

ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΣΥΝΤΗΡΗΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΑΠΟ ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΜΕ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΤΥΠΟΥ FENTON

Κ. Σιαμπαλή¹, Ζ. Φροντιστής^{1,2}, Δ. Μαντζαβίνος¹

¹Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, Ελλάδα

²Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, Κοζάνη, Ελλάδα

(* cmng3510@upnet.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στις συμβατικές μονάδες βιολογικού καθαρισμού, οι προδιαγραφές με τις οποίες έχουν κατασκευαστεί έχουν αρχίσει να αποδεικνύονται ανεπαρκείς. Βασικοί λόγοι είναι ο συνεχώς αυξανόμενος πληθυσμός καθώς και ο σύγχρονος τρόπος ζωής που, συν τοις άλλοις, προτάσσει την κατανάλωση προϊόντων με υψηλή περιεκτικότητα σε συντηρητικές ουσίες. Χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων σκευασμάτων είναι τα φαρμακευτικά, προϊόντα προσωπικής υγιεινής και φροντίδας αλλά κι επεξεργασμένα τρόφιμα. Στα παραδείγματα αυτά, κοινές ουσίες είναι τα παραβένια και κυρίως το μεθυλοπαραβένιο (methyl-paraben).

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, καταβάλλεται μια προσπάθεια για ενίσχυση των υπαρχουσών υποδομών ώστε να επιτευχθεί μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης των παραβενίων από τα λύματα, μέρος των οποίων καταλήγει στον υδροφόρο ορίζοντα. Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της επίδρασης διεργασιών προηγμένης οξειδωσης στην απομάκρυνση τέτοιου είδους ρύπων από τα λύματα. Πιο συγκεκριμένα, το ενδιαφέρον εστιάζεται στον αντίκτυπο που έχει η εφαρμογή διεργασιών τύπου Fenton. Στο σύνολο των πειραμάτων που έλαβαν χώρα στο εργαστήριο, ο καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε είχε ως υπόστρωμα ξηρή γέλη άνθρακα (carbon xerogel) με προσθήκη σιδήρου και κοβαλτίου σε αναλογία μαζών 2:1. Το ρόλο του οξειδωτικού μέσου είχε το υπερθειϊκό νάτριο, Na₂S₂O₈ (SPS).

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το φαινόμενο της συνεχόμενης αύξησης του παγκόσμιου πληθυσμού σε συνδυασμό με την αυξανόμενη κατανάλωση προϊόντων φροντίδας και επεξεργασμένων τροφίμων, τάσεις που επιβάλλει ο σύγχρονος τρόπος ζωής, φαίνεται να αποτελούν απειλή για το στοιχείο του νερού. Πιο συγκεκριμένα, τα προαναφερθέντα σκευάσματα και προϊόντα περιέχουν ποσότητες συντηρητικών ουσιών όπως τα παραβένια, οι οποίες αποβάλλονται εξ ολοκλήρου από τον ανθρώπινο οργανισμό καταλήγοντας έτσι στα αστικά λύματα κι από κει στον υδροφόρο ορίζοντα. Συνεπώς, η μείωση των ποσοτήτων που καταλήγουν εκεί είναι μείζονος σημασίας.

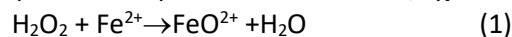
Αρχικά, αξίζει να αναφερθεί πως τα παραβένια, για τα οποία γίνεται λόγος, είναι ένα σύνολο από παραϋδροξυβενζοϊκά οξέα ή εστέρες παραϋδροξυβενζοϊκού οξέος. Σημειώνεται πως είναι αρκετά αποτελεσματικά σε όξινα και ουδέτερα διαλύματα, ενώ σε συνθήκες pH>8 πραγματοποιείται υδρόλυση τους που οδηγεί στην εξασθένηση των ιδιοτήτων τους που τα καθιστά συντηρητικά. Η χρήση τους στο χώρο της βιομηχανίας τροφίμων βασίζεται στην ικανότητα τους να συντηρούν το προϊόν κι εντοπίζεται σε προϊόντα όπως τα δημητριακά, υποκατάστατα ζάχαρης και μαρμελάδες, ενώ φαίνεται πως απουσιάζουν από αλκοολούχα ποτά, λιπαρά, έλαια και επεξεργασμένα φρούτα. Μάλιστα, η FDA (Food and Drug Administration) προβλέπει πως η συγκέντρωση των παραβενίων δε θα πρέπει να ξεπερνά το 0,1% w/w του προϊόντος. Στη φαρμακευτική βιομηχανία, η εισαγωγή των παραβενίων έγινε στις αρχές του 20^{ου} αιώνα. Εντοπίζονται κυρίως σε χάπια, κολλύρια, ενέσιμα διαλύματα αλλά και συμπληρώματα διατροφής. Συγκεκριμένα, το μεθυλοπαραβένιο εμπεριέχεται σε οφθαλμικά, κολπικά και τοπικής εφαρμογής σκευάσματα, εμβόλια, οδοντόκρεμες, τοπικά αναλγητικά και διαλύματα εισπνοής. Τέλος, στον τομέα των προϊόντων προσωπικής φροντίδας και υγιεινής, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, παραβένια εντοπίζονται στα αποσμητικά, τα καλλυντικά και τα προϊόντα περιποίησης μαλλιών^[1].

Ο λόγος που οδηγεί στην εύρεση κι εφαρμογή μεθόδων απομάκρυνσης των παραβενίων από τα απόβλητα είναι οι επιδράσεις που μπορούν να έχουν στους ζωντανούς οργανισμούς. Από σχετικές δοκιμές που έγιναν, αποδείχθηκαν αρνητικά για δημιουργία μετάλλαξης, τερατογέννησης αλλά κι εμβρυοτοξικότητας^[1], ενώ φαίνεται να έχουν χαμηλή οξυτοξικότητα^[3]. Ωστόσο, αξιοσημείωτη είναι η δράση των παραβενίων ως διαταράκτες του ενδοκρινικού συστήματος, ενώ σημαντικά είναι και τα ευρήματα ερευνών που τα συνδέουν με την εμφάνιση καρκίνου του μαστού στο γυναικείο πληθυσμό^[4] και αντίστοιχα διαταραχές στο αναπαραγωγικό σύστημα των ανδρών^[5].

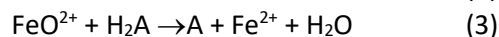
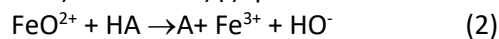
Στις προσπάθειες για απομάκρυνση παραβενίων από υγρά απόβλητα, αρκετά θετικά αποτελέσματα επέφερε η εφαρμογή δύο μεθόδων. Η μεν πρώτη που βασίζεται σε φυσικές διεργασίες, εφαρμόστηκε στην Taiwan και οδήγησε στην απομάκρυνση του BOD και της αμμωνίας, τον περιορισμό της δυσσομίας αλλά και την απομάκρυνση των παραβενίων σε ποσοστό 95%^[6]. Εντούτοις, το εναπομείναν 5% θεωρήθηκε ότι είναι αρκετό για να προκαλέσει διαταραχές στους κατοίκους. Η μεν δεύτερη μέθοδος προβλέπει την ενίσχυση των ήδη υπάρχουσών εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων με φίλτρα, μεμβράνες αλλά και διεργασίες που υπάγονται σε αυτές της προηγμένης οξειδωσης (AOPS)^{[9][9]}, όπως οι διεργασίες τύπου Fenton που εξετάζονται στην παρούσα εργασία.

Αναφορικά με τις διεργασίες Fenton, οι πρώτες πληροφορίες ήρθαν στο φως το 1894 από τον H.J. Fenton, ο οποίος παρατήρησε τη μερική οξείδωση του τρυγικού οξέος σε διυδροξυμηλεϊνικό οξύ υπό την παρουσία δισθενούς σιδήρου αλλά και υπεροξειδίου του υδρογόνου (H₂O₂)^[7]. Έκτοτε άρχισε να γίνεται ολοένα και συχνότερη η εφαρμογή της διεργασίας κυρίως στον τομέα διαχείρισης υγρών που εμπεριείχαν ποικίλους οργανικούς και βιολογικούς ρύπους. Βασικά πλεονεκτήματα των διεργασιών Fenton αποτελούν η απλότητα του απαιτούμενου εξοπλισμού, ο εύκολος διαχωρισμός του καταλύτη, όταν ο σίδηρος χρησιμοποιείται σε στερεή μορφή που σε συνδυασμό με τις μαγνητικές ιδιότητες του καθιστά εύκολη την απομάκρυνση από τα υπόλοιπα στοιχεία του μίγματος. Επιπλέον, στο σύνολο των διεργασιών που έχουν εφαρμοστεί, έχει επιτευχθεί μεγάλο ποσοστό αποδόμησης του εξεταζόμενου ρύπου και μάλιστα σε σύντομο χρονικό διάστημα που αποδεικνύει την αποτελεσματικότητα αλλά και την μεγάλη ταχύτητα αντίδρασης που σημειώνεται. Ωστόσο, η αδυναμία ανάκτησης του καταλύτη όταν χρησιμοποιείται σε μορφή ιόντων, καθώς και οι χαμηλές τιμές pH που απαιτούνται ώστε να σημειωθεί ικανοποιητική απόδοση, αποτελούν ανασταλτικούς παράγοντες για την χρήση των διεργασιών.

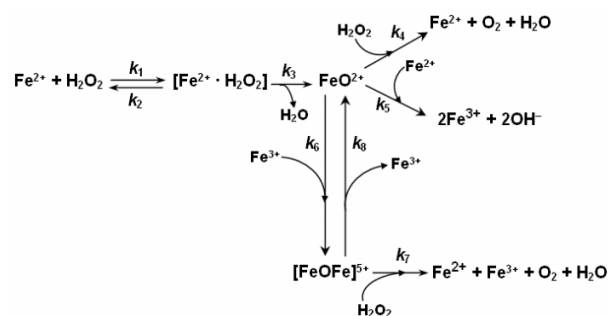
Η πιο απλή μορφή για το σύνολο των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα προτάθηκε το 1999 από τον Kremer. Σύμφωνα με το μηχανισμό αυτό, μεσολαβεί η δημιουργία ενός ενδιάμεσου ιόντος, του FeO²⁺, το οποίο λειτουργικά αντικαθιστά τις ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου και αποτελεί το οξειδωτικό μέσο. Αναλυτικά, το σύνολο των αντιδράσεων όπως διατυπώθηκαν από τον Parsons, έχουν ως εξής^[8]:



Στη συνέχεια το ενδιάμεσο ιόν που παράγεται έχει τη δυνατότητα να αντιδράσει με έναν ή δύο ισοδύναμους αναγωγικούς παράγοντες κατά τον εξής τρόπο:

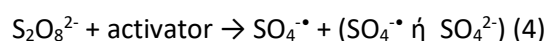


Συνοπτικά, όλα τα πιθανά «μονοπάτια» αντίδρασης του μηχανισμού που πρότεινε ο Kremer είναι :

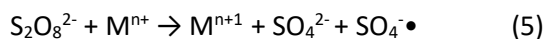


Εικόνα 1: Μηχανισμός διεργασίας Fenton κατά Kremer.

Η ειδοποιός διαφορά της χρησιμοποιούμενης μεθόδου με τις κοινότερες διεργασίες FENTON είναι το οξειδωτικό μέσο. Συγκεκριμένα, στην παρούσα εργασία ως οξειδωτικό μέσο χρησιμοποιήθηκε το υπερθειικό νάτριο (SPS). Τα υπερθειικά μπορούν να ενεργοποιηθούν μέσω φυσικών ή χημικών τρόπων και να οδηγήσουν στο σχηματισμόθειικών ριζών σύμφωνα με την αντίδραση:

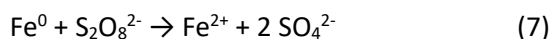
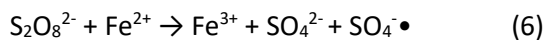


Σε μια διεργασία τύπου FENTON σαν αυτή το «μέσο ενεργοποίησης» είναι το μέταλλο που συμβάλει στη μεταφορά ενός ηλεκτρονίου μέσω της αντίδρασης:



Όπου Μ, το μέταλλο.

Ειδικότερα στην περίπτωση του σιδήρου, οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι:



ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

❖ ΧΗΜΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ- ΥΛΙΚΑ

Τα χημικά αντιδραστήρια καθώς και τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν σε όλη τη διάρκεια των πειραμάτων είναι τα εξής:

- Το μεθυλοπαραβένιο με χημικό τύπο $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$.
- Το υπερθειικό νάτριο ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 99+%) αγοράστηκε από την Sigma-Aldrich κι έφερε τον αριθμό CAS 7775-27-1.
- Το μεγαλύτερο μέρος των πειραμάτων πραγματοποιήθηκε σε υπερκάθαρο νερό (UPW) το οποίο λαμβάνεται από σύστημα καθαρισμού νερού.
- Στα πειράματα σε μήτρα πόσιμου νερού (BW) χρησιμοποιήθηκε εμφιαλωμένο νερό με τιμή $\text{pH} \approx 8$, αγωγιμότητα (25°C)=290 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ενώ περιείχε και 211 mg/L διττανθρακικά, 10 mg/L χλωριούχα, 15 mg/L θειικά, 5 mg/L νιτρικά και 78 mg/L διάφορα μεταλλικά ιόντα.
- Μεθανόλη που χρησιμοποιήθηκε ως μέσο δέσμευσης ριζών (αριθμός CAS 67-56-1).
- Σε ορισμένες περιπτώσεις πειραμάτων έγινε ρύθμιση του pH στην αρχή με τη βοήθεια αραιού H_2SO_4 για ρύθμισης σε όξινες συνθήκες και NaOH σε αλκαλικές.
- Απόβλητα δευτεροβάθμιας εκροής (WW), με $\text{pH} = 8$ και $\text{COD} = 21 \text{ mg}/\text{L}$, τα οποία προήλθαν από τη μονάδα επεξεργασίας του Πανεπιστημίου Πατρών.
- Καταλύτης με επίστρωμα carbon xerogel ενώ διαθέτει κι επικάλυψη από μείγμα μορίων Fe & Co σε αναλογία 2:1, CX/CoFe.

❖ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε καθόλη τη διάρκεια των πειραμάτων ήταν αρκετά απλή. Συγκεκριμένα, αποτελούταν από τα εξής εργαλεία-σκεύη:

- Αντιδραστήρας. Το ρόλο του αντιδραστήρα είχε ένα ποτήρι ζέσεως, χωρητικότητας 250 mL μέσα στο οποίο τοποθετούταν το εκάστοτε διάλυμα.
- Η ρύθμιση κι ο έλεγχος του pH έγινε με τη χρήση ηλεκτρονικού πεχάμετρου της εταιρίας Metler Toledo.
- Μαγνητικός αναδευτήρας, Hotplate Strirrer, HTS-1003, LMS.
- Για τη διήθηση των δειγμάτων που λαμβάνονταν στη διάρκεια των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε σύριγγα μιας χρήσης καθώς και φίλτρα μιας χρήσης (PVDF, 0,2 mm).
- Χρωματογράφος τύπου Alliance 2695 της εταιρίας Waters που περιλάμβανε ανιχνευτές UV/Vis Diode Array (2996 PDA Detector) και φθορισμού (474 Scanning Fluorescence De-tector).

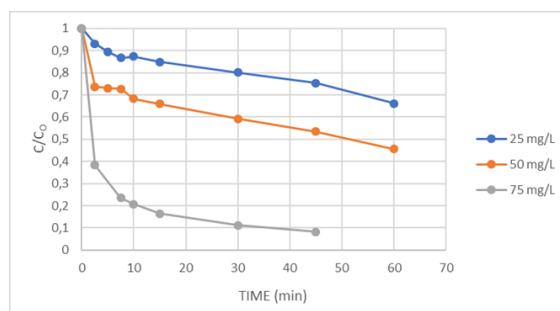
❖ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Για τη δημιουργία του αρχικού μείγματος πραγματοποιήθηκε αραιώση 1,4 mL υδατικού διαλύματος μεθυλοπαραβενίου συγκέντρωσης 82,4 mg/L σε τελικό όγκο 120 ml. Σε περιπτώσεις μελέτης μεταβολής τιμής του pH, γινόταν μέτρηση της αρχικής τιμής, ενώ στη συνέχεια στο υπό ανάδευση μείγμα προστίθονταν οι ποσότητες οξειδωτικού μέσου και καταλύτη που προέβλεπε το εκάστοτε πείραμα. Από τη στιγμή της

προσθήκης ξεκινούσε και η μέτρηση χρόνου του πειράματος. Ως επί το πλείστον, η χρονική διάρκεια του κάθε πειράματος ήταν 60 min. Στη διάρκεια αυτή γινόταν λήψη δειγμάτων σε τακτά χρονικά διαστήματα στα οποία προστίθονταν 0,3 mL μεθανόλης 1M με σκοπό τη διακοπή της αντίδρασης με τις ενεργές ρίζες. Με το πέρας του πειράματος τα ληφθέντα δείγματα διηθούνται, μεταφέρονται σε φιαλίδια και οδηγούνται στη διάταξη υγρής χρωματογραφίας.

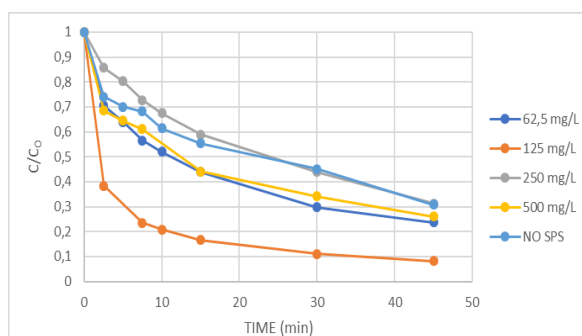
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Σε πρώτο στάδιο μελετήθηκε η επίδραση που μπορεί να ασκήσουν στη διαδικασία απομάκρυνσης του μεθυλοπαραβένιου από το διάλυμα, οι διάφορες συγκεντρώσεις καταλύτη και ξεχωριστά οι αντίστοιχες του οξειδωτικού μέσου SPS.



Διάγραμμα 1: Μεταβολή κανονικοποιημένης συγκέντρωσης ρύπου συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές τιμές συγκέντρωσης καταλύτη CX/CoFe, παρουσία SPS, 125mg/L.

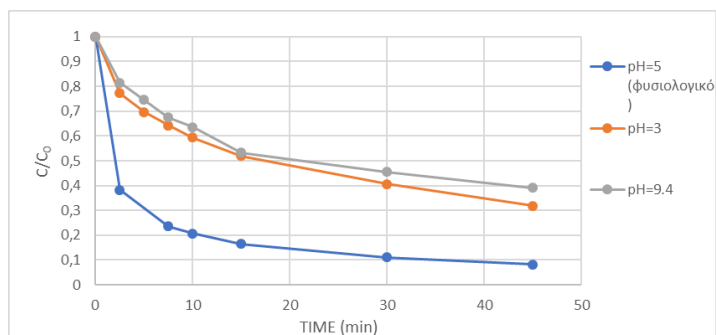
Είναι φανερό πως η αύξηση συγκέντρωσης του χρησιμοποιούμενου καταλύτη ενισχύει την αποδόμηση του προς εξέταση ρύπου μεθυλοπαραβένιου. Από τις εξεταζόμενες συγκεντρώσεις, βέλτιστη βρέθηκε η 75 mg/L και αυτή χρησιμοποιήθηκε και στα επόμενα πειράματα. Μάλιστα, στην περίπτωση της συγκέντρωσης αυτής σημειώνεται και η μέγιστη αποδόμηση που αγγίζει το 92%, σχεδόν τριπλάσια από το αντίστοιχο ποσοστό που σημειώνεται στην εφαρμογή συγκέντρωσης 25 mg/L.



Διάγραμμα 2: Μεταβολή κανονικοποιημένης συγκέντρωσης ρύπου συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές συγκεντρώσεις SPS, παρουσία καταλύτη CX/CoFe, 75 mg/L.

Από τη συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων αποδείχθηκε ο ενδιαφέρων τρόπος που επιδρά η συγκέντρωση του οξειδωτικού μέσου στην ταχύτητα αντίδρασης. Αναλυτικότερα, ενώ αρχικά η αύξηση της συγκέντρωσης SPS τείνει να αυξήσει την ταχύτητα, παρατηρείται μια βέλτιστη τιμή και στη συνέχεια αυξομειώνεται χωρίς να την ξεπερνά. Το φαινόμενο ύπαρξης βέλτιστης τιμής έχει κατοχυρωθεί βιβλιογραφικά σε αντιδράσεις τύπου Fenton^[10] κι έγκειται στο γεγονός πως η περαιτέρω προσθήκη οξειδωτικού λειτουργεί παρεμποδιστικά για τη διεργασία. Συγκεκριμένα το υπερθειικό νάτριο φαίνεται να δεσμεύει τις ενεργές ρίζες που παράγονται στα προηγούμενα βήματα. Η βέλτιστη τιμή συγκέντρωσης είναι η 125 mg/L.

Σε επόμενη σειρά πειραμάτων μελετήθηκε ο τρόπος με τον οποίο επιδρά το pH του αρχικού συστήματος στο σύνολο της διεργασίας. Για τη ρύθμιση του pH, πραγματοποιήθηκε προσθήκη διαλύματος NaOH ή H₂SO₄, για τη δημιουργία αλκαλικού ή όξινου συστήματος αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα είναι τα εξής:

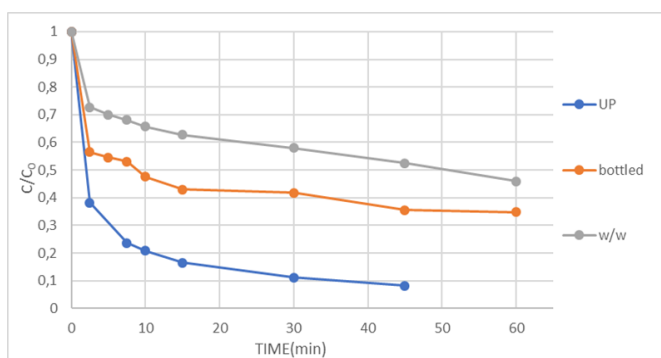


Διάγραμμα 3: Μεταβολή κανονικοποιημένης συγκέντρωσης ρύπου συναρτήσει του χρόνου σε διαφορετικές τιμές pH, παρουσία καταλύτη CX/CoFe, 75mg/L και SPS, 125mg/L.

Ο παράγοντας του pH είναι αρκετά σημαντικός για το σύνολο της διεργασίας καθώς μπορεί να προκαλέσει αλλαγή στο μηχανισμό λόγω του ότι οι θεϊκές ρίζες είναι πιο επιλεκτικές συγκριτικά με τις ρίζες υδροξυλίου κι έτσι είναι δυνατόν οι μεν πρώτες να αντιδρούν πιο γρήγορα από τις δεύτερες με συγκεκριμένες οργανικές ενώσεις. Επιπλέον, σε ιδιαίτερα όξινο pH είναι πιθανό να συμβεί διαλυτοποίηση του καταλύτη κι έτσι να γίνει μια ομογενής αντίδραση μεταξύ του διαλυμένου σιδήρου και των υπερθειικών. Από το παρόν διάγραμμα προκύπτει ότι το pH που έχει το σύστημα των λυμάτων είναι αρκετά ευνοϊκό για την πραγματοποίηση διεργασίας τύπου Fenton, στοιχείο αρκετά θετικό για την εφαρμογή της μεθόδου σε μεγαλύτερη κλίμακα.

Στην τελευταία σειρά πειραμάτων εξετάστηκε η απόδοση της διεργασίας σε ποικίλες υδατικές μήτρες. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα στοιχεία των υδατικών μητρών που χρησιμοποιήθηκαν.

Property	Ultrapure Water (Upw)	Bottled water (BW)	Wastewater effluent (w/w)
pH	6.3	7.2	8.2
Conductivity, $\mu\text{S}/\text{cm}$	0.062	407	817
TOC, mg/L			4.6
Bicarbonate, mg/L		198	191
Chloride, mg/L		7.4	72
Sulfate, mg/L		13	26
Nitrate, mg/L		2.1	4.7



Πίνακας 1: Χαρακτηριστικά υδατικών μητρών.

Διάγραμμα 4: Μεταβολή κανονικοποιημένης συγκέντρωσης ρύπου συναρτήσει χρόνου σε διαφορετικές υδατικές μήτρες.

Από το διάγραμμα αποτελεσμάτων προκύπτει ότι στην περίπτωση όπου η υδατική μήτρα προέρχεται από την εκροή βιολογικού καθαρισμού, η απόδοση της διεργασίας είναι αρκετά μικρή συγκριτικά με τη υδατική μήτρα εμφιαλωμένου ή υπερκάθαρου νερού. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην υψηλή περιεκτικότητα σε οργανικά κι ανόργανα ιόντα που παρεμποδίζουν την επιθυμητή δράση των ελεύθερων ριζών. Συγκεκριμένα, τα διττανθρακικά ιόντα παγιδεύουν τις ελεύθερες ρίζες οδηγώντας στη δημιουργία ανθρακικών ριζών που διαθέτουν μικρότερη οξειδωτική ισχύ έναντι των ριζών υδροξυλίου.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Λαμβάνοντας υπόψιν τα παραπάνω πειράματα, κατέστη σαφές πως η συγκέντρωση του χρησιμοποιούμενου καταλύτη CX/CoFe με αναλογία Fe/Co 2:1 είναι ανάλογη της ταχύτητας της διεργασίας. Εντούτοις, στην περίπτωση της συγκέντρωσης του οξειδωτικού μέσου η σχέση αυτή ανατρέπεται αφού παρατηρείται η ύπαρξη βέλτιστης τιμής πέραν της οποίας η οποιαδήποτε προσθήκη λειτουργεί παρεμποδιστικά. Στη συνέχεια, η σημείωση καλύτερης απόδοσης της αντίδρασης στο φυσικό pH του συστήματος αποτελεί θετικό στοιχείο για την εφαρμογή της μεθόδου σε κλίμακα πέραν της εργαστηριακής.

Τέλος, από τη σειρά πειραμάτων σε διαφορετικές υδατικές μήτρες, αποδεικνύεται πως η σύσταση της χρησιμοποιούμενης μήτρας είναι αρκετά σημαντική με καλύτερη αυτή του υπερκάθαρου νερού. Ωστόσο, να σημειωθεί πως παρά τη μικρή τιμή απόδοσης στην περίπτωση εκροής βιολογικού καθαρισμού, το αποτέλεσμα δεν μπορεί να χαρακτηριστεί απορριπτικό.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Xiaoyun Ye, Amber M. Bishop, John A. Reidy, Larry L. Needham & A. M. Calafat (2006) Parabens as Urinary Biomarkers of Exposure in Humans. *Environmental Health Perspectives*, 114, 1843-1846.
- [2] Soni, M. G., S. L. Taylor, N. A. Greenberg & G. A. Burdock (2002) Evaluation of the health aspects of methyl paraben: a review of the published literature. *Food and Chemical Toxicology*, 40, 1335-1373.
- [3] Homburger, F., 1968. Carcinogenicity of several compounds. National Technical Information Service, PB No. 183 027, 26 pp.
- [4] Harvey, P. W. & P. Darbre (2004) Endocrine disrupters and human health: Could oestrogenic chemicals in body care cosmetics adversely affect breast cancer incidence in women? A review of evidence and call for further research. *JOURNAL OF APPLIED TOXICOLOGY*, 24, 167-176.
- [5] Meeker, J. D., T. Yang, X. Ye, A. M. Calafat & R. Hauser (2011) Urinary Concentrations of Parabens and Serum Hormone Levels, Semen Quality Parameters, and Sperm DNA Damage. *ENVIRONMENTAL HEALTH PERSPECTIVES*, 119, 252-257.
- [6] Fan, C., & Wang, H. C. (2012). Degradation of methyl paraben by the aerated pebble-bed biofilm system. *APCBEE Procedia*, 1, 299–303.
- [7] S. Goldstein, D. Meyerstein, G. Czapski, The Fenton reagents, *Free Radic. Biol. Med.* 15 (1993) 435–445, [http://dx.doi.org/10.1016/0891-5849\(93\)90043-T](http://dx.doi.org/10.1016/0891-5849(93)90043-T).
- [8] Parsons, (2004), *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*, Iwa Publishing.
- [9] Kosma, C. I., Lambropoulou, D. A., & Albanis, T. A. (2014). Investigation of PPCPs in wastewater treatment plants in Greece: occurrence, removal and environmental risk assessment. *The Science of the Total Environment*, 466–467, 421–438.
- [10] Φροντιστής, Ζ., (2011), Απομάκρυνση διαταρακτών ενδοκρινικής δράσης από την υδατική φάση με τη χρήση προχωρημένων διεργασιών οξειδωσης, διδακτορική διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης.