



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL
INSENERITEADUSKOND

Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

ENDOKRIINSÜSTEEMI HÄIRIVA ÜHENDI
FOTOKEEMILINE OKSÜDATSIOON KUNSTLIKUS JA
LOODUSLIKUS VESIKESKKONNAS

PHOTOCHEMICAL OXIDATION OF ENDOCRINE DISRUPTING COMPOUND IN
ARTIFICIAL AND NATURAL WATER MATRIX

MAGISTRITÖÖ

Üliõpilane: Svetlana Puustusmaa

Üliõpilaskood: 176620KAKM

Juhendaja: Niina Dulova, vanemteadur

Kaasjuhendaja: Balpreet Kaur, doktorant-nooremteadur

Tallinn 2019

AUTORIDEKLARATSIOON

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.

Lõputöö alusel ei ole varem kutse- või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud. Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

“28” mai 2019

Autor:

/ allkiri /

Töö vastab magistritööle esitatud nõuetele

“28” mai 2019

Juhendaja:

/ allkiri /

Kaitsmisele lubatud

“.....” 2019

Kaitsmiskomisjoni esimees

/ nimi ja allkiri /

Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

Üliõpilane: Svetlana Puustusmaa, 176620KAKM
Õppekava, peeriala: KAKM02/09 Keemia- ja keskkonnakaitse tehnoloogia
Juhendaja: vanemteadur, Niina Dulova, 620 2854
Kaasjuhendaja: doktorant-nooremteadur, Balpreet Kaur, 620 2823

Lõputöö teema:

(eesti keeles) *Endokriinsüsteemi häiriva ühendi fotokeemiline oksüdatsioon kunstlikus ja looduslikus vesikeskkonnas*

(inglise keeles) Photochemical oxidation of endocrine disrupting compound in artificial and natural water matrix

Lõputöö põhieesmärgid:

1. Anda ülevaade vesikeskkonnas esinevatest endokriinsüsteemi häirivatest ühenditest ning nende ühendite lagundamisprotsessidest
2. Uurida ja võrrelda UV, UV/PS, UV/PS/Fe²⁺, UV/PS/H₂O₂, UV/PS/H₂O₂/Fe²⁺ süsteemide efektiivsust 4-*n*-nonüülfenooli lagundamisel kunstlikus ja looduslikus vesikeskkonnas

Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Tutvuda uuringualase kirjandusega: endokriinsüsteemi häirivate ühendite lagundamine ja eemaldamine vesikeskkonnast, erinevad persulfaadi ja vesinikperoksiidi aktiveerimisviisid, persulfaadi põhiste süsteemide rakendamine, jne	11.2018
2.	Teostada 4- <i>n</i> -nonüülfenooli fotokeemilise oksüdatsiooni katsed	02.2019
3.	Lõputöö kirjalik vormistamine: kirjanduse ülevaade, eksperimentaalne osa, tulemuste analüüs jne	05.2019

Töö keel: Eesti

Lõputöö esitamise tähtaeg: "28" mai 2019

Üliõpilane: Svetlana Puustusmaa "28" mai 2019
/ allkiri /

Juhendaja: Niina Dulova "28" mai 2019
/ allkiri /

SISUKORD

EESSÕNA.....	6
LÜHENDITE JA TÄHISTE LOETELU.....	7
1 SISSEJUHATUS.....	9
2 KIRJANDUSE ÜLEVAADE	10
2.1 Endokriinsüsteemi häirivad ühendid ja nende klassifikatsioon.....	10
2.1.1 Polühalogeenitud ühendid	13
2.1.2 Fenoolsed ühendid	14
2.1.3 Ftalaadid.....	14
2.1.4 Pestitsiidid	15
2.1.5 Hormoonid	16
2.1.6 Ravimid, uimastid ja isikliku hügieenitarbed	16
2.2 Endokriinsüsteemi häirivate ühendite levik keskkonnas ja nende mõju elusorganismidele .	17
2.2.1 EHÜ levik keskkonnas.....	17
2.2.2 EHÜ mõju elusorganismidele	19
2.3 Füüsikalis-keemilised ja bioloogilised meetodid endokriinsüsteemi häirivate ühendite eemaldamiseks vesikeskkonnast.....	21
2.4 Süvaoksüdatsiooniprotsessid	24
2.4.1 Fentoni ja foto-Fentoni protsessid.....	24
2.4.2 Aktiveeritud persulfaadi protsessid	27
2.5 Töö eesmärk	29
3 EKSPERIMENTAALNE OSA.....	30
3.1 Kemikaalid ja materjalid.....	30
3.2 Põhjavee omadused.....	30
3.3 Nonüülfenooli töölahus.....	31
3.4 Vesinikperoksiidi töölahus.....	31
3.5 Katsete läbiviimise metoodika.....	31
3.6 Analüütilised meetodid	32
3.6.1 Nonüülfenooli kontsentratsiooni määramine	32
3.6.2 Persulfaadi jääkkontsentratsiooni määramine.....	32
3.6.3 Vesinikperoksiidi jääkkontsentratsiooni määramine.....	33
3.6.4 Fe ²⁺ jääkkontsentratsiooni määramine	33
3.6.5 pH määramine	33
4 TULEMUSED.....	34

4.1 UV fotolüüs ja UV/PS töötlus.....	34
4.2 UV/PS/Fe ²⁺ töötlus.....	38
4.3 UV/PS/H ₂ O ₂ ja UV/PS/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ töötlus.....	41
5 KOKKUVÕTE.....	47
ABSTRACT.....	49
KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU.....	50

EESSÕNA

Avaldan tänu oma magistritöö juhendajale, Tallinna Tehnikaülikooli vanemteadur Niina Dulovale juhendamise, abistamise ja nõustamise eest antud töö kirjutamisel ning kaasjuhendajale Tallinna Tehnikaülikooli doktorant-nooremteadur Balpreet Kaurile katsete läbiviimise abistamise eest.

Ühtlasi tänan oma kolleegi, Tartu Ülikooli humanitaarteaduse bakalaureust Madis Lundret keeleliste soovitude eest antud töö vormistamisel.

Olen samuti tänulik oma perele toetuse ja mõistva suhtumise eest kogu töö kirjutamise perioodi vältel.

Tallinn, mai 2019

Svetlana Puustusmaa

LÜHENDITE JA TÄHISTE LOETELU

AOPs - advanced oxidation processes

APEs - alküülfenooletoksülaadid (ingl k *alkylphenol ethoxylates*)

APs - alküülfenoolid (ingl k *alkylphenols*)

BPA - bisfenool A (ingl k *bisphenol A*)

DBP - dibutüülftaal (ingl k *dibutyl phthalate*)

DDE - diklorodifenüüdikloroetüleen (ingl k *dichlorodiphenyldichloroethylene*)

DDT - diklorodifenüültrikloroetaan (ingl k *dichlorodiphenyltrichloroethane*)

DEHP - di- (2-etüülheksüül) ftalaat (ingl k *di-(2-ethylhexyl) phthalate*)

DEP – dietüülftaal (ingl k *diethyl phthalate*)

DES - dietüülstilbestrool (ingl k *diethylstilbestrol*)

DIDP - di-isodetsüülftaal (ingl k *di-isodecyl phthalate*)

DINP - di-isononüülftaal (ingl k *di-isononyl phthalate*)

DMP - dimetüülftaal (ingl k *dimethyl phthalate*)

EDCs - endocrine disrupting compounds

EHÜ - endokriinsüsteemi häirivad ühendid

E1 - östroon (ingl k *estrone*)

E2 - östradiool (ingl k *estradiol*)

E3 - östriool (ingl k *estriol*)

EE2 - 17 α -etünüülöstradiool (ingl k *17 α -ethynylestradiol*)

Fe²⁺ - kahevalentne raud

GAC - granuleeritud aktiivsüsi (ingl k *granular activated carbon*)

HO^{*}₂ - hüdroperoksüülradikaal

H₂O₂ – vesinikperoksiid

h ν - footon

K_{oc} – mulla sorptsiooni koefitsient

log K_{ow} - oktanool-vee jaotuskoefitsient

MEHP - mono-2-etüülheksüülftaal (ingl k *mono-2-ethylhexyl phthalate*)

NIEHS - Riiklik Keskkonnatervise Instituut (ingl k *National Institute of Environmental Health Sciences*)

NP - nonüülfenool (ingl k *nonylphenol*)

NPE - nonüülfenooletoksülaad (ingl k *nonylphenol ethoxylate*)

OCPs - organokloorpestitsiidid (ingl k *organochlorine pesticides*)

*OH - hüdroksüülradikaal

OP - oktüülfenool (ingl k *octylphenol*)

OPE - oktüülfenooletoksülaat (ingl k *octylphenol ethoxylate*)

OPPs - organofosforpestitsiid (ingl k *organophosphorus pesticides*)

PAC - pulbriline aktiivsüsi (ingl k *powder activated carbon*)

PAHs - polütsükliilised aromaatsed süsivesinikud (ingl k *polycyclic aromatic hydrocarbons*)

PBBs - polübroomitud bifenüülid (ingl k *polybrominated biphenyls*)

PBDEs - polübroomitud difenüüleetid (ingl k *polybrominated diphenyl ethers*)

PCBs - polüklooritud bifenüülid (ingl k *polychlorinated biphenyls*)

PFOA - perfluorooktaanhape (ingl k *perfluorooctanoic acid*)

PFOS - perfluorooktaansulfonaat (ingl k *perfluorooctane sulfonate*)

POPs - püsivad orgaanilised ühendid (ingl k *persistent organic pollutants*)

PS - persulfaat (ingl k *persulfate*)

PV - põhjavesi

R - orgaaniline aine

R^{*} - orgaaniline radikaal

SO₄^{*} - sulfaatradikaal

SOP - süvaoksüdatsiooniprotsessid

TOC - orgaanilise süsiniku üldsisaldus (ingl k *Total Organic Carbon*)

US EPA - Ameerika Ühendriikide Keskkonnakaitse Agentuur (ingl k *United States Environmental Protection Agency*)

UV – ultraviolettkiirgus

ÜV – ülipuhas vesi

WHO - Maailma Terviseorganisatsioon (ingl k *World Health Organization*)

1 SISSEJUHATUS

Endokriinsüsteemi häirivad ühendid (EHÜ) on looduslikele hormoonidele struktuuriliselt lähedased kemikaalid, mis jäljendavad elusorganismis olemasolevaid hormone ning kahjustavad endokriinsüsteemi elutähtsaid funktsioone nagu kasvu, arenemise, metabolismi ja reproduktiivsuse protsesse. Kuigi esimesed uuringud endokriinsüsteemi mõjustavatest häiringutest maailmas pärinevad 20. sajandi 40-ndatest aastatest, ametliku tunnustuse leidsid EHÜ alles 50 aastat hiljem. Suuremat osa endokriinsüsteemi kahjustavatest ühenditest moodustavad sünteetilised ained, mida kasutatakse laialdaselt tööstuses näiteks erinevate tarbekaupade, ehitusmaterjalide ja ravimite tootmisel, kuid on teada ka loodusliku, taimse päritoluga ühendeid.

Inimeste kokkupuude endokriinsüsteemi häirivate ühenditega tuleneb lisaks igapäevaste tarvete kasutamisele ka joogiveest, kuhu kahjulikud ained satuvad väga väikestes kontsentratsioonides reoveepuhastusjaamadest. Samal ajal kanduvad EHÜ koos heitveega veekogudesse ning seejärel hajuvad kergesti üle kogu looduskeskkonna, kus nad jäävad püsima pikaks ajaks. Endokriinhäirivad ühendid on võimelised akumulieruma veeorganismide kudedes ning levides toiduvõrgu kaudu põhjustavad inimeste ja loomade väärarenguid.

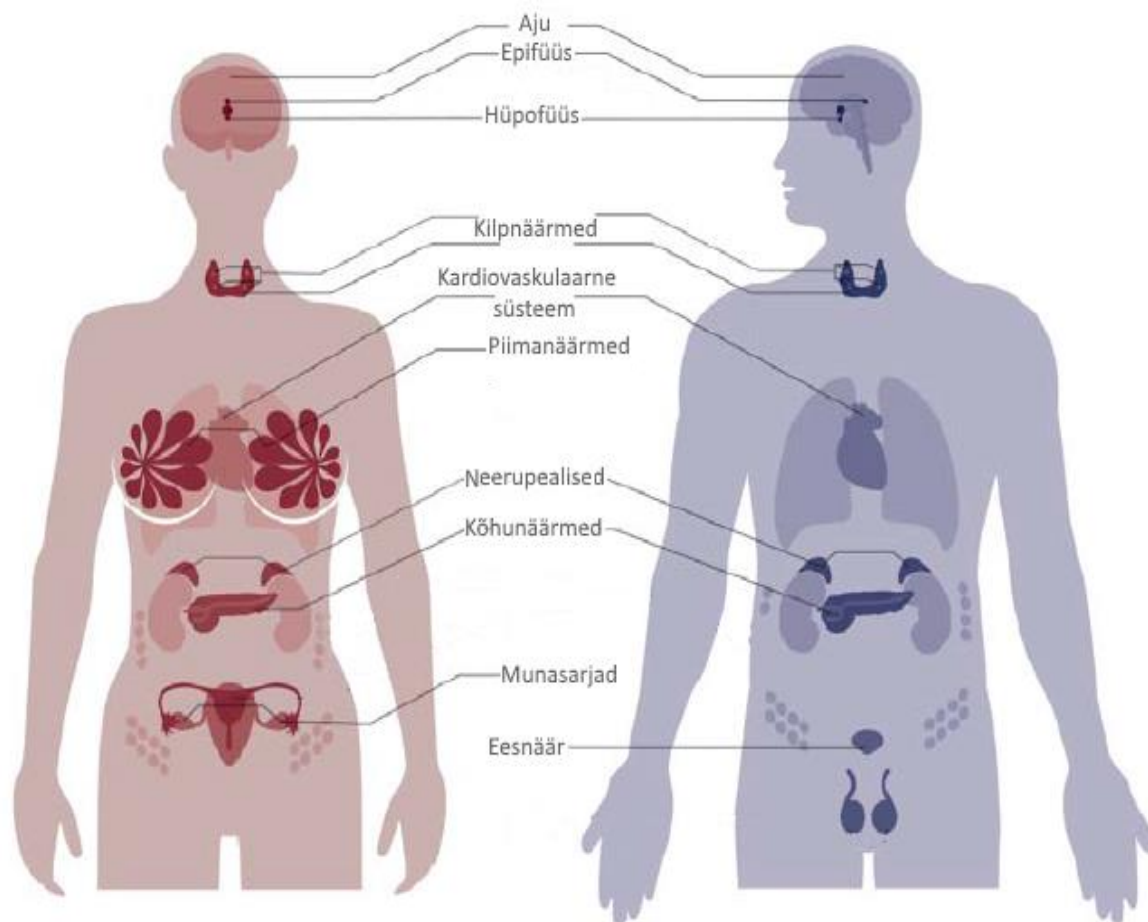
Arvestades nende kemikaalide laialdast levikut keskkonnas, on oluline arendada strateegiaid EHÜ levimise vältimiseks. Selleks on uuritud erinevaid reovee puhastustehnoloogiaid nagu füüsikalise-keemilised, bioloogilised ja süvaoksüdatsiooniprotsessid (SOP). Viimased on osutanud kõige efektiivsemateks meetoditeks mikrosaasteainete eemaldamiseks vesikeskkonnast ning põhinevad väga kõrge oksüdeerimisvõimega vabade radikaalide genereerimisel.

Antud magistritöös uuritakse EHÜ alküülfenoolide rühma kuuluva 4-*n*-nonüülfenooli fotokeemilist oksüdatsiooni kunstlikus ja looduslikus veemaatriksis kasutades UV fotolüüsi, vesinikperoksiidi ja persulfaadi põhiste süvaoksüdatsiooniprotsesside erinevaid kombinatsioone. Omavahel võrreldud UV, UV/PS, UV/PS/Fe²⁺, UV/PS/H₂O₂ ja UV/PS/H₂O₂/Fe²⁺ süsteemide efektiivsust nonüülfenooli (ingl k *nonylphenol*, NP) lagundamisel uuritakse esmakordselt.

2 KIRJANDUSE ÜLEVAADE

2.1 Endokriinsüsteemi häirivad ühendid ja nende klassifikatsioon

Endokriinsüsteemi häirivad ühendid on defineeritud Ameerika Ühendriikide Keskkonnakaitse Agentuuri (ingl k *United States Environmental Protection Agency, US EPA*) poolt kui „paljunemise, arenemise ja käitumise eest vastutavate looduslike hormoonide sünteesi, sekretsiooni, transpordi ja sidumist häirivad ühendid elusorganismis“ [1, 2]. Endokriinsüsteem kujutab endast rida näärmeid, mis on jaotatud üle inimese keha (Joonis 2.1). Hormoonid on näärmete poolt toodetud looduslikud keemilised ühendid, mis vereringe kaudu levivad kogu organismis ning mõjutades erinevaid organismi kudesid ja organeid reguleerivad tähtsaid eluprotsesse (nt kasvu, arenemise, käitumise, metabolismi ja reproduktiivsuse protsessid) [2, 3].



Joonis 2.1 Põhilised endokriinsed näärmed inimese kehas, naise (vasakul) ja mehe (paremal) kehas [3]

Endokriinsüsteemi kahjustavad ained on struktuuriliselt looduslike hormoonidega sarnased kemikaalid või kemikaalide segud, mis imiteerivad või blokeerivad looduslikud hormoonid ning seeläbi mõjutavad endokriinsüsteemiga seotud protsesse [2-4]. Vastavalt Maailma

Terviseorganisatsiooni (ingl k *World Health Organization*, WHO) andmetele, isegi lühiajalised looduslike hormoonide funktsioonide muutused võivad põhjustada nii akuutse kui püsiva kahjuliku mõju tervisele inimeste ja loomade terves organismis, mis viib endokriinsüsteemi funktsioonide muutusteni [4-9].

Steroidseid ühendeid hakati maailmas kasutama juba 1940-ndate aastate alguses nii kariloomade reproduktiivsuse ja kasvu funktsiooni parandamiseks, kui ka inimeste rasestumisvastaste vahenditena. Kuigi samal ajal hakati endokriinsete häirete valdkonnas ka esimesi uurimistöid avaldama, „endokriinsüsteemi häiriva ühendi“ mõiste võeti kasutusele alles 1991. aastal peale Theo Colborn'i juhendamisel Wingspread Konverentsikeskuses (Racine, Wisconsin, USA) toimunud teadlaste tööstungit [10]. Esimest korda tulid teadlased ühisele järeldusele, et EHÜ kahjustavad inimeste ja loomade reproduktiivset tervist [10-14].

Euroopa Liidu eksperdid klassifitseerivad umbes 150 ainet kui EHÜ, kuigi tegelikult võib endokriinhäirivate omadustega ühendite arv ulatuda tuhandeni. Tänu sellele, et endokriinsüsteemi häirivad ühendid ei ole alati võimalik struktuuri järgi ära tunda ning endokriinhäirivate omaduste kindlaks tegemiseks vajab iga ühend eraldi testimist, on EHÜ klassifitseerimine aeganõudev protsess. Lisaks sellele, uued keemilised ühendid sünteesitakse pidevalt juurde ning potentsiaalsete EHÜ arv võib tulevikus veelgi suurenedada [4, 6, 15]. Sellegipoolest, selle suure ja mitmekesise ühendite rühma paremaks korrastamiseks klassifitseerivad teadlased endokriinsüsteemi häirivad ühendid järgmiselt [2, 15-18]:

1. looduslikult esinevad ühendid, mis satuvad elusorganismi koos toiduga, nt taimse päritoluga fütoöstrogeenid nagu isoflavonoidid ja kumestaanid
2. sünteetilised EHÜ - keemilised ühendid, mida kasutatakse tööstuslikes lahustites ja määrdeainetes, nt polüklooritud bifenüülid (ingl k *polychlorinated biphenyls*, PCBs), polübroomitud bifenüülid (ingl k *polybrominated biphenyls*, PBBs) ja dioksiinid, pestitsiidides, nt diklorodifenüültrikloroetaan (ingl k *dichlorodiphenyltrichloroethane*, DDT) ja kloropüriifoss, fungitsiidides, nt vinklosoliin, plastifikaatorites, nt ftalaadid, ravimites, nt dietüülstilbestrool (ingl k *diethylstilbestrol*, DES) ning plastikutes ja pesuvahendites, nt bisfenool A (ingl k *bisphenol A*, BPA) ja nonüülfenool.

EHÜ võib jagada ka erinevateks gruppideks, vastavalt nende päritolule [2, 19]:

1. looduslikud ja kunstlikud hormoonid (nt fütoöstrogeenid, 3-omega rasvhapped, rasestumisvastased vahendid ja kilpnäärme ravimid);
2. hormonaalsed ravimid (nt naprokseen, metoprolool ja klofibraat);

3. tööstuses ja kodumajapidamises kasutatavad kemikaalid (nt ftalaadid, alküülfenooletoksülaadid (ingl k *alkylphenol ethoxylates*, APEs), tuleaeglustid, plastifikaatorid, lahustid, 1,4-diklorobenseen ja polüklooritud bifenuülid);
4. tööstuses ja kodumajapidamises tekkinud kõrvalproduktid (nt polütsükliised aromaatsed süsivesinikud (ingl k *polycyclic aromatic hydrocarbons*, PAHs), dioksiinid ja pentaklorobenseen).

EHÜ klassid ja nende kasutamise valdkonnad on toodud Tabelis 2.1.

Tabel 2.1 Erinevad EHÜ klassid ja nende kasutamine [20]

EHÜ klass	Esindaja	Kasutamine
Polühalogeenitud ühendid	Polüklooritud bifenuülid Polübroomitud bifenuülid Polübroomitud difenüleetrid Perfluorooktaansulfoonhape Perfluorooktaanhape	Tuleaeglustid Pindaktiivsed ained
Fenoolsed ühendid	Bisfenool A Nonüülfenool Oktüülfenool	Plastifikaatorid Pindaktiivsed ained Määrdeained Lõhnaõlid Antioksidandid
Ftalaadid	Di- (2-etüülheksüül) ftalaat Di-isononüülftalaat Di-isodetsüülftalaat Dibutüülftalaat Dimetüülftalaat Dietüülftalaat	Plastifikaatorid Määrdeained Lõhnaõlid
Pestitsiidid	Triklasaan Atrasiin Lindaan Simasiin Endosulfaan Diuroon Kloropüriifoss Diklorodifenüültrikloroetaan Diklorodifenüüldikloroetüleen	Kahjurite tõrje Seene- ja mikroobivastased ained
Hormoonid	Östroon Östradiool 17 α -etüüülöstradiool Östriool Progesteron Testosteron Fütoöstrogeen	Kasvu stimulandid Hormonaalne ravi
Ravimid, uimastid ja isikliku hügieeni tarbed	Kofeiin Karbamasepiin Kokaiin Diklofenak Dietüülstilbestrool Ibuprofeen	Hormonaalne ravi Ebaseaduslikud uimastid Veterinaarravimid

2.1.1 Polühalogeenitud ühendid

Endokriinhäirivad ühendid, sellised nagu polühalogeenitud ühendid (PCBs, PBBs, polübroomitud difenüüleetrid (ingl k *polybrominated diphenyl ethers*, PBDEs), perfluorooktaansulfonaat (ingl k *perfluorooctane sulfonate*, PFOS) ja perfluorooktaanhape (ingl k *perfluorooctanoic acid*, PFOA)) on püsivad orgaanilised ühendid (ingl k *persistent organic pollutants*, POPs), mida oma füüsikaliste ja keemiliste omaduste tõttu kasutatakse lisanditena plastiku tootmisel [20, 21]. Püsivad orgaanilised ühendid on äärmiselt püsivad, bioakumuleeruvad ja toksilised ained, kuna nad on vastupidavad keemilistele, füüsikalistele ja bioloogilistele muutustele [20, 22]. Kõrgete oktaanol-vee jaotuskoefitsientidega ($\log K_{ow}$) (Tabel 2.2) polühalogeenitud ühendid on hüdrofoobsed ja rasvlahustuvad ning akumulatsioonid inimeste ja loomade organismi rasvkudedes. PCBs, PBBs ja PBDEs on halogeenitud tuleaeglustid, mida kasutatakse elektriliste seadmete, mööbli, tekstiili, värvide ja pinnakatete tootmises, PFOS ja PFOA aga kasutatakse tavaliselt pindaktiivsete ainetena. Oma sarnase struktuuri tõttu on polühalogeenitud ühendid seotud dioksiinide ja furaanidega. Selliste termiliste ja tööstuslike protsesside käigus nagu nt jäätmete ja biomassi põletamine ning paberi pleegitamine tekivad dibensodioksiinid ja dibensofuraanid, mis on PCB põlemise kõrvalproduktideks. [20].

Tabel 2.2 Mõnede EHÜ füüsikalise-keemilised omadused [20]

Ühend	Molekulaarmass (g/mol)	Lahustuvus vees 25°C juures (mg/l)	Aururõhk 25°C juures (mm Hg)	Mulla sorptsiooni koefitsient, K_{oc}	Oktanool-vee jaotuskoefitsient, $\log K_{ow}$
Polüklooritud bifenüülid	360,88	$1,28 \times 10^{-3}$	$5,81 \times 10^{-7}$	$1,225 \times 10^5$	7,62
Nonüülfenool	220,35	1,57	$3,58 \times 10^{-5}$	$6,216 \times 10^4$	5,76
Di-isodetsüülfalaat	446,66	$2,80 \times 10^{-1}$	$5,28 \times 10^{-7}$	$1,589 \times 10^6$	10,36
Dibutüülfalaat	278,34	2,35	$2,01 \times 10^{-5}$	$1,460 \times 10^3$	4,50
DDT	354,49	$5,50 \times 10^{-3}$	$7,47 \times 10^{-6}$	$2,203 \times 10^5$	6,91
Östradiol	272,39	82,00	$6,38 \times 10^{-9}$	$3,000 \times 10^4$	4,01
17 α -etünüülöstradiol	296,41	$1,16 \times 10^2$	$1,95 \times 10^{-9}$	$4,766 \times 10^4$	4,12
Diklofenak	296,15	2,37	$6,14 \times 10^{-8}$	$8,333 \times 10^2$	4,51

2.1.2 Fenoolsed ühendid

Fenoolsete ühendite klassi esindajateks on bisfenool A ja alküülfenoolid (ingl k *alkylphenols*, APs). Bisfenool A-d kasutatakse maailmas polükarbonaatvaigu tootmises pudelite, mänguasjade, mahutite, veetorude ja toidupakendite valmistamiseks. Kovalentsete sidemete puudumise tõttu toidupakendite materjali ja fenoolsete ühendite vahel leostuvad kergesti fenoolid ning satuvad toidupakenditest toiduainete sisse [23]. Tänu oma lipofiilsetele omadustele võib BPA akumulereuda inimese rasvkudedes loote arengu staadiumil, mis viib organite ja kudede väärarenguni. Seega, paljud riigid reguleerivad BPA kasutamist, eriti imikute lutipudelite tootmist. BPA esinemine joogivees ei ole siiski põhjustatud ainult toidupakendite materjalidest, vaid ka joogivee allikate reostumisest ja selle ebapiisavast puhastamisest joogivee puhastusjaamades [2, 20]. BPA maksimaalse kontsentratsiooniga 317 ng/l oli tuvastatud Guangzhou linna kraanivees, Hiinas [20, 24].

Alküülfenoolsete ühendite rühma esindavad nonüülfenool ja oktüülfenool (ingl k *octylphenol*, OP) ning lisaks toidupakenditele kasutatakse neid ka määrdeainete, pesuvahendite, kosmeetika, pestitsiidide ja plastiku tootmisel [25]. Alküülfenoolid on alküülfenooletoksülaatide (ingl k *alkylphenol ethoxylates*, APEs) biolagunemise produktid. Nendeks on pindaktiivsed ained, mida kasutatakse laialdaselt kodumajapidamises ja tööstuses. Nonüülfenool ja oktüülfenool on vastavalt nonüülfenooletoksülaadi (ingl k *nonylphenol ethoxylate*, NPE) ja oktüülfenooletoksülaadi (ingl k *octylphenol ethoxylate*, OPE) metaboliidid ning on palju toksilisemad kui nende algühendid. APEs ja nende metaboliidid on väga püsivad ained reovee puhastamisel reovee puhastusjaamades ning seetõttu on tuvastatud kogu maailma vesikeskkonnas [26-30]. Tänu madalale lahustuvusele ja kõrgele hüdrofoobsusele (Tabel 2.2) alküülfenoolid alluvad kergesti fotolagunemisele, bioakumulatsioonile ja veekogude põhjasettetesse sorptsioonile [20].

2.1.3 Ftalaadid

Ftalaadid klassifitseeritakse kõrgmolekulaarseteks ftalaatideks, sellisteks nagu di- (2-etüülheksüül) ftalaat (ingl k *di-(2-ethylhexyl) phthalate*, DEHP), di-isononüülfalaat (ingl k *di-isononyl phthalate*, DINP) ja di-isodetsüülfalaat (ingl k *di-isodecyl phthalate*, DIDP) ning madalmolekulaarseteks ftalaatideks, nimelt dibutüülfalaadiks (ingl k *dibutyl phthalate*, DBP), dimetüülfalaadiks (ingl k *dimethyl phthalate*, DMP) ja dietüülfalaadiks (ingl k *diethyl phthalate*, DEP).

Kõrgmolekulaarseid ftalaate kasutatakse tihti plastifikaatoritena vinüülplastikust tarbetoote, nagu mänguasjad, toidupakendid ja määrdeained, tootmisel. Analoogiliselt fenoolsetele

ühenditele satuvad kõrgmolekulaarsed ftalaadid toiduainete ja pudelivee sisse. Uuringud näitasid ftalaatide ja nende metaboliitide, eriti DEHP ja mono-2-etüülheksüülfalaadi (ingl k *mono-2-ethylhexyl phthalate*, MEHP) esinemist inimeste uriinis, mis tõestab nende sattumist inimeste organismi toidu kaudu [20, 31-36]. Madalmolekulaarseid ftalaate kasutatakse lõhnaainetena kosmeetikatoodetes, isikliku hügieeni tarvetes ja inertsete lisanditena pestitsiidides. Inimeste kokkupuude madalmolekulaarsete ftalaatidega toimub naha kaudu ja sissehingamisel ning on seotud isiklike hügieeni tarvete kasutamisega ja siseruumide õhusaastega [20, 35]. Ftalaadid on mõõdukalt stabiilsed, kõrgelt lipofiilsed ja hüdrofoobsed ained. Vesikeskkonnas on ftalaadid peamiselt jaotatud tolmu- ja mullaosakestes, hõljuvates tahketes ainetes ning setetes, kusjuures oktanool-vee jaotuskoefitsient kasvab koos molekulaarmassiga (Tabel 2.2) [20, 27]. Ftalaadid alluvad aeroobsele ja anaeroobsele biolagunemisele, fotolüüsile ja hüdrolyüsile, kuigi need protsessid võivad olla aeglustatud madalate temperatuuride ja kontsentratsioonide ning toitainete puudumise tõttu [20, 31]. Sellegipoolest, madalmolekulaarne DBP ja kõrgmolekulaarne DEHP on tuvastatud Kirde-Hiina joogivee allikates, maksimaalsete kontsentratsioonidega 4,5 µg/l ja 6,57 µg/l, vastavalt, mis osutasid maailmas kõrgeimale mõõdetud ftalaatide kontsentratsioonile [20, 37].

2.1.4 Pestitsiidid

Pestitsiidid on sünteetilised endokriinsüsteemi häirivad ühendid, mis hõlmavad organokloriidid (DDT, diklorodifenüüldikloroetüleen (ingl k *dichlorodiphenyldichloroethylene*, DDE), lindaan ja endosulfaan), organofosfaadid (kloropürifoss ja diasinon) ja karbamaadid, nt karbarüül. Maailmas kasutatakse ligikaudu kaks miljonit tonni pestitsiide aastas. Sellest 45 % kuulub Euroopale, suurimale pestitsiidide tarbijale, millele järgneb Aasia, samal ajal kui Hiina on maailma suurimaks pestitsiidide tootjaks ja eksportijaks [20, 38, 39]. Suuremas osas maailmas kasutatakse herbitsiide (47,5 %), nendele järgnevad insektitsiidid (29,5 %) ja fungitsiidid (17,5 %) ning teised pestitsiidid moodustavad 5,5 % [20, 40]. DDT on organokloorpestitsiidide (ingl k *organochlorine pesticides*, OCPs) rühma kuuluv pestitsiid, mis oli 1940-60-ndatel aastatel üle maailma laialdaselt kasutusel põllumajanduses, kodumajapidamises, aianduses ja avalikes kohtades kahjurite tõrjeks, kuid tunnistati hiljem inimeste tervise suhtes ohtlikuks aineks ning on seetõttu paljudes riikides keelatud [3, 20]. DDT võib otseselt mõjutada inimeste reprodutseerimis-, südame-veresoonkonna- ja ainevahetussüsteeme. Alternatiivsete insektitsiididena kasutatakse organofosforpestitsiide (ingl k *organophosphorus pesticides*, OPPs), mille tuntud esindajaks on kloropürifoss. Uuringud aga näitasid, et aine on väga toksiline ja avaldab suurt mõju inimeste närvisüsteemile. Lisaks põllumajandusele ja kodumajapidamisele leidsid pestitsiidid kasutuse ka

tervishoiu (nt malatioon malaaria kontrolliks) ja kommertsrakenduste valdkonnas (nt triklosaan kui vee desinfitseerija) [2, 3, 20].

2.1.5 Hormoonid

Hormoonid jagatakse looduslikeks ja sünteetilisteks hormoonideks. Looduslike hormoone, põhiliselt steroidseid hormoone, kasutatakse seksuaalarengu ja reproduktiivse funktsiooni reguleerimiseks. Mõned tüüpilised looduslikud steroidsed hormoonid on näiteks östroon (ingl k *estrone*, E1), östradiol (ingl k *estradiol*, E2) ja östriool (ingl k *estriol*, E3), sünteetiliste steroidsete hormoonide esindajaks on 17 α -etüüülöstradiol (ingl k *17 α -ethynylestradiol*, EE2), mis on E2 derivaadiks [21, 43]. Neid steroidseid hormoone võib tavaliselt leida rasestumisvastaste vahendite koostisest. Nad satuvad keskkonda märkimisväärtes kogustes inimeste ja loomade ekskretsioonide, reovee puhastusjaamade äravoolu ja põllumajanduses väetisena kasutatud sõnniku kaudu [20, 40]. Suhteliselt kõrge mulla sorptsiooni koefitsiendiga ($K_{oc} = 4,766 \times 10^4$) ja oktanol-vee jaotuskoefitsiendiga ($\log K_{ow} = 4,12$) (Tabel 2.2), võrreldes E2-ga, EE2 kaldub bioakumuleerima keskkonnas. Suhteliselt madala lenduvuse ($1,95 \times 10^{-9}$ mm Hg 25°C juures) (Tabel 2.2) ja hüdrofoobsete omaduste tõttu EE2 on vastupidav biolagundamisele ning jääb keskkonnas püsima. Fütoöstrogeenid, nimelt isoflavonoidid, lignaanid ja kumestaanid on loodusliku, taimse päritoluga mittesteroidsed ühendid, mis kuuluvad kaunviljade ja pähklite koostisesse ning satuvad inimeste organismi koos toiduga. Fütoöstrogeenide põhilisteks allikateks on põllumajandus, tööstus ja kodumajapidamine, kust nad koos heitveega kanduvad veekogudesse [20, 41].

2.1.6 Ravimid, uimastid ja isikliku hügieenitarbed

Ravimid, uimastid ja isikliku hügieenitarbed on üldlevinud looduslikud ja sünteetilised endokriinhäirivad ühendid. Isikliku hügieeni tarbed, sellised nagu pesemisvahendid, ilutooted, deodorandid ja hambapastad, sisaldavad pindaktiivseid ja antibakteriaalseid aineid ning neid kasutatakse igapäevaelu kvaliteedi parandamiseks. Terve rida ravimeid - antibiootikume, allergia-, põletiku- ja epilepsiavastaseid ravimeid, lipiide reguleerivaid ravimeid, hormonaalseid ravimeid ning psühhotroopseid aineid - kasutatakse meditsiinis ja veterinaarias. Tänapäeval on suurenenud ka ebaseaduslike uimastite tootmine. Tänu oma laialdasele kasutamisele ja ebaefektiivsele eemaldamisele reoveepuhastusjaamades levivad PPCPs kergesti keskkonnas ning seetõttu hakati alates 2000-ndetest aastatest nendele ainetele rohkem tähelepanu pöörama. Tänapäeval toodetakse üle 2×10^7 tonni PPCPs aastas ning see arv suureneb pidevalt. PPCPs satuvad vesikeskkonda kanalisatsioonisüsteemi kaudu otse inimestelt, loomadelt ja tööstusest ning

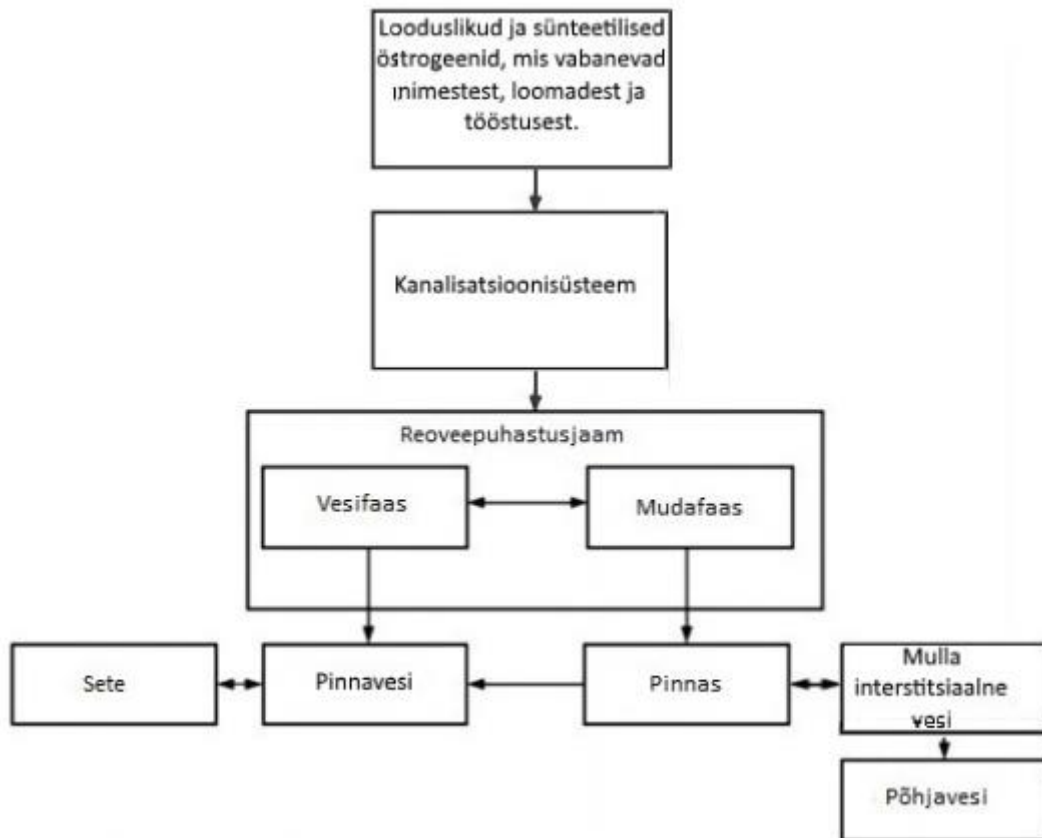
vaatamata sellele, et need ained esinevad keskkonnas väga väikestes kontsentratsioonides, on teada nende akuutne ja krooniline kahjulik mõju elusorganismidele. PPCPs akumulatsioonid organismide kudedes kahjustades reproduktiivset tervist ja käitumisfunktsiooni [20, 42, 43].

2.2 Endokriinsüsteemi häirivate ühendite levik keskkonnas ja nende mõju elusorganismidele

2.2.1 EHÜ levik keskkonnas

Kunstlikult sünteesitud kemikaalid mängivad tähtsat rolli inimeste igapäevaelus. Kindel on fakt, et inimestel ja loomadelt on võimatu oma elu jooksul vältida kontakti kemikaalidega, mida kasutatakse näiteks toidutööstuses, kaasaegsete materjalide tootmises, ehitusvaldkonnas ja patogeenide kontrollis. Endokriinhäirivad ühendid ümbritsevad meid kõikjal: neid võib leida nii õhust, mida hingame, veest, mida joome kui ka mullast, milles kasvatame taimi oma toidulauale. Endokriinsüsteemi häirivad ühendid satuvad keskkonda tööstuses ja kodumajapidamises tekkinud reoveest, prügilatest, farmidest ja põllumajandusest, kuid nende peamiseks allikaks peetakse siiski reoveepuhastusjaamu, kuhu nad satuvad koos reoveega kanalisatsioonisüsteemi kaudu inimestelt, loomadelt ja tööstusest. Reoveepuhastusjaamad ei ole võimelised eemaldama reoveest mikroaastained ning seetõttu EHÜ akumulatsioonid mullas, pinnavees, setetes ja põhjavees (Joonis 2.2). Tänu oma pikale poolestusajale võivad endokriinsüsteemi kahjustavad ained püsida keskkonnas mitmeid aastaid väga väikestes kontsentratsioonides, mõnest ng/l kuni mitme µg/l, halvendades joogivee kvaliteeti. Tabelis 2.3 on toodud mõnede riikide joogiveest leitud EHÜ kontsentratsioonid [2, 16, 28, 44-48].

Endokriinhäirivate ühendite poolt tekitatud keskkonna reostuse tase varieerub riigiti, mis on tingitud igas riigis erinevatest kasutatud EHÜ liikidest, reoveepuhastusjaamade erinevast puhastusefektiivsusest ning sesoonsetest ja kliimatilistest iseärasustest. Sademed soodustavad saasteainete leostumist mullast põhjavette, kuigi EHÜ kogu hulk jääb keskkonnas samaks. Lisaks satuvad vihmajärgel endokriinsüsteemi häirivad ained (nt BPA) ehitusmaterjalidest – teekatetest, majafassaadidest ja katuste katematerjalidest – sademevette ning reostavad seeläbi pinnavett. Vihmadel on siiski ka vastupidine efekt EHÜ keskkonnas levimise suhtes. Mõnede EHÜ kontsentratsiooni vähenemist märgati soojematel vihmastel perioodidel, mille põhjuseks võib olla sademeeve lahjenemine ja suurenenud saasteainete biolagunemine kõrgematel temperatuuridel.



Joonis 2.2 EHÜ levik keskkonnas [44]

Tabel 2.3 Mõnede EHÜ esinemine erinevate riikide joogiveses [48]

Ühend	Riik	Kontsentratsioon
Nonüülfenool	Saksamaa	2,5-16 ng/l
Bisfenool A	Saksamaa	0,0005-0,002 µg/l
Atrasiin	Portugal	0,046-0,162 µg/l
Terbutüülasiin	Portugal	0,031-0,130 µg/l
Östroon	Brasiilia	<3,3 µg/l
Östradiool	Ameerika Ühendriigid	0,01 ng/l
Östriool	Ameerika Ühendriigid	0,00025 ng/l
17α-etüüülöstradiool	Inglismaa	<1-4 ng/l

Vaatamata sellele, et paljud endokriinsüsteemi kahjustavad ühendid on suhteliselt madala lenduvusega, mõned neist (nt pestitsiidid) võivad kergesti aurustuda ja levida keskkonnas koos õhuvooludega [20, 49]. Lenduvate EHÜ levik atmosfääris sõltub territoriaalsest jaotusest ja temperatuuri režiimist. Suuremad EHÜ kontsentratsioonid õhus on täheldatud linnaaladel, samal ajal kui metsaaladel vastavate ainete kontsentratsioonid olid väiksemad. 80 % kogu atmosfääris

esinenud endokriinsüsteemi häirivatest ühenditest oli vaadeldud soojal aastaajal (keskmise temperatuuri juures 20,1°C) ning samade ainete kogused langesid külmal aastaajal (keskmise temperatuuri juures 5,2°C) 2 kuni 7 korda. Atmosfääris lenduvad EHÜ on võimelised adsorbeeruma tolmuosakestes ning kondensatsiooni protsesside tagajärjel langeda koos sademetega veekogudesse [20].

2.2.2 EHÜ mõju elusorganismidele

Üldiselt on endokriinsüsteemi häirivad ühendid hüdrofoobsed ja rasvlahustuvad ained, mis imenduvad loomade ja inimeste rasvkudedesse veest, mullast ja setetest. Kalad omastavad saasteained veest lõpuste kaudu, linnud ja imetajad aga koos toidu- ja joogiveega, sissehingamisel ning naha kaudu. Biomagnifikatsiooni tagajärjel jõuavad endokriinsüsteemi kahjustavad ained suurenenud kogustes pikkade toiduahelate kaudu ka lõpuks inimesteni. Näiteks leiti, et kaladest toituvates lindudes ja imetajates sisalduv EHÜ kontsentratsioon on kordades suurem kui kalades endas. Tabelis 2.4 on välja toodud mõned EHÜ, mis olid leitud veeorganismide kudedest. Metabolismi protsesside tagajärjel lagunevad osaliselt kemikaalid organismi kudedes ja osaliselt eemalduvad organismist koos uriini ja fekaalidega, kuid võivad sattuda ka kalamarjadesse, lindude munadesse ning imetajate järglastesse rinnapiima kaudu. Eeldatakse, et mõnede EHÜ metaboliidid on isegi tugevamate endokriinhäirivate omadustega kui nende algühendid [2, 3, 6, 16, 48].

Tabel 2.4 Mõned veeorganismide kudedest leitud EHÜ [2]

EHÜ nimetus	EHÜ tuvastamine
Bensotriasool, UV-stabilisaatorid, parabeenid	Suublate läheduses elavate loomade kudedes
Triklosaan	Veeorganismides nagu vetikad, selgrootud, kalad ja delfiinid
Ravimid nagu epilepsiavastane karbamasepiin ja mõnede antidepressantide toimeained (fluoksetiin, sertraliin, venlafaksiin, tsitalopraam, norfluoksetiin, difenhüdramiin, diltiaseem)	Kalade lihastes ja maksas
Inimeste rasestumisvastased vahendid (EE2 ja levonorgestreel)	Kalade lihastes ja plasmas

Endokriinhäirivate ühendite mõju täiskasvanud organismile ja arenevale lootele või imikule võib oluliselt erineda. Areneva organismi keskkond, kaasaarvatud emaka- (imetajatel) ja munasisene (teistel selgroogsetel) keskkond ning väliskeskkond määrab indiviidi soodumust haiguste

arenemisele tulevikus. Endokriinsüsteemi häirivate ühendite poolt põhjustatud haigused ei pruugi ilmnedu kemikaaliga kokkupuute perioodil, vaid võivad avalduda vanemas eas. Pealegi, Riikliku Keskkonnatervise Instituudi (ingl k *National Institute of Environmental Health Sciences, NIEHS*) uuringud näitasid, et EHÜ kahjulik mõju võib ka järgmistele põlvkondadele edasi kanduda. Loomade uuringud näitavad, et keskkonnategurid on üle 24 % inimeste haiguste põhjustajaks ja mängivad olulist rolli selliste haiguste tekkes nagu rinna- ja eesnäärmevähk, suhkruhaigus, ülekaalulisus, kilpnäärme funktsiooni ja närvisüsteemi häired, südame-veresoonkonna haigused, fertiilsuse langus ja paljud teised [2, 3, 16, 20]. Näiteks avastati, et Läänemeres elavate hallhüljeste (*Halichoerus grypus*) arvukuse langemiseni viinud reproduktiivsuse ja immuunsussüsteemi häired on seotud hüljeste kokkupuutega kloororgaaniliste ühenditega (PCB ja DDT) [47].

Keskkonnareostus on reeglina põhjustatud mitmest saasteainest korraga ning EHÜ erinevate klasside koosmõju elusorganismidele võib olla aditiivne või isegi sünergiline, kusjuures kemikaalide väikesed kontsentratsioonid võivad avaldada isegi suuremat mõju tervisele kui suured doosid [2, 16, 46]. Siiski, on raske täpselt hinnata, kui suured EHÜ kontsentratsioonid avaldavad kahjuliku mõju inimeste tervisele. Endokriinsüsteemi kahjustavad ühendid võivad samaaegselt mõjutada mitut retseptorit ning seeläbi kutsuda esile erinevad muutused elusorganismis. NIEHS ja US EPA arvamusel avaldub EHÜ dooside ja kahjuliku mõjuvaheline suhe U-kujulise kõvera näol, mis tähendab, et ainult EHÜ väikesed ja suured kontsentratsioonid võivad kahjustada elusorganismi tervist, samal ajal kui keskmised kontsentratsioonid jäävad ohutuks. Vaatamata sellele, mõned teadlased ei nõustu eelmainitud eeldustega EHÜ kahjuliku doosi suuruse suhtes ja rõhutavad antud hüpoteeside kontrollimise ning lisauuringute vajadust [15, 50].

Selleks et reguleerida kokkupuudet ohtlike ainetega ja vältida sellega seotud tõsiseid keskkonnanriske, on Euroopa Parlamendi ja Nõukogu poolt loodud keskkonna kvaliteedistandardid paljude endokriinsüsteemi häirivate ainete (nt nonüülfenool, oktüülfenool, bisfenool A, DEHP, diuroon, kloropüriifoss, simasiin, DDT) vesikeskkonnas lubatud kontsentratsioonide esinemise kohta [28, 51].

2.3 Füüsikalis-keemilised ja bioloogilised meetodid endokriinsüsteemi häirivate ühendite eemaldamiseks vesikeskkonnast

Endokriinsüsteemihäirivate ühendite elusorganismide tervist ja populatsiooni kahjustava mõju uuringud on tihedalt seotud sobivate reovee tööstustehnoloogiate valikuga mikrosaasteainete efektiivseks eemaldamiseks vesikeskkonnast [52]. Vaatamata sellele, et traditsioonilised reovee puhastusmeetodid ei võimalda mikrosaasteainete elimineerimist täies mahus, on siiski oluline panus endokriinsüsteemi häirivate ühendite lagundamisse reoveepuhastusjaamades adsorptsiooni protsessidel ja bioloogilisel töötlemisel [53].

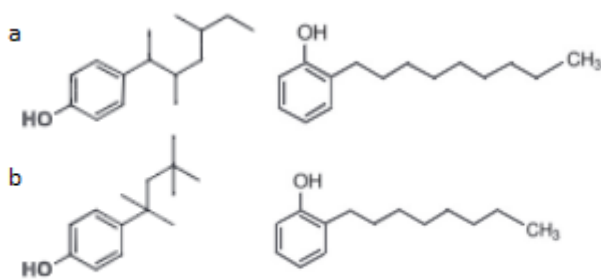
Aktiivsöe adsorptsiooni protsess on tuntud füüsikaline meetod orgaaniliste saasteainete eemaldamiseks vesikeskkonnast. Selleks kõige levinumad on kas pulbrilise aktiivsöe- (ingl k *powder activated carbon*, PAC) või granuleeritud aktiivsöe- (ingl k *granular activated carbon*, GAC) filtrid [44]. Aktiivsöefiltrite efektiivsus on tingitud filtrite pindalast, pooride suurusest, tuha sisaldusest ja keemilistest omadustest. Oli tõestatud, et filtrite pinnas esinevad hapnikusisaldavad funktsionaalsed rühmad nagu karboksüül, fenool, laktoon, laktool ja kinoon mängivad olulist rolli adsorptsiooni mehhanismis. Pulbrilise aktiivsöefiltri võime eemaldada orgaanilised ained reoveest sõltub lisaks keemilistele omadustele ka vette lisatud PAC doosist, kontaktajast ja saasteainete omadustest, nt lahustuvus vees, polariseeritavus, laeng ja osakeste suurus. Aktiivsöefiltrid toodetakse kasutades erinevaid materjale: puit, kivisüsi, ligniin ja kookospähkli koor [54-56]. Paljud teadlased on näidanud aktiivsöe võimet eemaldada mitmeid mikrosaasteaineid, kaasaarvatud endokriinsüsteemi häirivaid aineid nii kunstlikust veest kui ka reoveest [44, 54]. Väga kõrget ($\approx 99\%$) mikrosaasteainete eemaldamise efektiivsust näitasid Koreas GAC filtritega tehtud uuringud [57]. Mitmete joogivee puhastusprotsesside käigus oli tuvastatud, et GAC süsteemid on võimelised elimineerima veest $> 99\%$ paljudest farmaatsiatoodetest, saasteainete algkontsentratsiooniga $< 2\ \mu\text{g/l}$ [54].

Nonüülfenooli adsorptsiooni uurimiskatsed Jaapanis erinevast toormaterjalist filtritega näitasid, et kookospähkli koorest aktiivsöefiltril on suur adsorptsiooni võime isegi väga madala ($1\ \mu\text{g/l}$) kontsentratsiooni puhul, mis on tingitud aktiivsöe väikseimast keskmisest pooride diameetrist [58]. Hilisemad uuringud näitasid põhjalikumaid tulemusi. Alküülfenoolsete ühendite eemaldamise katsetes kasutati erineva aktiveerimisajaga kookospähkli koorest aktiivsöefiltrid. Aktiivsöe mikropooride tekitamiseks kasutati kuuma (900°C juures) aurupõhist

aktiveerimismeetodit. Tulemused näitasid, et aktiivsöefiltrite adsorptsiooni võime kasvab koos aktiveerimisajaga perioodil 0,5-2,5 tundi, mis on tingitud suurenenud aktiivsöe mikropooridest ja eripindalast. Aktiveerimisaja vahemikus 2,5-4,5 tundi oli aga vaadeldud vastupidine efekt – nonüülfenooli adsorptsiooni võime kahanes, mille põhjuseks võib arvata aktiivsöe molekulidevahelise Londoni dispersioonijõu vähenemist [58].

Samuti olid tehtud alküülfenoolide adsorptsiooni uuringud sõltuvalt nende molekulaarstruktuurist. Leiti, et alküülfenoolide adsorptsioon kasvab koos alküülahelate süsiniku aatomiarvuga, mis on suurim nonüülfenoolil (9 süsiniku aatomit), samas tiheda hargnenud ahelaga alküülfenoolide (4-nonüülfenool ja 4-*tert*-oktüülfenool) (Joonis 2.3) adsorptsioon väiksemate pooridega aktiivsöefiltrite abil on raskendatud [58]. Ameerika Ühendriikides läbiviidud joogivee puhastamise katsetes kasutati üle 100 mikrosaaainet kontsentratsiooniga ng/l, kaasaarvatud endokriinsüsteemi kahjustavad ained. Tulemused näitasid, et vaatamata lühikesele kontaktajale (1,5-3 min) GAC filtriga õnnestus eemaldada 53 % saasteainetest. Erandiks osutus 4-nonüülfenool, mille kõrvaldamine vesikeskkonnast oli ebaefektiivne. Põhjuseks võib olla pidev NP juurde tekkimine NPE lagunemise tagajärjel joogivee puhastusjaamas [54].

PAC (WPM kaubamärgiga) filtritega katsetes prooviti eemaldada 62 mikrosaaainet (ravimid ja teised EHÜ) looduslikust veemaatriksist algse PAC kontsentratsiooniga 5 mg/l ja kontaktajaga 4 tundi. Tulemuste kohaselt kõige väiksem eemaldamise efektiivsus oli ibuprofeenil (16 %) ja diklofenakil (39 %) ning 52 % nonüülfenooli puhul. PAC kontsentratsiooni suurendamine kuni 20 mg/l võimaldas veest elimineerida >80 % kõikidest orgaanilistest ühenditest [59].



Joonis 2.3 Hargnenud (vasakul) ja lineaarse (paremal) ahelaga alküülfenoolide molekulaarstruktuur (a - nonüülfenool ja b – oktüülfenool) [20, 60]

Membraanprotsesse nagu pöördosmoosi, nanofiltratsiooni, ultrafiltratsiooni ja mikrofiltratsiooni protsesse kasutatakse laialdaselt reovee ja joogivee puhastamisel [61]. Nendel protsessidel on nii

orgaaniliste ühendite kui ka mikroobide ja viiruste suur eemaldamise potentsiaal. Paljud uuringud näitavad membraanprotsesside puhul ka endokriinsüsteemi häirivate ühendite kõrvaldamise võimet vesikeskkonnast [44]. EHÜ eemaldamise efektiivsus membraanides on väga laia spektriga, 10 - >99,9 % ja sõltub mikrosaasteainete füüsikalise-keemilistest omadustest (molekulaarmass, oktanol-vee jaotuskoefitsient, hüdrofoobsus, laeng), vee omadustest (pH, lahustunud aine kontsentratsioon, temperatuur) ning membraani materjalist (polümeerid, tseoliidid, keraamika) ja omadustest (läbilaskvus, pooride suurus, hüdrofoobsus, rõhk, membraani saastumine) [44, 59, 62]. Mikrosaasteainete kinnipidamist membraanides saadakse osakeste suurusel põhineva valikulise läbilaskmisega, laengute tõukamisega või adsorptsiooniga membraani pinnale [44].

Kõige kõrgemat EHÜ eemaldamise astet näitasid pöördosmoos ja nanofiltratsioon, membraanide pooride suurusega $\approx 0,0001-0,001 \mu\text{m}$ ja $\approx 0,001-0,01 \mu\text{m}$ vastavalt ning nendele järgnesid ultra- ja mikrofiltratsioon, kus kasutati suuremate pooridega membraane [44, 63]. Samal ajal Austraalia teadlaste uuringud näitasid häid tulemusi E1 eemaldamise katsetes mikromembraanidega, mis oli põhjustatud saasteaine adsorptsiooniga membraani pinnale [64]. Alküülfenoolsete ühendite vesikeskkonnast eemaldamise katsetes erinevast polümeerimaterjalist nanofiltritega jõuti järeldusele, et kõige suurem potentsiaal NP ja OP kõrvaldamisel on kõrgema soola (NaCl) eraldamise omadustega membraanidel ning ületab 95 %. Uuring näitas tihedat korrelatsiooni membraanide eemaldamise astme ja mikrosaasteainete molekularmassi vahel. Saasteainete struktuuriliste omaduste ja adsorptsiooni mõju eemaldamise efektiivsusele oli tühine [65].

Biooloogilised töötlemise tehnoloogiad on üldlevinud reovee töötlemise meetodid, kus mikrosaasteainete eemaldamine vesikeskkonnast toimub biolagundamise teel. Biolagundamine on protsess, mille käigus toimub saasteainete lagundamine mikroorganismide poolt ehk orgaaniliste ainete mineralisatsioon vee ja süsihappegaasi molekulideks [66]. Reoveepuhastusjaama esmasest töötlemisest mikrosaasteainete eemaldamine toimub valdavalt adsorptsiooniga aktiivmuda sisse. Tänu oma kõrgetele K_{ow} väärtustele kõige suuremat eemaldamise potentsiaali näitasid 4-nonüülfenool, E2 ja EE2 (68 %-81 %), samal ajal kui BPA ja triklosaani uuringud ei näidanud nii head tulemust. Saasteainete eraldamine reovee teiseses aktiivmuda töötlemise protsessis toimub lisaks adsorptsioonile ka biolangundamise teel, mis oluliselt suurendab eemaldamise efektiivsust 4-nonüülfenooli ja triklosaani (90 %) ning BPA (92 %) puhul. Aktiivmuda töötlemise protsesse peetakse odavaimaks reovee puhastustehnoloogiaks, mille puudusteks on siiski mittetäielik mikrosaasteainete eemaldamise võime ning saastatud aktiivmuda puhastamise vajadus [67, 68].

2.4 Süvaoksüdatsiooniprotsessid

Traditsioonilisel füüsikalises-keemilises ja bioloogilises veetööstustehnoloogiatel on piiratud võimalused püsivate orgaaniliste mikrosaasteainete eemaldamiseks. See asjaolu oli põhjuseks uute, alternatiivsete tehnoloogiate leidmiseks - süvaoksüdatsiooniprotsesside rakendamiseks [69].

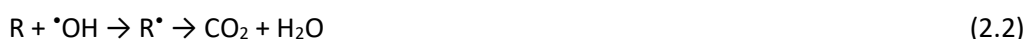
Süvaoksüdatsiooniprotsesside aluseks on vabade radikaalide genereerimine, mis viib orgaaniliste ainete täieliku mineralisatsioonini süsihappegaasiks, veeks ja anorgaanilisteks ioonideks või hapeteks. Vabad radikaalid on vähemalt ühe paardumatu elektroniga aatomid või molekulid nagu hüdroksüülradikaal ($\cdot\text{OH}$), hüdroperoksüülradikaal ($\text{HO}_2\cdot$), superoksiidi anioonradikaal ($\text{O}_2\cdot^-$), sulfaatradikaal ($\text{SO}_4\cdot^-$) või alkoksüülradikaal ($\text{RO}\cdot$). $\cdot\text{OH}$ radikaal on oma tugeva oksüdatsioonenergia ($E_0 = 2.8 \text{ V}$) poolest teine peale fluori mitteselektiivne oksüdeerija ja on võimeline ründama orgaanilisi saasteaineid kiiruskonstantidega $10^6 - 10^9 \text{ l}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ astmes [70-72].

Süvaoksüdatsiooniprotsesside alla kuuluvad mitmed tehnoloogilised protsessid, mida maailmas laialdaselt kasutatakse joogivee tootmisel nagu fotokeemiline, sonokeemiline ja elektrokeemiline oksüdatsioon, katalüütiline märgoksüdatsioon, osoneerimine ning Fentoni protsess, kuid samal ajal uuritakse ka paljusid uusi veetehnoloogiaid, nt mikrolaine- ja plasmatehnoloogiaid [71].

2.4.1 Fentoni ja foto-Fentoni protsessid

Fentoni protsess oli avastatud inglise keemiateadlase H. J. H. Fenton'i poolt 1894. aastal ning tänu oma laiale kasutusvaldkonnale ja kiirele orgaaniliste ainete lagundamise võimele on tänapäeval üks populaarsematest süvaoksüdatsiooniprotsessidest. Fentoni protsess on keskkonda ja kulu säästev oksüdatsiooni meetod, mida kasutatakse laialdaselt reovee puhastamisel [69, 73].

Protsess kujutab endast mitmest reaktsioonist koosnevat mehhanismi. Fentoni reaktsioonide aluseks on vesinikperoksiidi (H_2O_2) ja kahevalentse raua (Fe^{2+}) vahelise reaktsiooni tulemusel tekkinud hüdroksüülradikaalid (võrrand 2.1), mis reageerides orgaaniliste ainetega (R) kõigepealt tekitavad orgaanilisi radikaale ($\text{R}\cdot$), mille edasisel oksüdeerimisel tekib süsihappegaas ja vesi (võrrand 2.2) [72, 73]:



Hüdroksüülradikaalide ja orgaaniliste ühendite omavaheline toime võib toimuda kahe mehhanismi järgi [72]:

1. hüdroksüülradikaali liitmisega (võrrand 2.3)

2. vesiniku eraldamisega (võrrand 2.4):



Samal ajal toimub ka rida teisi kõrvalreaktsioone, kus reageerides hüdroksüülradikaalidega toimub H_2O_2 ja Fe^{2+} liigtarbimine (võrrandid 2.5, 2.6) ning väiksema oksüdatsioonienergiaga hüdroperoksüülradikaalide tootmine (võrrand 2.5) [73]:



Teisest küljest, võrrandid (2.7) – (2.9) kirjeldavad Fe^{2+} taastumist Fe^{3+} ja H_2O_2 vahelises reaktsioonis [73]:



Fentoni oksüdatsiooni efektiivsus sõltub mitmest parameetrist nagu reagentide (H_2O_2 ja Fe^{3+}) kontsentratsioonist ja suhtest, lahuse pH-st, temperatuurist, saasteainete kontsentratsioonist ja reaktsiooni maatriksist, kusjuures esimesed parameetrid (reagendid ja pH) loetakse kriitilisteks. H_2O_2 kontsentratsioon määrab protsessis genereeritud $\cdot\text{OH}$ potentsiaali, mis sõltub ka Fe^{3+} kontsentratsioonist ja teistest töötingimustest. Liigne H_2O_2 kontsentratsioon viib siiski $\cdot\text{OH}$ radikaalide arvu vähenemisele ja nõrgemate $\text{HO}_2\cdot$ radikaalide tekkimisele (võrrand 2.5). Fe^{3+} mängib katalüsaatori rolli H_2O_2 lagundamise protsessis, kuigi liigne raua kontsentratsioon põhjustab $\cdot\text{OH}$ radikaalide püüdmisefekti ja suurenenud raua sademe kogust protsessi lõpus. Hüdroksüülradikaalide tootmine ja sellele järgnev saasteainete lagundamine Fentoni protsessis on efektiivne happelises pH (2.8–3.5) keskkonnas, kuna suuremad pH väärtused viivad Fe^{3+} väljasadenemisele [72]. Suurema lahustunud orgaaniliste ainete kontsentratsiooniga vesimaatriksites suureneb ka Fe^{3+} lahustuvus vees ning protsess on teostatav ka neutraalsele lähedases pH keskkonnas [74]. Üldiselt arvatakse, et temperatuuri tõus üle 90°C mõjutab negatiivselt Fentoni reaktsiooni H_2O_2 lagunemise põhjusel [72]. Hiljutised uuringud siiski näitasid,

et H₂O₂ suurenenud tarbimine kõrgemal temperatuuril intensiivistab •OH radikaalide teket ning järelikult suurendab oksüdatsiooni kiirust Fentoni protsessis [72, 75, 76].

Reaktsiooni maatriksi koostis mängib samuti suurt rolli Fentoni protsessis. Näiteks leiti, et reovees esinevad anorgaanilised ühendid – NaCl, Na₂CO₃ ja Na₂SO₃ võivad reageerida •OH radikaalidega inhibeerides nende juurdekasvu [72, 77]. Fentoni protsessi eelisteks on käitlemise lihtsus ja madal hind, kuid limiteeritavateks teguriteks on pH väärtuste ja reagentide kontsentratsioonide reguleerimise vajadus. Samuti võib probleemiks osutuda raua šlammi tekkimine ja selle kõrvaldamine protsessi lõpus, millega võib kaasneda sekundaarse keskkonnareostuse risk [69, 72].

Selleks et minimiseerida Fentoni protsessiga kaasnevaid puudusi on juurutatud kolm meetodit protsessi optimeerimiseks: heterogeenne Fentoni protsess, elektro-Fentoni protsess ja foto-Fentoni protsess. Foto-Fentoni protsessi eeliseks on madal raua šlammi tootmine, mille tõttu protsess on saanud olulist tähelepanu. UV-kiirguse või nähtava valguse kombinatsioon traditsioonilise Fentoni protsessiga suurendab katalüsaatorite võimsust ning seeläbi tõstab orgaaniliste ainete lagundamise efektiivsust. Sisuliselt kiirendab foto-Fentoni protsess Fe²⁺ ionide moodustumist Fe³⁺ fotolüüsi teel [69, 78]:



Lisaks otsene H₂O₂ fotolüüs samuti toodab •OH radikaale, mis osalevad orgaaniliste ainete lagundamisprotsessis [69]:



Foto-Fentoni protsessi põhikomponendiks on valgus, mille allikateks on kas ultraviolettkiirgus või päikese kiirgus. UV-kiirguse allikate rakendamine foto-Fentoni protsessis toob kaasa mitmeid puudusi nagu seadmete lühike eluiga, kõrge energiatarbimine, keskkonna saastatuse riskid ja suured kulud, mistõttu paremaks alternatiiviks on päikese energia kasutamine [69].

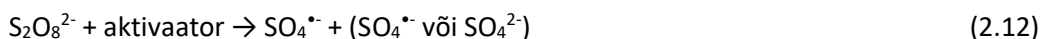
Fentoni ja foto-Fentoni protsesse kasutatakse laialdaselt näiteks OP, BPA, hormoonide, pestitsiidide ja ravimite eemaldamisel vesikeskkonnast ning eel- ja järeltöötlemisel bioloogilistes reovee puhastusprotsessides [74, 79]. Näiteks Šveitsis viidi läbi uuringud 32 mikrosasteaine (kaasaarvatud farmaatsiatooted ja pestitsiidid) eemaldamises olmereoveest neutraalsele lähedases (pH = 7,42) keskkonnas kasutades Fentoni ja foto-Fentoni meetodit. Katsetes kasutati 2 valguse allikat: 254 nm lainepikkusega UV-kiirgust ja simuleeritud päikesekiirgust. Fentoni protsess algsete reaktiivide kontsentratsiooniga (5 mg/l Fe²⁺ ja 50 mg/l H₂O₂) ei näidanud head

tulemust isegi 30 min töötlemise järel, kuid UV-kiirguse kasutamine samade tingimuste juures tõstis saasteainete lagundamise efektiivsust 31 %-lt kuni 97 %-ni ning 90 min töötlemise järel 100 %-ne lagundamise efektiivsus oli saavutatud. Simuleeritud päikesekiirguse katsetes samadel tingimustel õnnestus eemaldada ainult 47 % saasteainetest [74].

2.4.2 Aktiveeritud persulfaadi protsessid

Hüdrosüülradikaali põhised SOP nagu Fentoni, UV-fotolüüsi, osoneerimise ja heterogeense fotokatalüüsi protsessid on pika aja jooksul peetud põhilisteks mikrosaasteainete lagundamise protsessideks vesikeskkonnas. Viimastel aastakümnetel on hakatud siiski rohkem tähelepanu pöörama peroksidisulfaadist ehk persulfaadist (PS) ja peroksimonosulfaadist genereeritud sulfaatradikaalide ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) uurimistele. Sulfaatradikaalide avastamine ja hilisem rakendamine süvaoksüdatsiooniprotsessides on seotud peroksidisulfoonhappe sünteesiga, mis oli esimest korda teostatud 1878. aastal prantsuse keemiku M. Berthelot'i poolt [80, 81].

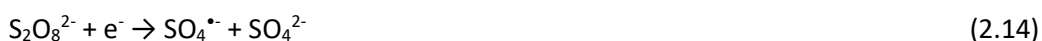
Persulfaat võib esineda naatrium-, kaalium- ja ammoniumpersulfaat sooladena ning sellel on mitmeid eeliseid nagu hea lahustuvus vees, suhteliselt madal hind ja keskkonnasõbralikkus. Aktiveerimata persulfaadi oksüdeerimispotentsiaal on suhteliselt väike ($E_0 = 2.01 \text{ V}$) [82, 83]. Toatemperatuuril stabiilset PS võib aktiveerida kasutades soojuse, UV-kiirguse, ultraheli, siirdemetallide, mineraalide või elektrokeemilist meetodit, mille tulemusel tekib üliaktiivne sulfaatradikaal [81, 82]:



Hüdrosüülradikaalidele sarnaselt on sulfaatradikaalid mitteselektiivsed oksüdeerijad suure oksüdeerimispotentsiaaliga ($E_0 = 2.6 \text{ V}$), mis on võimelised lagundada orgaanilisi aineid saavutades isegi nende täieliku mineralisatsiooni. Soojuse, UV-kiirguse ja ultraheli energia mõjutab PS aniooni põhjustades peroksiidsideme lõhustamist ning kahe sulfaatradikaali moodustumist [82]:



Persulfaat võib osaleda oksüdatsiooni taandamise reaktsioonides siirdemetallide elektronidooriga moodustades üksiku sulfaatradikaali [82]:



Sulfaatradikaalid reageerivad veega, mille tulemusel tekivad $\bullet\text{OH}$ radikaalid, mis omakorda suurendavad orgaaniliste ainete lagundamise efekti (võrrandid 2.15 ja 2.16) [82]:



Persulfaat võib otseselt reageerida orgaaniliste ühenditega ja moodustada sulfaatradikaale, mis tekitavad sekundaarseid reaktsioone (võrrand 2.17) või moodustada orgaanilisi radikaale (võrrand 2.18) [83, 84]:



kus R^{\bullet} - oksüdeeritud orgaanilised ühendid



Persulfaati võib aktiveerida siirdemetallide elektroni ülekandega, kasutades selliseid metalle nagu hõbe, vask, tsink, koobalt, mangaan ja raud. Raud on laialdaselt kasutatud uuringutes efektiivne aktivaator, mis on suhteliselt mittetoksiline, keskkonnasõbralik ja võrreldes teiste siirdemetallidega kuluefektiivne. Kahevalentne raud reageerib persulfaadiga, mille tulemusel tekivad sulfaatradikaalid [80, 82]:



Ebapiisav raua kontsentratsioon viib vähendatud PS tarbimiseni, kuid liiga suur Fe^{2+} kogus põhjustab sulfaatradikaalide püüdmiseefekti, mis vähendab orgaaniliste ainete lagundamise efektiivsust. Antud protsess väljendub Fe^{2+} ja $\text{SO}_4^{\bullet-}$ vahelises reaktsioonis [80, 82, 85]:



Maksimaalset saasteainete lagundamise efektiivsust võib saavutada järkjärgulise raua lisamisega persulfaadile. Näiteks bisfenool A lagundamise uuringud rauaga aktiveeritud persulfaadiga näitasid, et BPA lagundamise efektiivsus suureneb 49 %-st kuni 100 %-ni kasutades pidevat, järkjärgulist kontsentratsiooni suurendamist üksiku raua doosi lisamise asemel [80, 82, 86].

Olulist rolli PS aktiveerimise protsessis mängib pH, mille muutus mõjutab PS oksüdatsiooni potentsiaali. Happelises ($\text{pH} < 5$) keskkonnas osalevad vesiniku ioonid hüdroksüül- ja sulfaatradikaalide püüdmisprotsessis [87].

Persulfaati võib samuti aktiveerida kasutades UV-kiirgust ning vastava reaktsiooni tulemusena tekivad $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikaalid [80, 82]:



Oluliseks parameetrik UV/PS protsessis on UV-kiirguse lainepikkus. Kuigi 185 nm lainepikkusega UV-kiirgus näitas kõige parimat PS aktiveerimist, siiski väga laialdaselt kasutatakse ka 254 nm lainepikkust UV-kiirgusega aktiveeritud persulfaadi süsteemides. Antud lainepikkusega UV-kiirgusel on kõrge energiatõhususe juures ka suhteliselt suur reaktsiooni kiirus [80, 82, 88].

Uuringud näitavad, et sulfaatradikaal on võimeline lagundama mitmeid püsivaid mikroaasteaineid, nagu pestitsiidid, ravimid ja hormoonid väga lühikese aja jooksul. Näiteks Tais olid tehtud E2 lagundamise uuringud farmi päritoluga reovees kasutades UV/PS meetodit. Katsed viidi läbi toatemperatuuril (25°C) ja 5,0 pH juures fikseeritud E2 kontsentratsiooniga 3 mg/l. Tulemused näitasid, et PS kontsentratsiooni suurendamine 5 mg/l-st kuni 40 mg/l-ni parandas ka lagundamise efektiivsust 30 %-st kuni 98 %-ni 20 min jooksul. Samuti jõuti järeldusele, et kombineeritud UV/PS süsteem on kuni 1400 korda efektiivsem kui üksi UV-kiirguse või PS kasutamine E2 lagundamise protsessis [89].

2.5 Töö eesmärk

Antud töö eesmärgiks on anda ülevaade endokriinsüsteemi häirivatest ühenditest ning erinevatest võimalustest nende eemaldamiseks vesikeskkonnast. Ühtlasi uuritakse ja võrreldakse erinevate süvaoksüdatsiooniprotsesside – UV fotolüüsi, UV või UV/Fe²⁺ aktiveeritud persulfaadi ning kombineeritud persulfaadi ja vesinikperoksiidi süsteemide efektiivsust EHÜ lagundamisel nii ülipuhtas vees kui ka põhjavees 4-*n*-nonüülfenooli näitel.

Töös esitatakse ülevaade erinevate oksüdantide ja aktivaatori katsetatud dooside mõjust 4-*n*-nonüülfenooli lagundamisele ning oksüdantide ja aktivaatori jääkkontsentratsioonile. Samuti leitakse tõhusaim töötlusviis ning uuritava aine, oksüdandi ja aktivaatori dooside suhe.

3 EKSPERIMENTAALNE OSA

3.1 Kemikaalid ja materjalid

Ekspimentaalse osa katsetes ja analüüsidest olid kasutatud järgmised kemikaalid: 4-*n*-nonüülfenool ($C_{15}H_{24}O$, ≥ 98 %, molekulaarmass 220,35 g/mol), vesinikperoksiid (H_2O_2 , PERDROGEN™, 30 %), naatriumpersulfaat ($Na_2S_2O_8$, ≥ 99 %), raud(II)sulfaatheptahüdraat ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$, > 99 %), kaaliumjodiid (KI, ≥ 99 %), naatriumvesinikkarbonaat ($NaHCO_3$, 99%), etanool (C_2H_6O , EtOH, ≥ 99 %), metanool (CH_4O , ≥ 99 %), atsetonitriil (C_2H_3N , Chromasolv™, $\geq 99,9$ %), sipelghape (CH_2O_2 , ≥ 98 %) ja etaanhape ($C_2H_4O_2$, ≥ 98 %). Lahuste valmistamiseks kasutati kohapeal toodetud ülipuhast (ÜV) ehk bidestilleeritud vett ja põhjavett (PV).

3.2 Põhjavee omadused

Nonüülfenooli lagundamise katsetes kasutatud põhjavee proovid olid võetud 2018 aasta augustis (puuraugu sügavus 19 m, Harjumaa). Põhjavee proovid hoiti temperatuuril $+4^\circ C$ ning enne katsete algust soojendati vesivannil toatemperatuurini üles ja filtreeriti vaakuumfiltriga läbi 0,45 μm suuruste pooridega filtri. Põhjavee omadused on antud tabelis 3.1.

Tabel 3.1 Põhjavee keemiline koostis ja põhiomadused

Parameeter	Ühik	Väärtus
pH		7,94
Alkaliteet	mgCaCO ₃ /l	342
Elektrijuhtivus	$\mu S/cm$	763
Orgaanilise süsiniku üldsisaldus (TOC)	mg/l	16,40
Fe ²⁺	mg/l	0,005
Üldraud	mg/l	0,038
F ⁻	mg/l	0,269
Cl ⁻	mg/l	73,57
NO ₂ ⁻	mg/l	0,627
NO ₃ ⁻	mg/l	1,127
PO ₄ ³⁻	mg/l	-
SO ₄ ²⁻	mg/l	34,94

3.3 Nonüülfenooli töölahus

Nonüülfenooli töölahuse valmistamiseks kasutati eelnevalt valmistatud nonüülfenooli baaslahust kontsentratsiooniga 4,5 mmol/l metanoolis. Baaslahus hoiti külmkapis ja soojendati enne töölahuse valmistamist vesivannis kuni toatemperatuurini üles. Töölahuse valmistamiseks võeti 11 ml baaslahust ning segati 10 min jooksul 1000 ml ülipuhta veega või põhjaveega, kasutades magnetsegajat. Saadud töölahuse kontsentratsioon oli 50 µmol/l.

3.4 Vesinikperoksiidi töölahus

Vesinikperoksiidi kontsentratsiooniga 0,04 mmol/l töölahuse valmistamiseks segati 0,5 ml 30 %-st H₂O₂ 100 ml bidestilleeritud veega. Vesinikperoksiidi töölahuse kontsentratsioon kontrolliti kvartsküvetiga spektrofotomeetri (Genesys 10S, Thermo Scientific) abil lainepikkusel 254 nm ning seejärel arvutati järgmise valemi järgi:

$$C = \frac{A}{\epsilon \cdot l}, \quad (3.1)$$

kus C - vesinikperoksiidi lahuse molaarne kontsentratsioon, M,

A - spektrofotomeetriliselt määratud vesinikperoksiidi lahuse proovi neelduvus,

ϵ - molaarne neeldumiskoeffitsient = 19,6 l/(mol·cm),

l - küveti pikkus = 1 cm.

3.5 Katsete läbiviimise meetodika

4-*n*-nonüülfenooli lagundamise katsetes UV, UV/PS, UV/PS/Fe²⁺, UV/PS/H₂O₂ ja UV/PS/H₂O₂/Fe²⁺ süsteemide abil kasutati kvartstoruga klaasist silindrilist perioodilist reaktorit, kuhu lisati 800 ml nonüülfenooli töölahust. Reaktor asetati vesivanni ja kaeti fooliumiga ümber konstantse temperatuuri (22 ± 1 °C) ülal hoidmiseks. Kiirusallikana fotokeemilistes reaktsioonides kasutati UV-C lampi (11 W, Philips TUV PL-S), mida paigutati kvartstoru sisse. Keskmine UV-C kiirguse intensiivsus oli 2,7 mW/cm². Lamp lülitati sisse 5 min enne iga katse algust, et tagada ühtlast kiirgust. Kõikide katsete pikkuseks oli 180 min ning kogu selle aja jooksul lahust reaktoris konstantselt segati kasutades magnetsegajat. UV/PS süsteemi katsetes lisati reaktorisse fikseeritud naatriumpersulfaadi kogus ja UV/H₂O₂ süsteemi katsetes kasutati arvutatud vesinikperoksiidi töölahuse maht.

UV/PS/H₂O₂ süsteemi katsetes lisati reaktorisse üheaegselt nii naatriumpersulfaat kui vesinikperoksiid. Katsetes kus aktiveerimiseks kasutati kahevalentset rauda, lisati reaktorisse kõigepealt 0,0027 g raud(II)sulfaatheptahüdraati ning peale selle täieliku lahustumist teised reagentid. NP analüüsiks võeti 4 ml proovid kindlaks määratud aegadel: 0., 5., 10., 15., 30., 60., 90., 120. ja 180. minutil ning oksüdatsioonireaktsiooni peatamiseks lisati 4 ml proovidele 0,4 ml etanooli.

3.6 Analüütilised meetodid

3.6.1 Nonüülfenooli kontsentratsiooni määramine

Nonüülfenooli kontsentratsiooni määramiseks kasutati kõrgefektiivset vedelikkromatograafilist meetodit. Ülipuhta veega proovid mahuga 1,5 ml analüüsiti kõrgsurvevedelikkromatograafi (HPLC, LC-20AD, Shimadzu) abil, mis oli varustatud Phenomenex Gemini (150 × 2,0 mm; 1,7 µm) NX-C18 (110 Å, 5 µm) kolonniga ning diodrividetektoriga (SPD-M20A, Shimadzu). Proovide analüüsimisel kasutati isokraatilist meetodit, kus eluent koosnes 15 % atsetonitriilist (hapendatud 0,3% sipelghappega) ja 85 % vesilahusest (hapendatud 0,3% sipelghappega). Voolukiiruseks oli 0,2 ml/min ja nonüülfenooli absorptsiooni uuriti lainepikkusel 210 nm. Aine kontsentratsiooni määrati piigi retentsiooniaja ja pindala järgi. Põhjavee proovid mahuga 1,5 ml analüüsiti kõrgsurvevedelikkromatograafi (9300 HPLC, YL Instrument) abil, mis oli varustatud Waters Bridge C18 (150 × 3,0 mm; 3,5 µm) kolonniga ja UV/Vis detektoriga. Proovide analüüsimisel kasutati isokraatilist meetodit, kus eluent koosnes 15 % vesilahusest (hapendatud 0,1% etaanhappega) ja 85 % atsetonitriilist. Voolukiiruseks oli 0,3 ml/min ja nonüülfenooli absorptsiooni uuriti lainepikkusel 210 nm. Aine kontsentratsiooni määrati piigi retentsiooniaja ja pindala järgi.

3.6.2 Persulfaadi jääkkontsentratsiooni määramine

Persulfaadi jääkkontsentratsiooni määramiseks võeti proovid 5., 60., 120. ja 180. minutil. Kontsentratsiooni määramiseks valmistati ette proov, mis sisaldas 0,5 g KI, 0,05 g NaHCO₃ ja 10 ml bidestilleeritud vett ning võrdlemiseks nullproov, milles lahustati 0,05 g NaHCO₃ 10 ml bidestilleeritud vees. Mõlemasse katseklaasi lisati 0,4 ml uuritavat proovi ning katseklaasid loksutati. 15 minuti möödumisel alates uuritava proovi lisamisest määrati jääkpersulfaadi absorptsioon lainepikkusel 352 nm spektrofotomeetrilisel meetodil (Genesys 10S, Thermo Scientific), kasutades selleks kvartsküveti. Persulfaadi jääkkontsentratsiooni määramiseks võeti aluseks spektrofotomeetris eelnevalt valmistatud kalibreerimisköver.

3.6.3 Vesinikperoksiidi jääkkontsentratsiooni määramine

Vesinikperoksiidi jääkkontsentratsiooni määramiseks võeti proovid 5., 60., 120. ja 180. minutil. Katseklaasi pipeteeriti 0,5 ml $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ töölahust (1.4 g $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ + 50 ml H_2SO_4 (konts.) \rightarrow 250 ml H_2O) ja 4,5 ml uuritavat proovi ning võrdlemiseks valmistati ette nullproov, milles kasutati 0,5 ml H_2SO_4 töölahust (50 ml H_2SO_4 (konts.) \rightarrow 250 ml H_2O) ja 4,5 ml uuritavat proovi. Mõlemat katseklaasi loksutati ning seejärel määrati vesinikperoksiidi absorptsioon lainepikkusel 410 nm spektrofotomeetrilisel meetodil (Genesys 10S, Thermo Scientific) kasutades selleks plastikküveti. Vesinikperoksiidi jääkkontsentratsiooni määramiseks võeti aluseks spektrofotomeetris eelnevalt valmistatud kalibreerimiskõver.

3.6.4 Fe^{2+} jääkkontsentratsiooni määramine

Kahevalentse raua jääkkontsentratsiooni määramiseks võeti proovid 5., 60. ja 180. minutil. Katseklaasi pipeteeriti 0,5 ml *o*-fenantroliini komplekslahust, mis koosnes 0,28 % *o*-fenantroliini lahusest, 2 N H_2SO_4 lahusest ja ammooniumatsetaadi puhverlahusest (400 g $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ + 500 ml 96 % $\text{CHCOOH}/1$ l H_2O) ning seejärel lisati 4,5 ml uuritavat proovi. Võrdlemiseks valmistati ette nullproov, milles kasutati 0,5 ml antud komplekslahust ja 4,5 ml bidestilleeritud vett. Katseklaasid loksutati ning peale 15 minuti möödumist alates proovi lisamisest katseklaasi määrati Fe^{2+} kontsentratsioon. Selleks kasutati plastikküvetiga spektrofotomeetrit (Genesys 10S, Thermo Scientific) lainepikkuse 492 nm juures. Fe^{2+} jääkkontsentratsiooni määramiseks kasutati spektrofotomeetris eelnevalt valmistatud kalibreerimiskõverat.

3.6.5 pH määramine

Nonüülfenooli lahuse pH-d määrati enne ja pärast iga katse lõppu. Mõõtmised teostati kasutades pH/ioon meetrit (Mettler Toledo S220).

4 TULEMUSED

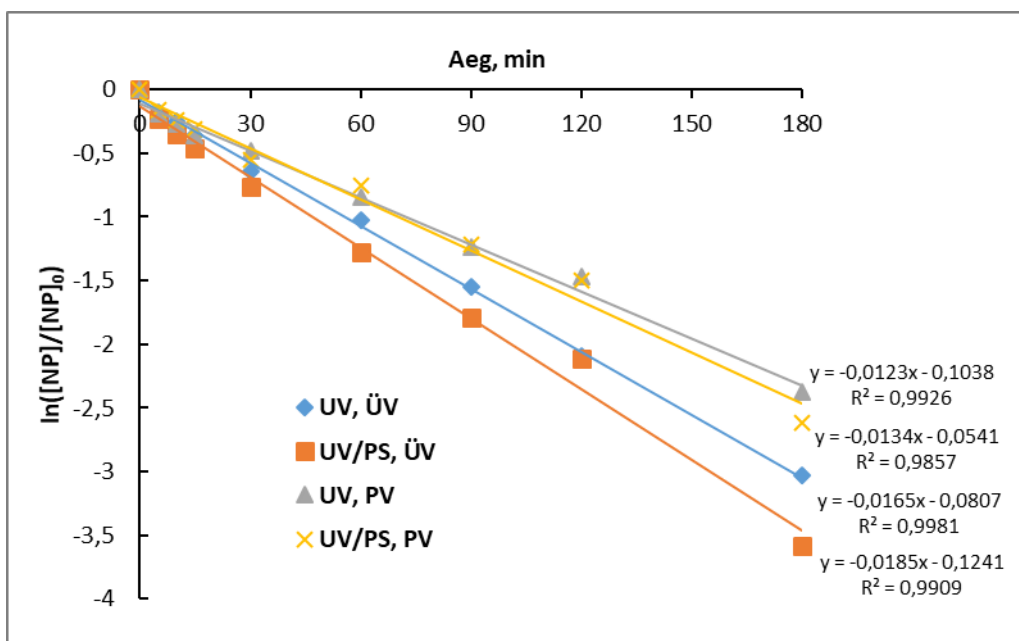
Antud töös uuriti 4-*n*-nonüülfenooli lagundamise efektiivsust nii ülipuhtas vees kui ka põhjavees kasutades erinevaid persulfaadi- ja vesinikperoksiidipõhiseid kombineeritud süvaoksüdatsiooniprotsesse. Uuritavateks objektideks olid UV, UV/PS, UV/PS/Fe²⁺, UV/PS/H₂O₂ ja UV/PS/H₂O₂/Fe²⁺ süsteemid, mille puhul leiti katselisel meetodil optimaalsed oksüdantide ja aktivaatori dooside suhted tõhusaima saasteaine eemaldamise meetodi leidmiseks. Töös on samuti uuritud loodusliku veemaatriksi mõju eemaldamise efektiivsusele. Kõikide katsete puhul oli nonüülfenooli lahuse algkontsentratsiooniks 50 µM ning pH₀ 5,91 ± 0,12 ülipuhta vee kohta ja 8,2 ± 0,15 põhjavee kohta. Katsete kestus oli 3 tundi.

4.1 UV fotolüüs ja UV/PS töötlus

UV ja UV/PS süsteemide katsetulemused näitasid, et NP lagundamise protsess allub pseudo-esimest järku reaktsiooni kineetikale ($R^2 \geq 0.99$) (Joonis 4.1) ning pseudo-esimest järku kiiruskonstandid on võimalik leida $\ln([NP]/[NP]_0)$ lineaarsest sõltuvusest ajast ning väljendada NP kontsentratsiooni suhtes valemi 4.1 abil:

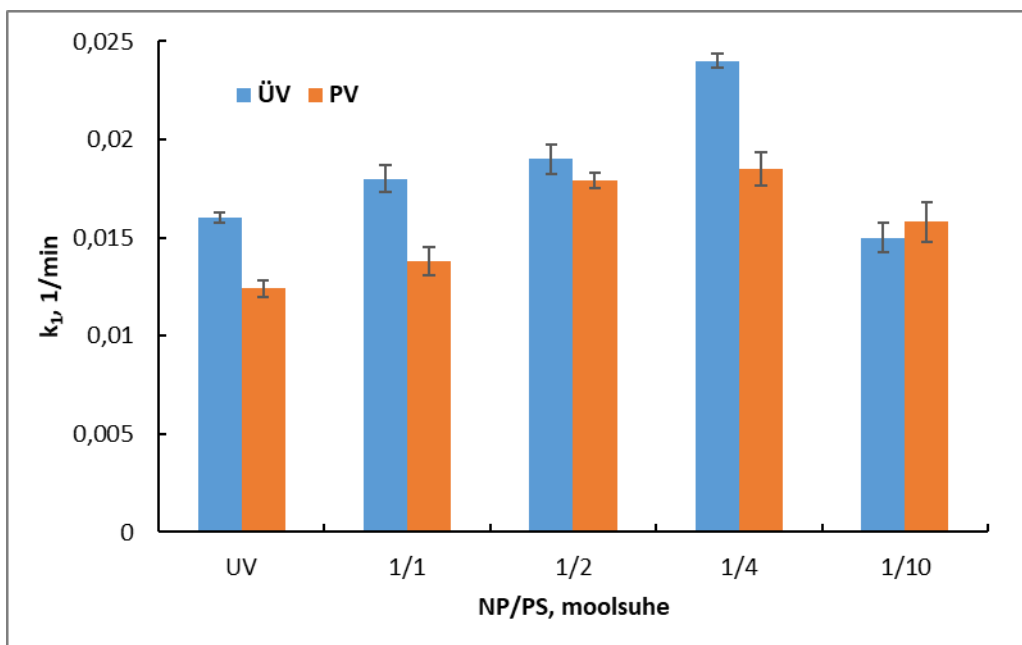
$$\frac{dC_{NP}}{dt} = -k_1 \cdot C_{NP}, \quad (4.1)$$

kus k_1 - pseudo-esimest järku kiiruskonstant ja C_{NP} - nonüülfenooli kontsentratsioon.



Joonis 4.1 Pseudo-esimest järku reaktsiooni kineetika NP lagundamisel UV ja UV/PS süsteemides ($[NP]_0 = [PS]_0 = 50 \mu\text{M}$)

UV ja UV/PS süsteemide katsetes uuriti persulfaadi erinevate dooside mõju nonüülfenooli lagundamise kiirusele. UV kiirgusega aktiveeritud persulfaadi oksüdatsiooni katsetes on kasutatud järgmised NP/PS molaarsed suhted: 1/1, 1/2, 1/4 ja 1/10. Joonisel 4.2 on esitatud nonüülfenooli lagundamise kiiruskonstantide sõltuvus reaktorisse lisatud PS doosist.



Joonis 4.2 NP lagundamise reaktsiooni kiiruskonstandid UV fotolüüsi ja UV/PS protsessides erinevate PS moolsuhete juures, ($[NP]_0 = 50 \mu\text{M}$)

Tulemused näitasid, et nii kunstlikus kui ka looduslikus veemaatriksis on kõige väiksem kiiruskonstant (0,016 1/min ülipuhta vee kohta ja 0,013 1/min põhjavee kohta) vaadeldav UV fotolüüsi süsteemi puhul. PS lisamine süsteemi ja järkjärguline oksüdandi doosi suurendamine kuni NP/PS moolsuhteni 1/4 tõstis NP lagundamise efektiivsust kuni 99 % ülipuhta vee kohta ja 97 % põhjavee kohta, mille tõestuseks on ka maksimaalsed reaktsiooni kiiruskonstandid antud persulfaadi doosil (0,024 1/min ja 0,019 1/min vastavalt). See näitab UV kiirgusega aktiveeritud persulfaadi tulemusel tekkinud sulfaatradikaalide (võrrand 2.21) suuremat potentsiaali NP lagundamisel võrreldes üksi fotolüüsi protsessiga. Siiski, edasine persulfaadi koguse suurendamine antud protsessis tõi kaasa kiiruskonstantide vähenemise ning nonüülfenooli lagundamise efektiivsuse langemise, mis on tõenäoliselt seotud vabade radikaalide püüdmiseefektiga. Sulfaat- ja hüdroksüülradikaalid reageerivad kas persulfaadiga (võrrandid 4.2 – 4.4) või toimuvad radikaalide omavahelised reaktsioonid, mille tulemusel tekib terve rida väiksema oksüdeerimisvõimega radikaale (võrrandid 4.5 – 4.10) [90]:





Katsetulemustest selgus, et nonüülfenooli lagundamise efektiivsus põhjavees on mõnevõrra väiksem kui ülipuhtas vees. Põhjuseks võib olla UV kiirguse absorptsioon looduslikus veemaatriksis esinenud orgaanilistesse ühenditesse ning vabade radikaalide reageerimine anorgaaniliste anioonidega (võrrandid 4.11 – 4.18) [91, 92]:



Vaatamata sellele on jooniselt 4.2 selgelt näha, et looduslikus veemaatriksis nonüülfenooli lagundamise efektiivsuse muutuse tendents sõltuvalt persulfaadi doosist jäljendab vastavat tendentsi kuntslikus veemaatriksis.

Tabelis 4.1 on kirjeldatud persulfaadi tarve UV/PS süsteemis NP/PS moolsuhete 1/1, 1/2, 1/4 ja 1/10 juures. Persulfaadi mõõdetud jääkkontsentratsioon reaktoris on väljendatud protsentides esialgsest kogusest. Kõikide moolsuhete juures toimus esimese 5 minuti jooksul sarnane persulfaadi tarve, kuid esimese tunni möödudes selgus, et PS tarbimine kasvab doosi suurenemisega. Kolmanda tunni lõpuks oli süsteemi jäänud kõige rohkem persulfaati 1/1 moolsuhte korral (39,42 % ÜV puhul ja 99,06 % PV puhul) ning kõige vähem 1/10 suhte korral

(9,83 % ÜV puhul ja 18,01 % PV puhul). Põhjuseks on eelnevalt kirjeldatud vabade radikaalide püüdmiseefekt ning sellest tingitud saasteainete lagundamise inhibeerimine (NP/PS moolsuhe 1/10). Nendest asjaoludest võib järeldada, et persulfaadi liigse kontsentratsiooni kasutamine süsteemis ei ole otstarbekas.

Tabel 4.1 Persulfaadi jääkkontsentratsioon UV/PS süsteemides erinevate NP/PS moolsuhete juures ($[NP]_0 = 50 \mu\text{M}$)

NP/PS moolsuhe	[PS] ₅ , %		[PS] ₆₀ , %		[PS] ₁₂₀ , %		[PS] ₁₈₀ , %	
	ÜV	PV	ÜV	PV	ÜV	PV	ÜV	PV
1/1	73,54	99,48	42,50	99,58	38,39	99,17	39,42	99,06
1/2	71,35	-*	34,74	-	28,49	97,97	27,97	-
1/4	81,26	97,29	53,33	92,03	42,00	53,85	35,36	47,24
1/10	86,05	96,34	13,59	29,95	11,16	19,12	9,83	18,01

*andmed puuduvad

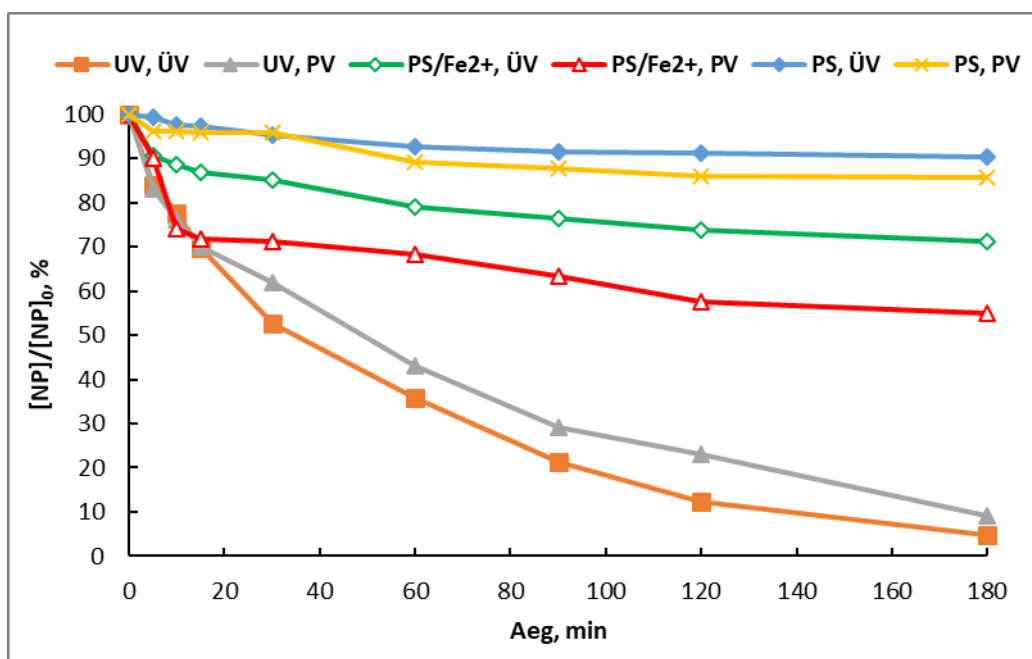
Uurides pH väärtuste muutust süsteemis sõltuvalt NP/PS dooside suurusest nonüülfenooli lagundamise protsessi 180. minutil (Tabel 4.2) selgus, et pH väärtus langeb PS doosi suurenemisega, mis on eeldatavasti seotud happeliste sulfaatioonide kui ka happeliste vaheproduktide tekkimisega süsteemis. Suurem PS kogus põhjustas ka suurema pH väärtuse languse. Võrdlemiseks on UV fotolüüsi protsessi lõpus mõõdetud pH väärtus, mis on teiste väärtustega võrreldes kõige suurem (4,85 ÜV puhul ja 8,00 PV puhul).

Tabel 4.2 UV ja UV/PS süsteemi pH väärtused 180. minutil

Süsteem (NP/PS moolsuhe)	pH ₁₈₀	
	ÜV	PV
UV fotolüüs	4,85	8,00
UV/PS (1/1)	3,89	7,96
UV/PS (1/2)	3,51	7,84
UV/PS (1/4)	3,40	7,66
UV/PS (1/10)	3,10	7,32

4.2 UV/PS/Fe²⁺ töötlus

Eelmises peatükis esitatud tulemused näitasid UV-kiirguse ja persulfaadi positiivset sünergilist mõju nonüülfenooli lagundamise kiirusele. Uuringu järgmise etapi eesmärgiks oli uurida kahevalentse rauaga aktiveeritud persulfaadi efektiivsust saasteaine lagundamise protsessis võrreldes fotolüüsiga. Joonisel 4.3 on toodud NP kontsentratsiooni muutus ajas UV, PS ja PS/Fe²⁺ süsteemides. Uuritud PS ja PS/Fe²⁺ oksüdatsiooni katsetes $[PS]_0$ oli 500 μM ehk NP/PS ja NP/PS/Fe²⁺ moolsuhted olid vastavalt 1/10 ja 1/10/1.

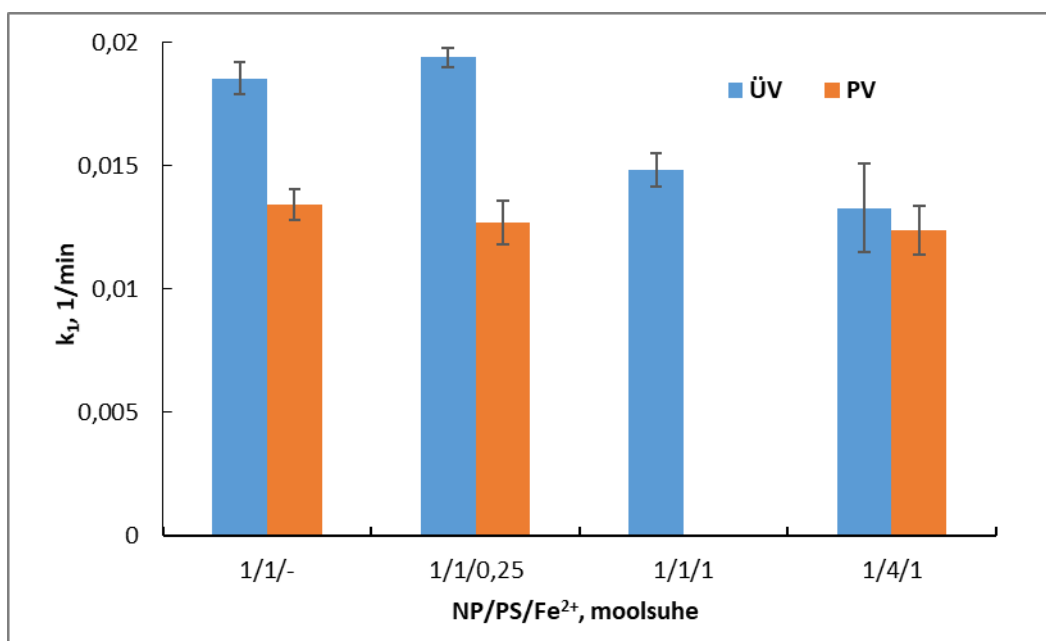


Joonis 4.3 NP kontsentratsiooni vähenemine ajas UV fotolüüsil, PS ja PS/Fe²⁺ süsteemides ($[NP]_0 = [Fe^{2+}]_0 = 50 \mu\text{M}$; $[PS]_0 = 500 \mu\text{M}$)

Katsetulemused näitasid, et ainult persulfaadi oksüdatsiooniga oli 3 tunni jooksul eemaldatud kõigest 10 % nonüülfenooli ülipuhtast veest ja 14 % põhjaveest. Kahevalentse raua lisamine persulfaadile parandas lagundamise efektiivsust kuni 29 % ÜV puhul ja 45 % PV puhul. PS/Fe²⁺ süsteemides toimus kiire NP lagundamine esimese 15 minuti jooksul ning seejärel lagundamise efektiivsus aeglustus. Selle põhjuseks on üliaktiivsete sulfaatradikaalide teke persulfaadi ja kahevalentse raua vahelises reaktsioonis (valem 2.19), kus toimub kohene PS lagunemine ja Fe³⁺ kiire tekkimine Fe²⁺ oksüdatsiooni tulemusel, millega kaasneb ka saasteaine lagundamise võime suurenemine protsessi alguses. Võrreldes NP lagunemise võimet erinevas veemaatriksis võib järeldada, et PS ja PS/Fe²⁺ süsteemides toimub saasteaine lagundamine efektiivsemalt põhjavees, kuna põhjavee koostises olevad komponendid võivad samuti alluda oksüdatsiooniprotsessile, mis soodustavad NP lagundamise efektiivsust. UV fotolüüsi rakendamine näitas siiski parimat

efektiivsust ja suutis lagundada 3-tunnilise töötlemise jooksul 95 % nonüülfenooli ülipuhtast veest ja 91 % põhjaveest. Mõningane vaadeldud NP lagundamise efektiivsuse vahe veemaatriksite vahel viitab UV kiirguse võimalikule absorptsioonile põhjavees.

Kuna selgus, et kahevalentse rauaga aktiveeritud persulfaat ei ole piisavalt võimeline efektiivselt eemaldama nonüülfenooli vesikeskkonnast, siis otsustati kontrollida mõlema aktivaatori - UV ja Fe^{2+} - koosmõju PS aktiveerimisele. Seega, UV/PS/ Fe^{2+} süsteemide puhul võrreldi erinevate PS and Fe^{2+} kontsentratsioonide efektiivsust nonüülfenooli lagundamisel (Joonis 4.4)



Joonis 4.4 NP lagundamise reaktsiooni kiiruskonstandid UV/PS ja UV/PS/ Fe^{2+} protsessides erinevate NP/PS ja NP/PS/ Fe^{2+} moolsuhete juures ($[\text{NP}]_0 = 50 \mu\text{M}$)

UV/PS/ Fe^{2+} süsteemide katsetulemused näitasid, et NP lagundamise protsess allub samuti pseudo-esimest järku reaktsiooni kineetikale. Samuti selgus, et lisaaktivaatori ehk kahevalentse raua väikese koguse (NP/PS/ Fe^{2+} moolsuhe 1/1/0,25) lisamine süsteemi intensiivistas vabade radikaalide teket ning suurendas mõnevõrra NP lagundamise kiirust ($k_1 = 0.019$ 1/min) ülipuhtas vees. Selles süsteemis eemaldati 97 % nonüülfenooli. Edasine raua koguse suurendamine süsteemis aeglustas oksüdatsiooni, mille tõestuseks on järsult vähenenud kiiruskonstant ($k_1 = 0.014$ 1/min). Põhjenduseks võib olla kahevalentse raua ja sulfaatradikaalide omavaheline reaktsioon (võrrand 2.20), mis vähendas vabade radikaalide efektiivsust oksüdeerimisel. Sarnane efekt oli vaadeldav suurema persulfaadi doosi lisamisega süsteemi, mille puhul saasteaine lagundamise reaktsioon langes veelgi ($k_1 = 0.013$ 1/min).

Kahevalentse raua doosi suurenemine UV/PS süsteemis ei toonud kaasa k_1 väärtuste olulist muutust, mida võib seletada loodusliku veemaatriksi algse pH väärtuse ja puhveromadustega (Tabel 3.1). Samuti on näha, et saasteaine lagundamine põhjavees toimub aeglasemalt kui ülipuhtas vees, mis on tingitud vabade radikaalide reageerimisest põhjavees sisalduvate ühenditega.

Tabelis 4.3 on esitatud persulfaadi tarve UV/PS/Fe²⁺ süsteemis erinevate Fe²⁺ ja PS koguste puhul. Alates esimese tunni lõpust kuni kogu protsessi lõpuni on jälgitav sarnane PS koguse vähenemise tendents mõlemas veemaatriksis. Kõige rohkem persulfaati (42,5 % ÜV korral ja 99,58 % PV korral) jäi alles UV/PS süsteemi. Kahevalentse raua lisamisega toimus kiirendatud sulfaatradikaalide tekkimine NP/PS/Fe²⁺ moolsuhtega 1/4/0,25 süsteemis, mida tõestab vähenenud PS kogus süsteemis (36,67 % ÜV korral ja 94,79 % PV korral). Kõige vähem persulfaati (7,27 ÜV korral ja 66,33 % PV korral) jäi UV/PS/Fe²⁺ süsteemi NP/PS/Fe²⁺ moolsuhtega 1/4/1, mis järjekordselt näitab, et kõige ebaefektiivsemas süsteemis vabade radikaalide arv kahaneb omavaheliste ja persulfaadiga reaktsioonide tõttu (võrrandid 4.2 – 4.10) ning toimub persulfaadi ebaratsionaalne kasutamine. Põhjavees on üldine persulfaadi tarve väiksem kui ülipuhtas vees, mis on seotud sulfaatradikaalide püüdmiseefektiga.

Tabel 4.3 Persulfaadi jääkkontsentratsioon UV/PS/Fe²⁺ süsteemides erinevate NP/PS ja NP/PS/Fe²⁺ moolsuhete juures ([NP]₀ = 50 µM)

Süsteem (NP/PS/Fe ²⁺ moolsuhe)	[PS] ₅ , %		[PS] ₆₀ , %		[PS] ₁₂₀ , %		[PS] ₁₈₀ , %	
	ÜV	PV	ÜV	PV	ÜV	PV	ÜV	PV
UV/PS (1/1/-)	73,54	99,48	42,50	99,58	38,39	99,17	39,42	99,06
UV/PS/Fe ²⁺ (1/1/0,25)	71,88	96,88	36,67	94,79	36,25	91,67	35,21	91,15
UV/PS/Fe ²⁺ (1/1/1)	71,51	-*	31,25	-	35,21	-	31,25	-
UV/PS/Fe ²⁺ (1/4/1)	73,39	95,93	7,27	66,33	8,82	47,25	7,27	33,41

*andmed puuduvad

Tabelis 4.4 on ära toodud UV/PS/Fe²⁺ süsteemide pH väärtused protsessi lõpus. Sarnaselt eelnevalt kirjeldatud UV/PS süsteemidega, langeb ka nende katsete puhul pH väärtus kolme tunni jooksul, mis on samuti tingitud happeliste sulfaatioonide kui ka happeliste vaheproduktide tekkest. PS doosi suurenemisega langeb ka pH väärtus.

Tabel 4.4 UV/PS/Fe²⁺ süsteemi pH väärtused 180. minutil

NP/PS/Fe ²⁺ moolsuhe	pH ₁₈₀	
	ÜV	PV
UV/PS/Fe ²⁺ (1/1/0,25)	3,88	8,41
UV/PS/Fe ²⁺ (1/1/1)	3,54	.*
UV/PS/Fe ²⁺ (1/4/1)	3,28	7,57

*andmed puuduvad

Tabel 4.5 kajastab kahevalentse raua kontsentratsiooni UV/PS/Fe²⁺ süsteemis erinevate PS ja Fe²⁺ dooside juures. Nende tulemuste põhjal võib näha, et oksüdatsiooni protsessi alguses Fe²⁺ doosi suurendamine tõi kaasa ka selle ligi 2 korda suurema tarbimise süsteemis, mis on seletatav kahevalentse raua reageerimisega vabade radikaalidega. Protsessi esimese tunni lõpuks toimub UV kiirguse toimel Fe²⁺ täielik regenereerimine. Katsetes põhjaveega sarnast kahevalentse raua taastumist ei jälgita.

Tabel 4.5 Fe²⁺ jääkkontsentratsioon UV/PS/Fe²⁺ süsteemides erinevate PS ja Fe²⁺ dooside juures ([NP]₀ = 50 μM)

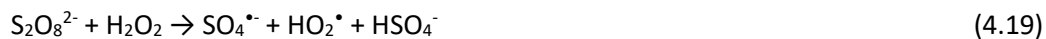
NP/PS/Fe ²⁺ moolsuhe	[Fe ²⁺] ₅ , %		[Fe ²⁺] ₆₀ , %		[Fe ²⁺] ₁₈₀ , %	
	ÜV	PV	ÜV	PV	ÜV	PV
1/1/0,25	98,57	81,14	98,14	52,43	94,29	26,86
1/1/1	50,00	.*	86,29	-	99,29	-
1/4/1	49,29	29,50	98,93	26,21	99,29	13,21

*andmed puuduvad

4.3 UV/PS/H₂O₂ ja UV/PS/H₂O₂/Fe²⁺ töötlus

Järgnevalt on uuritud persulfaadi süsteeme, kus PS aktiveerimiseks kasutati nii vesinikperoksiidi kui vesinikperoksiidi ja kahevalentse raua kombinatsiooni. Võrdluseks uuriti järgmisi nonüülfenooli lagundamiseks kasutatud süsteeme: H₂O₂ (NP/H₂O₂ moolsuhe 1/1), PS/H₂O₂ (NP/PS/H₂O₂ moolsuhe 1/1/0,25) ja PS/H₂O₂/Fe²⁺ (NP/PS/H₂O₂/Fe²⁺ moolsuhe 1/1/0,25/0,25) mõlema veemaatriksi korral. Joonisel 4.5 on esitatud NP kontsentratsiooni vähenemine ajas sõltuvalt erinevate süsteemide rakendamisest. Võrdlemiseks on esitatud eelnevalt kirjeldatud UV fotolüüsi lagundamise efektiivsuse kõverad. Ainult vesinikperoksiidi kasutamine saasteaine eemaldamisel oli väheefektiivne. Esimese 60 minutiga lagunes ülipuhtas vees ja põhjavees vastavalt ainult 12 % ja 11 % nonüülfenooli ning edasisel töötlemisel muutusid tulemused vähesel määral (3-4 %). Persulfaadi lisamisega süsteemi kolme tunni möödumisel saavutati vastavalt 25 %

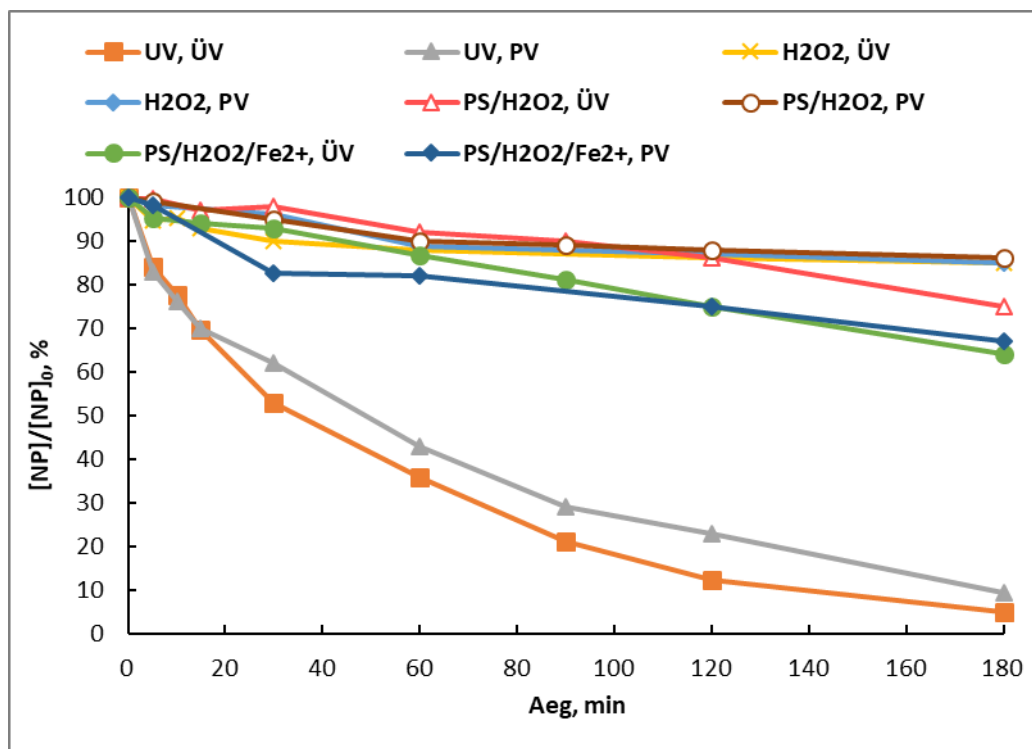
ja 14 % saasteaine lagundamist ülipuhtas vees ja põhjavees. Üldiselt toimub selles süsteemis persulfaadi aktiveerimine vesinikperoksiidi poolt ning reaktsiooni tulemuseks on $\cdot\text{OH}$ ja $\text{SO}_4^{\cdot-}$ radikaalide genereerimine (võrrandid 4.19 – 4.20) [93]:



Protsessi on kaasatud ka mitu ahelreaktsiooni (võrrandid 4.21 – 4.23):



Veel ühe aktivaatori (Fe^{2+}) lisamine protsessi suurendas vabade radikaalide tootmist ning tõstis lagundamise efektiivsust töötlemise lõpus võrdselt mõlemas vesikeskkonnas kuni 33-36 %-ni, mis on ligi 3 korda väiksem UV fotolüüsi efektiivsusest.



Joonis 4.5 NP kontsentratsiooni vähenemine ajas UV fotolüüsi, H_2O_2 , $\text{PS}/\text{H}_2\text{O}_2$ ja $\text{PS}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ süsteemides ($[\text{NP}]_0 = 50 \mu\text{M}$, $[\text{PS}]_0 = 500 \mu\text{M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = [\text{Fe}^{2+}]_0 = 12,5 \mu\text{M}$)

Tabelis 4.6 on näidatud vesinikperoksiidi jääkkontsentratsioon proovides vastavalt erinevatele süsteemidele.

Tabel 4.6 Vesinikperoksiidi jääkkontsentratsioon H_2O_2 , $\text{PS}/\text{H}_2\text{O}_2$ ja $\text{PS}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ süsteemis erinevate moolsuhete juures ($[\text{NP}]_0 = 50 \mu\text{M}$)

Süsteem (NP/PS/ H_2O_2 / Fe^{2+} moolsuhe)	$[\text{H}_2\text{O}_2]_5$, %		$[\text{H}_2\text{O}_2]_{60}$, %		$[\text{H}_2\text{O}_2]_{120}$, %		$[\text{H}_2\text{O}_2]_{180}$, %	
	ÜV	PV	ÜV	PV	ÜV	PV	ÜV	PV
H_2O_2 (1/1)	97,20	98,00	95,60	96,00	94,00	96,00	92,00	94,00
$\text{PS}/\text{H}_2\text{O}_2$ (1/1/0,25)	97,60	97,60	96,00	96,00	96,00	96,00	96,00	88,00
$\text{PS}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (1/1/0,25/0,25)	96,00	96,00	88,00	88,00	72,00	84,00	72,00	80,00

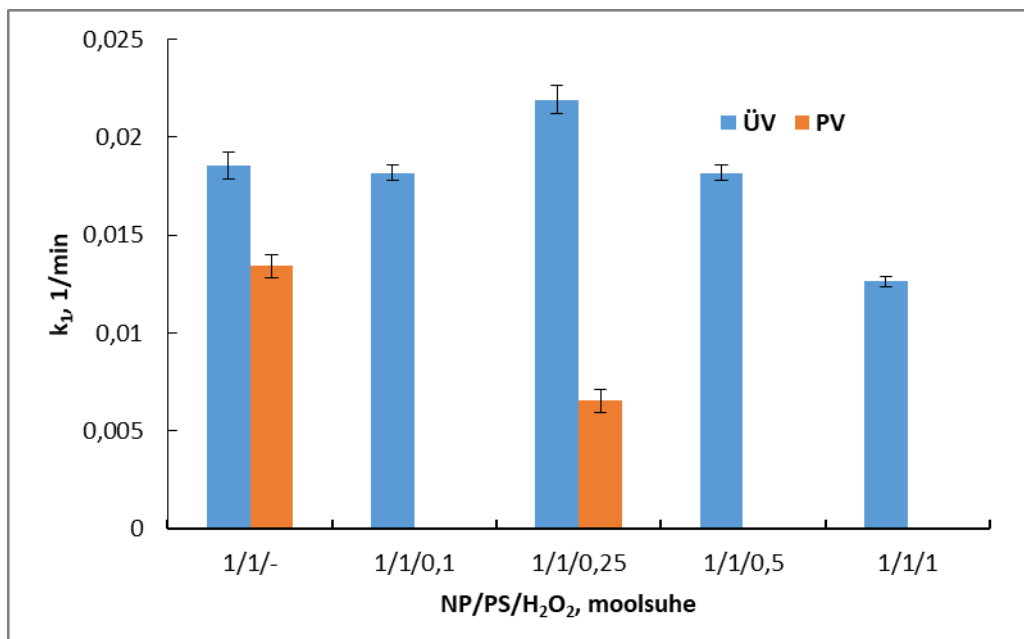
Tulemused näitasid, et suurema NP lagundamise efektiivsusega protsessides kaasnes suurem H_2O_2 tarve. Seega, kõige väiksem vesinikperoksiidi kogus jäi alles katsete lõpus $\text{PS}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ süsteemi puhul (72 % ÜV korral ja 80 % PV korral).

Sarnaselt persulfaadi põhiste süsteemidega, näitas vesinikperoksiidi sisaldavate oksüdatsiooni protsesside rakendamine märgatavat pH kahanemist (Tabel 4.7). Kõige väiksem pH väärtus oli 3,55 $\text{PS}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ protsessi lõpus ülipuhta vee süsteemis. Sama süsteemi rakendamine põhjavees näitas $\text{pH}_{180} = 8,48$.

Tabel 4.7 H_2O_2 , $\text{PS}/\text{H}_2\text{O}_2$ ja $\text{PS}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ süsteemi pH väärtused 180. minutil

Süsteem (NP/PS/ H_2O_2 / Fe^{2+} moolsuhe)	pH_{180}	
	ÜV	PV
H_2O_2 (1/-/1/-)	5,00	8,49
$\text{PS}/\text{H}_2\text{O}_2$ (1/1/0,25/-)	4,98	8,41
$\text{PS}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (1/1/0,25/0,25)	3,55	8,48

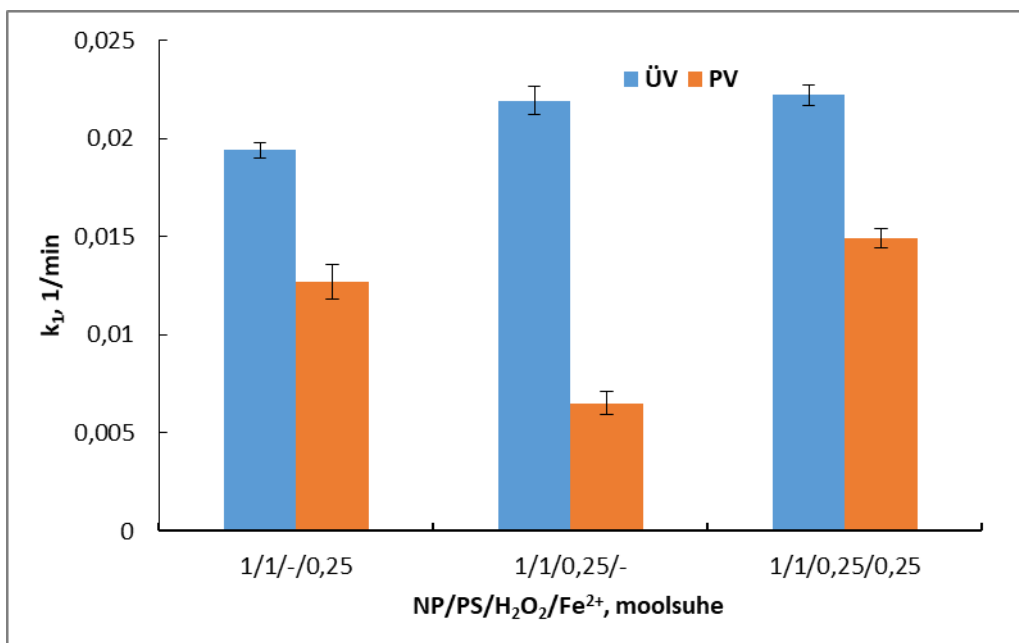
Eelnevate uuringute tulemused näitasid, et vesinikperoksiidiga aktiveeritud persulfaadil on nonüülfenooli lagundamise võime ligi 4 korda väiksem kui UV fotolüüsil. Sellest tulenevalt tekkis vajadus nii vesinikperoksiidi kui UV kiirguse aktiveeritud persulfaadi süsteemi katsete järele. Joonisel 4.6 võib näha NP lagundamise reaktsiooni kiirust $\text{UV}/\text{PS}/\text{H}_2\text{O}_2$ süsteemis sõltuvalt erinevatest oksüdantide doosidest.



Joonis 4.6 NP lagundamise reaktsiooni kiiruskonstandid UV/PS ja UV/PS/H₂O₂ protsessis erinevate NP/PS ja NP/PS/H₂O₂ moolsuhete juures ([NP]₀ = 50 μM)

Uuringu katsetulemustest järeldub, et ülipuhta veega UV/PS süsteemile lisatud väike kogus vesinikperoksiidi (NP/PS/H₂O₂ moolsuhe 1/1/0,1) ei parandanud oluliselt NP lagundamise efektiivsust, kuid vesinikperoksiidi koguse suurendamine kuni moolsuhteni 1/1/0,25 osutus tulemuslikuks, mille puhul õnnestus eemaldada 98 % nonüülfenooli ($k_1 = 0,022$ 1/min). Sarnane korrapära ei ole jälgitav süsteemis põhjaveega, kus reagentide samade kontsentratsioonide juures toimus vastupidine efekt ning kiiruskonstant langes ($k_1 = 0,007$ 1/min) kui võrrelda UV/PS süsteemi tulemusega ($k_1 = 0,013$ 1/min). Edasistes ÜV katsetes prooviti suurendada järk-järgult H₂O₂ doosi (NP/PS/H₂O₂ moolsuhted 1/1/0,5 ja 1/1/1), kuid see tõi kaasa lagundamise reaktsiooni aeglustumise võimalike radikaalide püüdmissreaktsioonide tõttu.

Järgnevates katsetes uuriti ja võrreldi omavahel kõige efektiivsemaks osutanud UV/PS/H₂O₂ (NP/PS/H₂O₂ moolsuhe 1/1/0,25) süsteemi UV/PS/Fe²⁺ (NP/PS/Fe²⁺ moolsuhe 1/1/0,25) ja UV/PS/H₂O₂/Fe²⁺ (NP/PS/H₂O₂/Fe²⁺ moolsuhe 1/1/0,25/0,25) süsteemidega. Joonisel 4.7 on näidatud reaktsioonide kiiruskonstantide tulemused vastavalt eelmainitud süsteemidele. Leiti, et UV/PS/H₂O₂ süsteemis oli nonüülfenooli eemaldamise efektiivsus 97 % ($k_1 = 0,022$ 1/min), kuid vesinikperoksiidiga samas kontsentratsioonis kahevalentse raua lisamine ülipuhtas vees UV/PS/H₂O₂ süsteemi oli vähetulemuslik. Samas põhjavees näitas see märkimisväärset tulemust, kus kiiruskonstant suurenes 2,3 korda. Vesinikperoksiidi lisamine UV/PS/Fe²⁺ süsteemi suurendas NP lagundamise kiirust nii ülipuhtas vees ($k_1 = 0,019$ 1/min kuni $k_1 = 0,022$ 1/min) kui ka põhjavees ($k_1 = 0,013$ 1/min kuni $k_1 = 0,015$ 1/min).



Joonis 4.7 NP lagundamise reaktsiooni kiiruskonstandid UV/PS/Fe²⁺, UV/PS/H₂O₂ ja UV/PS/H₂O₂/Fe²⁺ protsessides ([NP]₀ = [PS]₀ = 50 μM, [H₂O₂]₀ = [Fe²⁺]₀ = 12,5 μM)

Tabelis 4.8 on näidatud vesinikperoksiidi jääkkontsentratsiooni ajaline muutus oksüdatsiooni käigus vastavalt UV/PS/H₂O₂ ja UV/PS/H₂O₂/Fe²⁺ süsteemile. Tulemused näitasid, et kahevalentse rauda lisamisega süsteemi kaasneb suurem H₂O₂ tarve. Niisiis, UV/PS/H₂O₂/Fe²⁺ 3-tunnilise töötlemise lõpus jäi süsteemi 48 % ÜV kohta ja 68 % PV kohta algsest vesinikperoksiidi kontsentratsioonist. Kuigi H₂O₂ tarbimine oli põhjavees pärsitud, on selgelt väljakujunenud H₂O₂ tarbimise ja süsteemide vaheline seos mõlemas vesikeskkonnas.

Tabel 4.8 Vesinikperoksiidi jääkkontsentratsioon UV/PS/H₂O₂ ja UV/PS/H₂O₂/Fe²⁺ süsteemis erinevate moolsuhete juures ([NP]₀=50 μM)

Süsteem (NP/PS/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ moolsuhe)	[H ₂ O ₂] ₅ , %		[H ₂ O ₂] ₆₀ , %		[H ₂ O ₂] ₁₂₀ , %		[H ₂ O ₂] ₁₈₀ , %	
	ÜV	PV	ÜV	PV	ÜV	PV	ÜV	PV
UV/PS/H ₂ O ₂ (1/1/0,25)	97,62	96,00	95,00	96,00	90,00	92,00	83,33	88,00
UV/PS/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (1/1/0,25/0,25)	88,00	96,00	80,00	84,00	64,00	80,00	48,00	68,00

Vaadates pH muutuse tendentsi viimati mainitud süsteemides (Tabelid 4.7 ja 4.9) võib teha järelduse, et suurem oksüdeerijate ja aktivaatorite kogus põhjustab ka tõhusamat happeliste vaheproduktide teket süsteemis ning seetõttu langeb pH väärtus kiiremini ka UV/PS/H₂O₂/Fe²⁺ süsteemis.

Tabel 4.9 UV/PS/H₂O₂ ja UV/PS/H₂O₂/Fe²⁺süsteemi pH väärtused 180. minutil

Süsteem (NP/PS/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ , moolsuhe)	pH ₁₈₀	
	ÜV	PV
UV/PS/H ₂ O ₂ (1/1/0,25)	3,92	8,28
UV/PS/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (1/1/0,25/0,25)	3,69	8,24

Tabelis 4.10 kajastuvad kahevalentse raua jääkkontsentratsiooni andmed UV/PS/Fe²⁺ ja UV/PS/H₂O₂/Fe²⁺ süsteemis eelnevalt mainitud moolsuhte korral.

Tabel 4.10 Fe²⁺ jääkkontsentratsiooni UV/PS/Fe²⁺ ja UV/PS/H₂O₂/Fe²⁺ süsteemis ([NP]₀ = [PS]₀ = 50 µM, [H₂O₂]₀ = [Fe²⁺]₀ = 12,5 µM)

Süsteem (NP/PS/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ , moolsuhe)	[Fe ²⁺] ₅ , %		[Fe ²⁺] ₆₀ , %		[Fe ²⁺] ₁₈₀ , %	
	ÜV	PV	ÜV	PV	ÜV	PV
UV/PS/Fe ²⁺ (1/1/-/0,25)	98,57	81,14	98,14	52,43	94,29	26,86
UV/PS/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (1/1/0,25/0,25)	94,90	84,93	88,29	48,71	72,80	32,43

Katsetulemused näitavad, et väike kahevalentse raua kogus ei mõjuta tarbimise efektiivsust UV/PS/Fe²⁺ süsteemis ülipuhtas vees, kuid vesinikperoksiidi lisamine põhjustab kiiremat Fe²⁺ tarbimist ning UV/PS/H₂O₂/Fe²⁺ protsessi lõpuks jäi süsteemi 72,8 % kahevalentset rauda algsest Fe²⁺ kontsentratsioonist. Põhjavee maatriksis oli raua taandumine aeglustunud orgaaniliste ja anorgaaniliste ühendite poolt ning seetõttu oli ka raua jääkkontsentratsioon üldiselt väiksem kui kunstlikus veemaatriksis.

5 KOKKUVÕTE

Käesoleva magistritöö eesmärgiks oli anda ülevaade looduskeskkonnas esinevatest endokriinsüsteemi häirivatest ühenditest ning nende võimalikest vesikeskkonnast ärastamise viisidest. Töö ülesandeks oli uurida ja omavahel võrrelda endokriinhäirivaks ühendiks peetud nonüülfenooli lagundamise meetodeid nii ülipuhtas vees kui ka põhjavees rakendades selleks süvaoksüdatsiooniprotsesse: UV/PS, UV/PS/Fe²⁺, UV/PS/H₂O₂, UV/PS/H₂O₂/Fe²⁺ ja UV fotolüüsi. Uuringu katsetes kasutati erinevaid molaarseid suhteid, et leida kõige efektiivseim meetod ning kõige optimaalseimad oksüdeerijate ja aktivaatori doosid. Lisaks uuriti veemaatriksi mõju lagundamise efektiivsusele ning pH väärtuse ja oksüdatsiooni võime vahelist seost.

Katseliselt uuriti nonüülfenooli kontsentratsiooni vähenemist ajas ning oksüdeerijate ja aktivaatori erinevate dooside mõju saasteaine lagundamise reaktsiooni kiirusele. Tulemused näitasid, et kõige efektiivsemaks osutus UV/PS moolsuhtega 1/4 (NP/PS) töötlemise süsteem nii kunstlikus kui ka looduslikus veemaatriksis, kust eemaldati vastavalt 99 % ja 97 % nonüülfenooli. Persulfaadi doosi suurenemine põhjustas vabade radikaalide püüdmise efekti ning sellega seotud nonüülfenooli lagundamise efektiivsuse vähenemist. Seega toimus ka persulfaadi ebaratsionaalne kasutamine protsessi vältel.

Väga hea efektiivsus (97-98 %) oli saavutatud ka UV/PS/Fe²⁺ (NP/PS/Fe²⁺ moolsuhe 1/1/0,25), UV/PS/H₂O₂ (NP/PS/H₂O₂ moolsuhe 1/1/0,25) ja UV/PS/H₂O₂/Fe²⁺ (NP/PS/H₂O₂/Fe²⁺ moolsuhe 1/1/0,25/0,25) süsteemide puhul ülipuhtast veest NP lagundamisel, millest kõige efektiivsemaks osutus UV ja kahevalentse rauaga aktiveeritud PS/H₂O₂ süsteem. Sarnaselt persulfaadi doosi suurenemisega põhjustas ka liigne vesinikperoksiidi ja raua kogus nonüülfenooli lagundamise efektiivsuse langemist. Põhjavees oli samade süsteemidega tehtud katsetes lagundamise efektiivsus vähendatud kuni 88-93 %-ni, mis oli tõenäoliselt tingitud põhjavee koostisest ja neutraalsest pH keskkonnast. Vabade radikaalide reageerimine põhjavees sisaldavate anorgaaniliste ühenditega ja UV kiirguse absorptsioon looduslikult esinevatesse orgaanilistesse ühenditesse viib saasteaine lagundamise kiiruse vähenemiseni. Samuti oli jälgitav vesinikperoksiidi tarbe ja kahevalentse raua taastumise pärsimist looduslikus vesikeskkonnas.

Arvestades kõiki antud töö käigus saadud tulemusi võib väita, et kõik UV kiirgusega aktiveeritud süvaoksüdatsiooniprotsessid on paljutootavad nonüülfenooli sisaldava vee töötlemisel ning võivad anda olulist panust SOP rakendamisse reovee ja põhjavee töötlemise protsessidel. Kokkuvõtvalt võib järeldada, et kõige suuremat potentsiaali uuritud valdkonnas omab UV/PS

moolsuhtega 1/4 (NP/PS) süvaoksüdatsiooniprotsess, samal ajal kui UV/PS/H₂O₂/Fe²⁺
moolsuhtega 1/1/0,25/0,25 (NP/PS/H₂O₂/Fe²⁺) süsteem osutus ka perspektiivseks vee
töötlemisel.

ABSTRACT

Endocrine disrupting compounds (EDCs) are chemicals that are structurally closely related to natural hormones and that mimic them in a living body and damage endocrine functions, such as growth, development, metabolism and reproductive processes. Most EDCs consist of synthetic substances that are widely used in industry, for example, in the production of various consumer goods, building materials and medicines, but there are also known compounds of plant origin. It is now well known that EDCs along with effluent from wastewater treatment plants enter water bodies and then easily diffuses into the natural environment, where they remain for a long time. EDCs are capable of accumulating in the tissues of aquatic organisms and spreading through the food network causing human and animal malformations. Given the widespread occurrence of these pollutants in the environment, it is important to develop strategies to prevent the spread of EDCs. To this end, various water/wastewater treatment technologies have been studied, such as physicochemical, biological and advanced oxidation processes (AOPs). The latter proved to be the most effective methods for removing micropollutants from the water environment and are based on the generation of free radicals with a very high oxidative potential.

The aim of this thesis was to provide an overview of EDCs in the natural environment and ways of their potential for elimination from the aquatic environment. The objective of the work was to study and compare methods for the degradation of nonylphenol (NP), which is considered an endocrine disrupting compound, both in ultrapure water and in groundwater by applying persulfate (PS)-based AOPs, such as UV/PS, UV/PS/Fe²⁺, UV/PS/H₂O₂, UV/PS/H₂O₂/Fe²⁺, and UV photolysis. In the experiments, various molar ratios of persulfate and activator(s) were used to find the most practical method and the optimal doses of oxidant and activator(s).

The results showed that 99 % and 97 % NP were decomposed during a 3 h-oxidation by the UV/PS system at a NP/PS molar ratio of 1/4 in ultrapure water and groundwater, respectively. Promising results (97-98 % NP were degraded) were also achieved in the UV/PS/Fe²⁺, UV/PS/H₂O₂ and UV/PS/H₂O₂/Fe²⁺ optimized systems in ultrapure water. In groundwater experiments with the same systems, the degradation efficiency was reduced to 88-93 %, probably due to the effect of groundwater composition. Considering the results of this study, it can be assumed that UV-induced PS-based AOPs are promising methods for treating NP-contaminated water matrices. The UV/PS system proved the most efficient process, while the UV/PS/H₂O₂/Fe²⁺ system has also great potential for effective water matrices treatment.

KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU

- [1] Kavlock, RJ, Daston, GP, DeRosa, C, Fenner-Crisp, P, Gray, LE, Kaattari, S, Lucier, G, Luster, M, Mac, MJ, Maczka, C, Miller, R, Moore, J, Rolland, R, Scott, G, Sheehan, DM, Sinks, T, Tilson, HA, Research needs for the risk assessment of health and environmental effects of endocrine disruptors: a report of the US EPA sponsored workshop, *Environmental Health Perspectives*, 104, 1996, 715-740.
- [2] Kabir, ER, Rahman, MS, Rahman, I, A review on endocrine disruptors and their possible impacts on human health, *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 40, 2015, 241–258.
- [3] Gore, AC, Crews, D, Doan, LL, La Merrill, M, Patisaul, H, Zota, A, Introduction to Endocrine Disrupting Chemicals (EDCs) – A Guide for Public Interest Organizations and Policy-makers, *Endocrine Society*, 2014, 7-59.
- [4] Futran Fuhrman, V, Tal, A, Arnon, S, Why endocrine disrupting chemicals (EDCs) challenge traditional risk assessment and how to respond, *Journal of Hazardous Materials*, 286, 2015, 589–611.
- [5] Beausoleil, C, Ormsby, J, Gies, A, Hass, A, Heindel, J, Holmer, ML, Nielsen, PJ, Munn, S, Schoenfelder, G, Low dose effects and non-monotonic dose responses for endocrine active chemicals: Science to practice workshop: Workshop summary, *Chemosphere*, 93, 2013, 847-856.
- [6] Damstra, T, Barlow, S, Bergman, A, Kavlock, R, Kraak, G, Global Assessment of the State of the Science of Endocrine Disruptors, *International Programme on Chemical Safety, WHO, 02.2*, 2002, 1-180.
- [7] Bar-El, DS, Reifen, R, Soy as an endocrine disruptor: cause for caution? *Journal of Pediatric Endocrinology and Metabolism*, 23, 2010, 855-861.
- [8] Gibson, DA, Saunders, PTK, Endocrine disruption of estrogen action and female reproductive tract cancers, *Endocrine-Related Cancer*, 21, 2014, 13-31.
- [9] Giulivo, M, Lopez de Alda, M, Capri, E, Barcelo, D, Human exposure to endocrine disrupting compounds: their role in reproductive systems, metabolic syndrome and breast cancer. A review. *Environmental Research*, 151, 2016, 251-264.
- [10] Bern, H, P, Blair, S, Brasseur, T, Colborn, G, Cunha, DW, Statement from the Work Session on Chemically Induced Alterations in Sexual Development: the Wildlife/human Connection, *The Wingspread Conference*, Racine, Wisconsin, 1991.
- [11] Berman T, Levine, H, Gamzu, R, Grotto, I, Trends in reproductive health in Israel: implications for environmental health policy, *Israel Journal of Health Policy Research*, 1, 2012, 1–34.
- [12] Bellingham, M, Fowler, P, Amezaga, MR, Rhind, SM, Cotinot, C, Mandon-Pepin, B, Exposure to a complex cocktail of environmental endocrine-disrupting compounds disturbs the

kisspeptin/GPR54 system in ovine hypothalamus and pituitary gland, *Environmental Health Perspectives*, 117, 2009, 1556–1562.

[13] Colborn, T, Clement, C, Chemically-induced Alterations in Sexual and Functional Development: The Wildlife/human Connection, *Advances in modern environmental toxicology*, 21, 1992, 1-403.

[14] Marty, MS, Carney, EW, Rowlands, JC, Endocrine disruption: historical perspectives and its impact on the future of toxicology testing, *Toxicological Sciences*, 120 (S1), 2011, S93–S108.

[15] Nowak, K, Jabłońska, E, Ratajczak-Wrona, W, Immunomodulatory effects of synthetic endocrine disrupting chemicals on the development and functions of human immune cells, *Environmental International*, 125, 2019, 350-364.

[16] Diamanti-Kandarakis, E, Bourguignon, JP, Giudice, LC, Hauser, R, 2009. Endocrine-disrupting chemicals: an endocrine society scientific statement, *Endocrine Reviews*, 30 (4), 2009, 293–342.

[17] Bacaloni, A, Cavaliere, C, Faberi, A, Foglia, P, Samperi, R, Laganà, A, Determination of isoflavones and coumestrol in river water and domestic wastewater sewage treatment plants, *Analytica Chimica Acta*, 531, 2005, 229–237.

[18] Stopper, H, Schmitt, E, Kobras, K, Genotoxicity of phytoestrogens, *Mutation Research*, 574, 2005, 139–155.

[19] Caliman, FA, Gavrilescu, M, Pharmaceuticals, personal care products and endocrine disrupting agents in the environment – a review, *Clean – Soil Air Water* 37 (4–5), 2009, 277–303.

[20] Wee, SY, Aris, AZ, Endocrine disrupting compounds in drinking water supply system and human health risk implication, *Environment International*, 106, 2017, 207-233.

[21] Rochman, CM, Lewison, RL, Eriksen, M, Allen, H, Cook, AM, Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in fish tissue may be an indicator of plastic contamination in marine habitats, *Science of the Total Environment*, 476, 2014, 622–633.

[22] Rudel, RA, Perovich, LJ, Endocrine disrupting chemicals in indoor and outdoor air, *Atmospheric Environment*, 43 (1), 2009, 170–181.

[23] Fasano, E, Bono-Blay, F, Cirillo, T, Montuori, P, Lacorte, S, Migration of phthalates, alkylphenols, bisphenol A and di (2-ethylhexyl) adipate from food packaging, *Food Control*, 27 (1), 2012, 132–138.

[24] Li, X, Ying, GG, Su, HC, Yang, XB, Wang, L, Simultaneous determination and assessment of 4-nonylphenol, bisphenol A and triclosan in tap water, bottled water and baby bottles, *Environment International*, 36 (6), 2010, 557–562.

[25] Amiridou, D, Voutsas, D, Alkylphenols and phthalates in bottled waters, *Journal of Hazardous Materials*, 185 (1), 2011, 281–286.

- [26] Barber, LB, Loyo-Rosales, JE, Rice, CP, Minarik, TA, Oskouie, AK, Endocrine disrupting alkylphenolic chemicals and other contaminants in wastewater treatment plant effluents, urban streams, and fish in the Great Lakes and Upper Mississippi River regions, *Science of the Total Environment*, 517, 2015, 195–206.
- [27] Björklund, K, Cousins, AP, Strömvall, AM, Malmqvist, PA, Phthalates and nonylphenols in urban runoff: occurrence, distribution and area emission factors, *Science of the Total Environment*, 407 (16), 2009, 4665–4672.
- [28] Luo, Y, Guo, W, Ngo, HH, Nghiem, LD, Hai, FI, Zhang, J, Liang, S, Wang, XC, A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment, *Science of the Total Environment*, 473, 2014, 619–641.
- [29] Salgueiro-González, N, Turnes-Carou, I, Besada, V, Muniategui-Lorenzo, S, LopezMahia, P, Prada-Rodríguez, D, Occurrence, distribution and bioaccumulation of endocrine disrupting compounds in water, sediment and biota samples from a European river basin, *Science of the Total Environment*, 529, 2015, 121–130.
- [30] Salgueiro-González, N, Turnes-Carou, I, Viñas, L, Besada, V, Muniategui-Lorenzo, S, López-Mahía, P, Prada-Rodríguez, D, Occurrence of alkylphenols and bisphenol A in wild mussel samples from the Spanish Atlantic coast and Bay of Biscay, *Marine Pollution Bulletin*, 106 (1), 2016, 360–365.
- [31] Huang, J, Nkrumah, PN, Li, Y, Appiah-Sefah, G, Chemical behavior of phthalates under abiotic conditions in landfills, *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 224, 2013, 39–52.
- [32] Fierens, T, Servaes, K, Van Holderbeke, M, Geerts, L, De Henauw, S, Sioen, I, Vanermen, G, Analysis of phthalates in food products and packaging materials sold on the Belgian market, *Food and Chemical Toxicology*, 50 (7), 2012, 2575–2583.
- [33] Fromme, H, Gruber, L, Schlummer, M, Wolz, G, Böhmer, S, Angerer, J, Mayer, R, Liebl, B, Bolte, G, Intake of phthalates and di (2-ethylhexyl) adipate: results of the Integrated Exposure Assessment Survey based on duplicate diet samples and biomonitoring data, *Environment International*, 33 (8), 2007, 1012–1020.
- [34] Petersen, J.H, Breindahl, T, Plasticizers in total diet samples, baby food and infant formulae, *Food Additives and Contaminants*, 17 (2), 2000, 133–141.
- [35] Koch, HM, Lorber, M, Christensen, KL, Pälme, C, Koslitz, S, Brüning, T, Identifying sources of phthalate exposure with human biomonitoring: results of a 48h fasting study with urine collection and personal activity patterns, *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 216 (6), 2013, 672–681.

- [36] Trasande, L, Sathyanarayana, S, Spanier, AJ, Trachtman, H, Attina, TM, Urbina, EM, Urinary phthalates are associated with higher blood pressure in childhood, *The Journal of Pediatrics*, 163 (3), 2013, 747–753.
- [37] Liu, Y, Chen, Z, Shen, J, Occurrence and removal characteristics of phthalate esters from typical water sources in northeast China, *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, 419349, 2013, 1-8.
- [38] Zhang, W, Jiang, F, Ou, J, Global pesticide consumption and pollution: with China as a focus, *Proceedings of the International Academy of Ecology and Environmental Sciences*, 1 (2), 2011, 125–144.
- [39] Ecobichon, DJ, Pesticide use in developing countries, *Toxicology*, 160 (1), 2001, 27–33.
- [40] Aris, AZ, Shamsuddin, AS, Praveena, SM, Occurrence of 17 α -ethynylestradiol (EE2) in the environment and effect on exposed biota: a review, *Environment International*, 69, 2014, 104–119.
- [41] Rearick, DC, Fleischhacker, NT, Kelly, MM, Arnold, WA, Novak, PJ, Schoenfuss, HL, Phytoestrogens in the environment, I: occurrence and exposure effects on fathead minnows, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 33 (3), 2014, 553–559.
- [42] Daughton, CG, Ternes, TA, Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change?, *Environmental Health Perspectives*, 107(6), 1999, 907–938.
- [43] Phillips, PJ, Smith, SG, Kolpin, DW, Zaugg, SD, Buxton, HT, Furlong, ET, Esposito, K, Stinson, B, Pharmaceutical formulation facilities as sources of opioids and other pharmaceuticals to wastewater treatment plant effluents, *Environmental Science & Technology*, 44 (13), 2010, 4910–4916.
- [44] Liu, Z, Kanjo, Y, Mizutani, S, Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment — physical means, biodegradation, and chemical advanced oxidation: A review. *Science of the Total Environment*, 407, 2009, 731–748.
- [45] Koumaki, E, Mamais, D, Noutsopoulos, C, Assessment of the environmental fate of endocrine disrupting chemicals in rivers, *Science of the Total Environment*, 628–629, 2018, 947–958.
- [46] Saal, FS, Akingbemi, BT, Belcher, SM, Birnbaum, LS, Crain DA, Eriksen, M, Farabollini, F, Guillette, LJ, Hauser, R, Heindel, JJ, Ho, SM, Hunt, PA, Iguchi, T, Jobling, S, Kanno, J, Keri, RA, Knudsen, KE, Laufer, H, LeBlanc, GA, Marcus, M, McLachlan, JA, Myers, JP, Nadal, A, Newbold, RR, Olea, N, Prins, GS, Richter, CA, Rubin, BS, Sonnenschein, C, Soto, AM, Talsness, CE, Vandenberg, JG, Vandenberg, LN, Walser-Kuntz, DR, Watson, CS, Welshons, WV, Wetherill, Y, Zoeller, RT Chapel Hill Bisphenol A Expert Panel Consensus Statement: integration of mechanisms, effects in animals and potential to impact human health at current levels of exposure, *Reproductive Toxicology*, 24, 2007, 131–138.

- [47] Bolong, N, Ismail, AF, Salim MR, Matsuura T, A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal, *Desalination*, 239, 2009, 229–246.
- [48] Vilela, CLS, Bassin, JP, Peixoto, R, S, Water contamination by endocrine disruptors: Impacts, microbiological aspects and trends for environmental protection, *Environmental Pollution*, 235, 2018, 546-559.
- [49] Pesticide Volatilization, *United States Environmental Protection Agency*, (2016), [WWW] <http://www2.epa.gov/reducing-pesticide-drift/pesticide-volatilization> (19.04.2019).
- [50] Melnick, R, Lucier, G, Wolfe, M, Hall, R, Stancel, G, Prins, G, Gallo, M, Reuhl, K, Ho, SM, Brown, T, Moore, J, Leakey, J, Haseman, J, Kohn, M, Summary of the National Toxicology Program's report of the endocrine disruptors low-dose peer re-view, *Environmental Health Perspectives*, 110, 2002, 427–431.
- [51] Lepom, P, Brown, B, Hanke, G, Loos, R, Quevauviller, P, Wollgast, J, Needs for reliable analytical methods for monitoring chemical pollutants in surface water under the European Water, Framework Directive, *Journal of Chromatography A*, 1216, 2009, 302-315.
- [52] Grover, DP, Zhou, JL, Frickers, PE, Readman, JW, Improved removal of estrogenic and pharmaceutical compounds in sewage effluent by full scale granular activated carbon: Impact on receiving river water, *Journal of Hazardous Materials*, 185, 2011, 1005-1011.
- [53] Ahmed, M, B, Zhou, JL, Ngo, HH, Guo, W, Thomaidis, NS, Xu, J, Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review, *Journal of Hazardous Materials*, 323, 2017, 274-298.
- [54] Dabrowski A, Podkoscielny P, Hubicki Z, Barczak M, Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review. *Chemosphere*, 58, 2005, 1049-1070.
- [55] Ruiz B, Cabrita I, Mestre AS, Parra JB, Pires J, Carvalho AP, Surface heterogeneity effects of activated carbons on the kinetics of paracetamol removal from aqueous solution. *Applied Surface Science*, 256, 2010, 5171-5175.
- [56] Newcombe G, Drikas M, Hayes R, The influence of characterised natural organic material on activated carbon adsorption: II. Effect on pore volume distribution and adsorption of MIB, *Water Research*, 31, 1997, 1065-1073.
- [57] Kim SD, Cho J, Kim IS, Vanderford BJ, Snyder SA, Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and wastewaters, *Water Research*, 41, 2007, 1013–1021.
- [58] Iwasaki, S, Fukuhara, T, Abe, I, Yanagi, J, Mouri, M, Iwashima, Y, Tabuchi, T, Shinohara, O, Adsorption of alkylphenols onto microporous carbons prepared from coconut shell, *Synthetic Metals*, 125, 2002, 207-211.

- [59] Snyder SA, Samer A, Redding AM, Cannon FS, De Carolis J, Oppenheimer J, Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination*, 202, 2007, 156–181.
- [60] Rajendran, RK, Lin, C, Huang, S, Kirschner, R, Enrichment, isolation, and biodegradation potential of long-branched chain alkylphenol degrading non-ligninolytic fungi from wastewater, *Marine Pollution Bulletin*, 125, 2017, 416-425.
- [61] Kim, S, Chu, KH, Al-Hamadani, YAJ, Park, CM, Jang, M, Kim, D, Yu, M, Heo, J, Yoon, Y, Removal of contaminants of emerging concern by membranes in water and wastewater: A review, *Chemical Engineering Journal*, 335, 2018, 896-914.
- [62] Kimura, K, Amy, G, Drewes, J, Heberer, T, Kim, T, Watanabe, Y, Rejection of organic micropollutants (disinfection by-products, endocrine disrupting compounds, and pharmaceutically active compounds) by NF/RO membranes, *Journal of Membrane Science*, 227, 2003, 113-121.
- [63] Dharupaneedi, S, P, Nataraj, S, K, Nadagouda, M, Reddy, KR, Shukla, SS, Aminabhavi, TM, Membrane-based separation of potential emerging pollutants, *Separation and Purification Technology*, 210, 2019, 850-866.
- [64] Chang, S, Waite, T, D, Schäfer, AI, Fane, AG, Adsorption of trace steroid estrogens to hollow fibre membranes, *Desalination*, 146, 2002, 381-386.
- [65] Jung, YJ, Kiso, Y, Park, HJ, Nishioka, K, Min, KS, Rejection properties of NF membranes for alkylphenols, *Desalination*, 202, 2007, 278-285.
- [66] Garcia-Rodríguez, A, Matamoros, V, Fontàs, C, Salvadó, V, The ability of biologically based wastewater treatment systems to remove emerging organic contaminants—a review, *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 2014, 11709.
- [67] Chiu, JMY, Degger, N, Leung, JYS, Po, BHK, Zheng, GJ, Richardson, BJ, Lau, TC, Wu, RSS, A novel approach for estimating the removal efficiencies of endocrine disrupting chemicals and heavy metals in wastewater treatment processes, *Marine Pollution Bulletin*, 112, 2016, 55-69.
- [68] Carballa, M, Omil, F, Lema, JM, Llombart, M, Garcia-Jares, C, Rodríguez, I, Gómez, M, Ternes, T, Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant, *Water Research*, 38, 2004, 2918-2926.
- [69] Zhang, M, Dong, H, Zhao, L, Wang, D, Meng, D, A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective, *Science of the Total Environment*, 670, 2019, 110-121.
- [70] Kanakaraju, D, Glass, BD, Oelgemoller, M, Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review, *Journal of Environmental Management*, 219, 2018, 189-207.

- [71] Miklos, DB, Remy, C, Jekel, M, Linden, KG, Drewes, JE, Hübner, U, Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment e A critical review, *Water Research*, 139, 2018, 118-131.
- [72] Bello, MM, Raman, AA, Asghar, A, A review on approaches for addressing the limitations of Fenton oxidation for recalcitrant wastewater treatment, *Process Safety and Environmental Protection*, 126, 2019, 119-140.
- [73] Santos, MSF, Alves, A, Madeira, LM, Paraquat removal from water by oxidation with Fenton's reagent, *Chemical Engineering Journal*, 175, 2011, 279-290.
- [74] De la Cruz, N, Gimenez, J, Esplugas, S, Grandjean, D, de Alencastro, LF, Pulgarin, C, Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge, *Water Research*, 46, 2012, 1947-1957.
- [75] Tuesta, JLD, De García-figueruelo, C, Quintanilla, A, Casas, JA, Rodriguez, JJ, Application of high-temperature Fenton oxidation for the treatment of sulfonation plant wastewater, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 90, 2015, 1839-1846.
- [76] Zazo, JA, Pliego, G, Blasco, S, Casas, JA, Rodriguez, JJ, Intensification of the Fenton Process by Increasing the Temperature, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50 (2), 2011, 866–870.
- [77] Manenti, DR, Soares, PA, Silva, TF, CV, Módenes, AN, Espinoza-Quiñones, FR, Bergamasco, R, Boaventura, RAR, Vilar, VJP, Performance evaluation of different solar advanced oxidation processes applied to the treatment of a real textile dyeing wastewater, *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 2015, 833-845.
- [78] Babuponnusami, A, Muthukumar, K, Removal of phenol by heterogenous photo electro Fenton-like process using nano-zero valent iron, *Separation and Purification Technology*, 98, 2012, 130-135.
- [79] Gmurek, M, Olak-Kucharczyk, M, Ledakowicz, S, Photochemical decomposition of endocrine disrupting compounds – A review, *Chemical Engineering Journal*, 310, 2017, 437-456.
- [80] Ike, IA, Linden, KG, Orbell, JD, Duke, M, Critical review of the science and sustainability of persulphate advanced oxidation processes, *Chemical Engineering Journal*, 338, 2018, 651-669.
- [81] Waclawek, S, Lutze, HV, Grübel, K, Padil, VVT, Černík, M, Dionysiou, DD, Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review, *Chemical Engineering Journal*, 330, 2017, 44-62.
- [82] Matzek, LW, Carter, KE, Activated persulfate for organic chemical degradation: A review, *Chemosphere*, 151, 2016, 178-188.

- [83] Oh, S, Kang, S, Chiu, P, Degradation of 2,4-dinitrotoluene by persulfate activated with zero-valent iron, *Science of the Total Environment*, 408, 2010, 3464–3468.
- [84] Evseev, AK, Khubutiya, MSh, Gol'din, MM, Volkov, AG, Koldaev, AA, Electrochemical Synthesis of Peroxodisulfates from Dilute Sulfate Solutions for Detoxification of Biological Media, *Russian Journal of Electrochemistry*, 44 (8), 2008, 901–909.
- [85] Vicente, F, Santos, A, Romero, A, Rodriguez, S, Kinetic study of diuron oxidation and mineralization by persulphate: Effects of temperature, oxidant concentration and iron dosage method, *Chemical Engineering Journal*, 170, 2011, 127-135.
- [86] Jiang, X, Wu, YL, Wang, P, Li, HJ, Dong, WB, Degradation of bisphenol A in aqueous solution by persulfate activated with ferrous ion, *Environmental Science and Pollution Research*, 20 (7), 2013, 4947–4953.
- [87] Wang, j, Wang, S, Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants, *Chemical Engineering Journal*, 334, 2018, 1502-1517.
- [88] Lin, C, Wu, M, UV/S₂O₈²⁻ process for degrading polyvinyl alcohol in aqueous solutions, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 85, 2014, 209-215.
- [89] Angkaew, A, Sakulthaew, C, Satapanajaru, T, Poapolathep, T, Chokejaroenrat, C, UV-activated persulfate oxidation of 17β-estradiol: Implications for discharge water remediation, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7, 2019, 102858.
- [90] Wang, S, Zhou, N, Removal of carbamazepine from aqueous solution using sonoactivated persulfate process. *Ultrasonics Sonochemistry*. 29, 2016, 156–162.
- [91] Kaur, B, Kuntus, L, Tikker, P, Kattel, E, Trapido, M, Dulova, N, Photo-induced oxidation of ceftriaxone by persulfate in the presence of iron oxides, *Science of the Total Environment*, 676, 2019, 165-175.
- [92] Kattel, E, Trapido. M, Dulova N, Oxidative degradation of emerging micropollutant acesulfame in aqueous matrices by UVA-induced H₂O₂/Fe²⁺ and S₂O₈²⁻/Fe²⁺ processes, *Chemosphere*, 171, 2017, 528-536.
- [93] Tsao, MS, Wilmarth, WK, Oxidation-reduction reactions involving inorganic substrates. Aqueous chemistry of inorganic free radicals, Part 3 - The kinetics and mechanism of the reaction of peroxydisulphate ion and hydrogen peroxide, *Discussions of the Faraday Society*, 29, 1960, 137–145.