε η φωτοκατάλυση είναι ομογενής, ενώ όταν βρίσκεται σε διαφορετική φάση είναι ετερογενής φωτοκατάλυση.

2.4.1 Ετερογενής φωτοκατάλυση

Πρόκειται για μια διεργασία, η οποία λαμβάνει χώρα σε ήπιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας και είναι ιδιαίτερα φιλική προς το περιβάλλον. Πρακτικά ο ρύπος αναμειγνύεται με έναν ημιαγώγιμο καταλύτη (π.χ TiO_2 , ZnO , WO_3) παρουσία τεχνητού ή φυσικού φωτισμού, επιφέροντας την πλήρη αποδόμηση διαφόρων οργανικών και ανόργανων ρύπων. Η παρουσία του καταλύτη επιταχύνει κατά πολλές τάξεις μεγέθους την αποδόμηση. Στα πλεονεκτήματα της μεθόδου συγκαταλέγονται, η δυνατότητα εκμετάλλευσης του ηλιακού φωτός για την ενεργοποίηση του καταλύτη, η δυνατότητα ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησης των καταλυτών γεγονός που μειώνει το λειτουργικό κόστος της μεθόδου και δεν επιβαρύνει το περιβάλλον με χημικούς ρύπους. Ο πιο δραστικός ημιαγωγός για την φωτοκαταλυτική οξείδωση οργανικών ρύπων είναι το διοξείδιο του τιτανίου και ακολουθεί το οξείδιο του ψευδαργύρου [12][13].

2.4.2 Διοξείδιο του τιτανίου

Το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) χρησιμοποιείται ευρέως λόγω της διαθεσιμότητάς του, της σχετικά οικονομικής τιμής του και της μη τοξικότητάς του. Επίσης είναι βιολογικά αδρανές και παρουσιάζει συγκριτικά με τους υπόλοιπους ημιαγωγούς μεγάλη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα. Μοναδικό πρόβλημα του αποτελεί το γεγονός ότι, λόγω του μεγάλου ενεργειακού κενού μεταξύ ζώνης σθένους και αγωγιμότητας δεν απορροφά στο ορατό φως. Το TiO_2 μπορεί να βρίσκεται σε τρεις διαφορετικές κρυσταλλογραφικές μορφές ανατάσης, ρουτίλιο και μπρουκίτη. Μόνο οι δύο πρώτες χρησιμοποιούνται ως φωτοκαταλύτες [12][14].

2.4.3 Μαθηματική έκφραση των κινητικών μοντέλων

Η κινητική της φωτοκατάλυσης μπορεί να περιγραφεί από μια πρώτης τάξεως εξίσωση:

$$\frac{dC}{dt} = -kC$$

Ολοκληρώνοντας την εξίσωση προκύπτει η εξίσωση:

$$C = C_0 \cdot e^{-kt}$$

Η εξίσωση μπορεί να αναδιαμορφωθεί για να αποκτήσει τη μορφή της εξίσωσης $y = a \cdot x$:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k \cdot t$$

Όπου c , και c_0 , οι συγκεντρώσεις των ουσιών στο διάλυμα σε χρόνο t και αρχικά, αντίστοιχα, και οι δύο εκφρασμένες σε $\mu\text{g/L}$ και k είναι η σταθερά της ταχύτητας για εξίσωση πρώτης τάξης σε εκφρασμένη $1/\text{min}$.

Η κινητική της φωτοκατάλυσης μπορεί να περιγραφεί και από μια δεύτερης τάξεως εξίσωση:

$$\frac{dC}{dt} = -kC^2$$

Ολοκληρώνοντας την εξίσωση προκύπτει η εξίσωση:

$$C = \frac{C_0}{1 + k \cdot t}$$

Η εξίσωση μπορεί να αναδιαμορφωθεί για να αποκτήσει τη μορφή της εξίσωσης $y = a \cdot x$

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k \cdot t$$

Όπου c , και c_0 , οι συγκεντρώσεις των ουσιών στο διάλυμα σε χρόνο t και αρχικά, αντίστοιχα, και οι δύο εκφρασμένες σε $\mu\text{g/L}$ και k είναι η σταθερά της ταχύτητας για εξίσωση δεύτερης τάξης εκφρασμένη σε $1/\text{min}$.

2.5 Σκοπός της εργασίας

Ο εντοπισμός στο υδατικό περιβάλλον ενός πλήθους τοξικών οργανικών ουσιών (γεωργικά φάρμακα, διαλύτες, χημικά βιομηχανικής προελεύσεως, συντηρητικά, φαρμακευτικές ουσίες, κ.α) από τη διάθεση επεξεργασμένων και μη αστικών λυμάτων και βιομηχανικών αποβλήτων, επιβάλλει ειδική μέριμνα για την προστασία της ανθρώπινης υγείας. Η χρήση των συμβατικών μεθόδων, όπως κροκίδωση, διήθηση με αμμόφιλτρα, απολύμανση με χρήση χλωρίου, οδηγεί συνήθως σε μικρή έως ελάχιστη απομάκρυνση των παραπάνω συνθετικών οργανικών ουσιών. Επιπλέον, οι συνθετικοί αυτοί οργανικοί ρύποι παρουσιάζουν στην πλειονότητά τους ιδιαίτερη αντοχή απέναντι σε βιολογικές μεθόδους επεξεργασίας. Αυτά είχαν ως αποτέλεσμα να οδηγήσουν στην ανάπτυξη νέων Προηγμένων Οξειδωτικών Μεθόδων (Advanced Oxidation Processes. AOPs).

Στη παρούσα εργασία μελετήθηκε η απομάκρυνση κάποιων ρύπων προτεραιότητας όπως οι ενδοκρινικοί διαταράκτες, με μια αποτελεσματική μέθοδο, όπως είναι η ετερογενής φωτοκατάλυση, χρησιμοποιώντας διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη TiO_2 . Επίσης στόχος της συγκεκριμένης εργασίας είναι να βρεθεί η βέλτιστη και αποτελεσματικότερη δόση του καταλύτη σε ακτινοβολία UVA, και η σύγκριση της αποτελεσματικότητας του σε προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας.

Κεφάλαιο 3 – Πειραματικό Μέρος

3.1 Αντιδραστήρια

Carbamazepine 99%, Dr. Ehrenstorfer, CAS Number : 298-46-4

Triclosan 99.5%, Dr Ehrenstorfer, CAS Number : 3380-34-5

Bisphenol A 99.5%, Dr Ehrenstorfer, CAS Number : 80-05-7

2,4 – Dichlorophenol 99.7%, Supelco, CAS Number : 120-83-2

2,3,4 – Trichlorophenol 99.9%, Supelco, CAS Number : 15950-66-0

Androsterone 97.7%, Sigma Aldrich, CAS Number : 53-41-8

19 – Norethindrone 99.5%, Sigma Aldrich, CAS Number : 68-22-4

Estrone 99.3%, Sigma Aldrich, CAS Number : 53-16-7

17 α – Ethinylestradiol 99.5%, Dr. Ehrenstorfer, CAS Number : 57-63-6

Sodium Azide, Sigma Aldrich

Sodium Chloride, Panreac

Methanol, Pestanal, Riedel – deHaen

Acetonitrile, Chromasolv for HPLC, gradient grade, Sigma Aldrich

SPME Fiber Assembly 85 μ m Polyacrylate Fused Silica 24 GA, Supelco

Glass Microfibre Filters GF/C 47 mm Circle, Whatman

0.45 μ m PVDF, Whatman

3.2 Λύμα

Το λύμα συλλέχτηκε από εκροή της δευτεροβάθμιας καθίζησης, πριν την χλωρίωση, της εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων Χανίων και προέρχεται από αστικά λύματα. Τα χαρακτηριστικά του αναφέρονται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1 – Χαρακτηριστικά λύματος

TSS	7 mg/l
BOD	6 mg/l
COD	13-15 mg/l
TOC	5,3 ppm
pH	7,8

Το δείγμα είχε αρχικά διηθηθεί με φίλτρο GF/C 47mm Circle Whatman. Το λύμα εμπλουτίστηκε με 9 ενδοκρινικούς διαταράκτες, οι οποίοι προηγουμένως είχαν διαλυθεί σε υπερκάθαρο νερό. Επιπλέον στο λύμα προστέθηκε 1,3 g/L Sodium Azide με στόχο την απενεργοποίηση των μικροοργανισμών.

3.2.1 Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων Χανίων

Η εγκατάσταση βρίσκεται σε λειτουργία από το 1995 και προβλέπει την επεξεργασία αστικών λυμάτων που αντιστοιχούν σε 105.500 κατοίκους, βιομηχανικά απόβλητα που αντιστοιχούν σε 5.000 ισοδύναμους κατοίκους και βοθρολύματα που αντιστοιχούν σε 7.000 ισοδύναμους κατοίκους, δηλαδή συνολικά θα εξυπηρετεί 117.500 ισοδύναμους κατοίκους και 26.000 m³/d.

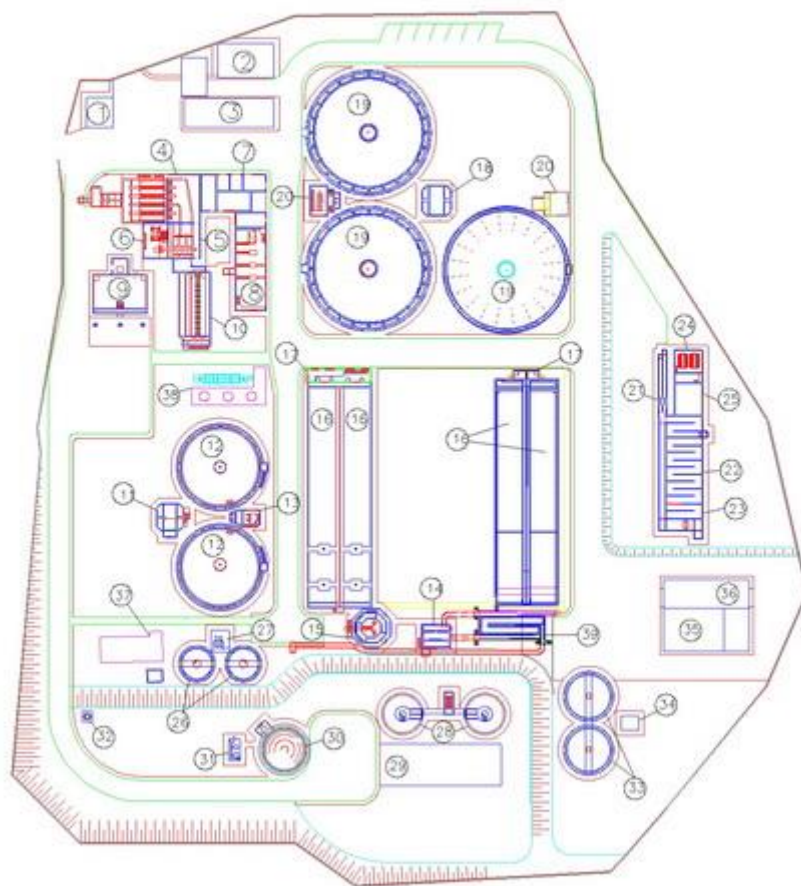
Πίνακας 2 – Τιμές παροχών και φορτίων της μονάδας επεξεργασίας Χανιών

Εισερχόμενα φορτία		
	Ετήσιος Μέσος Όρος (kg BOD₅/day)	Μέγιστο
Συνολικό εισερχόμενο φορτίο στην Ε.Ε.Λ	7.715	9.864
Εισερχόμενα φορτία από λύματα	7.631	9.748
Εισερχόμενο φορτίο από βοθρολύματα	84	116
Παροχή		
	Ετήσιος Μέσος Όρος (m³/day)	Μέγιστο
Συνολική εισερχόμενη παροχή στην Ε.Ε.Λ	18.898	23.813
Εισερχόμενη παροχή λυμάτων	18.814	23.697
Εισερχόμενη παροχή βοθρολυμάτων	84	116

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

1. Αντλιοστάσιο εισόδου εγκατάστασης
2. Εγκατάσταση υποδοχής βοθρολυμάτων
3. Εσχάρωση
4. Εξάμμιση – Αφαίρεση λιπών
5. Πρωτοβάθμια καθίζηση
6. Δεξαμενή επιλογής
7. Δεξαμενή αερισμού
8. Δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης

9. Δεξαμενή χλωρίωσης
10. Μηχανική πάχυνση λάσπης
11. Προ-πάχυνση
12. Αναερόβιοι χωνευτές
13. Μετά-πάχυνση
14. Αφυδάτωση



Σχήμα 3 : Κάτοψη εγκαταστάσεων βιολογικού καθαρισμού Χανίων [15]

3.3 Πειραματικός Σχεδιασμός

Ο σκοπός της μελέτης είναι η απομάκρυνση των ενδοκρινικών διαταρακτών με ετερογενή φωτοκατάλυση με χρήση καταλύτη TiO_2 , καθώς και η βέλτιστη και αποτελεσματικότερη δόση του καταλύτη σε ακτινοβολία UVA και η σύγκριση της αποτελεσματικότητάς του σε προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας.

3.3.1 Οξείδωση

Τα πειράματα οξείδωσης πραγματοποιήθηκαν σε γυάλινο κυλινδρικό αντιδραστήρα, που αποτελείται από δύο μέρη. Στο εσωτερικό του μέρος τοποθετείται το δείγμα, και το εξωτερικό περιέχει σωλήνες εισροής και εκροής για την επανακυκλοφορία του νερού ψύξης. Ο αντιδραστήρας τοποθετήθηκε πάνω σε μαγνητικό αναδευτήρα όπου τοποθετήθηκε μαγνήτης για την ανάδευση του διαλύματος. Η λάμπα που χρησιμοποιήθηκε ήταν ακτινοβολίας UVA ισχύος 9 watt. Στην Εικόνα 1 παρουσιάζεται ο φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας με λάμπα ακτινοβολίας UVA.



Εικόνα 1 : Φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας με λάμπα UVA

Επίσης διεξήχθησαν πειράματα φωτοκατάλυσης σε έναν αντιδραστήρα εργαστηριακής κλίμακας, ο οποίος αποτελούνταν από προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας της εταιρείας Newport και από συσκευή ανάδευσης τύπου Stuart SB161. Ως πηγή ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκε μια λυχνία ατμών Ξένου (Xe lamp) ισχύος 150 W. Για την ανάδευση του διαλύματος τοποθετήθηκε μαγνήτης στο εσωτερικό του ποτηριού. Στην Εικόνα 2 παρουσιάζεται ο προσομοιωτής ηλιακής ακτινοβολίας.



Εικόνα 2 : Προσομοιωτής ηλιακής ακτινοβολίας

3.3.1.1 Φωτοκατάλυση με χρήση καταλύτη TiO_2

Η φωτοκατάλυση με ακτινοβολία UVA πραγματοποιήθηκε σε συγκέντρωση 0,25 g/L TiO_2 όπου μετρήθηκαν αρχικά στα 2 λεπτά μετά την είσοδο του καταλύτη και έπειτα από 4, 8, 15, 30, 60, 90 λεπτά επίδρασης καταλύτη και ακτινοβολίας.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν πειράματα με συγκέντρωση καταλύτη 0,5 g/L λαμβάνοντας μετρήσεις αρχικά, 0,5 λεπτά μετά την είσοδο του καταλύτη και έπειτα από 2,5, 5, 10, 20, 30, 60, 90 λεπτά επίδρασης καταλύτη και ακτινοβολίας.

Τέλος πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με συγκέντρωση καταλύτη 1 g/L, λαμβάνοντας μετρήσεις αρχικά, 3 λεπτά μετά την είσοδο του καταλύτη και έπειτα από 7, 15, 20, 30, 60, 90 λεπτά επίδρασης καταλύτη και ακτινοβολίας.

Η φωτοκατάλυση με προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας πραγματοποιήθηκε σε συγκέντρωση 0,5 g/L καταλύτη TiO_2 όπου αρχικά μετρήθηκαν στα 5 λεπτά από την είσοδο του καταλύτη και έπειτα από 10, 30, 60, 90 λεπτά επίδρασης καταλύτη και ακτινοβολίας.

3.4 Αναλυτικές Μέθοδοι

3.4.1 SPME

Χρησιμοποιήθηκε συσκευή SPME και ίνα επικάλυψης 85μm polyacrylate (PA) της Supelco. Πριν από την πρώτη χρήση της ίνας γίνονταν conditioning για την ενεργοποίηση των πόρων της ίνας σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή. Καθημερινά, μετά το τέλος των δειγμάτων, πραγματοποιούνταν καθαρισμός της ίνας στον αέριο χρωματογράφο.

Χρησιμοποιήθηκε όγκος δείγματος 10ml σε γυάλινο δοχείο όγκου 14ml. Στο δοχείο προστίθενται 23% w/v αλάτι NaCl. Το δοχείο βρισκόταν σε υδατόλουτρο για να διατηρείται σταθερή η θερμοκρασία του δείγματος. Η θερμοκρασία ρυθμίστηκε στους 60 °C και η ανάδευση γινόνταν στα 530 rpm με μαγνητική ράβδο. Το pH ρυθμίζονταν στο 2-2.5 με προσθήκη H_2SO_4 2N. Το δοχείο έκλεινε με βιδωτό καπάκι

και septum από PTFE – silicon. Για την ομογενοποίηση του δείγματος πραγματοποιούνταν ανάδευση με vortex για 1 λεπτό. Η ίνα βυθίζονταν απ' ευθείας στο δείγμα για 60 λεπτά. Στη συνέχεια η ίνα εισέρχονταν στη σύριγγα και η σύριγγα εισάγονταν στον εισαγωγέα, όπου γίνονταν η θερμική εκρόφηση των ουσιών για 10 λεπτά. Το μήκος της ίνας που εισέρχονταν στον εισαγωγέα του χρωματογράφου ήταν 3.5cm. Στη συνέχεια λάμβανε χώρα η ανάλυση των ουσιών στον χρωματογράφο [18].

3.4.2 Μέτρηση ενδοκρινικών διαταρακτών

Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε με χρήση SPME, στηριζόμενη στη μέθοδο που αναπτύχθηκε από την Αντωνίου [19], στο μηχάνημα GC – 17A (Gas Chromatograph) Shimadzu και GCMS – QP5050A (Gas Chromatograph Mass Spectrometer) Shimadzu. Στον Πίνακα 3 που ακολουθεί φαίνονται οι παράμετροι λειτουργίας της αναλυτικής μεθόδου.



Εικόνα 3 : GC – 17A και GCMS

Πίνακας 3 - Τιμές παροχών και φορτίων της μονάδας επεξεργασίας Χανιών

Φέρον αέριο	Ήλιο 1.3 ml/min
Split mode	Splitless 3min
Χρωματογραφική στήλη	DB5 - ms30m*0.25mm*0.25μm
Χρόνος εκρόφησης	10 min
Θερμοκρασία εισαγωγέα	290 °C
Θερμοκρασία Interface	300 °C
Σάρωση	90 - 310 Amu με ρυθμό 0.5 scan/sec
Solvent delay	2 min
Software	GC - MS Solution
Ionization mode	Electrode impact 70eV
Θερμοκρασιακό πρόγραμμα φούρνου	Αχική 80°C Άνοδος με 8°C/min της 220°C για 1min Άνοδος με 5°C/min της 265°C για 1min Άνοδος με 2°C/min της 295°C για 1min
Δυναμικό Ανιχνευτή MS	Relative to tuning

3.4.3 Μέτρηση TOC

Η μέτρηση TOC πραγματοποιήθηκε με τη συσκευή TOC500A Shimadzu, αφού προηγουμένως το δείγμα είχε διηθηθεί με φίλτρο 0,45 μm PVDF Whatman και οξινιστεί με διάλυμα HCl 2M. Το δείγμα αποθηκεύτηκε στο ψυγείο μέχρι τη στιγμή της μέτρησης.



Εικόνα 4 : TOC 500A

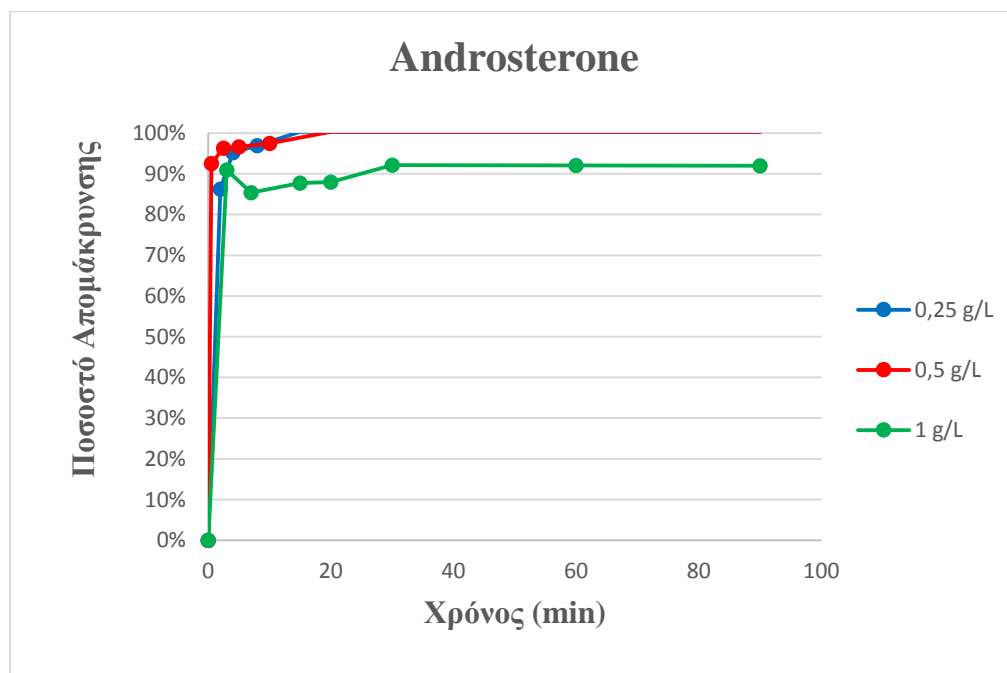
3.4.4 Μέτρηση pH

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

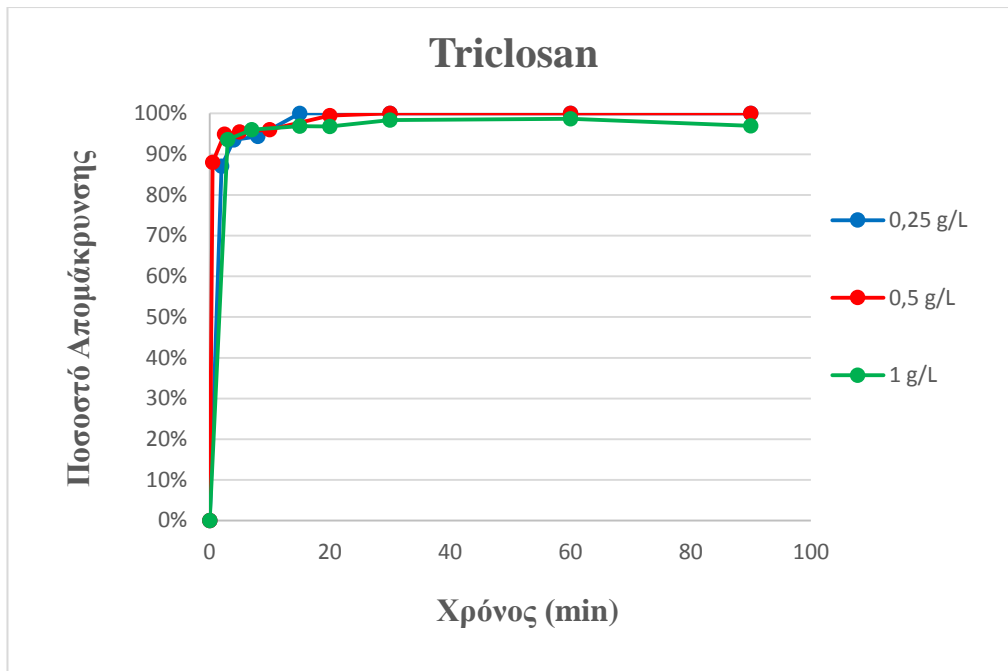
Κεφάλαιο 4 – Ανάλυση και Συζήτηση Αποτελεσμάτων

4.1 – Φωτοκατάλυση με ακτινοβολία UVA

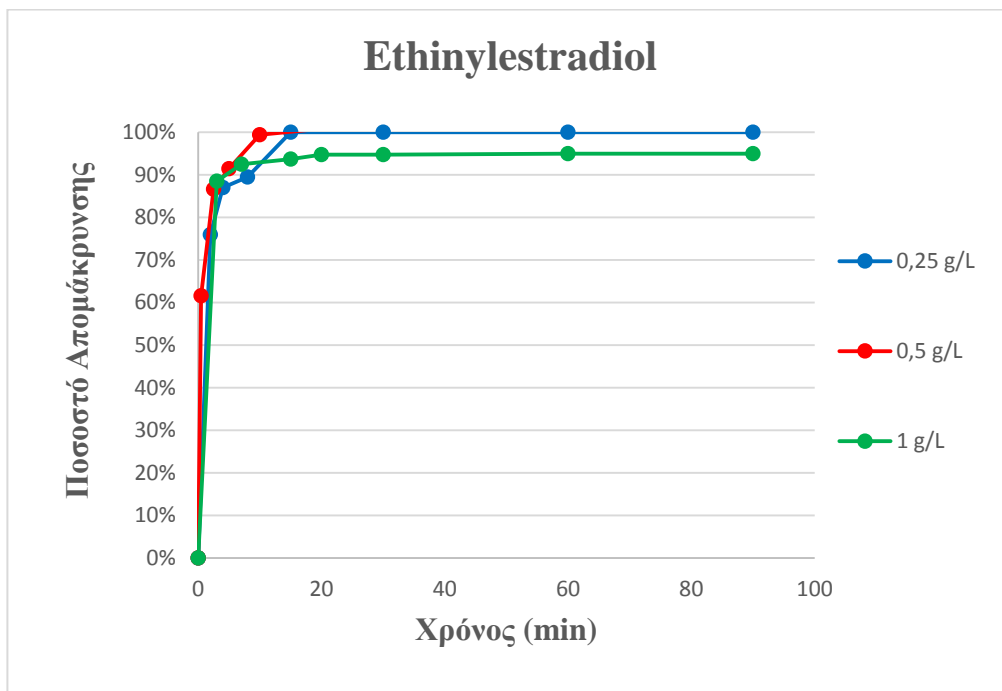
Η φωτοκατάλυση με ακτινοβολία UVA πραγματοποιήθηκε σε συγκεντρώσεις 0.25, 0.5 και 1 g/L TiO_2 . Τα αποτελέσματα για κάθε ουσία παρουσιάζονται στα Σχήματα 4-13.



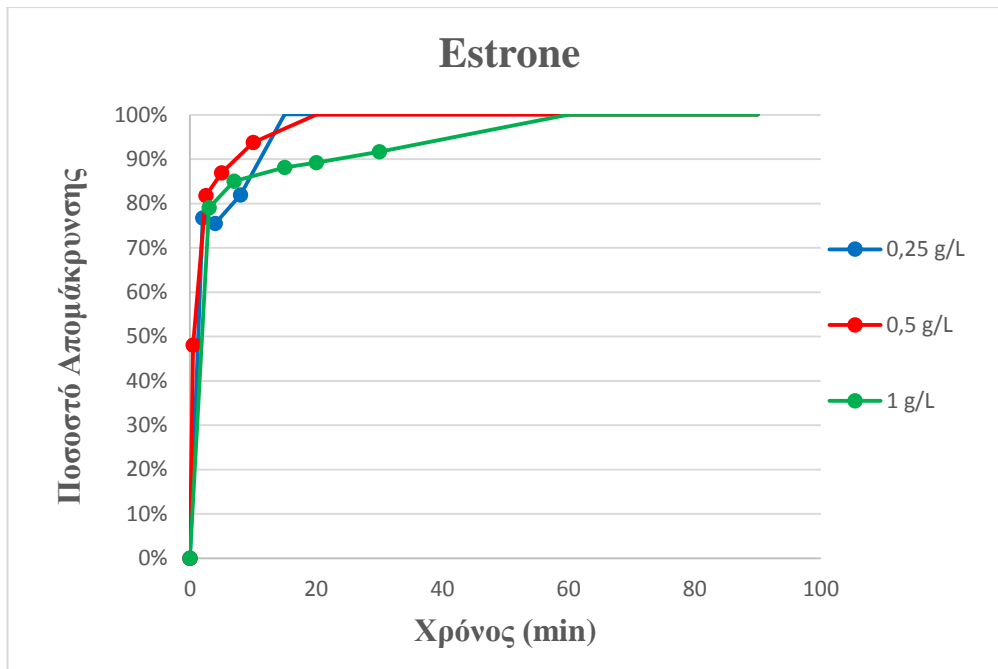
Σχήμα 4: Ποσοστό απομάκρυνσης Androsterone για συγκεντρώσεις 0.25 g/L, 0.5 g/L, 1 g/L καταλύτη.



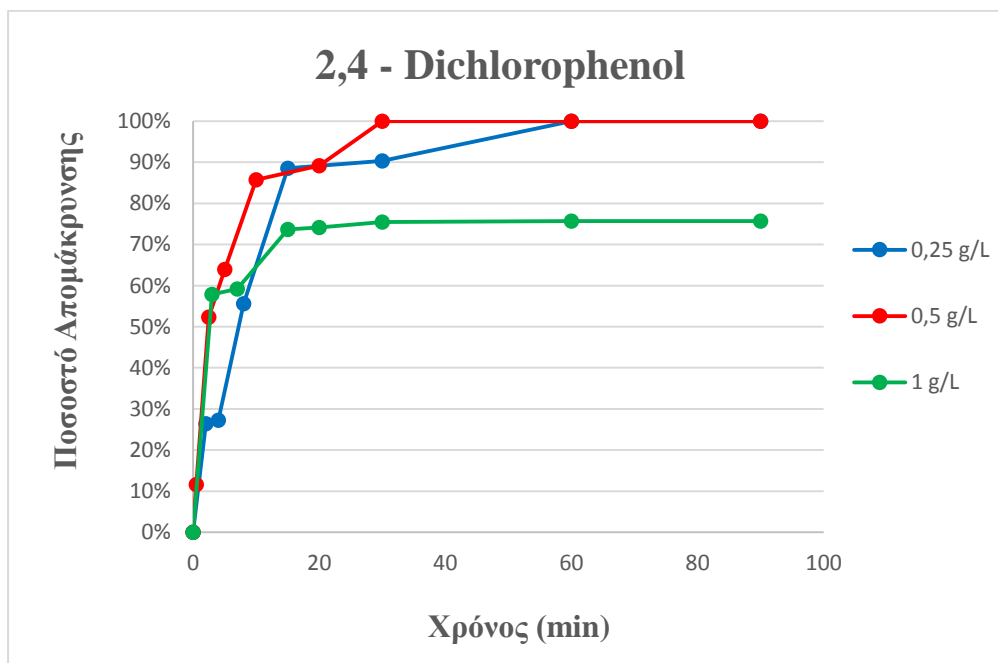
Σχήμα 5 : Ποσοστό απομάκρυνσης Triclosan για συγκεντρώσεις 0.25 g/L, 0.5 g/L, 1 g/L καταλύτη.



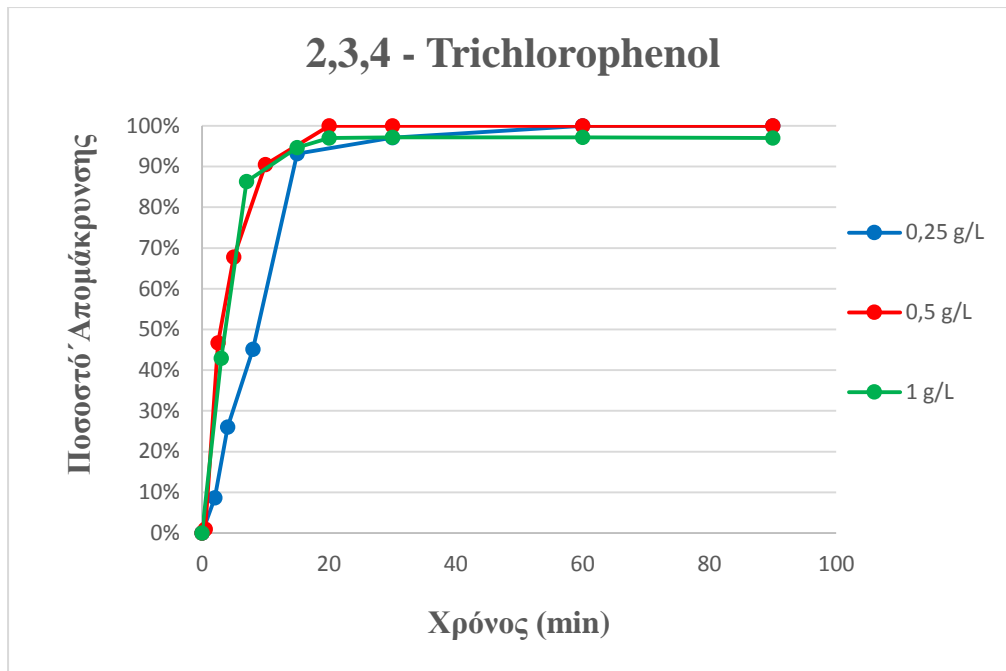
Σχήμα 6 : Ποσοστό απομάκρυνσης Ethinylestradiol για συγκεντρώσεις 0.25 g/L, 0.5 g/L, 1 g/L καταλύτη.



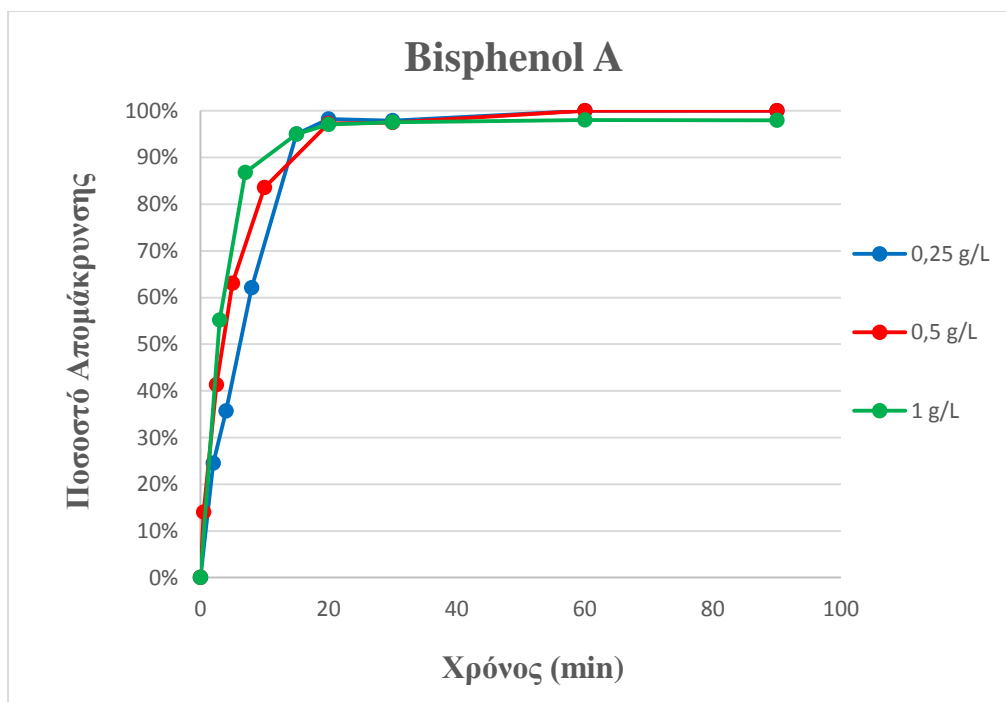
Σχήμα 7 : Ποσοστό απομάκρυνσης Estrone για συγκεντρώσεις 0.25 g/L, 0.5 g/L, 1 g/L καταλύτη.



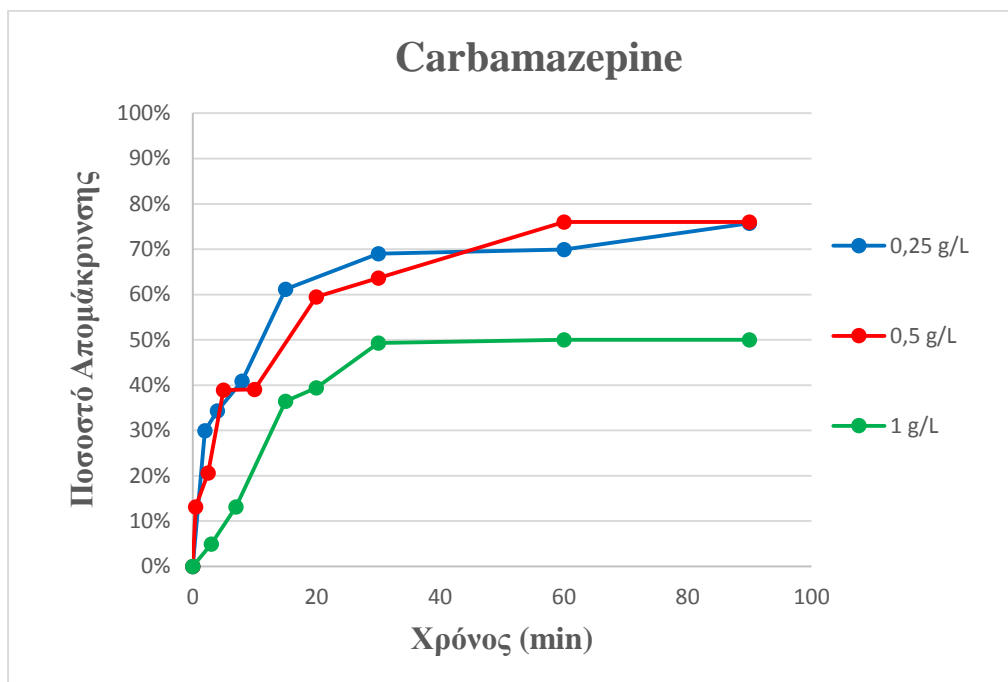
Σχήμα 8 : Ποσοστό απομάκρυνσης 2,4 – Dichlorophenol για συγκεντρώσεις 0.25 g/L, 0.5 g/L, 1 g/L καταλύτη.



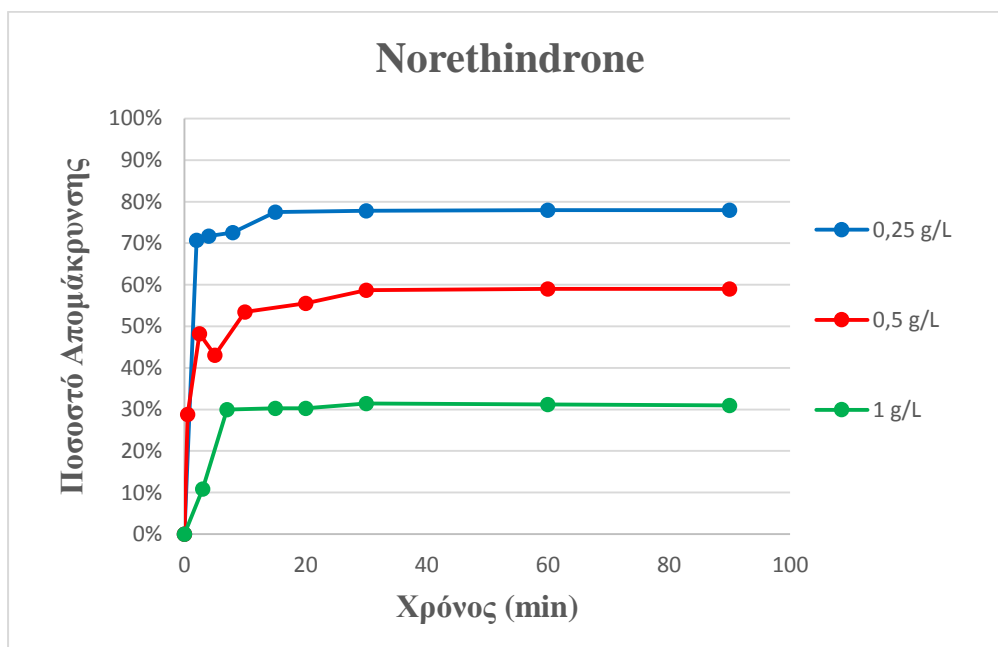
Σχήμα 9 : Ποσοστό απομάκρυνσης 2,3,4 –Trichlorophenol για συγκεντρώσεις 0.25 g/L, 0.5 g/L, 1 g/L καταλύτη.



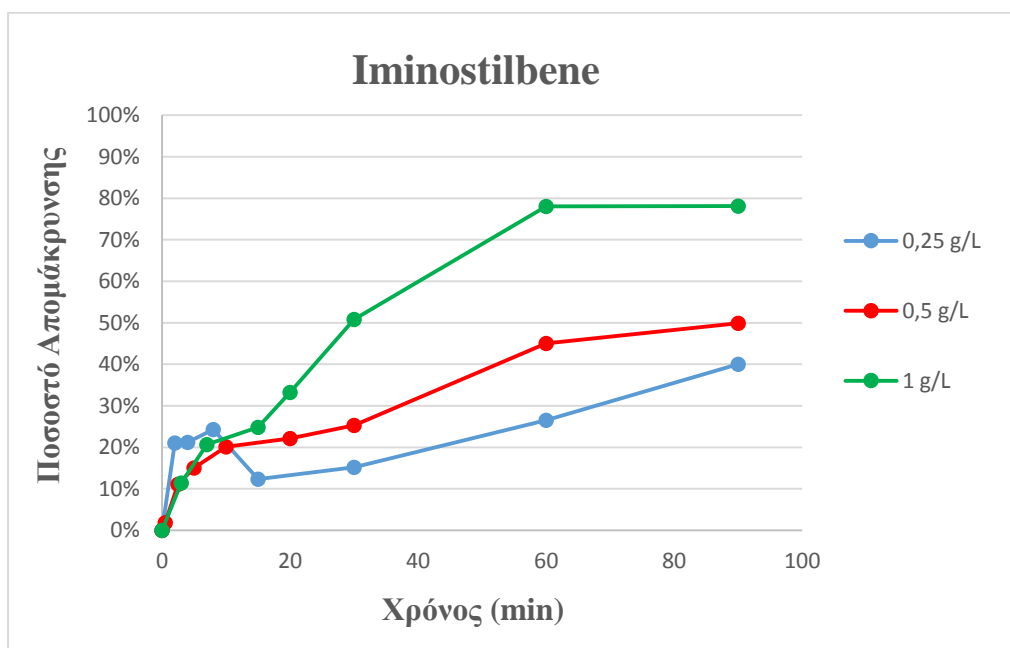
Σχήμα 10 : Ποσοστό απομάκρυνσης Bisphenol A για συγκεντρώσεις 0.25 g/L, 0.5 g/L, 1 g/L καταλύτη.



Σχήμα 11 : Ποσοστό απομάκρυνσης Carbamazepine για συγκεντρώσεις 0.25 g/L, 0.5 g/L, 1 g/L καταλύτη.



Σχήμα 12 : Ποσοστό απομάκρυνσης Norethindrone για συγκεντρώσεις 0.25 g/L, 0.5 g/L, 1 g/L καταλύτη.



Σχήμα 13 : Ποσοστό απομάκρυνσης Iminostilbene για συγκεντρώσεις 0.25 g/L, 0.5 g/L, 1 g/L καταλύτη.

Όπως φαίνεται και από τα παραπάνω Σχήματα, η συγκέντρωση 0,5 g/L TiO_2 είναι πιο αποτελεσματική από τις συγκεντρώσεις 0,25 g/L και 1 g/L TiO_2 , αφού απομακρύνει σε υψηλότερο ποσοστό και σε λιγότερο χρόνο τις περισσότερες ουσίες.

Συγκεκριμένα για τις ουσίες Androsterone και Triclosan από τα πρώτα 2,5 λεπτά το ποσοστό απομάκρυνσής τους ήταν μεγαλύτερο του 95% σε συγκέντρωση 0,5 g/L TiO_2 , καθώς και οι ουσίες Estrone και Ethinylestradiol σε μόλις 10 λεπτά παρουσίασαν υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης κοντά στο 99%. Επίσης με την ίδια συγκέντρωση καταλύτη οι ουσίες 2,4-Dichlorophenol, 2,3,4-Trichlorophenol, και Bisphenol A μετά από περίπου 20 λεπτά το ποσοστό απομάκρυνσής τους ξεπέρασε το 97%, σε αντίθεση με την Carbamazepine όπου χρειάστηκε να περάσουν 60 λεπτά για να φτάσει στη μέγιστη απομάκρυνσή της στο 76%.

Οι μόνες ουσίες που παρουσίασαν υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης σε διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη, ήταν η Norethindrone σε συγκέντρωση 0,25 g/L TiO_2 όπου το ποσοστό απομάκρυνσης της ήταν 77% στα πρώτα 15 λεπτά. Αυτό συμβαίνει διότι η συγκέντρωση 0,5 g/L καταλύτη λειτουργεί ως παρεμποδιστής για την ακτινοβολία

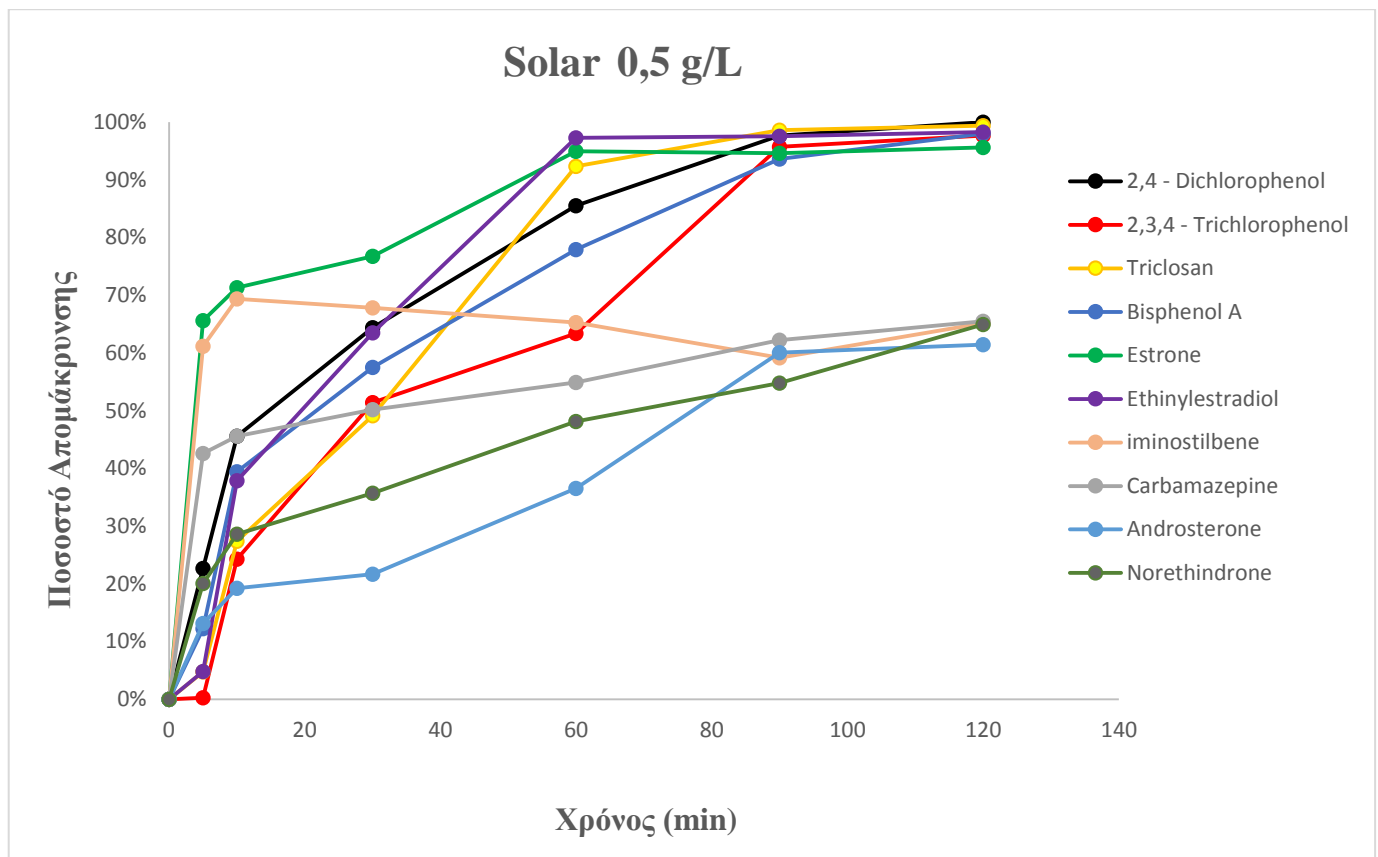
UVA στη συγκεκριμένη ουσία με αποτέλεσμα να έχουμε χαμηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης. Η άλλη ουσία είναι η Iminostilbene σε συγκέντρωση 1 g/L TiO_2 με ποσοστό 78% σε 60 λεπτά, η οποία δεν κατασκευάστηκε στο αρχικό μας διάλυμα, αλλά παράχθηκε κατά τη διάρκεια της φωτοκατάλυσης από την Carbamazepine.

Η απομάκρυνση του TOC κατά την φωτοκατάλυση με UVA με τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη TiO_2 κυμαίνονταν περίπου στο 20%.

Καθ' όλη τη διάρκεια της κινητικής φωτοκατάλυσης το pH κυμαίνονταν από 7,8 μέχρι 8,3.

4.2 – Φωτοκατάλυση με προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας

Η φωτοκατάλυση με προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας πραγματοποιήθηκε σε συγκέντρωση 0,5 g/L καταλύτη TiO_2 . Τα αποτελέσματα για κάθε ουσία παρουσιάζονται στο παρακάτω Σχήμα.

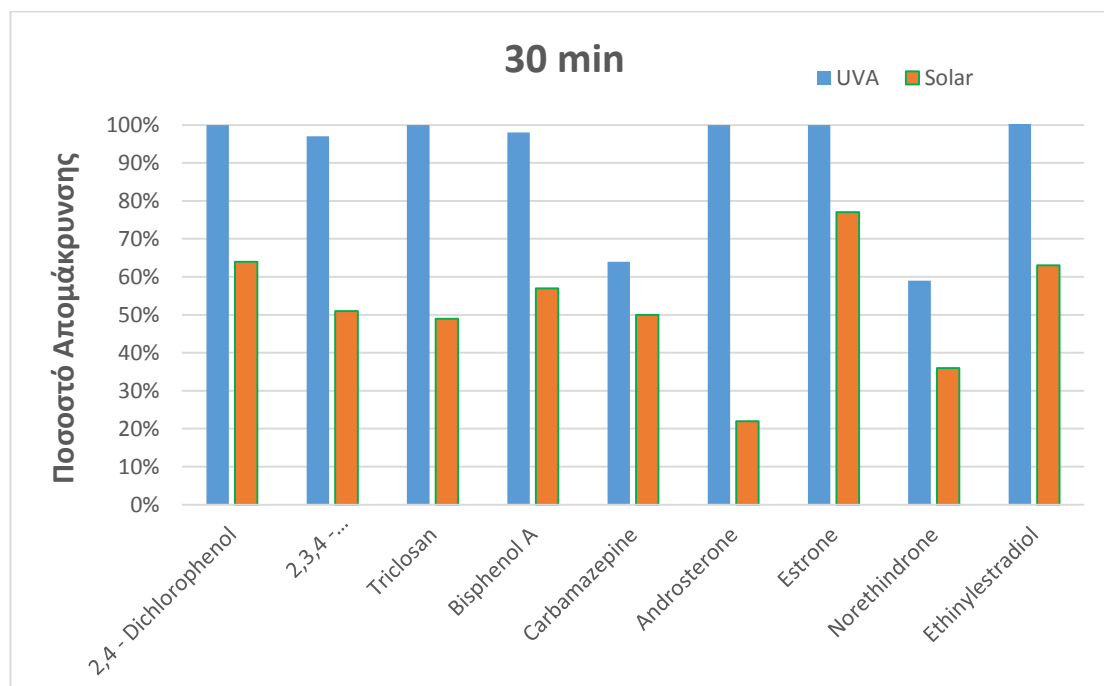


Σχήμα 14 : Ποσοστό απομάκρυνσης των ουσιών για συγκέντρωση 0.5 g/L καταλύτη.

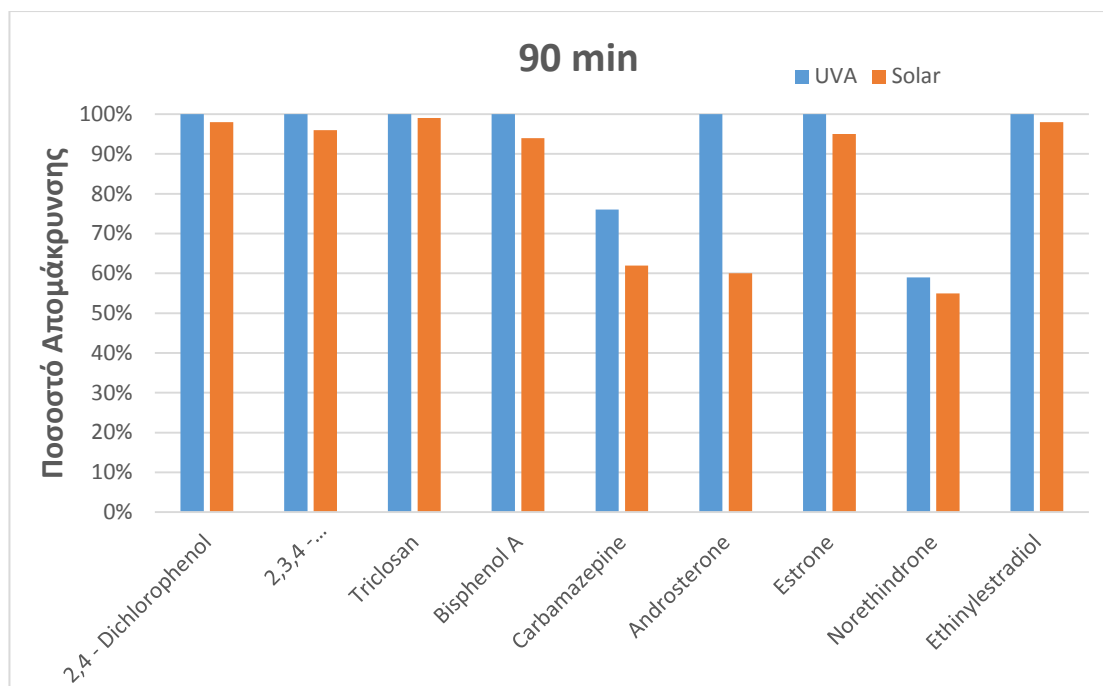
Στο Σχήμα 14 παρατηρούμε ότι οι ουσίες Estrone και Ethinylestradiol έφτασαν σε ποσοστά απομάκρυνσης λίγο πάνω από το 95% σε διάστημα 60 λεπτών, καθώς και οι ουσίες 2,4 Dichlorophenol, 2,3 Trichlorophenol, Triclosan και Bisphenol A σε διάστημα 90 λεπτών. Αντιθέτως, οι ουσίες με χαμηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης ήταν οι Carbamazepine, Androsterone, Norethindrone και η Iminostilbene όπου καμία ουσία δεν ξεπέρασε το 65% σε διάστημα 90-120 λεπτά.

4.3 – Σύγκριση αποτελεσμάτων

Η μέθοδος της φωτοκατάλυσης με δύο διαφορετικές ακτινοβολίες επέφερε υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης για σχεδόν όλους τους ενδοκρινικούς διαταράκτες χρησιμοποιώντας τη βέλτιστη και αποτελεσματικότερη δόση καταλύτη στα 0.5 g/L. Η κύρια διαφορά στις δύο ακτινοβολίες είναι στο χρόνο που απαιτείται έτσι ώστε να επιτευχθεί η μέγιστη απομάκρυνση για την κάθε ουσία. Στα παρακάτω διαγράμματα γίνεται η σύγκριση στις δύο ακτινοβολίες με συγκέντρωση 0,5 g/L καταλύτη στα 30 και 90 λεπτά.



Σχήμα 15: Σύγκριση των δύο ακτινοβολιών με συγκέντρωση 0.5 g/L καταλύτη στα 30 λεπτά.



Σχήμα 16 : Σύγκριση των δύο ακτινοβολιών με συγκέντρωση 0.5 g/L καταλύτη στα 90 λεπτά.

Από τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρούμε ότι η ακτινοβολία UVA παρουσιάζει υψηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης για την κάθε ουσία από την αντίστοιχη της Solar και σε πολύ χαμηλότερους χρόνους. Συγκεκριμένα στα 30 λεπτά οι περισσότερες ουσίες είχαν ξεπεράσει το 95% της απομάκρυνσής τους με ακτινοβολία UVA, ενώ οι αντίστοιχες με Solar δεν υπερέβαιναν το 65%. Στα 90 λεπτά βλέπουμε ότι όλες οι ουσίες έχουν πλησιάσει τη μέγιστη απομακρυνσή τους με τον προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας, παρ' όλ' αυτά καμία ουσία δεν ξεπερνάει το ποσοστό απομάκρυνσης της αντίστοιχης με UVA.

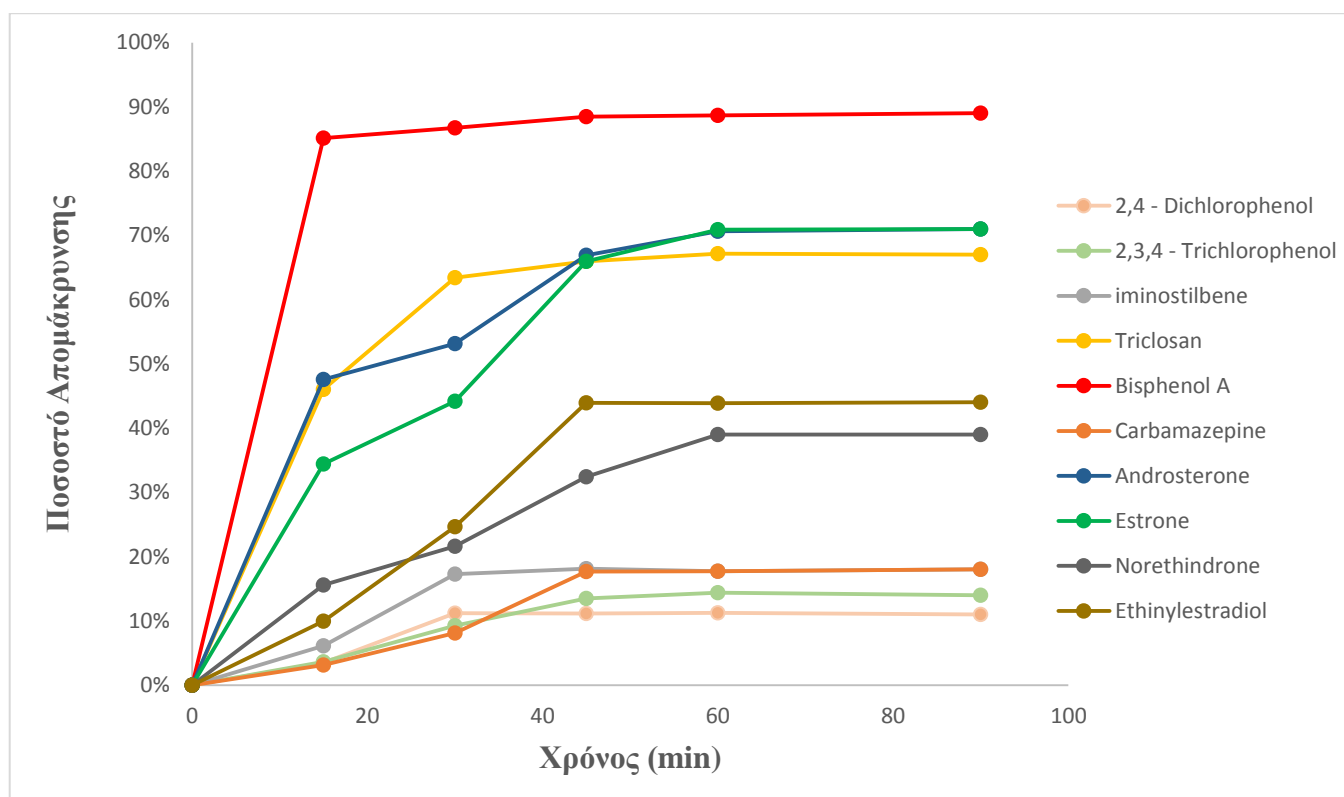
Η σύγκριση των αποτελεσμάτων μπορεί να χαρακτηριστεί δύσκολη, εξ αιτίας των πολλών παραμέτρων που μπορούν να επηρεάσουν την απόδοση του πειράματος, όπως το είδος του αντιδραστήρα, η αρχική συγκέντρωση των ουσιών, το είδος του καταλύτη, η ισχύς της ακτινοβολίας κα. Σε εργαστηριακή έρευνα που μελετήθηκε η απομάκρυνση της Estrone, Ethinylestradiol χωρίς καταλύτη ήταν 49%, 25% αντίστοιχα στα 180 λεπτά και κινητικής πρώτης τάξης [16]. Επίσης σε άλλη εργαστηριακή έρευνα, παρατηρήσαμε ότι η Ethinylestradiol με αρχική συγκέντρωση 100 $\mu\text{g/L}$ και συγκέντρωση 0,75 g/L TiO_2 έφτασε σε απομάκρυνση 98% σε 6 λεπτά με ακτινοβολία UVA, ενώ με προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας και ίδια αρχική συγκέντρωση της

ουσίας είχε απομάκρυνση 95% σε 120 λεπτά [13]. Η Bisphenol A με αρχική συγκέντρωση 20 mg/L είχε μέγιστη απομάκρυνση 100% μετά από 90 λεπτά φωτοκατάλυσης με χρήση TiO_2 [17] σε ακτινοβολία UVA, όπως και η Carbamazepine παρουσίασε πολύ υψηλά ποσοστά σε χρόνο 90 λεπτών με αρχική συγκέντρωση στα 5 mg/L [18].

Η διαφορά με τις συγκεκριμένες διατριβές έγκειται στις μικρές συγκεντρώσεις που χρησιμοποιήθηκαν ($\mu\text{g/L}$) αντί για (mg/L) που χρησιμοποιείται συνήθως από άλλες εργαστηριακές έρευνες.

4.4 - Κινητική Προσρόφησης

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα κινητικής προσρόφησης, όπου μετρήθηκαν τα δείγματα του υλικού στα 15, 30, 45, 60, 90 λεπτά με συγκέντρωση καταλύτη 0,5 gr/L TiO_2 . Τα αποτελέσματα φαίνονται στο παρακάτω Σχήμα.



Σχήμα 17 : Κινητική προσρόφηση των ουσιών για συγκέντρωση 0.5 gr/L καταλύτη

Από το Σχήμα 17 παρατηρούμε ότι η προσρόφηση των ουσιών από τον καταλύτη TiO_2 σε συγκέντρωση 0,5 g/L εμφανίζει ποσοστά απομάκρυνσης που κυμαίνονται από 11% (2,4-Dichlorophenol) μέχρι 71% (Estrone, Androsterone) σε χρονικό διάστημα 45-60 λεπτών. Η μόνη ουσία με σχετικά υψηλό ποσοστό απομάκρυνσης ήταν η Bisphenol A με 85% στα πρώτα 15 λεπτά. Παρόλα αυτά είχαμε διαπίστωση προηγουμένως ότι είχε ποσοστό απομάκρυνσης 84% σε 10 λεπτά στη φωτοκατάλυση με ακτινοβολία UVA.

Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι η προσρόφηση των ουσιών από τον καταλύτη δεν επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τη μέθοδο της φωτοκατάλυσης με ακτινοβολία UVA, ενώ στη φωτοκατάλυση με προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας παρατηρήσαμε ότι στην αρχή κάποιες ουσίες είχαν προσροφηθεί σε ένα ποσοστό από τον καταλύτη σε χρόνο 45-60 λεπτών και στη συνέχεια έφτασαν στη μέγιστη απομάκρυνσή τους με τη βοήθεια της φωτοκατάλυσης.

4.5 - Κινητική φωτοκατάλυσης

Στον Πίνακα 4 που ακολουθεί εμφανίζονται τα αποτελέσματα της τάξης της κινητικής για τις ουσίες μας. Οι ουσίες Triclosan, Androsterone και Bisphenol A εμφανίζουν κινητική δεύτερης τάξης σε όλες τις συγκεντρώσεις του καταλύτη, ενώ οι 2,4-Dichlorophenol, 2,3,4-Trichlorophenol και Ethinylestradiol εμφανίζουν κινητική πρώτης τάξης για συγκέντρωση 0,5 g/L καταλύτη, ενώ στις συγκεντρώσεις 0,25 g/L και 1 g/L, κινητική δεύτερης τάξης. Ωστόσο στις περισσότερες περιπτώσεις η προσομοίωση μιας αντίδρασης με τάξη κινητικής δεν έχει μεγάλη ταύτιση, πιθανότητα εξαιτίας της χαμηλής συγκέντρωσης των ουσιών.

Ουσίες		0,25 g/L	0,5 g/L	1 g/L	Τάξη κινητικής
2,4-Dichlorophenol	$\ln\left(\frac{co}{c}\right)$	R ² =0,8603 K=0,0696	R²=0,8948 K=0,1218	R ² =-1,266 K=0,0234	1ης
	$\frac{1}{c} - \frac{1}{co}$	R²=0,9108 K=0,0355	R ² =0,8569 K=0,0676	R ² =-0,586 K=0,0083	2ης
2,3,4-Trichlorophenol	$\ln\left(\frac{co}{c}\right)$	R ² =0,8031 K=0,0843	R²=0,9743 K=0,1959	R ² =-0,094 K=0,0606	1ης
	$\frac{1}{c} - \frac{1}{co}$	R²=0,976 K=0,031	R ² =0,8899 K=0,0805	R²=0,6883 K=0,0441	2ης
Triclosan	$\ln\left(\frac{co}{c}\right)$	R ² =0,5279 K=0,3282	R ² =-0,068 K=0,2115	R ² =-0,397 K=0,0531	1ης
	$\frac{1}{c} - \frac{1}{co}$	R²=0,8999 K=0,1152	R²=0,6922 K=0,0905	R²=0,9228 K=0,0227	2ης
Bisphenol A	$\ln\left(\frac{co}{c}\right)$	R ² =0,7995 K=0,1133	R ² =0,8512 K=0,1061	R ² =0,5515 K=0,067	1ης
	$\frac{1}{c} - \frac{1}{co}$	R²=0,8383 K=0,0268	R²=0,8517 K=0,0271	R²=0,7616 K=0,0162	2ης
Androsterone	$\ln\left(\frac{co}{c}\right)$	R ² =0,7213 K=0,396	R ² =0,3854 K=0,607	R ² =0,0438 K=0,0569	1ης
	$\frac{1}{c} - \frac{1}{co}$	R²=0,8261 K=0,1357	R²=0,838 K=0,209	R²=0,6616 K=0,0189	2ης
Estrone	$\ln\left(\frac{co}{c}\right)$	R²=0,8865 K=0,2899	R²=0,9085 K=0,2852	R²=0,7172 K=0,0928	1ης
	$\frac{1}{c} - \frac{1}{co}$	R ² =0,7144 K=0,1087	R ² =0,7639 K=0,0849	R ² =0,7145 K=0,0266	2ης
Carbamazepine	$\ln\left(\frac{co}{c}\right)$	R ² =0,288 K=0,0198	R²=0,8482 K=0,0877	R²=0,7647 K=0,0834	1ης
	$\frac{1}{c} - \frac{1}{co}$	R²=0,6982 K=0,0001	R ² =0,6782 K=0,0239	R ² =0,0231 K=0,6453	2ης

Norethindrone	$\ln\left(\frac{c_0}{c}\right)$	$R^2=-0,131$ $K=0,0502$	$R^2=0,7677$ $K=0,039$	$R^2=0,7113$ $K=0,0213$	1ης
	$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0}$	$R^2=0,8448$ $K=0,0029$	$R^2=0,8308$ $K=0,0025$	$R^2=0,6025$ $K=0,0013$	2ης
Ethinylestradiol	$\ln\left(\frac{c_0}{c}\right)$	$R^2=0,7507$ $K=0,2742$	$R^2=0,397$ $K=0,2855$	$R^2=-0,508$ $K=0,0858$	1ης
	$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0}$	$R^2=0,8689$ $K=0,0263$	$R^2=0,2856$ $K=0,0433$	$R^2=0,9048$ $K=0,0078$	2ης

Πίνακας 4 – Κινητική φωτοκατάλυσης των φαρμακευτικών ουσιών

Κεφάλαιο 5 – Συμπεράσματα

Μελετώντας τα αποτελέσματα μπορούμε να καταλήξουμε στα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Η μέθοδος της ανίχνευσης των ουσιών και ανάλυσης των δειγμάτων (SPME) παρουσιάζει πολύ καλή ακρίβεια και ευαισθησία.
- Η μέθοδος της φωτοκατάλυσης παρουσιάζει υψηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης των ουσιών με συγκέντρωση 0,5 g/L καταλύτη TiO_2 σε σχέση με τα 0,25 g/L και 1 g/L καταλύτη.
- Οι ενδοκρινικοί διατάρακτες απομακρύνονται σε μεγαλύτερα ποσοστά και σε λιγότερο χρόνο με φωτοκατάλυση με ακτινοβολία UVA σε σχέση με τον προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας που απαιτεί τον διπλάσιο τουλάχιστον χρόνο.
- Η προσρόφηση των ουσιών από τον καταλύτη δεν επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την φωτοκατάλυση λόγω των χαμηλών ποσοστών απομάκρυνσης των ουσιών (11% - 71%), αλλά και στον χρόνο που απαιτείται (45-60 λεπτά).

Κεφάλαιο 6 – Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

- Δοκιμές με άλλες διεργασίες οξείδωσης για την απομάκρυνση συνθετικών οργανικών ενώσεων.
- Χρησιμοποίηση άλλων καταλυτών, όπως οξείδιο του ψευδαργύρου.
- Η μέθοδος έχει δυνατότητες εμπλουτισμού και με άλλες ουσίες που συναντώνται στα λύματα, κυρίως στην εισροή όπου θα είναι πιο εύκολο να ανιχνευτούν από ότι σε κάποιο άλλο στάδιο της επεξεργασίας λυμάτων.
- Πειράματα φωτόλυσης με λάμπα ακτινοβολίας μεγαλύτερης ισχύος και σύγκριση της αποτελεσματικότητάς της.

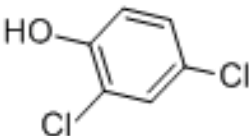

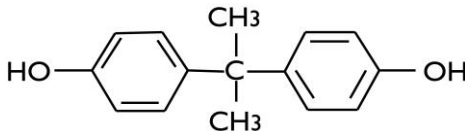
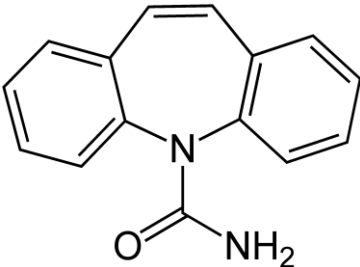
Βιβλιογραφία

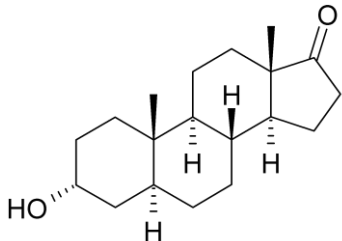
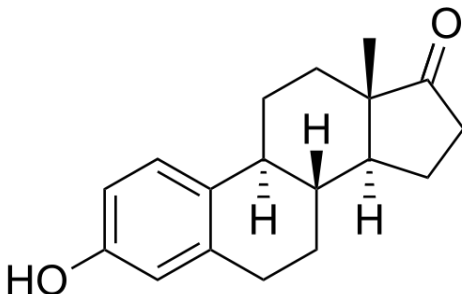
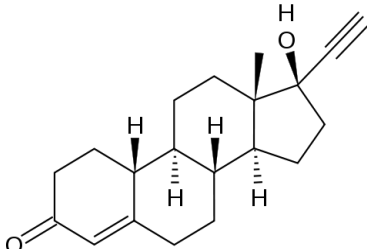
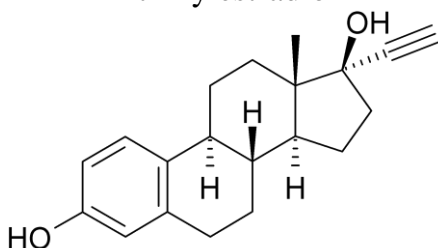
1. Αντωνίου Χ., *Ανάπτυξη ταχέως αναλυτικού πρωτοκόλλου για τον προσδιορισμό ευρέος φάσματος οργανικών μικρορρύπων σε υγρά απόβλητα και νερά*, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Διδακτορική Διατριβή, (2007).
2. Ding, Y., Zhang, G., Wang, X., Zhu, L. & Tang, H. Chemical and photocatalytic oxidative degradation of carbamazepine by using metastable Bi³⁺ self-doped NaBiO₃ nanosheets as a bifunctional material. *Appl. Catal. B Environ.* **202**, 528–538 (2017).
3. Pollock, T., Greville, L. J., Tang, B. & deCatanzaro, D. Triclosan elevates estradiol levels in serum and tissues of cycling and peri-implantation female mice. *Reprod. Toxicol.* **65**, 394–401 (2016).
4. Suglia, A. *et al.* Bisphenol A induces hypothalamic down-regulation of the the cannabinoid receptor 1 and anorexigenic effects in male mice. *Pharmacol. Res.* **113**, 376–383 (2016).
5. Zhou, J., Chen, H., Chen, Q. & Huang, Z. Bimetallic Au-decorated Pd catalyst for the liquid phase hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol. *Appl. Surf. Sci.* **387**, 588–594 (2016).
6. Roy, J., Fournier, M. A., Maltais, R., Kenmogne, L. C. & Poirier, D. Reprint of ‘in vitro and in vivo evaluation of a 3 β -androsterone derivative as inhibitor of 17 β -hydroxysteroid dehydrogenase type 3’. *J. Steroid Biochem. Mol. Biol.* **153**, 170–178 (2013).
7. DuBois, B. N., Atrio, J., Stanczyk, F. Z. & Cherala, G. Increased exposure of norethindrone in HIV + women treated with ritonavir-boosted atazanavir therapy. *Contraception* **91**, 71–75 (2015).
8. Guedes Maniero, M., Maia Bila, D. & Dezotti, M. Degradation and estrogenic activity removal of 17 β -estradiol and 17 α -ethinylestradiol by ozonation and O₃/H₂O₂. *Sci. Total Environ.* **407**, 105–115 (2008).

9. Moneris, M. J. *et al.* Electrochemical immunosensor based on gold nanoparticles deposited on a conductive polymer to determine estrone in water samples. *Microchem. J.* **129**, 71–77 (2016).
10. Μουσουράκη Α., *Διερεύνηση παραμέτρων που επηρεάζουν τη μικροεκχύλιση στερεάς φάσης υπό συνθήκες κενού*, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Μεταπτυχιακή Διατριβή, (2012).
11. Cheng, M. *et al.* Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review. *Chem. Eng. J.* **284**, 582–598 (2016).
12. Borges, M. E., Sierra, M., Cuevas, E., García, R. D. & Esparza, P. Photocatalysis with solar energy: Sunlight-responsive photocatalyst based on TiO₂ loaded on a natural material for wastewater treatment. *Sol. Energy* **135**, 527–535 (2016).
13. Φροντιστής Ζ., *Απομάκρυνση διαταρακτών ενδοκρινικής δράσης από την υδατική φάση με την χρήση προχωρημένων διεργασιών οξείδωσης*, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Διδακτορική Διατριβή, (2011).
14. Ullah, K., Meng, Z. Da, Ye, S., Zhu, L. & Oh, W. C. Synthesis and characterization of novel PbS-graphene/TiO₂ composite with enhanced photocatalytic activity. *J. Ind. Eng. Chem.* **20**, 1035–1042 (2014).
15. www.deyax.org.gr
16. Li Puma, G., Puddu, V., Tsang, H. K., Gora, A. & Toepfer, B. Photocatalytic oxidation of multicomponent mixtures of estrogens (estrone (E1), 17β-estradiol (E2), 17α-ethynylestradiol (EE2) and estriol (E3)) under UVA and UVC radiation: Photon absorption, quantum yields and rate constants independent of photon absorp. *Appl. Catal. B Environ.* **99**, 388–397 (2010).

17. Chiang, K., Lim, T. M., Tsen, L. & Lee, C. C. Photocatalytic degradation and mineralization of bisphenol A by TiO₂ and platinized TiO₂. *Appl. Catal. A Gen.* **261**, 225–237 (2004).
18. Chong, M. N. & Jin, B. Photocatalytic treatment of high concentration carbamazepine in synthetic hospital wastewater. *J. Hazard. Mater.* **199–200**, 135–142 (2012).
19. Τζατζιμάκη Ι., Σύγκριση απομάκρυνσης ενδοκρινικών διαταρακτών με προσρόφηση σε ρητίνες και φωτοκατάλυση, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Μεταπτυχιακή Διατριβή, (2013).

Παράρτημα I

Ένωση	Φυσικοχημικές ιδιότητες	
2,4 – Dichlorophenol 	Μοριακό βάρος	163 g/mol
	Διαλυτότητα (20°C)	4,5 g/L
	Σταθερά Henry	$5.5 \times 10^{-6} \text{ atm} \cdot \text{m}^3 / \text{mol}$
	Σημείο Βρασμού	210 °C
	Σημείο Τήξεως	45 °C
	pKa	7,89
	logK _{ow}	3.06 – 3.25
	logK _{oc}	2.42 – 2.82
	BCF	3.8 -100
Triclosan 	Μοριακό βάρος	289.55 g/mol
	Διαλυτότητα (20°C)	10 mg/L
	Σταθερά Henry	$2.4 \times 10^{-7} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 / \text{mol}$
	Σημείο Βρασμού	280 - 290 °C
	Σημείο Τήξεως	54 – 57.3 °C
	pKa	7.9 – 8.1
	logK _{ow}	4.76
	logK _{oc}	3,96
	BCF	2.7 - 90 2532 - 8700
Bisphenol A 	Μοριακό βάρος	228.31 g/mol
	Διαλυτότητα (25°C)	120 - 300 mg/L
	Σταθερά Henry	$1.7 \times 10^{-6} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 / \text{mol}$
	Σημείο Βρασμού	220 °C
	Σημείο Τήξεως	153 – 156.7 °C
	pKa	9.9 – 11.3
	logK _{ow}	2.2 – 3.84
	logK _{oc}	2.47 – 3.18
	BCF	-
Carbamazepine 	Μοριακό βάρος	236.28 g/mol
	Διαλυτότητα (25°C)	17.7 mg/L
	Σταθερά Henry	$1.8 \times 10^{-10} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 / \text{mol}$
	Σημείο Βρασμού	220 °C
	Σημείο Τήξεως	153 – 156.7 °C
	pKa	13.9
	logK _{ow}	2.45
	logK _{oc}	3.59

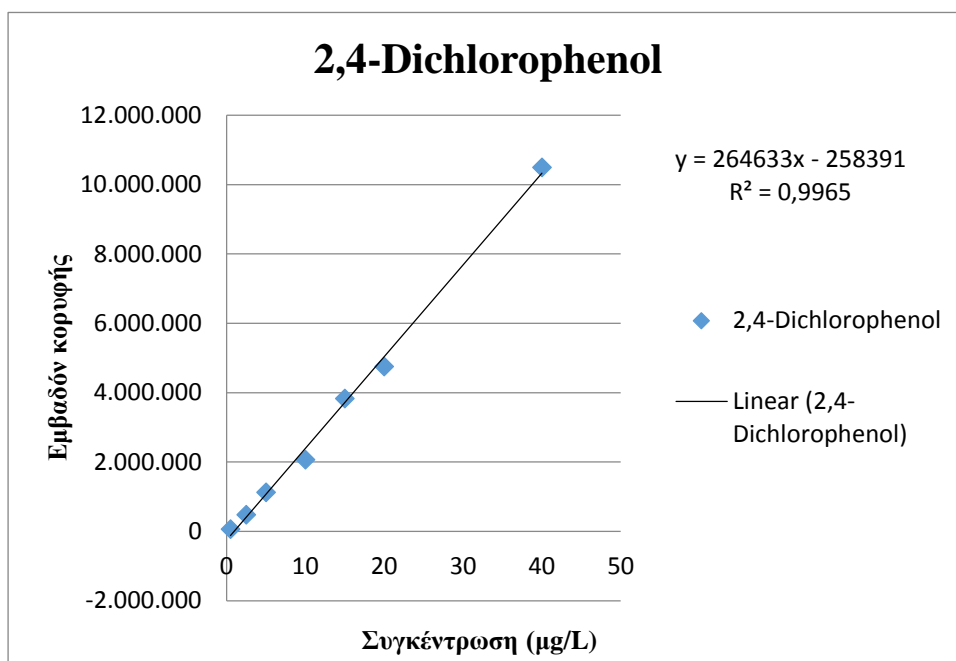
<p>Androsterone</p> 	Μοριακό βάρος	290.4 g/mol
	Διαλυτότητα (25°C)	8.75 mg/L
	Σταθερά Henry	-
	Σημείο Βρασμού	-
	Σημείο Τήξεως	185 °C
	pKa	-
	logK _{ow}	3.69
	logK _{oc}	-
	BCF	-
<p>Estrone</p> 	Μοριακό βάρος	272.39 g/mol
	Διαλυτότητα (20°C)	13 mg/L
	Σταθερά Henry	$3.64 \times 10^{-11} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 / \text{mol}$
	Σημείο Βρασμού	-
	Σημείο Τήξεως	-
	pKa	10.4
	logK _{ow}	3.10 – 4.01
	logK _{oc}	2.94 – 3.57
	BCF	-
<p>Norethindrone</p> 	Μοριακό βάρος	298.43 g/mol
	Διαλυτότητα (20°C)	7.04 mg/L
	Σταθερά Henry	$5.8 \times 10^{-10} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 / \text{mol}$
	Σημείο Βρασμού	-
	Σημείο Τήξεως	203 - 204 °C
	pKa	8.7
	logK _{ow}	2.97
	logK _{oc}	3.54
	BCF	42 – 631
<p>Ethinylestradiol</p> 	Μοριακό βάρος	296.40 g/mol
	Διαλυτότητα (20°C)	4.8 mg/L
	Σταθερά Henry	$7.94 \times 10^{-12} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 / \text{mol}$
	Σημείο Βρασμού	-
	Σημείο Τήξεως	-
	pKa	10.4
	logK _{ow}	3.67 – 4.15
	logK _{oc}	3.68 – 3.73
	BCF	-

Παράρτημα II

2,4 - Dichlorophenol

Πίνακας 5 – Εμβαδά κορυφών 2,4-Dichlorophenol για συγκεντρώσεις 0,5-40 (μg/L)

Συγκέντρωση (μg/L)	Εμβαδόν κορυφής
0,5	67.650
2,5	476.766
5	1.122.898
10	2.064.226
15	3.830.740
20	4.748.026
40	10.491.834

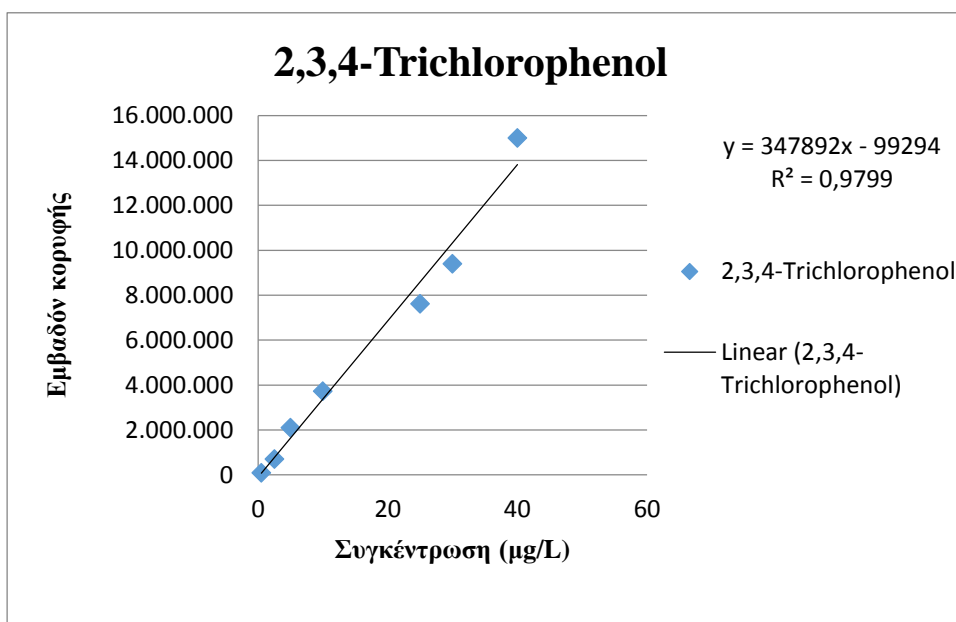


Σχήμα 18 : Ευθεία βαθμονόμησης για την 2,4-Dichlorophenol

2,3,4 -Trichlorophenol

Πίνακας 6 – Εμβαδά κορυφών 2,3,4-Trichlorophenol για συγκεντρώσεις 0,5-40 (μg/L)

Συγκέντρωση (μg/L)	Εμβαδόν κορυφής
0,5	86.895
2,5	699.704
5	2.096.235
10	3.724.300
25	7.611.700
30	9.403.606
40	14.994.350

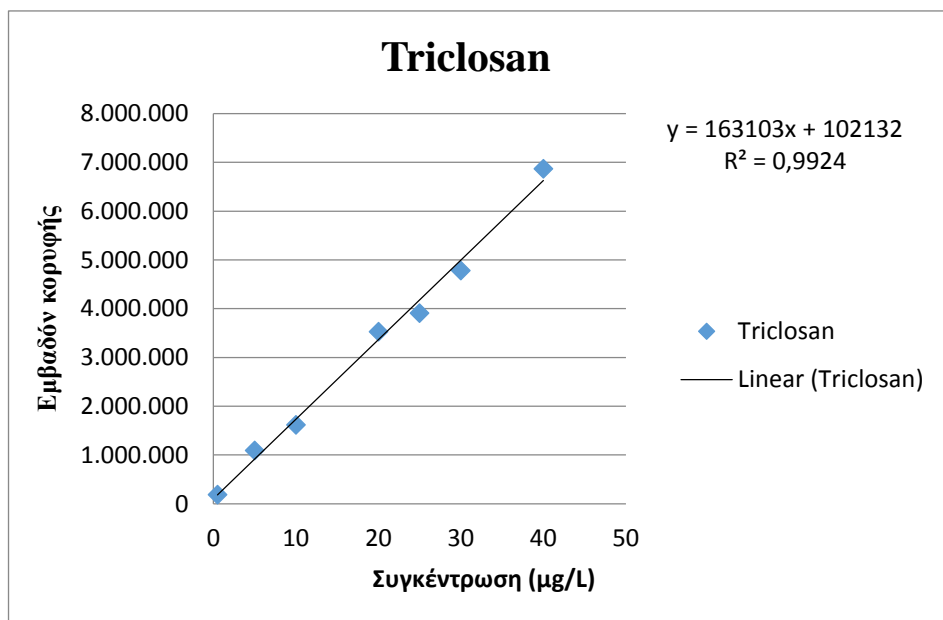


Σχήμα 19 : Ευθεία βαθμονόμησης για την 2,3,4-Trichlorophenol

Triclosan

Πίνακας 7 – Εμβαδά κορυφών για το Triclosan για συγκεντρώσεις 0,5-40 (μg/L)

Συγκέντρωση (μg/L)	Εμβαδόν κορυφής
0,5	186.157
5	1.091.746
10	1.620.478
20	3.528.247
25	3.913.289
30	4.785.591
40	6.874.291

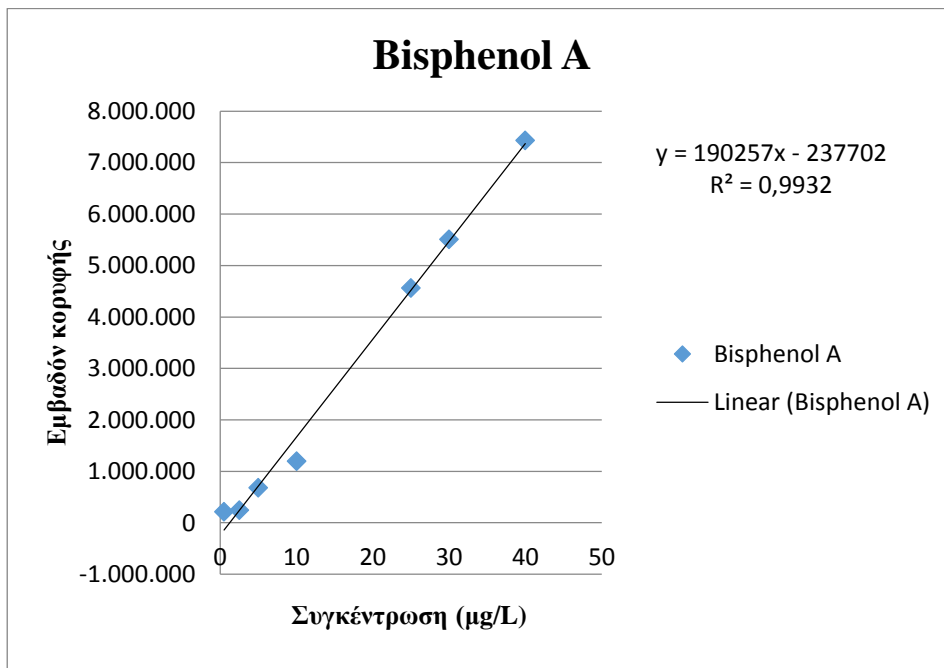


Σχήμα 20 : Ευθεία βαθμονόμησης για το Triclosan

Bisphenol A

Πίνακας 8 – Εμβαδά κορυφών της Bisphenol A για συγκεντρώσεις 0,5-40 (μg/L)

Συγκέντρωση (μg/L)	Εμβαδόν κορυφής
0,5	213.520
2,5	241.526
5	679.037
10	1.197.478
25	4.562.116
30	5.508.029
40	7.433.458

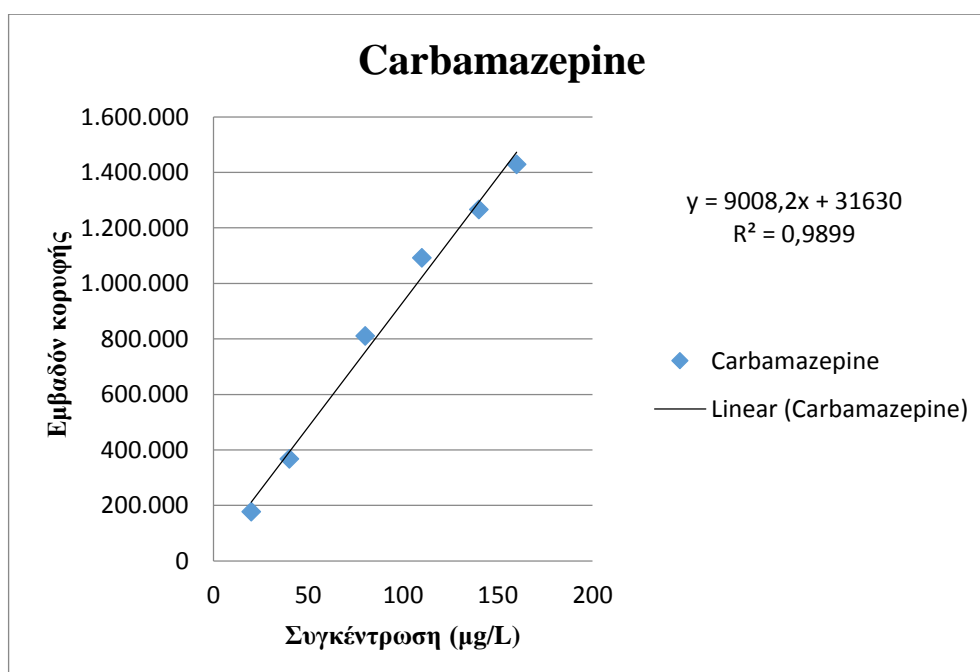


Σχήμα 21 : Ευθεία βαθμονόμησης για την Bisphenol A

Carbamazepine

Πίνακας 9 – Εμβαδά κορυφών της Carbamazepine για συγκεντρώσεις 20-160 (μg/L)

Συγκέντρωση (μg/L)	Εμβαδόν κορυφής
20	177.645
40	368.073
80	811.011
110	1.092.261
140	1.265.933
160	1.429.379

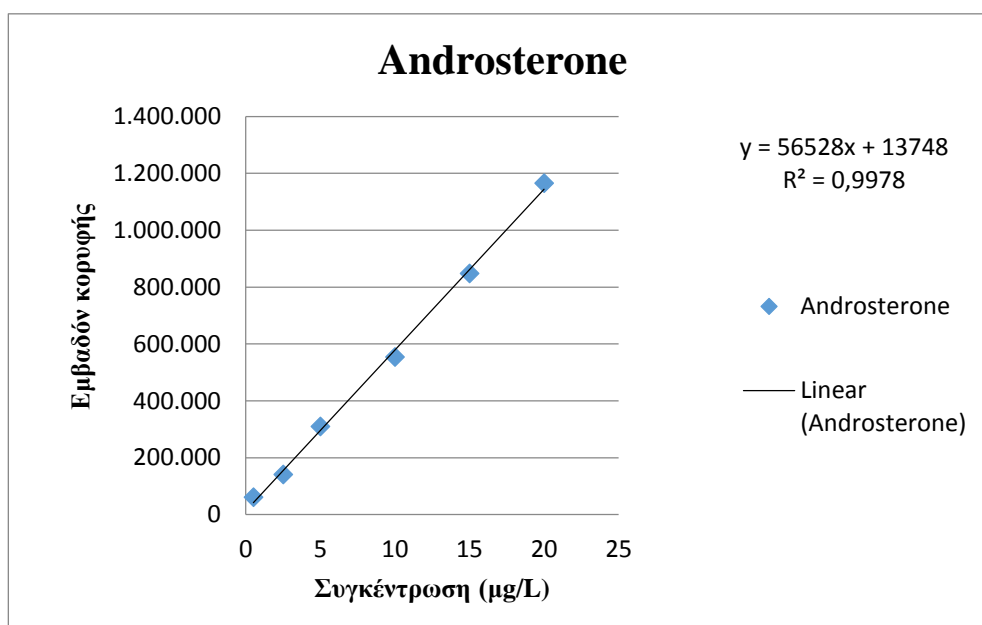


Σχήμα 22 : Ευθεία βαθμονόμησης για την Carbamazepine

Androsterone

Πίνακας 10 – Εμβαδά κορυφών της Androsterone για συγκεντρώσεις 0,5-40 (μg/L)

Συγκέντρωση (μg/L)	Εμβαδόν κορυφής
0,5	61.066
2,5	140.678
5	309.636
10	554.257
15	847.521
20	1.165.312
25	2.381.589
30	2.672.666
40	3956133

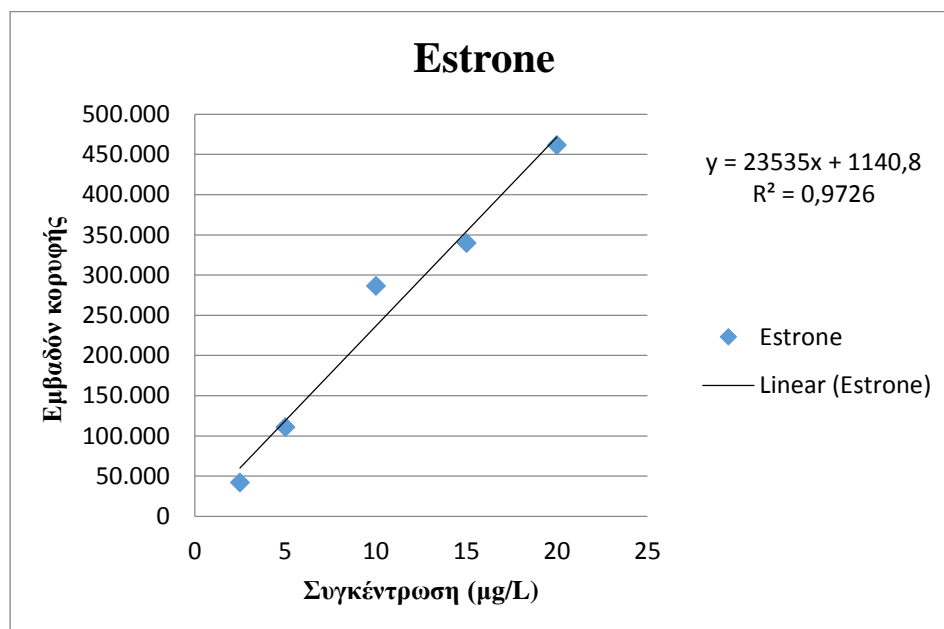


Σχήμα 23 : Ευθεία βαθμονόμησης για την Androsterone

Estrone

Πίνακας 11 – Εμβαδά κορυφών της Estrone για συγκεντρώσεις 2,5-40 (μg/L)

Συγκέντρωση (μg/L)	Εμβαδόν κορυφής
2,5	42.114
5	111.079
10	286.563
15	339.768
20	461.778
25	1.171.701
30	1.594.170
35	1.325.653
40	2.300.122

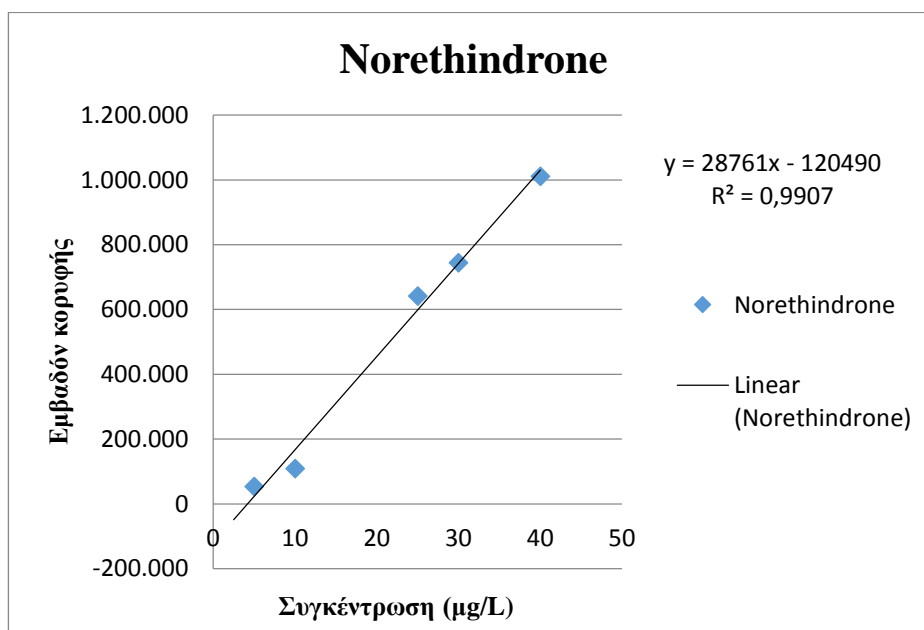


Σχήμα 24 : Ευθεία βαθμονόμησης για την Estrone

Norethindrone

Πίνακας 12 – Εμβαδά κορυφών της Norethindrone για συγκεντρώσεις 5-40 (μg/L)

Συγκέντρωση (μg/L)	Εμβαδόν κορυφής
5	53.519
10	109.594
25	641.696
30	744.494
40	1.011.987

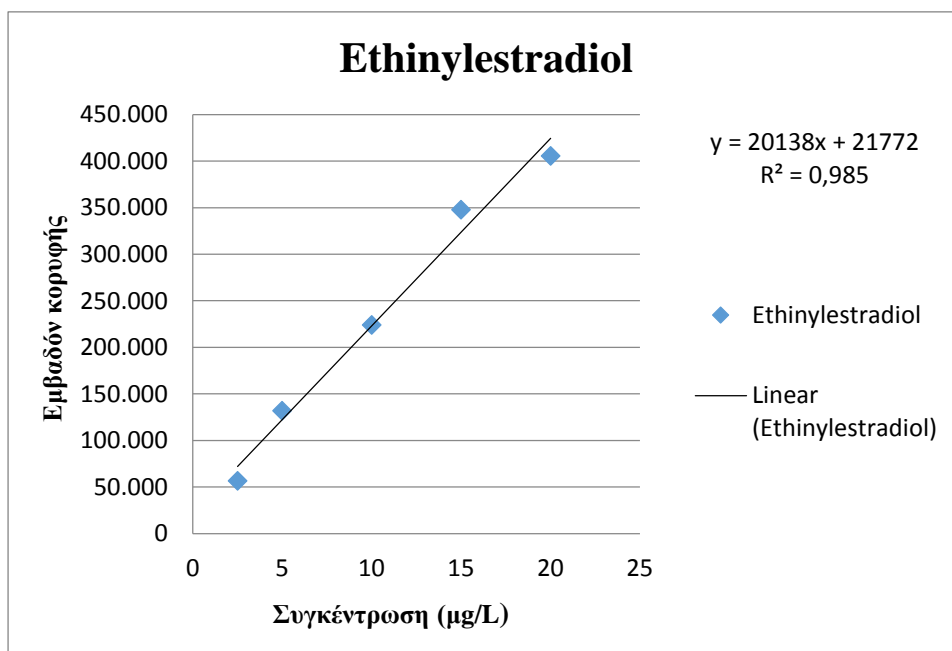


Σχήμα 25 : Ευθεία βαθμονόμησης για την Norethindrone

Ethinylestradiol

Πίνακας 13 – Εμβαδά κορυφών της Ethinylestradiol για συγκεντρώσεις 2,5-40 (μg/L)

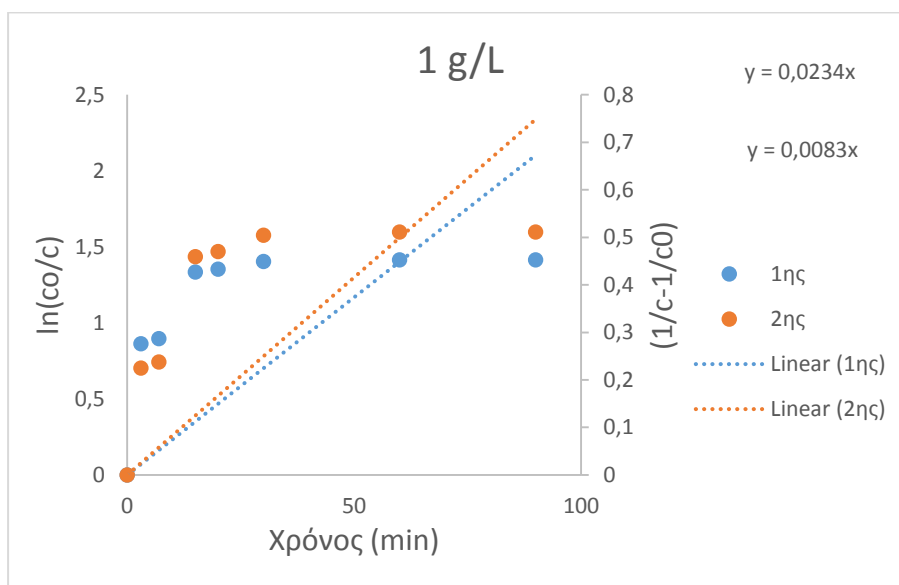
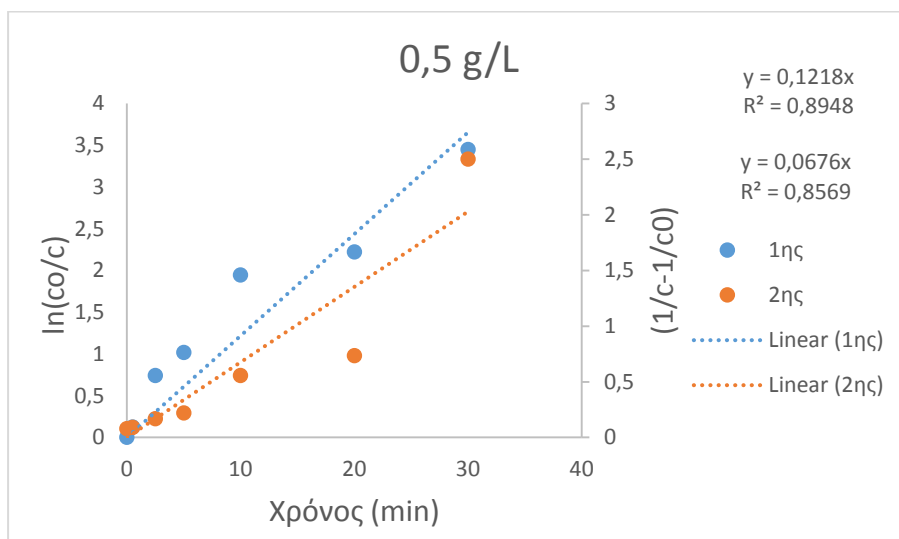
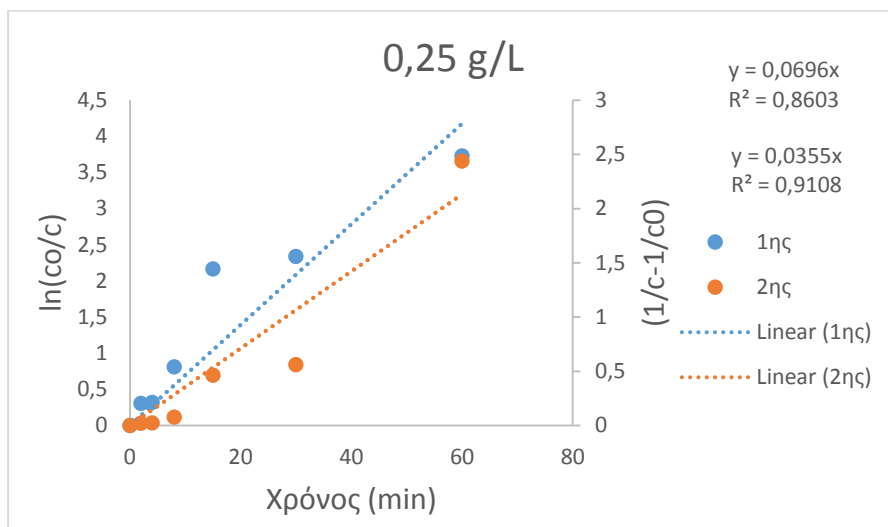
Συγκέντρωση (μg/L)	Εμβαδόν κορυφής
2,5	56.692
5	131.822
10	224.029
15	347.975
20	405.567
25	1.134.774
30	1.573.861
35	1.094.040
40	2.476.807



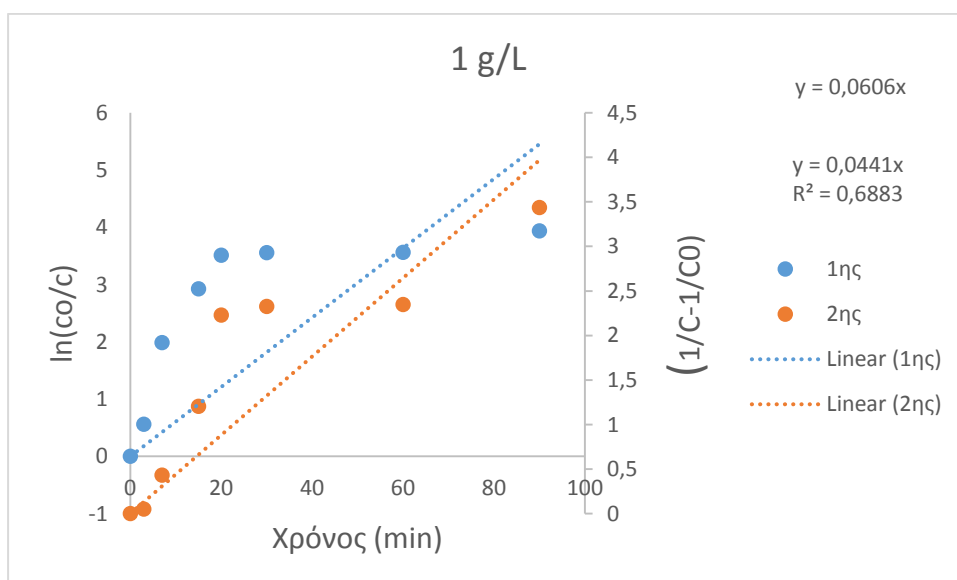
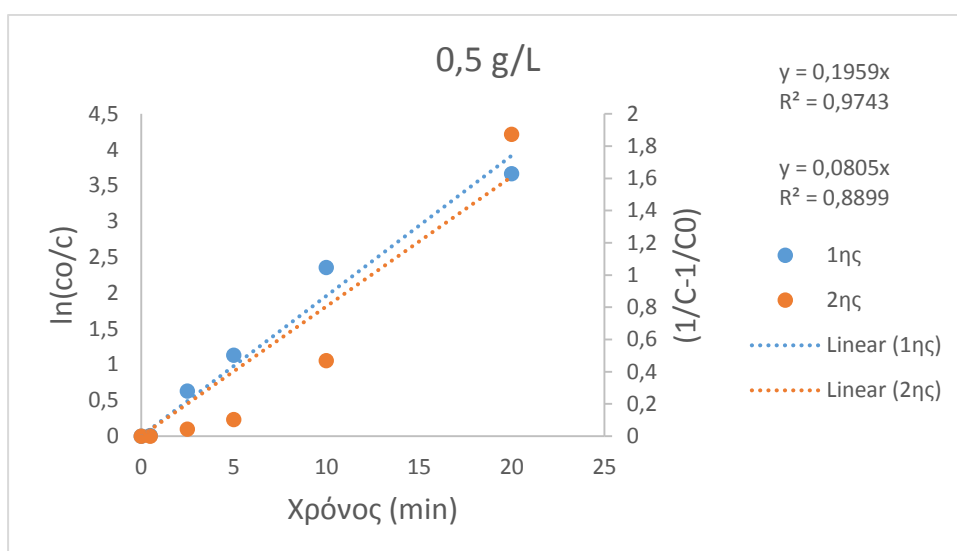
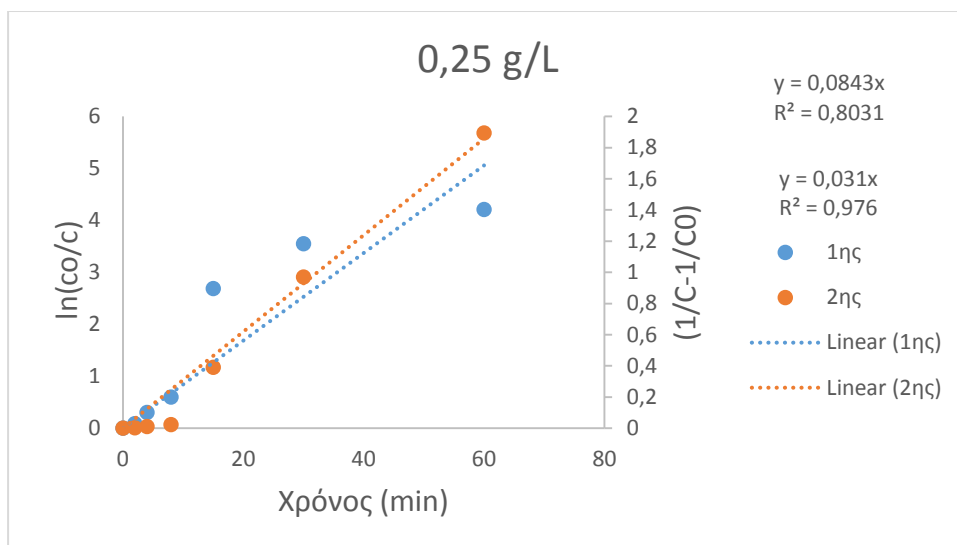
Σχήμα 26 : Ευθεία βαθμονόμησης για την Ethinylestradiol

Παράρτημα III

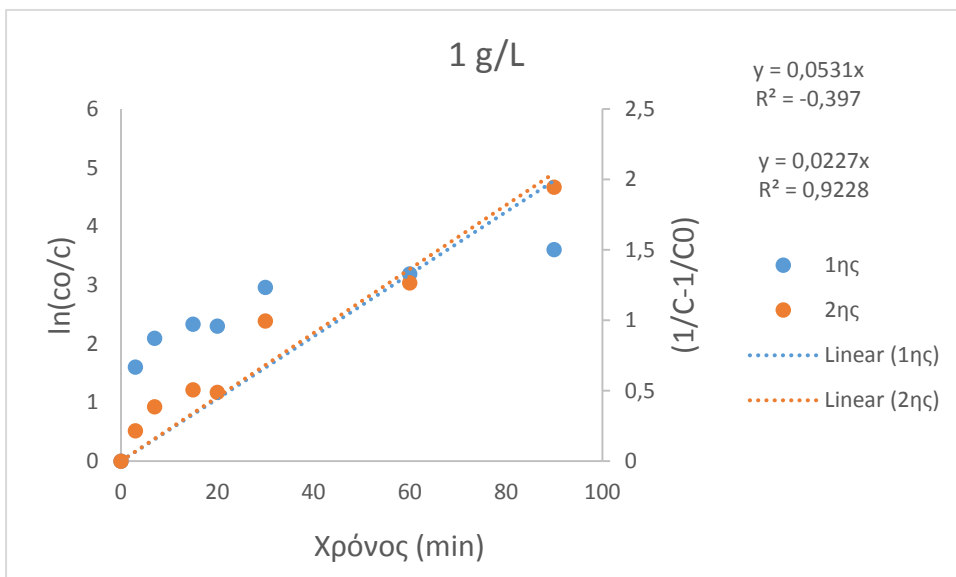
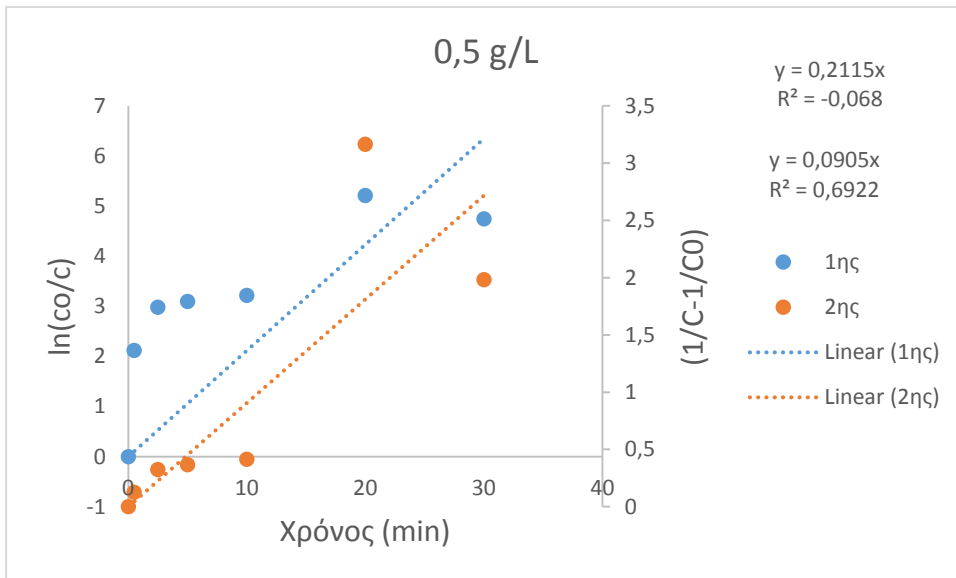
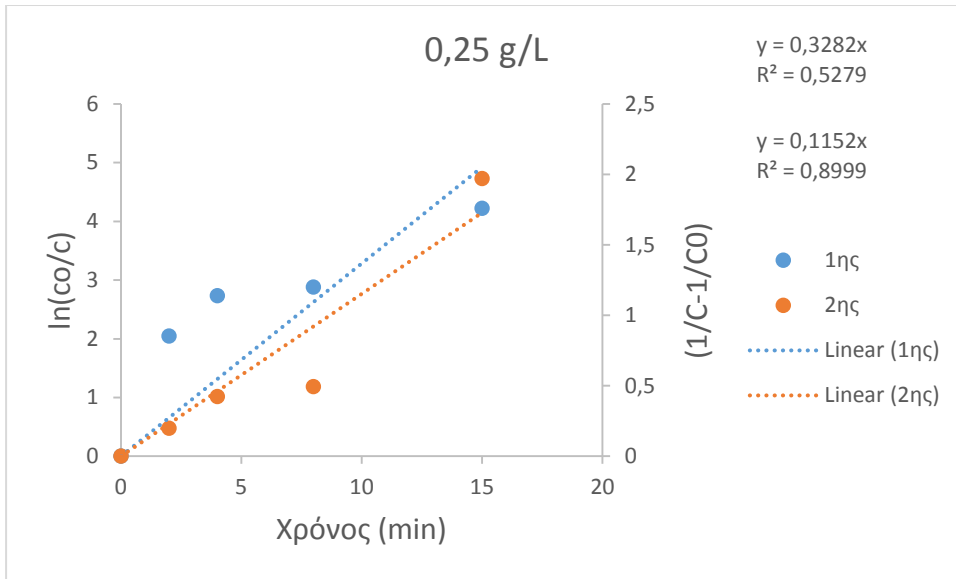
2,4 - Dichlorophenol



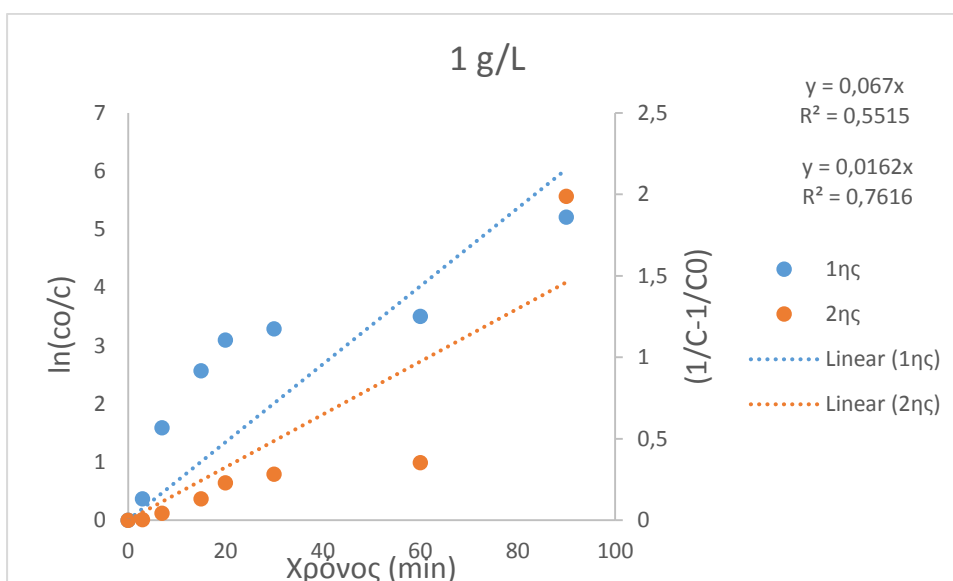
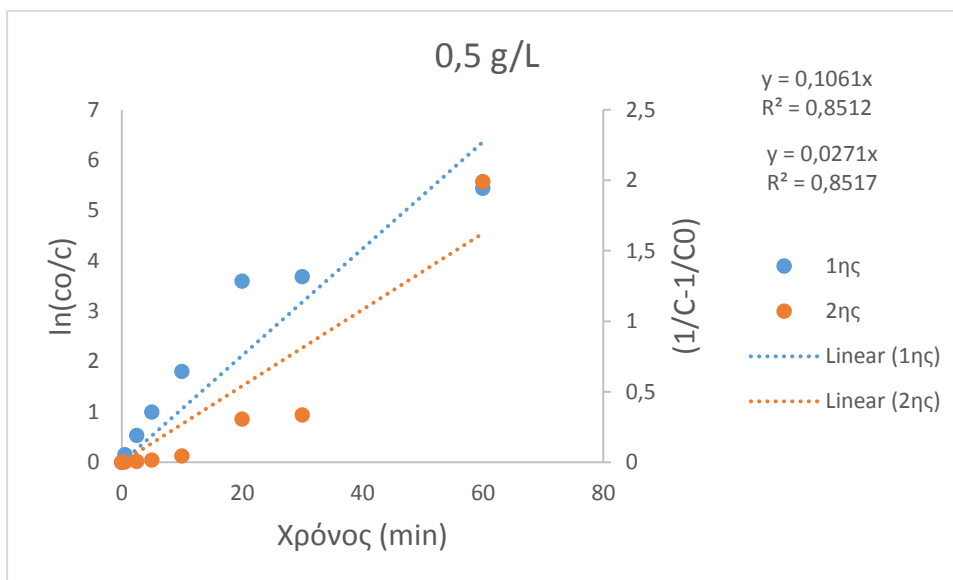
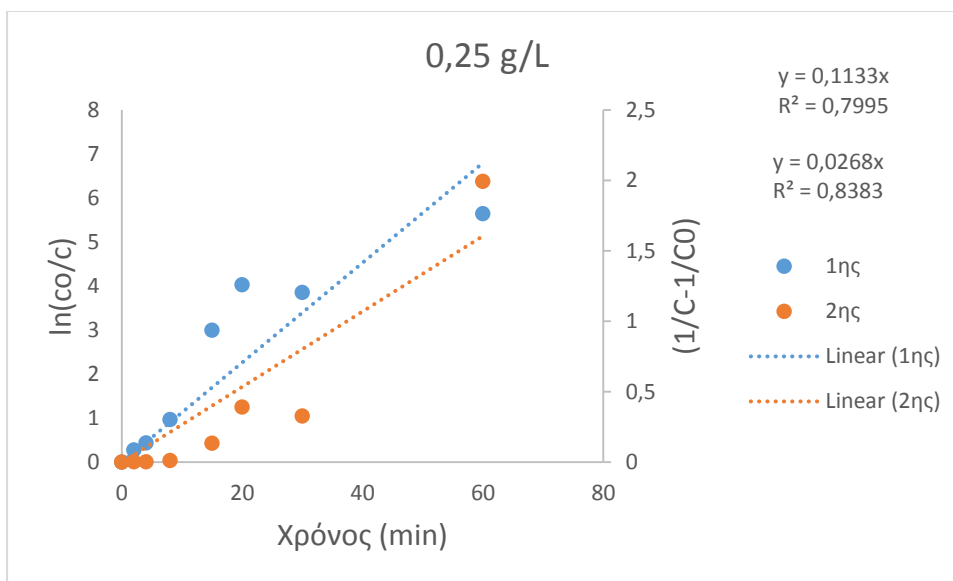
2,3,4 -Trichlorophenol



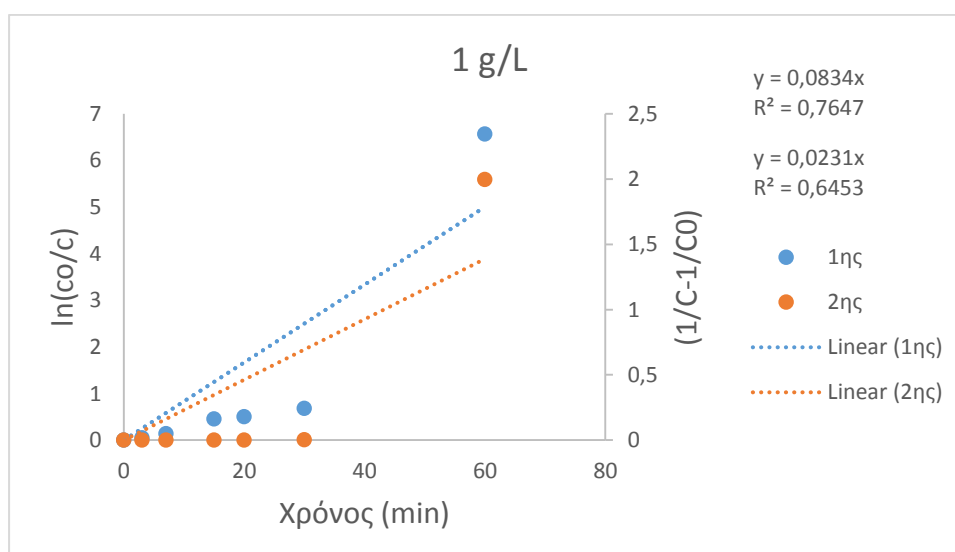
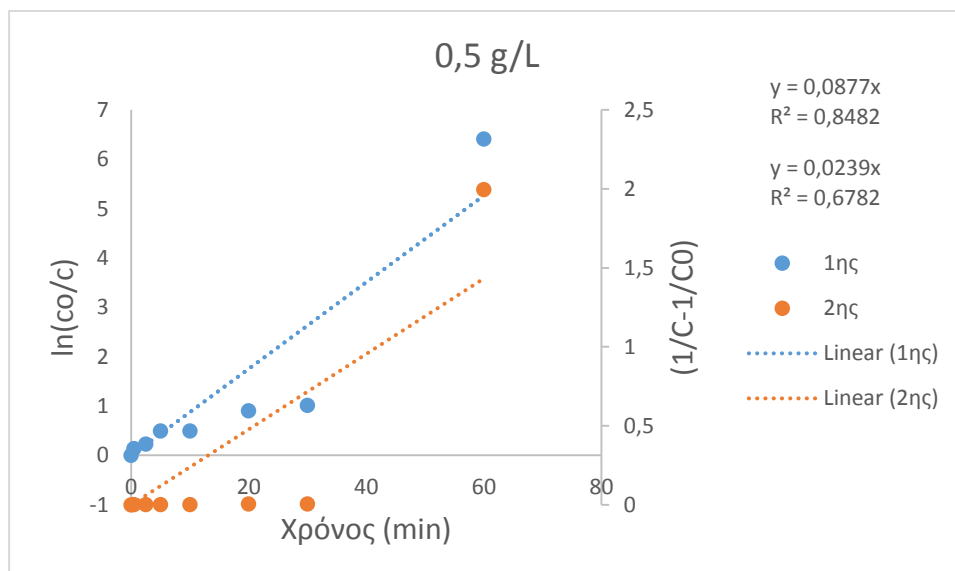
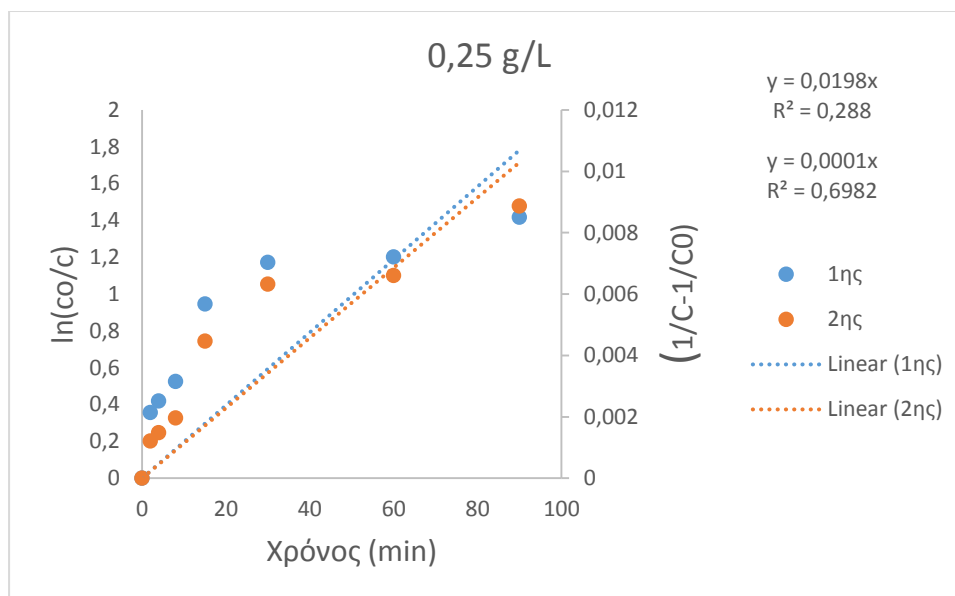
Triclosan



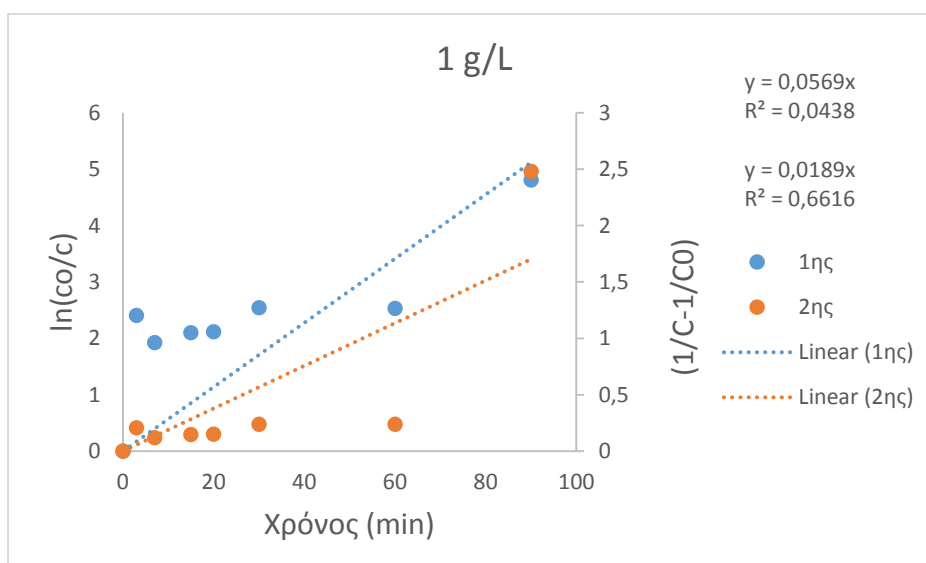
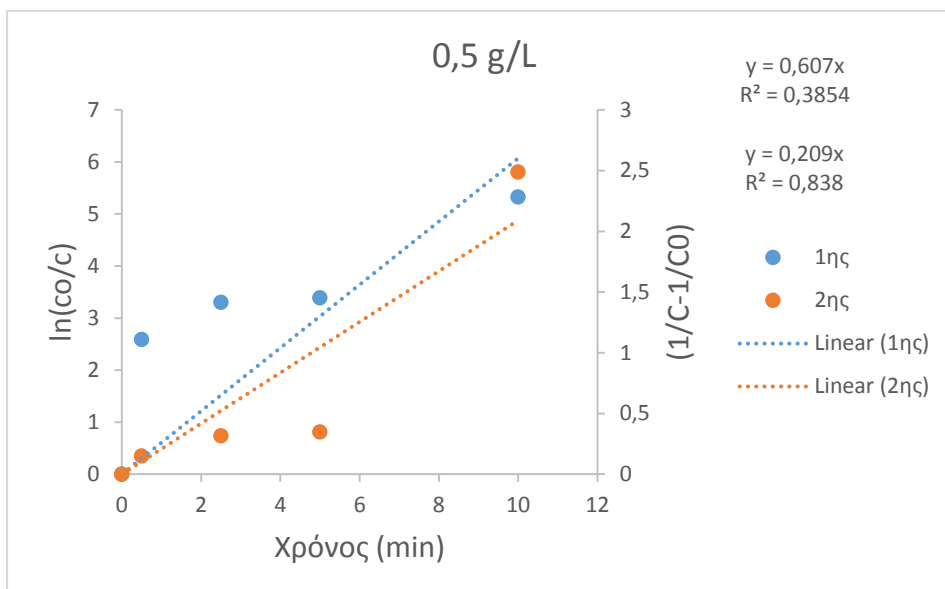
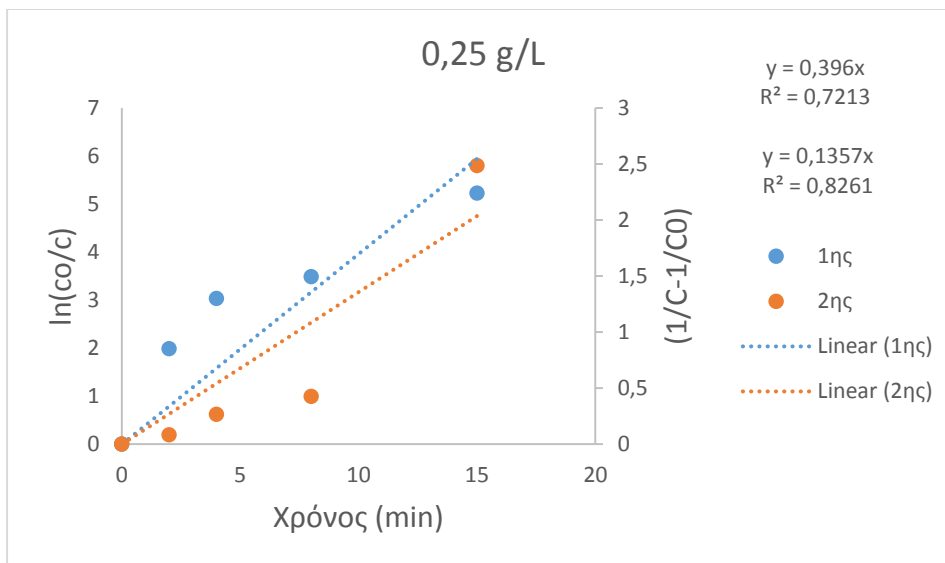
Bisphenol A



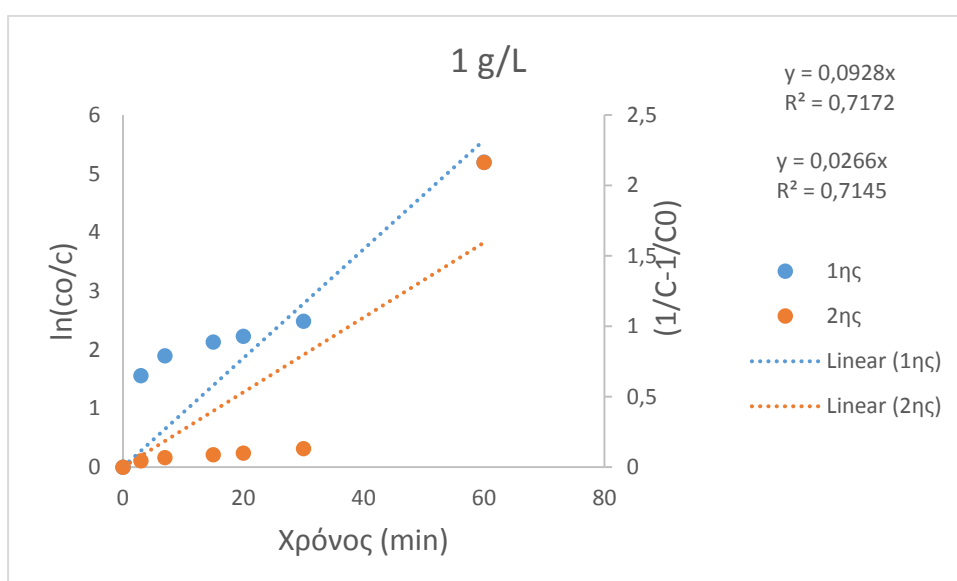
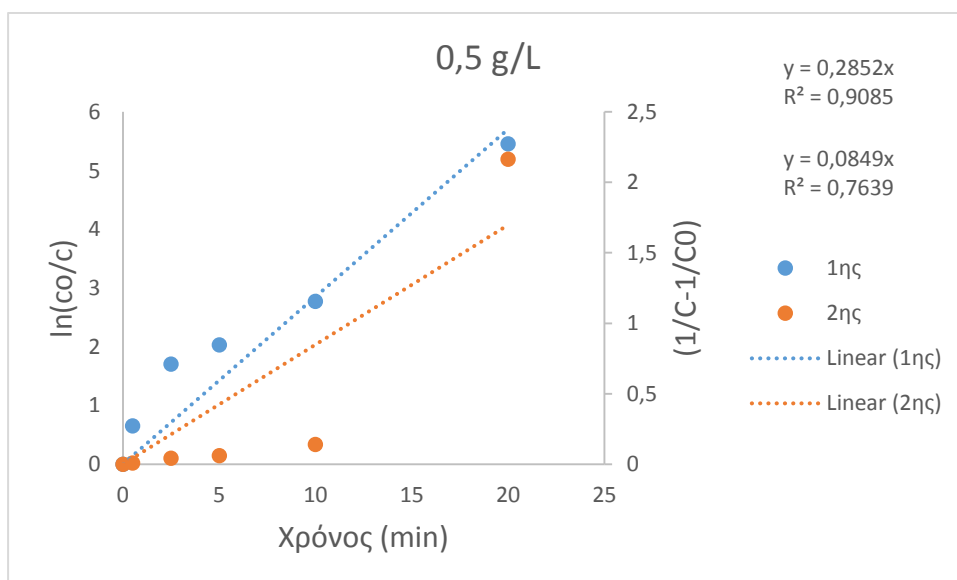
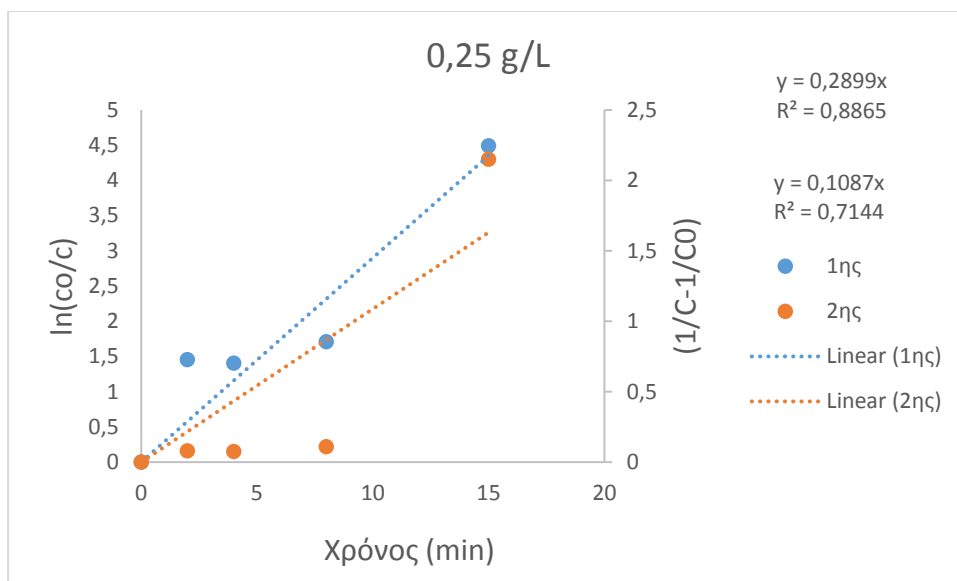
Carbamazepine



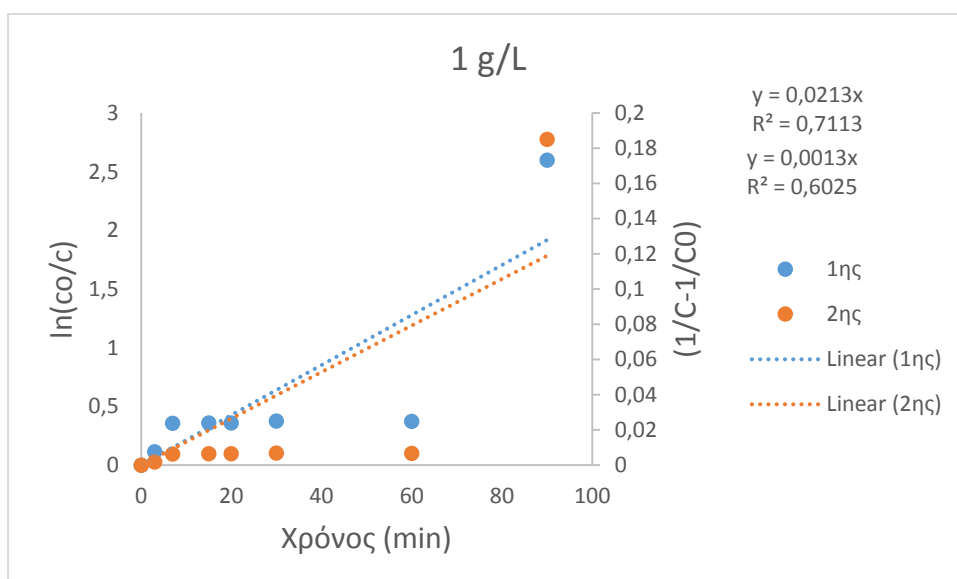
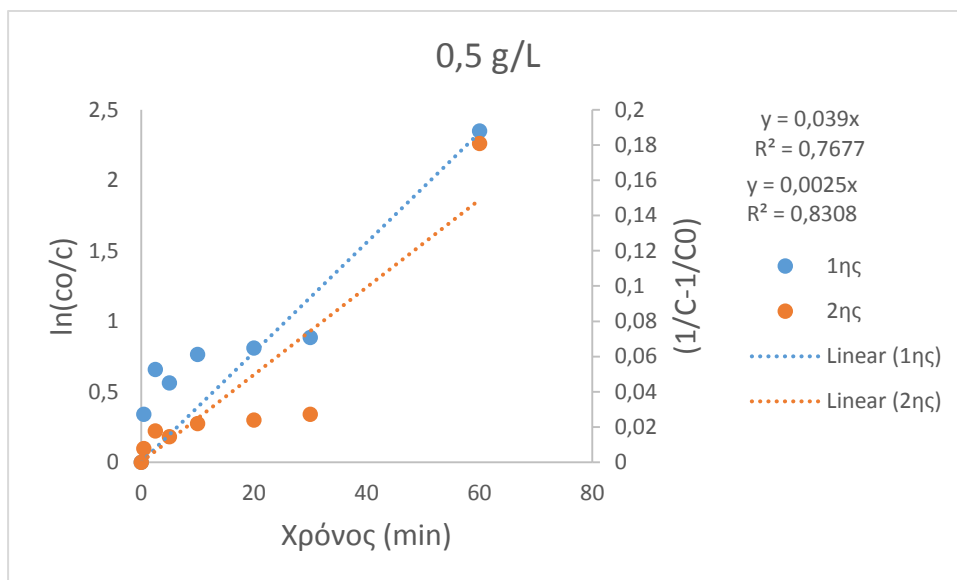
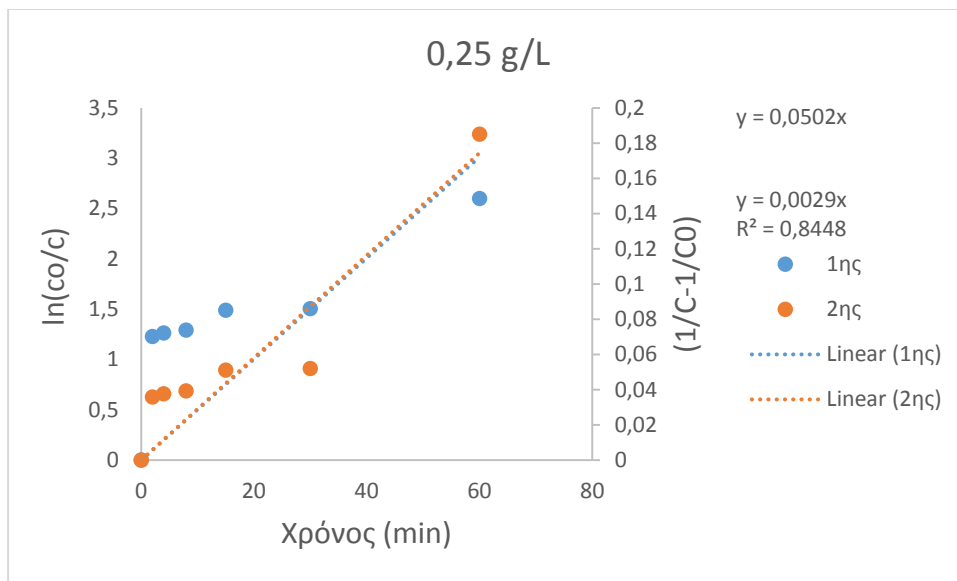
Androsterone



Estrone



Norethindrone



Ethinylestradiol

