

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της εργασίας ήταν η απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών από νερό με φωτοκατάλυση του οξειδίου του τιτανίου (τιτάνια). Οι ουσίες που μελετήθηκαν είναι parachlorophenol, 2,4-dichlorophenol, 2,3,4-trichlorophenol, ethinyl estradiol, 17β estradiol, estrone, bishepnoI A, carbamazepine, iminostilbene, stanolone, androsterone, triclosan, norethindrone και 2,4-d-t-butylphenol. Η μέθοδος φωτοκατάλυσης των ουσιών, με οξειδίου της τιτανίας, σκόπευε στη όσο καλύτερη προσομοίωση με τις συνθήκες που επικρατούν σε ένα σταθμό επεξεργασίας λυμάτων. Για το λόγο αυτό, οι ουσίες δεν φωτοκαταλύθηκαν ξεχωριστά, αλλά όλες μαζί σε ένα μείγμα και σε συγκεντρώσεις που συναντιούνται στο περιβάλλον, οι οποίες επιλέγηκαν μετά από βιβλιογραφική έρευνα για τις συγκεντρώσεις των ουσιών που φτάνουν σε σταθμούς επεξεργασίας λυμάτων. Η φωτοκατάλυση πραγματοποιήθηκε σε κυλινδρικό αντιδραστήρα κάτω από τη επίδραση UVA ακτινοβολίας (λάμπα τύπου PL, από την Philips) με συγκέντρωση τιτανίας 0,5 g/L. Η μέθοδος που ακολουθήθηκε ήταν προσθήκη του καταλύτη σε μείγμα των ενδοκρινικών διαταρακτών και αναμονή 30 λεπτών στο σκοτάδι, για υπολογισμό της προσρόφησης των ουσιών στον καταλύτη. Στη συνέχεια το διάλυμα εκτιθόταν σε υπεριώδη ακτινοβολία και γίνονταν δειγματοληψίες στους ακόλουθους χρόνους 30, 60, 120, 180, 240, 360 και 720 λεπτά. Ακολούθως γινόταν μικροεκχύλιση των ουσιών με ίνα SPME και εισαγωγή της ίνας σε αέριο χρωματογράφο φασματομετρίας μάζας (GC-MS) για διαχωρισμό και ανίχνευση των ουσιών. Η ποσοτικοποίηση των ουσιών έγινε με τη χρήση καμπύλων βαθμονόμησης. Η μέθοδος ήταν αρκετά αποδοτική αφού τα όρια ανίχνευσης των ουσιών ήταν από 0,0128 μέχρι 0,9189 μg/L.

Παρατηρήθηκε αρκετά υψηλή προσρόφηση κάποιων ουσιών στον καταλύτη (ολικό εύρος προσρόφησης: 1,20% - 87,10%) που μπορεί να οφείλεται στη σχετικά μεγάλη συγκέντρωσή του σε σχέση με τις συγκεντρώσεις των ουσιών (έξι τάξεις μεγέθους). Οι περισσότερες ουσίες απομακρύνθηκαν σε μεγάλο ποσοστό (66,57% - 98,98%), ενώ μερικές απομακρύνθηκαν πέρα του ορίου ανίχνευσης της μεθόδου. Για τις ουσίες triclosan, norethindrone, 2,4-d-t-butylphenol, stanolone και androsterone δεν ήταν δυνατή η εξαγωγή αποτελεσμάτων διότι με τη μέθοδο αυτή δεν ήταν δυνατή η σωστή μέτρηση της συγκέντρωσής τους στις διάφορες στιγμές δειγματοληψίας, πιθανόν λόγω περιορισμών της αναλυτικής μεθόδου (ανεπαρκής προσρόφηση/εκρόφηση των ουσιών από την ίνα).

## ABSTRACT

The purpose of the study was the removal of endocrine disrupters from treated wastewater with titanium dioxide (titania) photocatalysis. The compounds studied were parachlorophenol, 2,4-dichlorophenol, 2,3,4-Trichlorophenol, ethinyl estradiol, 17 $\beta$  estradiol, estrone, bishepnol A, carbamazepine, iminostilbene, stanolone, androsterone, triclosan, norethindrone και 2,4-d-t-butylphenol. The objective of the study was to identify the optimum experimental conditions for maximum contaminant removal in treated wastewater sample. The study intended in the better simulation with the conditions in a water treatment plant. For this reason, the substances were not treated separately, but in a mixture, the starting concentrations were based on the concentrations of substances detected in water treatment plants. Photocatalysis experiment were conducted in a cylindrical reactor under the effect of UVA radiation (LP lamp, by Philips) at a concentration of titania 0,5 g/L. The procedure followed, was addition of the catalyst in the mixture of endocrine disrupters and waiting for 30 minutes in the dark, for the calculation of the amount of substances adsorbed to the catalyst. The solution was then exposed to ultraviolet radiation and was sampled at the following times 30, 60, 120, 180, 240, 360 and 720 minutes of radiation. After was, microextraction of the substances with SPME fiber and introducing the fiber into a gas chromatograph mass spectrometry (GC-MS) for separation and detection of substances took place. The method followed was quite efficient since the substances were separated, the detection limits of the substances were 0,0128 to 0,9189  $\mu\text{g/L}$  and quantification 0,0641 to 1,9147  $\mu\text{g/L}$ .

Some of the substances experienced high adsorption in the catalyst (overall percentage of adsorption: 1,20% - 87,10%). The difference in adsorption are based on the charge and the size of the substances, the pore size of the catalyst and its relatively high concentration compared with the concentrations of substances (six orders of magnitude). Most of the endocrine disrupters were removed in large proportion (66,57% - 98,98%), while some were removed beyond the method detection limit. Natural hormones were completely removed except of estradiol that its concentration was increased as it is product of oxidation of 17 $\beta$  estradiol. The chlorophenols removed successfully, as well as the pharmaceuticals compounds. The results on the photocatalytic degradation of the endocrine disrupters triclosan, norethindrone, 2,4-dt-butylphenol, stanolone and androsterone were inconclusive, possibly due to analytical limitations (inadequate adsorption/desorption of the compounds from the fiber) that resulted in false measurements at the selected sampling events.

**Keywords:** endocrine disrupters, photocatalysis, TiO<sub>2</sub>, aquatic ecosystems pollutants, waste water treatment