ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ - ΜΙΚΡΟΡΥΠΑΝΣΗΣ

Διπλωματική Εργασία

Διάσπαση των αντιβιοτικών σουλφαμεθοξαζόλη και τριμεθοπρίμη σε υδατικά διαλύματα, υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου (UV/H_2O_2)

Άντρη Κουρούσιη

Επιβλέπων καθηγητής : Νικόλαος Ξεκουκουλωτάκης

Χανιά

Ιούνιος 2013

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική διατριβή εκπονήθηκε στα πλαίσια του Προπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης. Διεκπεραιώθηκε στο Εργαστήριο ΓΑΙΑ - εργαστήριο Μηχανικής Περιβάλλοντος του τμήματος Πολιτικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος κατόπιν συνεργασίας του Πολυτεχνείου Κρήτης με το Πανεπιστήμιο Κύπρου. Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου Δρ. Νίκο Ξεκουκουλωτάκη για την ανάθεση της παρούσας διπλωματικής. Ευχαριστίες επίσης εκφράζονται προς την Αναπληρώτρια καθηγήτρια Δέσπω Φάττα - Κάσινος για την παροχή του εργαστηρίου στο Πανεπιστήμιο Κύπρου καθώς και για την άριστη συνεργασία μας κατά την διάρκεια διεκπεραίωσης των πειραμάτων. Επίσης ευχαριστίες εκφράζονται προς τον καθηγητή Ευάγγελο Διαμαντόπουλο και την επίκουρη καθηγήτρια Δανάη Βενιέρη για τη συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή. Θα ήθελα ακόμη να ευχαριστήσω ιδιαιτέρως το Δρ. Ζαχαρία Φροντιστή για την πραγματικά πολύτιμη βοήθεια του όσων αφορά τον σχεδιασμό των πειραμάτων καθώς και την πολύ σημαντική αρωγή του καθ'όλη την διάρκεια εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου που με στήριξε καθ όλη την διάρκεια φοίτησης μου στα Χανιά, όπως επίσης και την οικογένεια Μαστοράκη για την υπέροχη φιλοξενία.

Περιεχόμενα

Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η αποτελεσματικότητα της διεργασίας UV-C/H_2O_2 στην απομάκρυνση μίγματος των αντιβιοτικών σουλφαμεθοξαζόλης (SMX) και τριμεθοπρίμης (TMP) σε αναλογία 5 προς 1 από υδατικά διαλύματα.

Μελετήθηκαν η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των αντιβιοτικών, η επίδραση του pH, η επίδραση της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου, η διαβίβαση οξυγόνου, η ταυτόχρονη απομάκρυνση των δύο αντιβιοτικών ή όχι, η επίδραση της έντασης της ακτινοβολίας ενώ παράλληλα έγιναν και κάποια προκαταρκτικά πειράματα φωτόλυσης παρουσία προσομοιωμένου ηλιακού φωτός για να εκτιμηθεί η τύχη των ουσιών στο περιβάλλον.

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου (batch reactor), εργαστηριακής κλίμακας και χωρητικότητας 600 mL. Υδατικα διαλύματα αρχικής συγκέντρωσης 62.5-250 μg/L SMX και 12.5–50 μg/L TMP επεξεργάστηκαν με υπεριώδη ακτινοβολία UV-C (254 nm) παρουσία 0-10 mg/L H_2O_2, σε διαφορετικές υδατικές μήτρες. Πιο συγκεκριμένα έγιναν πειράματα σε υπερκάθαρο νερό, εμφιαλωμένο νερό, υπερκάθαρο νερό με την προσθήκη 200 mg/L HCO_3^- , υπερκάθαρο νερό και 12 mg/L χουμικό οξύ, δευτεροβάθμια εκροή, αραιωμένη δευτεροβάθμια εκροή 1 προς 1 με υπερκάθαρο νερό, εκροή από πιλοτική μονάδα βιοαντιδραστήρα μεμβρανών (MBR) και τέλος δείγμα από επιφανειακό νερό (λίμνη περιοχής Αθαλάσσης, Λευκωσία).

Σύμφωνα με προκαταρκτικά πειράματα η ηλιακή φωτόλυση οδήγησε σε ελάχιστη μείωση (13% και 8% για τα SMX και TMP αντίστοιχα σε 1 ώρα), αντιθέτως στην περίπτωση της φωτόλυσης υπό την παρουσία UV-C ακτινοβολίας η απομάκρυνση 125 μg/L SMX ήταν πολύ γρήγορη (100% απομάκρυνση σε χρόνο μικρότερο από 10 λεπτά. Απεναντίας στην περίπτωση των 25 μg/L TMP η απομάκρυνση δεν ξεπέρασε το 72 % έπειτα από 60 λεπτά. Αναφορικά με την υδατική μήτρα η επίδραση της στην φωτολυτική αποδόμηση είναι και στις δυο περιπτώσεις πολύ μικρή με τα καλύτερα αποτελέσματα να επιτυγχάνονται πάντα στην περίπτωση που τα αντιβιοτικά ήταν διαλυμένα σε υπερκάθαρο νερό. Παράλληλα η μικρότερη απομάκρυνση παρατηρήθηκε όταν η υδατική μήτρα ήταν υπερκάθαρο νερό και 12 mg/L χουμικού οξέος.

Στην περίπτωση της φωτο-οξείδωσης παρατηρείται πλήρη διάσπαση 125 μg/L SMX και 25 μg/L TMP σε λιγότερο από 4 και 15 λεπτά αντίστοιχα σε υπερκάθαρο νερό παρουσία 10 mg/L H_2O_2. Παράλληλα σύμφωνα με τον λόγο της κινητικής σταθεράς της φωτόλυσης ως προς αυτή

της φωτο-οξείδωσης, η φωτόλυση είναι υπεύθυνη για το 66% και 22 % της διάσπασης για SMX και TMP αντίστοιχα πράγμα που υποδηλώνει ότι το κυρίαρχο μονοπάτι για την διάσπαση των αντιβιοτικών είναι η άμεση και η έμμεση οξείδωση μέσω ενεργών ριζών για την σουλφαμεθοξαζόλη και την τριμεθοπρίμη, αντίστοιχα.

Η επίδραση της υδατικής μήτρας είναι μικρή στην φωτό-οξείδωση του SMX, παρατηρήθηκε πλήρης διάσπαση σε όλες τις περιπτώσεις σε λιγότερο από 10 λεπτά. Στο TMP υπάρχει μεγαλύτερη επίδραση και ο χρόνος που απαιτείται αυξάνεται από τα 15 σε περισσότερο από 60 λεπτά.

Η επίδραση του pH τόσο στην φωτόλυση όσο και στην φωτο-οξείδωση είναι σχετικά μικρή με την μεγαλύτερη απόδοση της διεργασίας να παρατηρείται στο pH 3. Παράλληλα η μείωση της έντασης της ακτινοβολίας προκαλεί σημαντική μείωση της διάσπασης τόσο του SMX όσο και του TMP, ενώ η διαβίβαση οξυγόνου δεν είχε καμία επίδραση στη(φωτόλυση) είτε μείωσε ελαφρώς την απόδοση της διεργασίας στην περίπτωση της φωτο-οξείδωσης.

Η διεργασία φαίνεται να ακολουθεί κινητική ψευδο-πρώτης τάξης ως προς την συγκέντρωση των αντιβιοτικών. Η απομάκρυνση μειώνεται όσο αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση ενώ η παρουσία 25 μg/L TMP δεν έχει καμία επίδραση στην διάσπαση 125 μg/L SMX., ενώ μεταξύ των δύο αντιβιοτικών η ταχύτητα απομάκρυνσης του SMX είναι πολύ μεγαλύτερη.

Η απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα από το μίγμα SMX και TMP σε δευτεροβάθμια εκροή ήταν ελάχιστη (<10% σε μία ώρα) ενώ ως προς την φωτολυτική διάσπαση του υπεροξειδίου του υδρογόνου παρατηρείται μια μικρή καθυστέρηση στην δευτεροβάθμια εκροή συγκριτικά με το υπερκάθαρο νερό.

Η διεργασία UV-C/H_2O_2 είναι ικανή να απομακρύνει το μίγμα των αντιβιοτικών σε όλες τις περιπτώσεις σε χρόνο λιγότερο από 1 ώρα. Παρόλα αυτά ιδιαίτερη προσοχή θα πρέπει να δοθεί σε πιθανή αύξηση της τοξικότητας από τα ενδιάμεσα προϊόντα που προκύπτουν από την φωτόλυση και φωτο-οξείδωση, τόσο των αντιβιοτικών όσο και του οργανικού υλικού που υπάρχει στην υδατική μήτρα, στην περίπτωση πχ που είναι δευτεροβάθμια εκροή

1. Αντιβιοτικά και η τύχη τους στο περιβάλλον

1.l Ορισμός

Η λέξη αντιβιοτικό σημαίνει κυριολεκτικά ουσία «κατά της ζωής» (των βακτηρίων). Τα αντιβιοτικά ανήκουν σε μια μεγαλύτερη κατηγορία ενώσεων, οι οποίες καλούνται «αντιμικροβιακα» και περιλαμβάνουν φάρμακα, όπως η πενικιλίνη, η τετρακυκλίνη και η αμοξικιλλίνη. Αυτά τα φάρμακα χρησιμοποιούνται για. να σκοτώνουν βακτήρια χωρίς να προκαλούν βλάβη στον ξενιστή και δύνανται να. είναι φυσικής, ημισυνθετικής ή συνθετικής προέλευσης (Μπέζα, 2010).

Τα αντιβιοτικά. ανακαλύφθηκαν στην αρχή του προηγούμενου αιώνα. Παραδοσιακά τα αντιβιοτικά λαμβάνονται από φυσικές πηγές. Οι άνθρωποι γνώριζαν ανέκαθεν ότι κάποιες ουσίες, όπως γκι. παράδειγμα το ελαιόλαδο, το ξόδι και το αλάτι, συντελούν στην επούλωση των πληγών. Η σύγχρονη επιστήμη γνωρίζει πως οι ουσίες αυτές, για διαφορετικούς λόγους η κάθε μία, εμφανίζουν αντιμικροβιακή δράση. Η συστηματική γνώση των αντιβιοτικών είναι μία σύγχρονη κατάκτηση , που ξεκίνησε από ένα τυχαίο συμβάν. Ο Βρετανός επιστήμονας Flemmıng παρατήρησε εντελώς τυχαία, πως κάποιες καλλιέργειες μικροβίων καταστρέφονταν όταν έρχονταν σε επαφή με μύκητες του γένους *Penicillitım*. Την παρατήρηση αυτή ο Flemming μετέτρεψε σε επιστημονική επανάσταση. Απέδωσε την καταστροφή των μικροβιακών καλλιεργειών σε ουσίες που παράγουν οι μύκητες αυτοί. Σε λίγο καιρό, η πενικιλίνη. το πρώτο ανιτιβιοτικό, αναδύθηκε. Μετά την ανακάλυψη της πενικιλίνης άνοιξε ο δρόμος και για άλλα αντιβιοτικά. Το 1944 ανακαλύφθηκε το αντιβιοτικό στρεπτομυκίνη. Μελέτες που ακολούθησαν οδήγησαν στην ανακάλυψη πλήθους αντιβιοτικών, όπως η ακτινομυκίνη, και η νεομυκίνη από παράγωγα του γένους των βακτηρίων *Streptomyces*. Άλλα αντιβιοτικά ανακαλύφθηκαν από τότε είναι η βακιτρακίνη, η χλωραμοφενικόλη και σι τετρακυκλίνες, Από το 1970 και έπειτα, τα περισσότερα νέα αντιβιοτικά είναι συνθετικά προερχόμενα από χημικές μετατροπές φυσικών αντιβιοτικών (Δρίλια, 2005).

Σήμερα υπάρχουν αντιβιοτικά, όπως οι φθοροκινολόνες που είναι συνθετικά, δηλαδή δεν παράγονται από οργανισμούς, ενώ έχουν περάσει, χρόνια από την έναρξη της εφαρμογής τους και τα αντιβιοτικά έχουν αυξηθεί σε ποικιλία και σε αριθμό.

1.2 Κατάταξη των αντιβιοτικών με βάση τη χημική δομή τους

Τα αντιβιοτικά μπορεί να ταξινομηθούν με διάφορους τρόπους. Μία πρώτη ταξινόμηση των αντιβιοτικών είναι ο διαχωρισμός τους σε βακτηριοκτόνα και βακτηριοστατικά. Το βακτηριοκτόνα είναι ουσίες που σκοτώνουν εκλεκτικά τα βακτήρια, ενώ τα βακτηριοστατικά εμποδίζουν την ανάπτυξη των βακτηρίων με βακτηριακή αλληλεπίδραση (πρωτεϊνική παραγωγή, αντιγραφή του DNA, μεταβολισμός των κυττάρων). Ο πιο συνηθισμένος τρόπος κατάταξης των αντιβιοτικών είναι με βάση τη χημική τους δομή. Αντιβιοτικά με κοινά χαρακτηριστικά. στη δομή ανήκουν στην ίδια οικογένεια (Μπέζα, 2010). Στον Πίνακα 1.1 παρατίθενται οι κυριότερες οικογένειες των αντιβιοτικών με βάση τα κοινά χαρακτηριστικά στη δομή και το μηχανισμό δράσης τους καθώς και γνωστά αντιβιοτικά από την κάθε οικογένεια

Πίνακας 1.1 Κυριότερες ομάδες αντιβιοτικών και μηχανισμοί δράσης (Δρόσου, 2009)

Οικογένεια	Μηχανισμός Δράσης	Παράδειγμα
Πενικιλίνες	Αναστολή της σύνθεσης του βακτηριακού κυτταρικού τοιχώματος	Αμοξυκιλλίνη
Κεφαλοσπορίνες	Αναστολή της σύνθεσης του βακτηριακού κυτταρικού τοιχώματος	Κεφοταξίμη
Μακρολίδες	Αναστολή πρωτεινικής βακτηριακής σύνθεσης	Ερυθρομυκίνη
Τετρακυκλίνες	Αναστολή πρωτεινικής βακτηριακής σύνθεσης	Τετρακυκλίνη
Φθοροκινολόνες	Αναστολή σύνθεσης του DNA του βακτηρίου	Οφλοξασίνη
Σουλφοναμίδες	Εμποδίζει τον μεταβολισμό του κυττάρου με αναστολή των ενζυμων	Σουλφαμεθοαζόλη
Αμινογλυκοσίδες	Αναστολή πρωτεινικής βακτηριακής σύνθεσης	Αμικασίνη
Λινκοσαμίδες	Αναστολή πρωτεινικής βακτηριακής σύνθεσης	Λινκομυκίνη
Πεπτίδια	Αναστολή της σύνθεσης του βακτηριακού κυτταρικού τοιχώματος	Βακιτρακίνη
Άλλα	Αναστολή της σύνθεσης του βακτηριακού κυτταρικού τοιχώματος	Φουσιδικό οξύ

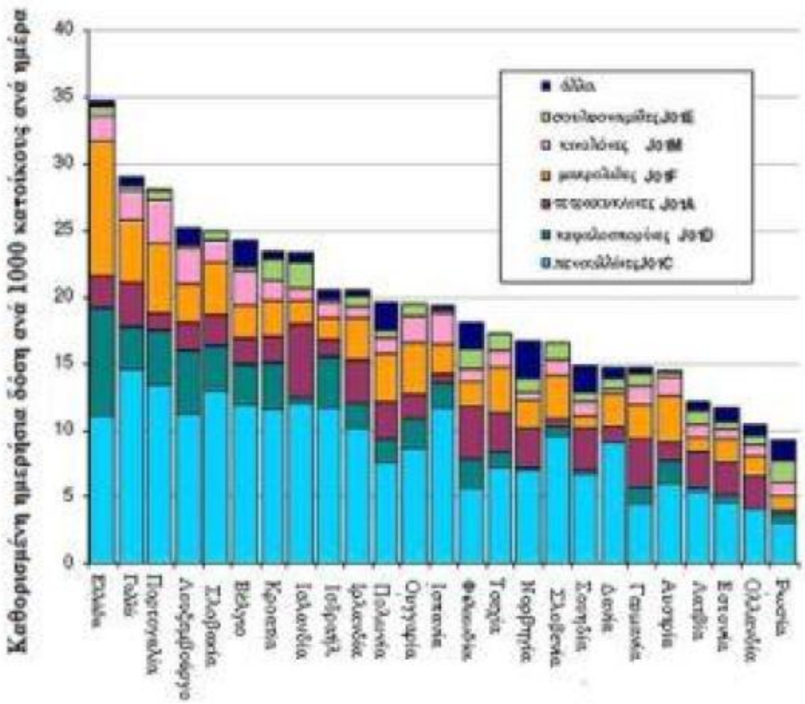
1.3 Κατανάλωση των αντιβιοτικών

Το: αντιβιοτικά χρησιμοποιούνται ευρέως στην ιατρική, την κτηνιατρική και τις υδατοκαλλιέργειες για την πρόληψη και τη θεραπεία βακτηριακών μολύνσεων αλλά και ως επιταχυντές ανάπτυξης. Πρόσφατα η Ευρωπαϊκή Ένωση νομοθέτησε γα τη σταδιακή απόσυρση των αντιβιοτικών, ως επιταχυντών ανάπτυξης στην κτηνοτροφία. Εκτιμάται ότι παγκόσμια καταναλώνονται συνολικά ποσότητες μεταξύ 100.00 έως 200.000 τόνων ανά έτος. Οι τεράστιες ποσότητες αντιβιοτικών που καταναλώνονται αυξάνουν την πιθανότητα ανάπτυξης ανθεκτικότητας στα βακτήρια αλλά επηρεάζουν και την ανάπτυξη του ανθρώπου, Υπάρχουν μελέτες που συσχετίζουν την αύξηση του ρυθμού ανάπτυξης του ανθρώπου τις τελευταίες δεκαετίες με την αναστολή ανάπτυξης της χλωρίδας του εντέρου χωρίς να έχει εξακριβωθεί ο μηχανισμός που συνδέει τα. δύο φαινόμενα (Ternak, 2005). Σήμερα χρησιμοποιούνται αρκετές εκατοντάδες αντιβιοτικών ενώ δε υπάρχουν διαθέσιμα στοιχεία για την παγκόσμια κατανάλωσή τους, ή τα όποια στοιχεία υπάρχουν είναι ανομοιογενή. Υπάρχουν αντιβιοτικά που εγκρίνεται η χρησιμοποίηση τους σε μία χώρα. και απαγορεύεται σε μία άλλη.

Το μοντέλο κατανάλωσης των αντιβιοτικών και γενικότερα. των φαρμακευτικών ουσιών διαφέρει σημαντικά από χώρα. σε χώρα. και στην εξέλιξη του χρόνου, Νέα αντιβιοτικά εγκρίνονται για χρήση και εισάγονται σε μία χώρα ενώ άλλα καθίστανται λιγότερο δημοφιλή. Για παράδειγμα κάποια αντιβιοτικά παρουσιάζουν αυξητική τάση στην κατανάλωση τους τα έτη 1996-2004 στη Γερμανία και γι αυτό: τα συστατικά αναμένονται υψηλότερες συγκεντρώσεις στα απόβλητα Το αντίθετο ισχύει για τα λιγότερο χρησιμοποιούμενα. Επιπλέον, η κατανάλωση μπορεί να. ποικίλλει από εποχή σε εποχή, το χειμώνα λόγω μεγαλύτερης; ροής αναμένονται διαφοροποιημένες συγκεντρώσεις αυτών σε επιφανειακά. ύδατα. Τα ανωτέρω θα πρέπει να ληφθούν υπόψη όταν γίνονται εκτιμήσεις περιβαλλοντικού κινδύνου

Η κατανάλωση αντιβιοτικών στην ιατρική ανά άνθρωπο όπως επίσης και το ποσοστό του κάθε αντιβιοτικού στη συνολική κατανάλωση, ποικίλει από χώρα σε χώρα. Η χρήση των αντιβιοτικών, η οποία εκφράζεται σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO) ως η καθορισμένη ημερήσια δύση (DDD), ποικίλλει από χώρα. σε χώρα ενώ δεδομένα για την κάθε χώρα υπάρχουν καταχωρημένα στην ιστοσελίδα του Ευρωπαϊκού Δικτύου Επιτήρησης της κατανάλωσης των αντιμικροβιακών (European Surveillance

Antimicrobials Consumption, ESAC). Στο σχήμα 1.2 φαίνεται η εξωνοσοκομειακή κατανάλωση διαφόρων ομάδων αντιβιοτικών στις 25 Ευρωπαϊκές χώρες το έτος 2005, ταξινομημένα σε θεραπευτικές κατηγορίες (Muller et al ., 2007).



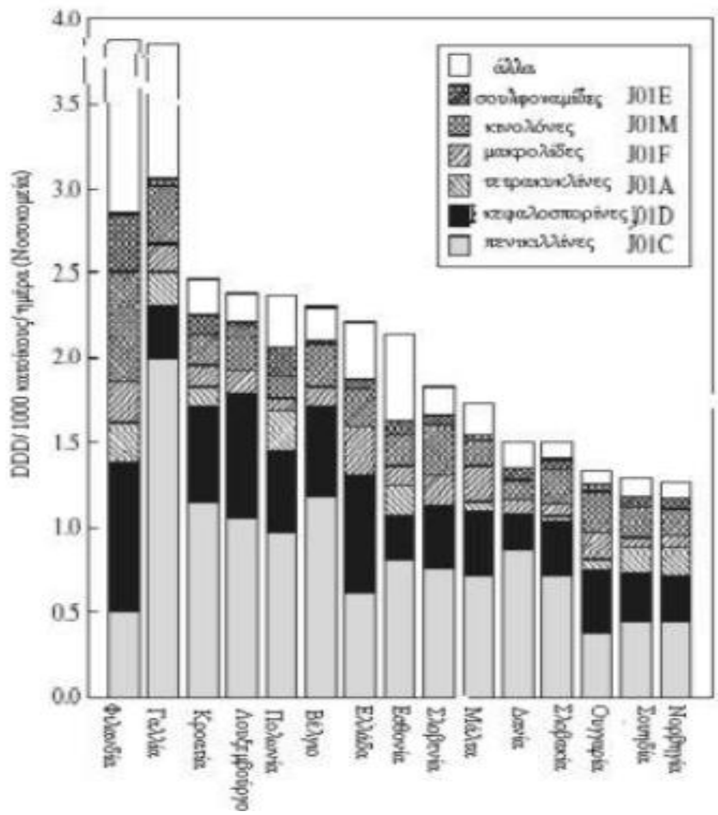
Σχήμα 1.2 Κατανάλωση εκτός νοσοκομείου διαφόρων ομάδων αντιβιοτικών για 25 ευρωπαϊκές χώρες, το έτος 2005 (Muller et al ., 2007).

Από τα στοιχείο. του Σχήματος 1.2 φαίνεται ότι οι πενικιλίνες αντιπροσωπεύουν τα περισσότερο χορηγούμενα εκτός των νοσοκομείων αντιβιοτικά σε ποσοστό που κυμαίνεται από 30% (Γερμανία) έως 63% (Δανία) επί της συνολικής εξωνοσοκομειακής κατανάλωσης αντιβιοτικών Η κατανάλωση των κεφαλοσπορινών κυμαίνεται από 0.2% (Δανία.} έως 22% {Ελλάδα), οι μακρολίδες από 6% (Σουηδία) έως 291%. (Ελλάδα) και οι κινολόνες από 2% (Δανία) έως J 3% (Ρωσία) της συνολικής εξωνοσοκομειακή κατανάλωσης αντιβιοτικών.

Σε αντίθεση με τα αναμενόμενα, τα νοσοκομεία δεν είναι η μεγαλύτερη πηγή κατανάλωσης αντιβιοτικών για τον άνθρωπο, Σύμφωνα με μελέτη, που αφορούσε στην κατανάλωση αντιβιοτικών στα νοσοκομεία σε 15 Ευρωπαϊκές χώρες μεταξύ των οποίων και η Ελλάδα, κατά την πενταετία 1997-2002 η μέση κατανάλωση αντιβιοτικών στα.

νοσοκομεία είναι 2.1 DDD/1000 κατοίκους/ημέρα, με ανώτερη τιμή 3.9 για τη Γαλλία και τη Φινλανδία και κατώτερη 1.3 για τη Νορβηγία και τη Σουηδία. Τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής απεικονίζονται στο Σχήμα 1.3 (Stichele et al., 2006). Για το έτος 2002, η κατανάλωση αντιβιοτικών στα νοσοκομεία ως κλάσμα της συνολικής τους κατανάλωσης κυμαίνεται από 10.7% στη Γαλλία μέχρι το 6.4% στη Σλοβακία, με την Φιλανδία και την Εσθονία σε ακραίες τιμές 17.8% και 15.5% αντίστοιχα. Χώρες με υψηλή κατανάλωση αντιβιοτικών στο νοσοκομειακό τομέα παρουσιάζουν και υψηλή κατανάλωση στην κατ οίκο νοσηλεία. Προσθέτοντας την κατανάλωση αντιβιοτικών στα νοσοκομεία σε. εκείνη της εξωνοσοκομειακής περίθαλψης, η συνολική ποσότητα αντιβιοτικών κυμαίνεται από 36.09 DDD ανά 1000 κατοίκους ανά ημέρα στην Γαλλία έως 13.80 στην Εσθονία (με μέση τιμή 23).

Στην Ευρώπη περίπου τα. δύο τρίτα των αντιβιοτικών, που καταναλώνονται είναι για ιατρικούς σκοπούς ενώ το υπόλοιπο ένα τρίτο για την κτηνοτροφία (Martinez-Carballo et al., 2007). Ειδικότερα, στην κτηνοτροφία τα περισσότερα αντιβιοτικά καταναλώνονται στην ορνιθοτροφία και στην χοιροτροφία. Ο Ευρωπαϊκός Οργανισμός Υγείας των Ζώων (European Federatíon Animal Health, FEDESA) εκτιμά ότι στην Ευρωπαϊκή Ένωση και την Σουηδία το 1999 καταναλώθηκαν περίπου 8500 τόνοι αντιβιοτικών για. τον άνθρωπο και 4700 τόνοι στην κτηνοτροφία (Martinez-Carballo et al., 2007).



Σχήμα 1.3 Κατανάλωση αντιβιοτικών ανα ομάδα στα νοσοκομεία της Ευρώπης το 2002

Στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής η χορήγηση αντιβιοτικών είναι μία διαδεδομένη πρακτική που θεωρείται αντιστάθμισμα στο συνωστισμό και. τις ανθυγιεινές συνθήκες που υπάρχουν κατά την εκτροφή των ζώων. σι κτηνοτρόφοι χρησιμοποιούν ακόμη και αντιβιοτικά που είναι σημαντικά στην ιατρική ενώ δεν απαιτείται να έχουν συνταγή γιατρού και δεν περιορίζουν τη θεραπεία σε μεμονωμένους οργανισμούς που παρουσιάζουν συμπτώματα ασθένειας. Το 2000 εκτιμάται ότι στις Ηνωμένες Πολιτείες παρήχθησαν 16.200 τόνοι αντιβιοτικών από τα οποία το 70% χρησιμοποιήθηκε στην κτηνοτροφία. Αυτό ισοδυναμεί με οκταπλάσια ποσότητα από αυτή που καταναλώθηκε για ιατρικούς λόγους (Μπέζα, 2010). Τα αντιβιοτικά που εγκρίνονται για χρήση στην υδατοκαλλιέργεια είναι η οξυτετρακυκλίνη, η σαραφλοξακίνη, η φλοροφαινικόλη, η ερυθρομυκίνη και σουλφοναμίδες συνδυασμένες με τριμεθοπρίμη ή ορμετοπρίμη.

Στοιχεία για τις ποσότητες των αντιβιοτικών, που χρησιμοποιούνται για την υγεία των ζώων στα κράτη μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης, είναι διαθέσιμα από τις αντίστοιχες εθνικές υπηρεσίες. Δεδομένα για την κατανάλωση αντιβιοτικών είναι διαθέσιμα από τη Σουηδία, τη Δανία και τη Φιλανδία και σε μικρότερο βαθμό από τις Κάτω Χώρες, ενώ λίγες ή καθόλου πληροφορίες υπάρχουν για χώρες, όπως η Αυστρία, το Βέλγιο, η Γαλλία, η Γερμανία, η Ελλάδα, η Ιρλανδία, η 1ταλία. η Πορτογαλία, η Ισπανία και το Ηνωμένο Βασίλειο.

1.4 Μεταβολισμός των φαρμακευτικών ουσιών

Τα φάρμακα μετά την κατανάλωση τους απορροφούνται από τον οργανισμό και υφίστανται μεταβολικές αντιδράσεις. Πολλές φαρμακευτικές ουσίες μετατρέπονται σε μεταβολικά προϊόντα μέσω τη φάσης Ι ή μέσω της φάσης ΙΙ πριν αποβληθούν από τον οργανισμό μέσω των ούρων και καταλήξουν στο περιβάλλον όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.4 (Δρόσου, 2009)

Σχήμα 1.4 Συνοπτική εικόνα του μεταβολισμού των φαρμάκων στην φάση Ι και την φάση ΙΙ (Daughton and Ternes, 1999)

Στην φάση Ι γίνονται συνήθως αντιδράσεις οξείδωσης, αναγωγής ή υδρόλυσης κατάλληλων ενζύμων και προστίθενται στα μόρια ενεργές ομάδες που ορισμένες φορές οδηγούν σε πιο τοξικές ουσίες από τις αρχικές. Στην φάση ΙΙ πραγματοποιούνται αντιδράσεις που περιλαμβάνουν ομοιοπολικές συζεύξεις, σχηματίζοντας υδρόφιλα προϊόντα (π.χ. προσθήκη καρβοξυ-, αλογονο-, νίτρο- ή αμινο- ομάδων καθώς και σχηματισμό πεπτιδίων), τα οποία είναι συνήθως ανενεργά. Και στις δύο φάσεις μεταβολισμού αλλάζει η φυσικοχημική συμπεριφορά των ενώσεων και δημιουργούνται μεταβολίτες που είναι πιο πολικοί και κατά συνέπεια πιο διαλυτοί στο νερό και εκκρίνονται ευκολότερα απ' ότι οι αρχικές ουσίες (Daughton and Ternes, 1999). Κάποιοι μεταβολίτες είναι δυνατόν να μετατραπούν πάλι στις αρχικές ενώσεις κατά την απελευθέρωσή τους στο περιβάλλον. Είναι λοιπόν φανερό ότι στο περιβάλλον είναι δυνατόν να καταλήξουν όχι μόνο τα κανονικά φάρμακα αλλά και οι μεταβολίτες τους, προκαλώντας πιθανώς επιπρόσθετα προβλήματα. (Δρίλια, 2005).

1.5 Είσοδος και διάδοση στο περιβάλλον

Η διάδοση των αντιβιοτικών στο περιβάλλον είναι ένα θέμα που παρουσιάζει αυξανόμενο ενδιαφέρον, λόγω του κινδύνου γενετικών μεταλλάξεων. διαταραχής της υδρόβιας ζωής, ανάπτυξης ανθεκτικότητας στα βακτήρια και κινδύνων γα την ανθρώπινη υγεία. Τα αντιβιοτικά που χρησιμοποιούνται στην Ιατρική και στην κτηνοτροφία. εισέρχονται στο περιβάλλον δια μέσου διαφόρων οδών (Σχήμα 1.5 και Σχήμα 1.6}. Οι κυριότερες από αυτές είναι:

- τα εργοστάσια παρασκευής τους και τα απόβλητα αυτών
- η απόρριψη ληγμένων ή αχρησιμοποίητων αντιβιοτικών σε χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων ή στο σύστημα αποχέτευσης
- οι επιφανειακές απορροές από το έδαφος, στο οποίο έχουν εφαρμοσθεί είτε γεωργικά απόβλητα είτε λάσπη από εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. ή από τα βοσκοτόπια, στα οποία εκτρέφονται ζώα
- Υπερχείλιση η διαρροές από εγκαταστάσεις αποθήκευσης κτηνοτροφικών αποβλήτων καθώς και εκροές αστικών λυμάτων από εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων

1.5.1 Παραγωγή και βιομηχανία

Οι εκροές από εγκαταστάσεις παραγωγής, είχε γίνει αποδεκτό ότι ήταν μικρής σημασίας. Παρόλα αυτά, μόνο πρόσφατα βρέθηκε ότι σε μερικές ασιατικές χώρες οι εκροές μπορούν να

φτάσουν τα μερικά mg/L και άνω για συγκεκριμένα συστατικά. Στις αναπτυσσόμενες χώρες, μία

βιομηχανική μονάδα μπορεί επίσης να «συνεισφέρει» σημαντικά στην συνολική συγκέντρωση
αντιβιοτικών στην εισροή μίας εγκατάστασης επεξεργασίας αστικών λυμάτων (STP). (Kummerer, 2009).

1.5.2 Εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων

Μία άλλη πηγή εισόδου των αντιβιοτικών στο περιβάλλον είναι οι εκροές από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Η τύχη των αντιβιοτικών που φθάνουν στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων όπως και των μεταβολιτών τους, μπορεί να είναι:

- Μετατροπή σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό από τους μικροοργανισμούς.
- Προσρόφηση των ανθεκτικών στη βιοαποδόμηση ουσιών στην ενεργό ιλύ με υδρόφοβες ή ιονικές αλληλεπιδράσεις
- Κατάληξη των πολικών ανθεκτικών στη βιοαποδόμηση στο υδάτινο περιβάλλον , όπου ενδεχομένως να επηρεάσουν δυσμενώς τους υδρόβιους οργανισμούς.

Στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων η διάσπαση των αντιβιοτικών, που φθάνουν εκεί μετά τη χρήση τους από τον άνθρωπο, κυμαίνεται από 22-77% (Brown et al., 2006).Τα πολικά αντιβιοτικά δεν εξαλείφονται αλλά διαφεύγουν στο υδατικό περιβάλλον, αφού η κύρια κατεργασία για την απομάκρυνσή τους είναι η προσρόφηση σε ενεργό ιλύ δια μέσου κυρίως υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων. Τα επεξεργασμένα αστικά απόβλητα μπορεί να χρησιμοποιηθούν σε κάποιες περιπτώσεις για άρδευση και αυτή η χρήση τους μπορεί να αποτελέσει μια νέα πηγή εισόδου αυτών των ουσιών στο περιβάλλον.

Μία δευτερεύουσα πηγή εισόδου των αντιβιοτικών στο περιβάλλον είναι η άμεση απόρριψη τους στην αποχέτευση ή στα στερεά απόβλητα και τους χώρους υγειονομικής ταφής. Οι αιτίες της άμεσης απόρριψής τους είναι η λήξη τον χρονικού ορίου χρήσης τους και ο τερματισμός της χρήσης είτε λόγω αποθεραπείας ή λόγω της πρόκλησης παρενεργειών από τη συνεχιζόμενη χρήση τους. Η άμεση απόρριψη των αντιβιοτικών προέρχεται τόσο από νοικοκυριά όσο και από νοσοκομεία και ιδρύματα υγείας.

1.5.3 Υδατοκαλλιέργειες

Μία σημαντική πηγή εισόδου αντιβιοτικών στο περιβάλλον είναι η χρήση τους στην υδατοκαλλιέργεια (Boxall et al., 2004). Τα φαρμακευτικά που χρησιμοποιούνται στην εκτροφή ψαριών, περιορίζονται σε αντιμολυσματικούς παράγοντες για παράσιτα και μικροβιακές μολύνσεις, αναισθητικού; παράγοντες και ιατρικά απολυμαντικά, Τα φάρμακα στα ψάρια συνήθως χορηγούνται μαζί με την τροφή, με μορφή ένεσης ή στην περίπτωση περιορισμένης εφαρμογής με τη μορφή λουτρού. Οι βακτηριακές μολύνσεις στα ψάρια συνήθως αντιμετωπίζονται χρησιμοποιώντας σφαιρίδια τροφής αναμεμειγμένα με αντιβιοτικά.

Όταν τα καλλιεργούμενα ψάρια προσβάλλονται από ασθένειες, δείχνουν μειωμένη όρεξη και επομένως καταναλώνουν μικρότερη ποσότητα τροφής. Συνεπώς, ένα μεγάλο μέρος της τροφής δεν καταναλώνεται και καταλήγει στο περιβάλλον. Επιπλέον η βιοδιαθεσιμότητα πολλών αντιβακτηριακών παραγόντων είναι σχετικά. χαμηλή και τα αντιβιοτικά εισέρχονται στο περιβάλλον με τα ούρα και τα περιττώματα, Τα τελευταία χρόνια, βελτιωμένες πρακτικές εκτροφής έχουν ελαττώσει το ποσό των αποβλήτων τροφής και ακόμα πιο πρόσφατα τα αντιβιοτικά . που εγκρίνονται έχουν αυξημένη βιοδιαθεσημότητα Εν τούτοις, η εναπόθεση αντιβιοτικών, που προέρχεται από υπολείμματα τροφής ~ περιττωμάτων, σε ιζήματα κάτω από τα σημεία εκτροφής ψαριών, είναι μια από τις κύριες αιτi6ς ρύπανσης του περιβάλλοντος από φαρμακευτικές ουσίες.

1.5.4 Εδαφικές απορροές

Η συγκέντρωση των φαρμακευτικών ουσιών στο περιβάλλον είναι της τάξης των μg/L σε εκροές βιολογικών καθαρισμών καθαρισμού ενώ σε ποτάμια και σε υπόγεια ύδατα λόγω αραίωσης ή αποδόμησης οι συγκεντρώσεις είναι της τάξης των rιg/L

Αντιβιοτικά όπως η οφλοξακίνη, ερυθρομυκίνη, σπιραμυκινη, κλαριθρομυκίνη, απαντώνται σε ποτάμια στην 1ταλία (Μπέζα, 2010). Επίσης, ανιχνεύθηκαν σουλφαμεθαζίνη και άλλες ομάδες αντιβιοτικών, που χρησιμοποιούνται ως κτηνιατρικά φάρμακα, επιφανειακό νερά. στην Ελβετία και η ύπαρξη τους αποδόθηκε σε απορροές από το έδαφος στο οποίο έχει εφαρμοσθεί κοπριά ως, λίπασμα. (Sarmah et al., 2006). Προκειμένου να διερευνηθούν οι μηχανισμοί μεταφοράς των αντιβιοτικών στο υδάτινο περιβάλλον μετά την εφαρμογή κοπριάς ως λίπασμα σε εδάφη. πραγματοποιήθηκαν πειράματα προσομοίωσης στο πεδίο (Kay et al ., 2006) όπου διαπιστώθηκε ακόμα ότι η μεταφορά αντιβιοτικών μέσω επιφανειακών απορροών από εδάφη που έχουν λιπανθεί με κοπριά είναι μια πιθανή οδός εισόδου αντιβιοτικών στα επιφανειακά νερά.

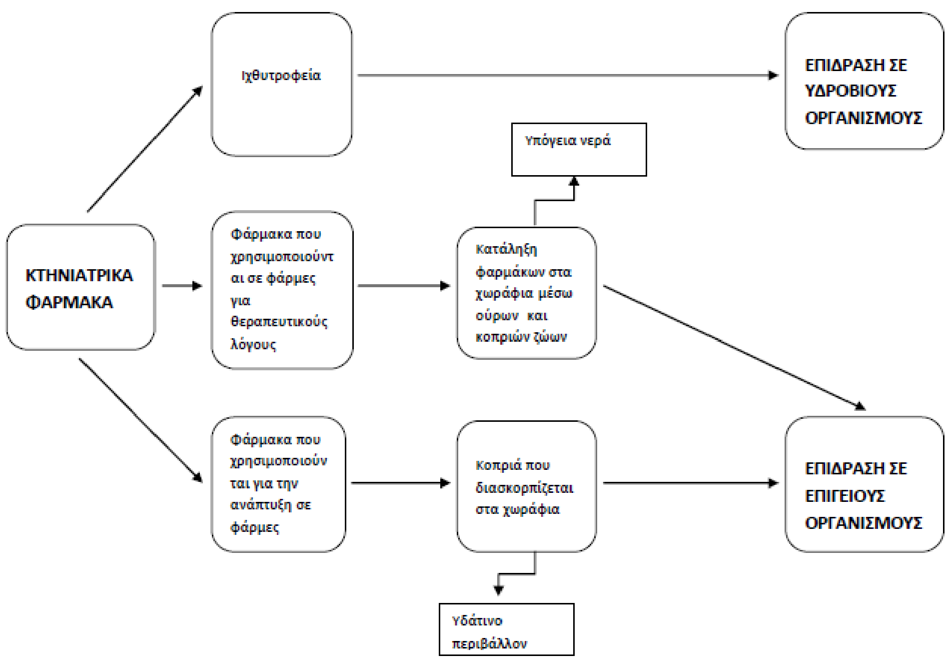
1,6 Μεταφορά. και τύχη των αντιβιοτικών στο περιβάλλον

Στα Σχήματα 1.5 και 1.6 που ακολουθούν, φαίνονται οι διαδρομές που μπορεί να ακολουθήσει μια φαρμακευτική ουσία που χρησιμοποιείται από τον άνθρωπο ή τα ζώα αντίστοιχα προκειμένου να καταλήξει στο περιβάλλον. Τα φάρμακα ύστερα από την χορήγησή τους, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, απορροφούνται από τον οργανισμό και μεταβολίζονται. Εν τούτοις μια σημαντική ποσότητα των ουσιών αποβάλλεται από τον οργανισμό μέσω των ούρων και των κοπράνων χωρίς να υποστεί μεταβολισμό με αποτέλεσμα να καταλήξει στις αποχετεύσεις και από εκεί στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων . Από τη βιβλιογραφία είναι γνωστό, ότι το 30% με 90% της χορηγούμενης δόσης των περισσοτέρων αντιβιοτικών εκκρίνεται από τα ούρα ως ενεργός ουσία. Κατά την επεξεργασία των λυμάτων μια φαρμακευτική ουσία, όπως και άλλες , μπορεί να υποστεί τα εξής :

- Το φάρμακο ή οι μεταβολίτες του μπορεί να αποδομηθούν με τη βοήθεια μικροοργανισμών σε προϊόντα μικρότερου μοριακού βάρους ενώ κάποιες φορές παρατηρείται πλήρης διάσπαση σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό όπως η ασπιρίνη (Ricardson and Bowron, 1985)
- Οι φαρμακευτικές ουσίες και οι μεταβολίτες τους μπορεί να είναι λιγότερο ή περισσότερο ανθεκτικές κατά την βιολογική επεξεργασία των αποβλήτων. Αυτό σημαίνει ότι ανάλογα με την λιποφιλικότητα της ένωσης και την ικανότητα να σχηματίζει δεσμούς, π.χ. ιονικούς δεσμούς, ένα μέρος της ουσίας μπορεί να παραμείνει στην ενεργό ιλύ. Εάν η ιλύς χρησιμοποιηθεί ως εδαφοβελτιωτικό τότε τα φάρμακα μπορεί να διασκορπιστούν στους αγρούς και να μολύνουν το έδαφος. Πάλι η τύχη τους εξαρτάται από την λιποφιλικότητα τους και την τάση τους να δημιουργούν δεσμούς είτε με την λάσπη είτε με το έδαφος. Τα μόρια των φαρμάκων έχουν συχνά δραστικές ομάδες (καρβοξυλικές, αμινομάδες, αλδευδομάδες), οι οποίες έχουν διαφορετική ικανότητα δημιουργίας δεσμών με

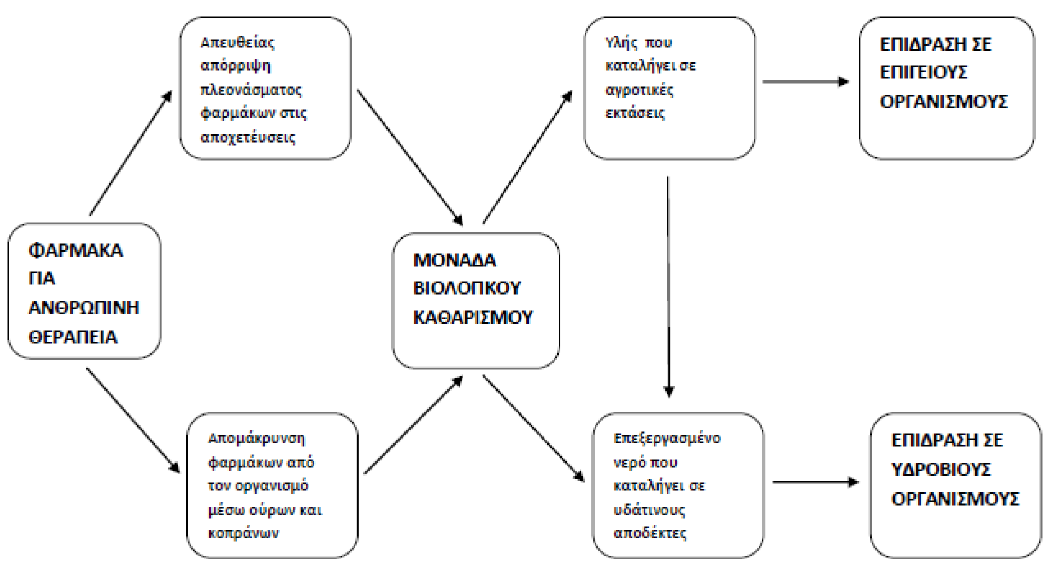
τα στερεά, ανάλογα με το pH και άλλους παράγοντες. Τα φάρμακα που παρουσιάζουν κινητικότητα στο έδαφος μπορεί να καταλήξουν στα υπόγεια νερά ή σε κοντινά ποτάμια Τέλος ανάλογα με την δυνατότητα της φαρμακευτικής ένωσης να δεσμεύεται στα στερεά μπορεί να επιδράσει στους οργανισμούς είτε του υδάτινου οικοσυστήματος είτε του εδαφικού

- Η φαρμακευτική ουσία ή οι μεταβολίτες της είναι ανθεκτικοί, αλλά παράλληλα παρουσιάζουν πολικότητα (υδροφιλικά μόρια) και δεν προσροφούνται στα στερεά. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να διέρχονται ανέπαφες μέσα από τις μονάδες βιολογικού καθαρισμού και να καταλήγουν στα υδάτινα συστήματα καθώς η βιοαποδόμηση επιτυγχάνεται πολλές φόρες μέσω της προσρόφησης στην ενεργό ιλύ (Jorgensen and Sorensen, 2000).
- Τέλος, άγνωστη ποσότητα φαρμακευτικών οδηγείται στους βιολογικούς καθαρισμούς ως πλεόνασμα οπότε η τύχη της εκεί είναι ίδια με αυτή των φαρμάκων που αποβάλλονται μέσω έκκρισης.



Σχήμα 1.5. η κατάληξη των φαρμακευτικών ουσιών κτηνιατρικής χρήσης και οι επιδράσεις τους στο περιβάλλον (Δρίτσας, 2012)

Από την άλλη πλευρά τα περισσότερα κτηνιατρικά φάρμακα καταλήγουν στην κοπριά .Η κοπριά διατηρείται σε δεξαμενές για χρονικό διάστημα, το οποίο καθορίζεται από τη νομοθεσία κάθε χώρας, και ύστερα διατίθεται στα χωράφια. Στην συνέχεια, οι φαρμακευτικές ουσίες με τον τρόπο που έχει περιγραφεί παραπάνω μπορούν να αποτελέσουν απειλή για τους μικροοργανισμούς του εδάφους ή των υδάτων. Εάν τα φάρμακα χορηγούνται σε ζώα ελεύθερης βοσκής, τότε αποβάλλονται απευθείας στα χωράφια δίνοντας, σε αυτή την περίπτωση, υψηλές τοπικές συγκεντρώσεις επιδρώντας έτσι στους μικροβιακούς πληθυσμούς του εδάφους. Οι φαρμακευτικές ουσίες που χορηγούνται στα ψάρια εκτίθενται απευθείας στο νερό, αφού η πιο συνηθισμένη μέθοδος είναι να προστίθενται στην τροφή. Επομένως, ένα μεγάλο μέρος από την τροφή δεν τρώγεται από τα ψάρια και συγκεντρώνεται στα θαλάσσια στρώματα. Ως κατακλείδα, θα μπορούσε να αναφερθεί, ότι όλες αυτές οι ουσίες από την στιγμή που καταλήγουν στα διάφορα συστήματα είναι δυνατόν να υποστούν είτε βιολογικές διεργασίες (βιοαποδόμηση), είτε φυσικοχημικές (π.χ. υδρόλυση, φωτοδιάσπαση), με αποτέλεσμα την πλήρη ή την μερική τους απομάκρυνση, καθώς και την δημιουργία μεταβολικών προϊόντων. Είναι όμως σημαντικό και το ενδεχόμενο να μην υποστούν καμία μεταβολή και να παραμείνουν ως έχουν.



Σχήμα 1.6. Η κατάληξη των φαρμακευτικών ουσιών ιατρικής χρήσης και οι επιδράσεις τους στο περιβάλλον (Δρίτσας, 2012)

1.7 Πιθανές επιπτώσεις

Από την στιγμή που τα φάρμακα είναι σχεδιασμένα να έχουν βιολογική δράση, είναι αναμενόμενο να επιδρούν στους οργανισμούς που υπάρχουν στο περιβάλλον ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Είναι απίθανο τα φάρμακα να επηρεάζουν τους υδρόβιους οργανισμούς με τον ίδιο τρόπο που επηρεάζουν τον άνθρωπο. Παρόλα αυτά, εξαιτίας της χαμηλής μεν αλλά διαρκούς ύπαρξής τους, το πιο πιθανό είναι οι ουσίες αυτές να έχουν περισσότερο χρόνιες παρά άμεσες τοξικές επιδράσεις, προκαλώντας για παράδειγμα μια αλλαγή στην συμπεριφορά που μπορεί να βλάψει τη φυσική κατάσταση ενός οργανισμού. Καθώς οι πρότυπες δοκιμές άμεσης τοξικότητας με στόχο τους τις βραχυπρόθεσμες επιδράσεις παίζουν σημαντικό ρόλο στην αποτίμηση της περιβαλλοντικής επικινδυνότητας, η έλλειψη δεδομένων για την μακροχρόνια τοξικότητα που αφορά την πλειονότητα των φαρμάκων αποτελεί ένα σημαντικό εμπόδιο για την επαρκή αξιολόγηση της επικινδυνότητας τους. Στον Πίνακα 1.2 φαίνεται η τοξικότητα κάποιων κατηγοριών φαρμακευτικών σε διάφορες κατηγορίες οργανισμών.

Πίνακας 1.2 Τοξικότητα επτά κύριων κατηγοριών φαρμακευτικών ουσιών για ανθρώπινη χρήση στο υδάτινο περιβάλλον (EC:50: η συγκέντρωση που προκαλεί 50% παρεμπόδιση σε ορισμένη λειτουργία των οργανισμών) (Δρόσου, 2009)

Ουσίες	Εξαιρετικά τοξικά	Πολύ τοξικά	Τοξικά	Βλαβερά	Μη τοξικά
	EC_{50} < 0.1 mg/L	EC_{50}<0.1-1 mg/L	EC_{50}<1- mg/L	EC_{50}<10- mg/L	EC_{50}>100 mg/L
Αναλγητικά			A	D,E	
Αντιβιοτικά	A	B			
Αντικαταθλιπτικά		D			
Αντιεπιληπτικά			C		D,E
Καρδιοαγγειακά		D			
Κυτοστατικά		*A*		D.E	
Ραδιοφάρμακα					A.B.D,E
	A Μικρ/σμοί	B Φύκη	C- Κνιδάρια	D Κρουστάκια	E Ψάρια

Μπορούμε να ταξινομήσουμε τα πιθανά αποτελέσματα σε τρεις ομάδες :

Πρώτη ομάδα :

Περιλαμβάνει την τοξική επίδραση που είναι δυνατόν να παρατηρηθεί για όλα τα ξενοβιοτικά. Επιπτώσεις μπορούν να υπάρξουν σε οποιοδήποτε επίπεδο της βιολογικής ιεραρχίας: κύτταρα - όργανα - οργανισμοί - πληθυσμός - οικοσυστήματα.

Δεύτερη ομάδα :

Βασίζεται στο γεγονός ότι τα αντιβιοτικά έχουν μια διαφορετική επίδραση, επειδή τα βακτήρια είναι ο οργανισμός-στόχος των αντιβιοτικών. Δεδομένου ότι τα αντιβιοτικά είναι τα όπλα της φύσης εναντίον της καθιέρωσης και της συντήρησης όλων των μικροβιακών οικοσυστημάτων, η αντίσταση σε αυτά είναι ένα φυσικό μέρος των ρυθμιστικών παραγόντων σε οποιοδήποτε οικοσύστημα και τα γονίδια που κωδικοποιούν την αντίσταση υπάρχουν εφόσον υπάρχουν και τα μικρόβια. Η αυξανόμενη χρήση των αντιβιοτικών κατά τη διάρκεια των τελευταίων πέντε δεκαετιών έχει προκαλέσει γενετική επιλογή των επιβλαβέστερων βακτηριδίων. Οι μεταβολές των γενικών γενετικών χαρακτηριστικών των μικροοργανισμών στη φύση, που συμβαίνουν λόγω της αυξανόμενης παραγωγής και κατανάλωσης αντιβιοτικών είναι πολύ σημαντικές. Αυτό είναι ένα μακροπρόθεσμο και σε υψηλό βαθμό μη αναστρέψιμο αποτέλεσμα. Είναι εφικτό, για παράδειγμα, να επαναφερθεί ένα είδος ψαριού σε ένα ποτάμι εάν έχει εξαφανιστεί λόγω της ρύπανσης, αλλά στην περίπτωση που έχουν παρατηρηθεί τροποποιήσεις στα γενετικά χαρακτηριστικά ενός πληθυσμού μικροοργανισμών, αυτές είναι αδύνατον να διορθωθούν (Jorgensen and Sorensen, 2000). Επιπλέον, φαίνεται ότι η ανάπτυξη της αντίστασης των μικροοργανισμών στην αντιβίωση ευνοείται από τις χαμηλές συγκεντρώσεις των αντιβιοτικών στις οποίες απαντώνται στο περιβάλλον (Petersen et al., 1997). Γενικά, μπορεί να ειπωθεί ότι περισσότερα από το 70% των βακτηρίων είναι ανθεκτικά σε ένα τουλάχιστον αντιβιοτικό (Hirsch et al., 1999).

Συνεπώς, εμφανίζεται και ένας άλλος τύπος επίδρασης που δεν υπάρχει στις άλλες χημικές ουσίες, είναι μη αντιστρεπτός και εμφανίζεται ακόμη και στις πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Αυτός ο τύπος επίδρασης προκαλεί ανθεκτικότητα στα βακτήρια απειλώντας έτσι την δημόσια υγεία καθώς πολλές μολύνσεις δεν μπορούν να αντιμετωπιστούν με τα υπάρχοντα αντιβιοτικά.

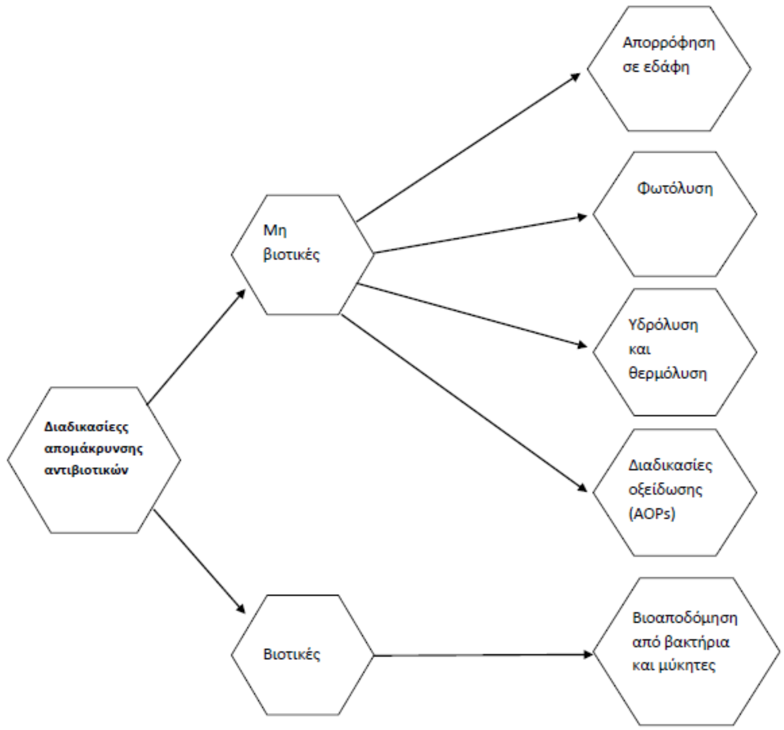
Τρίτη ομάδα

Η ανακάλυψη των αποκαλούμενων ενδοκρινικών διαταρακτών δηλαδή χημικών ουσιών που μπορούν να διαταράξουν την κανονική λειτουργία των ορμονών είναι μια επιπρόσθετη ένδειξη ότι τα φάρμακα μπορούν να προκαλέσουν περιβαλλοντικές ζημίες ακόμη και αν βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις.

Έχει βρεθεί, ότι μερικές ενώσεις όπως π.χ. οι φθαλικοί εστέρες μπορούν σε μερικά πλαίσια να αντικαταστήσουν τα οιστρογόνα και με αυτόν τον τρόπο να παρεμποδίσουν την ισορροπία των ορμονών ενός οργανισμού. Επίσης έχει αποδειχθεί ότι η παρουσία αντισυλληπτικών στις απορροές των βιολογικών μονάδων επιδρά στο ενδοκρινικό σύστημα των ψαριών (Larsson et al., 1999). Καθώς αυτά τα αποτελέσματα παρατηρούνται σε τιμές συγκέντρωσης μερικών νανογραμμαρίων ανά λίτρο, είναι προφανές ότι και άλλες βιολογικά ενεργές ενώσεις μπορούν να δώσουν δυσμενή αποτελέσματα σε εξαιρετικά χαμηλές συγκεντρώσεις. Δεδομένου ότι οι ορμόνες χρησιμοποιούνται άμεσα ως φάρμακα για να θεραπεύσουν διάφορες ασθένειες, δεν θα πρέπει να αγνοηθεί η σχέση αυτού του τύπου επίδρασης με τη χρήση των φαρμάκων (Jorgensen and Sorensen 2000)

1.8 Μέθοδοι απομάκρυνσης των αντιβιοτικών στο περιβάλλον

Απαλοιφή ή εξάλειψη ενός αντιβιοτικού σημαίνει ότι το αρχικό συστατικό ενδιαφέροντος δεν είναι πια ανιχνεύσιμο από συγκεκριμένες μεθόδους ανάλυσης και ότι έχει απομακρυνθεί από την υδατική φάση. Η απαλοιφή του αρχικού αντιβιοτικού αναφέρεται και ως πρωτογενής απαλοιφή (primary elimination). Μερικές παράμετροι όπως είναι το DOC δίνουν πληροφορίες για την συνολική απαλοιφή. Εάν το συστατικό έχει πλήρως μετατραπεί σε ανόργανα άλατα , τότε έχει πλήρως ανοργανοποιηθεί (Δρόσου, 2009). Μόνο η μέτρηση του διοξειδίου του άνθρακα που παράγεται, μπορεί να δώσει πληροφορίες για τον βαθμό ανοργανοποίησης που έχει ως αποτέλεσμα την πλήρη αποδόμηση του μορίου, των μεταβολιτών του και την μετατροπή τους σε νερό, διοξείδιο του άνθρακα και ανόργανα άλατα όπως είναι τα νιτρικά, αμμωνιακά, θειικά και φωσφορικά. Η απαλοιφή των αντιβιοτικών στο περιβάλλον είναι το αποτέλεσμα διαφόρων διαδικασιών



Σχήμα 1.7. Διαδικασίες απομάκρυνσης των αντιβιοτικών από το περιβάλλον (Δρούτσας, 2012)

Οι διαδικασίες αυτές μπορεί να είναι βιοτικές (π.χ βιοαποδόμηση από βακτήρια) καθώς και μη-βιοτικές όπως είναι η απορρόφηση σε εδάφη, η υδρόλυση, η φωτόλυση και η οξείδωση (Kummerer K., 2009) όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.7.

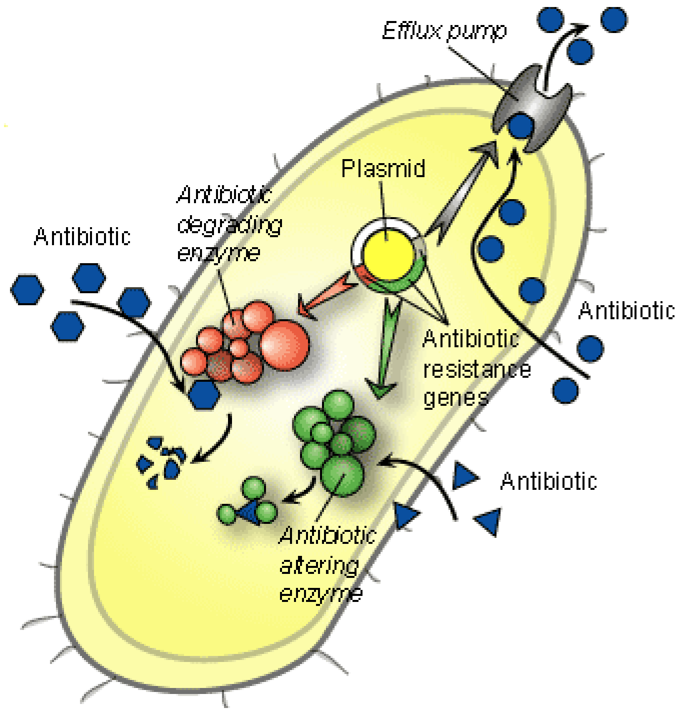
1.9 Μικροβιακή Αντοχή

Η αύξηση της ανθεκτικότητας των βακτηρίων στα αντιβιοτικά έχει κινήσει επιστημονικό και κοινωνικό ενδιαφέρον. Μόνο από τα τέλη της δεκαετίας του 90 έγινε κατανοητό οτι η ανθεκτικότητα των βακτηρίων στα αντιβιοτικά όπως επίσης και στα υπολείμματα τους στο περιβάλλον είναι ένα πεδίο έρευνας που παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Στις ΗΠΑ υπάρχει ένα μεγάλο εθνικό πρόγραμμα, το εθνικό πρόγραμμα αντιμικροβιακής αντοχής (National Antimicrobial Resistance System, NARMS) υπεύθυνο για τον έλεγχο της παρουσίας και της ανθεκτικότητας των βακτηρίων στα αντιβιοτικά σε τρόφιμα. Σε ευρωπαϊκό επίπεδο, η αντοχή καταγράφεται από το Ευρωπαϊκό Σύστημα Μικροβιακής Αντοχής (European Antimicrobial Resistance Surveillance System EARSS)

Όταν τα βακτήρια υπόκεινται στη δράση μικρών ποσοτήτων αντιβιοτικών αυτά γίνονται ισχυρότερα. Αυτό συμβαίνει επειδή κάποιοι μικροοργανισμοί πεθαίνουν λόγω της δράσης των αντιβιοτικών αλλά δεν υπάρχει αρκετή ποσότητα της ουσίας ώστε να εξουδετερωθούν τα ισχυρότερα βακτήρια. Επομένως τα ισχυρότερα βακτήρια επιβιώνουν, προσαρμόζονται να ζουν με μικρές ποσότητες αντιβιοτικών και πολλαπλασιάζονται. Αυτά τα βακτήρια καλούνται "ανθεκτικά βακτήρια" επειδή είναι προσαρμοσμένα να αντέχουν στην έκθεση σε κάποιες ποσότητες αντιβιοτικών και επομένως τα αντιβιοτικά δεν μπορούν να τα θανατώσουν. Συνέπεια αυτού είναι το γεγονός οτι τα παραδοσιακά χρησιμοποιούμενα αντιβιοτικά χάνουν την μάχη της αποτελεσματικότητας ενάντια σε μολυσματικές ασθένειες

Η ανθεκτικότητα στα αντιβιοτικά αναπτύσσεται είτε ως αποτέλεσμα μεταλλάξεων (mutation) στη νουκλεοτιδική αλληλουχία του γενετικού υλικού του βακτηρίου είτε λόγω της απόκτησης εξωγενούς γενετικού υλικού από άλλα βακτήρια (ορίζοντα μεταβίβαση γονιδίων) (Μπέζα, 2010). Οι μεταλλάξεις που αφορούν το χρωμοσωμικό DNA συμβαίνουν σπάνια, επιλέγονται κάτω από την πίεση των αντιβιοτικών και δημιουργούν ανθεκτικούς πληθυσμούς βακτηρίων (κάθετη μεταφορά). Η ανθεκτικότητα τους μπορεί να αναπτυχθεί ως αποτέλεσμα της μεταβίβασης γενετικού υλικού ανάμεσα στα βακτήρια. Τα πλασμίδια, που είναι μικρά μόρια DNA μπορεί να μεταδοθούν οριζόντια και κάθετα και να περιέχουν τον κώδικα της πολλαπλής αντίστασης. Εκτιμάται οτι ο κύριος μηχανισμός ανάπτυξης ανθεκτικότητας αποκτάται με τα πλασμίδια, και τα integrons.

Η επίκτητη ανθεκτικότητα στα αντιβιοτικά φαίνεται συνοπτικά στο Σχήμα 1.8 και συνίσταται στα κάτωθι :



-

Σχήμα 1.8 Μηχανισμοί Μικροβιακής αντοχής

- Τροποποίηση - αδρανοποίηση των αντιβιοτικών μέσω ενζύμων
- Τροποποίηση του στόχου δράσης των αντιβιοτικών
- Μειωμένη συγκέντρωση του αντιβιοτικού στο κύτταρό λόγω χαμηλής διαπερατότητας της κυτταρικής μεμβράνης

Ο διαρκώς αυξανόμενος αριθμός μελετών έχει καταγράψει την αύξηση του αριθμού των βακτηρίων που παρουσιάζουν ανθεκτικότητα στα αντιβιοτικά μέσα και κοντά σε μονάδες ιχθυοκαλλιέργειας (Μπέζα, 2010). Κάποιοι ερευνητές έχουν ανακαλύψει την ύπαρξη βακτηρίων ανθεκτικών στα αντιβιοτικά στα ίδια τα ψάρια τα οποία συλλέχθηκαν είτε από ιχθυοκαλλιέργειες ή από την αγορά στην Μαλαισία

Σε μια επιστημονική εργασία των Kerry et al (1996) παρουσιάζονται πειράματα τα οποία πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο με στόχο την αναπαράσταση τμημάτων του υδάτινου περιβάλλοντος με σκοπό την διερεύνηση της σχέσης που υπάρχει ανάμεσα στην συγκέντρωση των παρεχόμενων αντιβιοτικών και την συχνότητα εμφάνισης ανθεκτικότητας στα βακτήρια. Σύμφωνα με την επιστημονική ομάδα έπειτα από πειράματα εμβολιασμού διαφορετικών ποσοτήτων οξυτετρακυκλίνης σε κλίμακα μικροκόσμου επιβεβαιώνεται η ανάπτυξη ανθεκτικότητας των βακτηρίων στα αντιβιοτικά. Επιπρόσθετα η συχνότητα εμφάνισης της ανθεκτικότητας αυξάνει με την αύξηση της συγκέντρωσης του αντιβιοτικού ενώ στην περίπτωση που δεν είχε προστεθεί οξυτετρακυκλίνη η συχνότητα εμφάνισης ανθεκτικότητας είναι μικρότερη από 1%.

Σε λεκάνες εκτροφής γαρίδων στις Φιλιππίνες στις οποίες προστέθηκε οξολινικό οξύ, παρατηρήθηκε μεγαλύτερη συχνότητα εμφάνισης ανθεκτικότητας των βακτηρίων στο οξολινικό οξύ σε σχέση με δεξαμενές εκτροφής όπου χρησιμοποιούν παλαιότερα αντιβιοτικά ή σε μονάδες εκτροφής όπου δεν έχει γίνει ποτέ χρήση αντιβιοτικών (Μπέζα, 2010). Σύμφωνα με τον Ervik (2004), υπολλείματα κινολονών ανιχνεύτηκαν σε ιστούς άγριων ψαριών τα οποία αλιεύθηκαν κοντά σε μονάδες ιχθυοκαλλιέργειας. Όπως αναφέρεται στην εργασία, τα δείγματα των ψαριών βρέθηκαν θετικά στα αντιβιοτικά σε ποσοστό 84%. Επίσης εξετάστηκε η ύπαρξη βακτηρίων ανθεκτικών στο οξολινικό οξύ και την οξυτετρακλύνιη σε μύδια *Mytilus edulis* και στο έντερο των ψαριών. Τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης έδειξαν οτι η ανθεκτικότητα των βακτηρίων είναι υψηλότερη στα δείγματα που συλλέχθηκαν μετά την χορήγηση των αντιβιοτικών, από οτι στα δείγματα που συλλέχθηκαν πριν την έναρξη της θεραπείας ή σε εκείνα που αλιεύθηκαν από περιοχές που δεν γειτνιάζουν με μονάδες ιχθυοκαλλιέργειας.

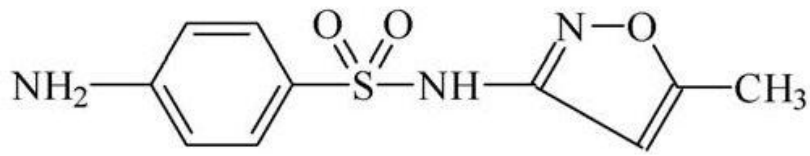
Παράλληλα βακτήρια ανθεκτικά στην τετρακυκλίνη βρέθηκαν σε ψάρια που συλλέχθηκαν από τρεις μονάδες ιχθυοκαλλιέργειας στην Ιαπωνία (Μπέζα, 2010). Στη Γαλλία πραγματοποιήθηκε έρευνα για την παρακολούθηση της ανθεκτικότητας βακτηρίων σε ιζήματα ποταμού στα οποία διοχετεύονται απόβλητα από μονάδες ιχθυοκαλλιέργειας (Μπέζα, 2010).. Η μελέτη κατέδειξε οτι στο σημείο εκροής των αποβλήτων αφενός οι πληθυσμοί των βακτηρίων είναι μεγαλύτεροι και αφετέρου η ανθεκτικότητα των βακτηρίων *Aeromonas spp* είναι μεγαλύτερη στην οξυτετρακυκλίνη και το οξυλινικό οξύ σε σχέση με σημεία μακριά από την εκβολή των αποβλήτων. Η εισαγωγή βακτηρίων ανθεκτικών στα αντιβιοτικά στον άνθρωπο, είτε μέσω της τροφής, είτε μέσω του πόσιμου νερού εγκυμονεί τον κίνδυνο μεταφοράς γονιδιακού υλικού ανθεκτικού στα αντιβιοτικά σε παθογόνα βακτήρια για τον άνθρωπο (οριζόντια μεταφορά) (Serano, 2005)

Οι εν δυνάμει περιβαλλοντικοί κίνδυνοι που προκαλούνται από τα αντιβιοτικά έχουν οδηγήσει πολλές χώρες στην λήψη μέτρων ώστε να ελαχιστοποιηθούν οι περιβαλλοντικοί κίνδυνο Στις ΗΠΑ η εκτίμηση του περιβαλλοντικού κινδύνου από τα αντιβιοτικά διενεργείται από τον Οργανισμό Τροφίμων και Φαρμάκων των ΗΠΑ (US Food & Drug Administration, FDA). Παρόμοια στην Ευρωπαϊκή ένωση διενεργούνται εκτιμήσεις περιβαλλοντικών κινδύνων από τον Ευρωπαϊκό Οργανισμό Φαρμάκων (European Agency for the Evaluation of Medicine Products, EMEA) με τις επιστημονικές επιτροπές CMMP (European Committee for Medicinal Products for Human Use) και CMVP (European Committee for Medicinal Products for Veterinary). Σε διεθνές επίπεδο έχει προταθεί μια προσέγγιση δύο φάσεων για την εκτίμηση του περιβαλλοντικού κινδύνου. Στην φάση Ι υπολογίζονται τα επίπεδα συγκεντρώσεων των αντιβιοτικών, που απαντώνται στο περιβάλλον και ορίζεται ένα επίπεδο συγκέντρωσης επιφυλακής. Στην φάση ΙΙ, η οποία ενεργοποιείται μετά την ολοκλήρωση της φάσης Ι και όταν κριθεί αναγκαίο, αποτιμώνται οι επιπτώσεις από την παρουσία των αντιβιοτικών στο οικοσύστημα με δοκιμές τοξικότητας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

2.1 Σουλφαμεθοξαζόλη

Η σουλφαμεθοξαζόλη είναι αντιβιοτικό, ανήκει στην ομάδα των σουλφοναμιδίων και εκκρίνεται από τον οργανισμό χωρίς να υποστεί μεταβολή σε ποσοστό 15%. Στο Σχήμα 2.1 φαίνεται η χημική δομή του μορίου της σουλφαμεθοξαζόλης.



Σχήμα 2.1. Χημική δομή σουλφαμεθοξαζόλης

Στο παρελθόν υπήρξε πολύ δημοφιλές και αποτελεσματικό αντιβιοτικό, ωστόσο σήμερα είναι σχεδόν ανενεργό ως μοναδικό δρών συστατικό. Λόγω της ανθεκτικότητας που έχουν αναπτύξει τα βακτήρια σε αυτό χρησιμοποιείται κυρίως σε συνδυασμό με την ουσία τριμεθοπρίμη σε αναλογία 5 προς 1 όπως θα αναφέρουμε και αναλυτικότερα στην συνέχεια.

Η σουλφαμεθοξαζόλη δρα ενάντια στα βακτήρια αναστέλλοντας τη δημιουργία του υδροφυλικού οξέος, ένα σύμπλοκο το οποίο είναι απαραίτητο για την επιβίωση τους. Κάποια φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1.

Πίνακας 2,1 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά σουλφαμεθοξαζόλης

Μοριακό	Χρόνος ημιζωής (h)	Διαλυτότητα (mg/L)	p_{KA1}	p_{KA2}
253,3	10	850	1.6	5.6

Τα περισσότερα φάρμακα που περιέχουν σουλφαμεθοξαζόλη δρουν ενάντια στις παθήσεις που παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.2. Η πιο κοινή παρενέργεια που παρουσιάζει η χρήση των παραπάνω φάρμακων είναι γαστρεντερικές ενοχλήσεις όπως ναυτία και κοιλιακός πόνος. Διάφορες αλλεργίες που είναι πιθανό να παρουσιαστούν εκδηλώνονται με δερματικά εξανθήματα η δυσκολίες στην αναπνοή. Επίσης έχει παρατηρηθεί πονοκέφαλος και μυϊκοί πόνοι. Τέλος σπάνιες παρενέργειες σε άτομα που κάνουν χρόνια χρήση σουλφαμεθοξαζόλης.είναι η ουδετεροπενία και η θρομβοκυτοπενία.

Πίνακας 2.2 Παθήσεις ενάντια στις οποίες δρα η σουλφαμεθοξαζόλη

Παθήσεις	Βακτήρια που τις προκαλούν
Λοιμώξεις ουροποιητικού	*Escherichia Coli* *Klebsiella species* *Morganella morganii* *Proteus mirabilis-vulgaris*
Ωτίτιδες	*Streptococcus pneumoniaue* *Haermophilus influenzae*
Χρόνιες Βρογχίτιδες	*Streptococcus pneumoniaue*
Διάρροια	*Enterotoxigenic E.Coli*
Εντερίτιδες	*Shigella flexneri- sonnei*
Πνευμονία Pneumocystis Carinii	Pneumocystis carinii

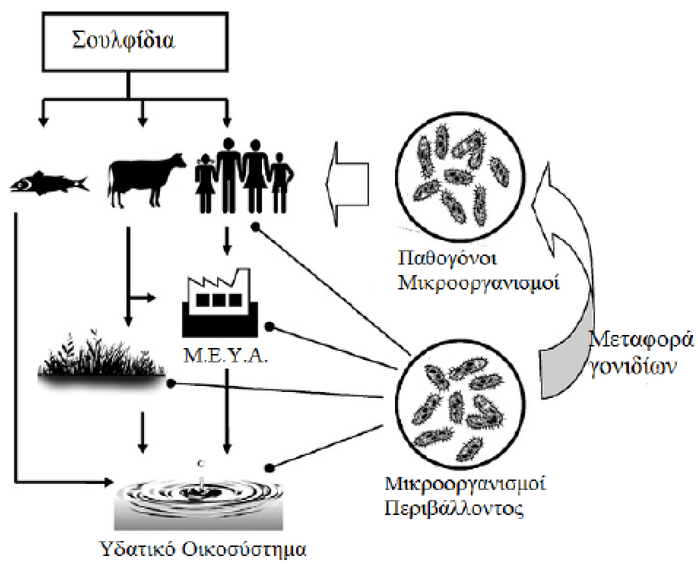
2.1.1 Η σουλφαμεθοξαζόλη στο περιβάλλον

Η σουλφαμεθοξαζόλη έχει ανιχνευθεί σε συγκεντρώσεις μέχρι και 2 μg/L σε εκροές εγκαταστάσεων βιολογικών καθαρισμών (Hirsch, 1999) καθώς και σε επιφανειακά νερά σε συγκεντρώσεις μέχρι και 1.9 μg/L (Kolpin, 2002). Επίσης χαμηλές συγκεντρώσεις έχουν ανιχνευθεί σε μικρό αριθμό δειγμάτων υπόγειων υδάτων στην Γερμανία και στις Η.Π.Α (Hirsch 1999, Lindsey, 2001).

Η σουλφαμεθοξαζόλη διασπάται με την ηλιακή ακτινοβολία σε υδατικά διαλύματα και μάλιστα ο ρυθμός φωτοδιάσπασης αυξάνεται με την παρουσία χουμικών οξέων (Andreozzi et al 2003), ενώ πειράματα που έγιναν με σκοπό την μελέτη της βιοαποδομησιμότητας της ουσίας (closed bottle test), έδωσαν αρνητικά αποτελέσματα.

Παλαιότερες έρευνες έδειχναν ότι τα σουλφοναμίδια βιοαποδομούνταν στις μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Ωστόσο η βιολογική διάσπαση αποδείχθηκε αναποτελεσματική για την πλήρη εξαφάνιση των ουσιών

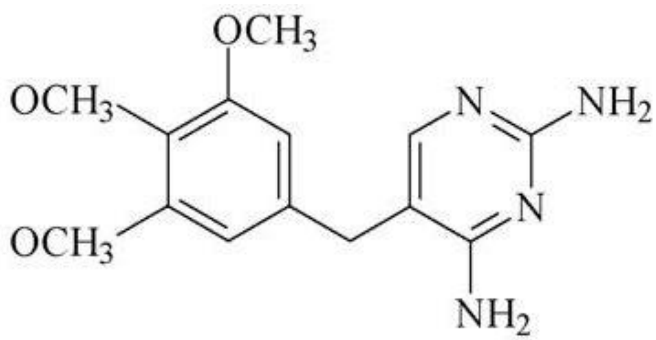
Η σουλφαμεθοξαζόλη έχει τοξικές επιδράσεις στα ηπατικά κύτταρα των ψαριών (Laville et al., 2004). Τέλος σε έρευνα που πραγματοποίησαν οι Reinthaller et al (2003), βρέθηκε ότι το βακτήριο *E. coli* που απομονώθηκε είτε από απόβλητα, είτε από πρωτοβάθμια λάσπη, είτε ακόμα και από επιφανειακά νερά, εμφανίζει ανθεκτικότητα στη σουλφαμεθοξαζόλη. Το ίδιο συμβαίνει και με δύο γένη βακτηρίων, τα *acinetobacter* και τα *enterococcus*, τα οποία απομονώθηκαν από 19 πτηνοτροφεία και ιχθυοτροφεία και μελετήθηκε η ανθεκτικότητα τους κατά την παρουσία τους σε ειδικά ιχθυοτροφεία που χρησιμοποιούν ζωική κοπριά ως ενισχυτικό ανάπτυξης φωτοσυνθετικών οργανισμών (Petersen et al., 2002), γεγονός που και στις δύο περιπτώσεις πιθανώς αποτελεί πρόβλημα για την δημόσια υγεία /όπως αναφέρθηκε εκτενέστερα στο πρώτο κεφάλαιο αυτής της εργασίας. Στο Σχήμα 2.2 φαίνεται συνοπτικά μια αναπαράσταση της πορείας της σουλφαμεθοξαζόλης στο περιβάλλον



Σχήμα 2.2. Σχηματική αναπαράσταση της μεταφοράς και τύχης των σουλφιδίων στο περιβάλλον

2.2 Τριμεθοπρίμη

Η τριμεθοπρίμη (TMP) είναι ένα συνθετικό αντιβιοτικό με αντιβακτηριακή δράση, που συντέθηκε για πρώτη φορά το 1956, ως αποτέλεσμα συστηματικής έρευνας. Παρακωλύει το μεταβολισμό του φολικού οξέος αναστέλλοντας τη αναγωγάση του διυδροφυλλικού οξέος και καταλύει τη μετατροπή του διυδροφυλλικού σε τετραυδροφυλλικό οξύ. Χορηγείται συνήθως σε συνδυασμό με σουλφοναμίδες, όπως σουλφαμεθοξαζόλη όπως προαναφέρθηκε, ώστε να δρουν συνεργιστικά στην αναστολή της σύνθεσης του φολικού οξέος. Όσον αφορά στη χημική της δομή (Σχήμα 2.3) πρόκειται για μια διαμινοτριμεθυλοβενζυλοπυριμιδίνη που ανήκει στην οικογένεια των 2.4-διαμινοπυριμιδινών. Στον πίνακα 2.3 αναγράφονται οι φυσικοχημικές ιδιότητες της τριμεθοπρίμης



Σχήμα 2.3 Χημική δομή τριμεθοπρίμης

Πίνακας 2.3. Φυσικοχημικές ιδιότητες τριμεθοπρίμης

Ονομασία	Τριμεθοπρίμη
CAS	738-70-5
Άλλες Ονομασίες	Meιhoprim, Trimopan
Μοριακός τύπος	$C_{14}H_{18}N_4O_3$
Μοριακό βάρος,	290.32
Χημική κατηγορία	Βενζυλοπυριμιδίνες
Σημείο τήξεως °C	199-203
Τάση ατμών, mmHg	9.88×10^{-14} (25 °C)
Διαλυτότητα mg/L	400
$logK_{ow}$	0.91

Φυσική κατάσταση	Λευκή κρυσταλλική
pK.	1.32 και 7.12'
Τρόπος δράσης	Βακτηριοστατικό

2.2.1 Η τριμεθοπρίμη στο περιβάλλον

Η υδρόλυση και η φωτο-διάσπαση σε επιφανειακό και θαλασσινό νερό δεν είναι σημαντικοί παράγοντες για την απομάκρυνση της τριμεθοπρίμης, εκτός από την περίπτωση οπού υπάρχουν ταυτόχρονα υπεροξείδιο του υδρογόνου και υπεριώδης ακτινοβολία. Στην μελέτη των Michael et al (2012) φαίνεται οτι η τριμεθοπρίμη αποδομείται πάρα πολύ αργά υπό την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας, περίπου 10% σε 500 λεπτά σε υδατική μήτρα αποσταγμένου νερού και μόλις 2% σε 72 ώρες σε φυσικό νερό. Ο χρόνος ημίσειας ζωής στο περιβάλλον διαφέρει από μελέτη σε μελέτη και ενδεικτικά υπολογίζεται σε >42 μέρες σε επιφανειακά νερά και μεταξύ 75-100 ημέρες σε θαλάσσιο ίζημα Πρέπει να αναφερθεί οτι υπάρχουν μεγάλες διαφορές στους υπολογισμούς για τον χρόνο ημιζωής μεταξύ των ερευνητών πράγμα που αντιπροσωπεύει βέβαια κατά ένα μέρος και την αβεβαιότητα των συγκεκριμένων μετρήσεων.

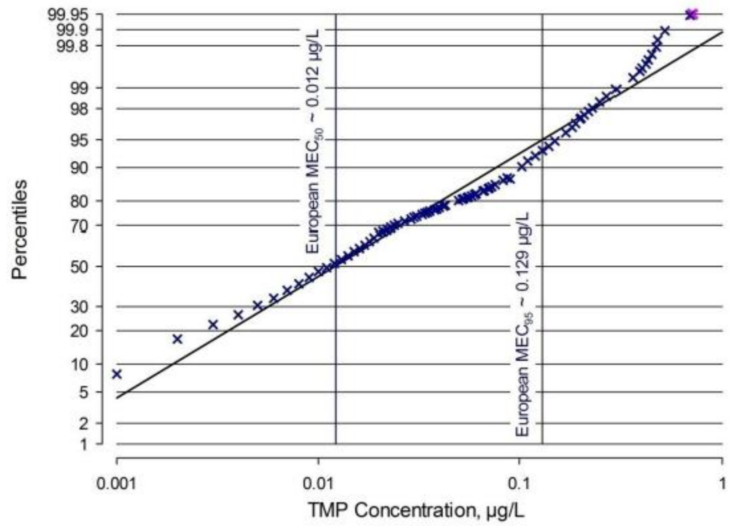
Η τριμεθοπρίμη γενικά είναι σχετικά ανθεκτική στην βιολογική αποδόμηση στα συμβατικά συστήματα επεξεργασίας λυμάτων. Μια μέση απομάκρυνση που παρατηρείται είναι της τάξης του 20-40% παρότι υπάρχουν αρκετές διακυμάνσεις μεταξύ των τιμών που δίνουν διάφοροι ερευνητές πράγμα που οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στον διαφορετικό χρόνο παραμονής που έχουν μεταξύ τους οι εξεταζόμενες εγκαταστάσεις. Στον Πίνακα 2.4 φαίνεται η απομάκρυνση της τριμεθοπρίμης σε διάφορες εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων.

Πίνακας 2.2 . Απομάκρυνση της τριμεθοπρίμης από εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (Straub, 2013)

Εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων	Τύπος	Απομάκρυνση
Γερμανία	Ενεργού Ιλύος	18 ± 14%, 29 ± 17%
Ευρώπη (n=7)	Ενεργού Ιλύος	0%, 4×<10%, 30%, 40%

Ελβετία	Ενεργού Ιλύος	74%
Σουηδία	Ενεργού Ιλύος	49%
Σουηδία	Ενεργού Ιλύος	–550% (!) - 68%
Σουηδία	Ενεργού Ιλύος	−45%, −1%, 40%
Γαλλία	Ενεργού Ιλύος	51%
Ισπανία	Ενεργού Ιλύος	−128% to 71%
Κροατία	Ενεργού Ιλύος	−15%, 49%
Ουαλία	Ενεργού Ιλύος	47%, 70%
Ισπανία	Ενεργού Ιλύος	40.4 ± 25.4%
Ισπανία (n=2)	Βιοαντιδραστήρας μεμβρανών	66.7 ± 20.6% 47.5 ± 22.5%
Καναδά	Ενεργού Ιλύος	14 ± 2%, 38 ± 4%
Η.Π.Α	Ενεργού Ιλύος	50%
Η.Π.Α	Ενεργού Ιλύος	69%
Η.Π.Α (n=4)	διάφοροι	50%, 61%, 66%, 67
Η.Π.Α	Ενεργού Ιλύος	70%, 76%, 82%, 97%
Αυστραλία	Ενεργού Ιλύος	85%
Ιαπωνία	Διάφοροι (δευτεροβάθμια)	35-63%
Κίνα (n=4)	Διάφοροι (δευτεροβάθμια)	74%

Η τριμεθοπρίμη έχει ανιχνευθεί σε επιφανειακά νερά στην Ευρώπη από τα τέλη του 1990. Οι περισσότερες μετρήσεις έχουν γίνει στην Γερμανία ενώ ακολουθούν η Γαλλία και η Ολλανδία. Αν όλα τα δεδομένα συγκεντρωθούν και εκφραστούν σαν μία % κατανομή όπου τα σημεία δεδομένων είναι οι σταυροί και αντιπροσωπεύουν συγκεντρώσεις μιας τουλάχιστον μέτρησης με βεβαιότητα τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 2.4. Όπως φαίνεται περίπου 8% των περιπτώσεων (δηλαδή σχεδόν 150 μετρήσεις είναι κάτω από το όριο ανίχνευσης ή ποσοτικοποίησης. στο 0.001 μg/L. Η μετρούμενη συγκέντρωση για το 50% των περιπτώσεων είναι περίπου 0.012 μg/L ενώ για το 95% είναι 0.129 μg/L Για λόγους σύγκρισης η μεγαλύτερη συγκέντρωση σε επιφανειακά νερά στις Ηνωμένες Πολιτείες είναι 0.710 μg/L πολύ κοντά στην αντίστοιχη τιμή για την Ευρώπη που είναι 0.690 μg/L (Δρόσου, 2009)



Σχήμα 2.4 Μετρήσεις περιβαλλοντικών συγκεντρώσεων της τριμεθοπρίμης (MECs) σε επιφανειακά ύδατα (Straub, 2013)

2.3 Το μίγμα τριμεθοπρίμης & σουλφαμεθοξαζόλης

Το μίγμα τριμεθοπρίμης & σουλφαμεθοξαζόλης, ευρύτερα γνωστό ως co-trimoxazole σε αναλογία 5 προς 1 χρησιμοποιείται για την αντιμετώπιση πολλών βακτηριακών μολύνσεων. Το όνομα co-trimoxazole είναι το όνομα που ο συγκεκριμένος συνδυασμός πήρε την έγκριση στο Ηνωμένο Βασίλειο, ενώ κυκλοφορεί παγκοσμίως με διάφορα ονόματα όπως Septra, Bactrim αλλά και ως γενόσημο. Οι απόψεις διαφέρουν ως προς το αν το co-trimoxazole είναι βακτηριοκτόνος ή βακτηριοστατικός παράγοντας

Το μίγμα των δύο αντιβιοτικών φαίνεται να είναι πιο αποτελεσματικό από τα ανεξάρτητα συστατικά στην αντιμετώπιση των βακτηρίων. Λαμβάνοντας υπόψη μας όμως και την μεγαλύτερη συχνότητα ανεπιθύμητων παρενεργειών, κυρίως αλλεργικών αντιδράσεων, η ευρεία χρήση του έχει περιοριστεί σε πολλές χώρες σε πολύ ειδικές περιπτώσεις όπου αποδεικνύεται η βελτιωμένη του απόδοση. Το μίγμα αυτό είναι αποτελεσματικό σε μια ποικιλία μολύνσεων του αναπνευστικού, του ουροποιητικού καθώς και σε γαστρεντερολογικά προβλήματα και δερματικές μολύνσεις. Τα τελευταία χρόνια, το παγκόσμιο πρόβλημα της αύξησης της μικροβιακής αντοχής έχει οδηγήσει σε αύξηση του ενδιαφέροντος για την χρήση του co-trimoxazole.

Η Βρετανική επιτροπή ιατρικής συνιστά να χρησιμοποιείται για να προλαμβάνει τις παρακάτω παθήσεις

- Λοίμωξη των πνευμόνων (πνευμονία) προκαλούμενη από *Pneumocystis jiroveci* καθώς και βρογχίτιδα.
- Λοιμώξεις που προκαλούνται από Τοξόπλασμα.
- Λοιμώξεις του ουροποιητικού συστήματος.
- Μολύνσεις αυτιών (ωτίτιδα).
- Νοκαρδίωση, μια πνευμονική ή εγκεφαλική μόλυνση προκαλούμενη από βακτήρια *Nocardia asteroids.*

Το Co-trimoxazole δεν έχει καμία ενεργότητα εναντίον των ιών όπως η HIV παρόλα αυτά συχνά συνταγογραφείται σε ασθενείς με ασθενές ανοσοποιητικό σύστημα ως προφύλαξη ενάντια της πνευμονίας

2.3.1 Παρενέργειες

Υπάρχει κάποια ανησυχία για την χρήση του μίγματος σουλφαμεθοξαζόλης και τριμεθοπρίμης μιας και η χρήση του έχει συσχετιστεί με αλλεργικές αντιδράσεις αλλά και σοβαρότερες παρενέργειες όπως το σύνδρομο Steves-Johnson αλλά και αυξημένος κίνδυνος για προβλήματα στο ήπαρ. Συνοπτικά οι κυριότερες παρενέργειες είναι :

Αλλεργικές : Σύνδρομο Steves-Johnson, αναφυλαξία, αλλεργική μυοκαρδίτιδα , δερματίτιδα

Ενδοκρινικές : Υπογλυκαιμία και διούρηση

Γαστρεντερικές : Ηπατίτιδα, ναυτία, έμετος, κοιλιακός πόνος, διάρροια, δυσκοιλιότητα, ανορεξία

Ουροποιητικό σύστημα : Νεφρική ανεπάρκεια, ολιγουρία και ανουρία, και κρυσταλλουρία.

Αιματολογικές : αναιμία, θρομβοπενία, λευκοπενία, ουδετεροπενία, αιμολυτική αναιμία, μεγαλοβλαστική αναιμία.

Μεταβολισμός : υπερκαλιαιμία, υπονατριαιμία.

Διαταραχές του μυοσκελετικού συστήματος :αρθραλγία και μυαλγία.

Νευρολογικές : μηνιγγίτιδα, νευρίτιδα, αταξία, ίλιγγος,, κεφαλαλγία.

Ψυχιατρικές : Ψευδαισθήσεις, κατάθλιψη, απάθεια, νευρικότητα.

Αναπνευστικό σύστημα - Βήχας, δύσπνοια.

Διάφορα :Αδυναμία, κόπωση, αϋπνία.

Το Co-trimoxazole παρασκευάζεται και πωλείται σε πολλές χώρες από πολλές διαφορετικές εταιρείες. Κάποια από τα ονόματα που έχουν τα εμπορικά σκευάσματα φαίνονται παρακάτω και στο σχήμα 2.5

- Bactrim, Bactrimel (Roche)
- Co-trimoxazole (Sandoz)
- Cotrim
- Septrin, Septra (GlaxoSmith)
- Sulfatrim
- Biseptol
- Trisul
- Vactrim
- Bibactin (PPM)
- Graprima Forte Kaplet (PT Graha Farma)
- Primotren (Lek)

Σχήμα 2.5 Εμπορικά σκευάσματα σουλφαμεθοξαζόλης & τριμεθοπρίμης

3.1. Προηγμένες διεργασίες οξείδωσης

Τα τελευταία χρόνια υπάρχει αυξημένο ενδιαφέρον για τις διεργασίες προηγμένης οξείδωσης. Με τον όρο αυτό ορίζονται εκείνες οι τεχνολογίες οι οποίες στηρίζονται κυρίως, αλλά όχι αποκλειστικά, στην δημιουργία ελευθέρων ριζών υδροξυλίου $HO^{\bullet}$, οι οποίες και αποτελούν το ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο, μετά το φθόριο, και επιπλέον δεν ρυπαίνουν το περιβάλλον (Φροντιστής, 2011). Πρόκειται για ιδιαίτερα ισχυρά οξειδωτικά σώματα, τα οποία αντιδρούν με οργανικές ενώσεις αποσπώντας ή και δημιουργώντας υπεροξειδικές ρίζες. Οι τελευταίες προκαλούν οξειδωτικές αντιδράσεις, οι οποίες τελικά οδηγούν στην πλήρη μετατροπή των οργανικών ενώσεων σε CO_2, H_2O και ανόργανα άλατα. Λόγω δε του υψηλού δυναμικού οξείδωσης των ριζών αυτών (2.8V, Πίνακας 3.1), είναι δυνατή η προσβολή πρακτικά όλων των οργανικών ρύπων των αποβλήτων (Φροντιστής, 2011).

Πίνακας 3.1 Δυναμικό οξείδωσης διαφόρων χημικών ειδών.

Χημικό είδος	Δυναμικό οξείδωσης, V
Φθόριο (F_2)	3.05
Ρίζες υδροξυλίου ($HO^{\bullet}$)	**2.80**
Όζον (O_3)	2.076
Υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2)	1.776
Ρίζες υπεροξειδίου ($HO_2^{\bullet}$)	1.70
Υπερμαγγανικά ιόντα. (MnO^-_4)	1.507
Υποχλωριώδες οξύ (HClO)	1.482
Χλώριο (Cl_2)	1.36
Οξυγόνο (O_2)	1.229

Μερικές από τις προηγμένες διεργασίες οξείδωσης είναι ο οζονισμός (O_3, O_3/UV, O_3/H_2O_2), η ετερογενής φωτοκατάλυση (TiO_2/UV), το αντιδραστήριο Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) και photo Fenton (UV/Fe^{2+}/H_2O_2), η ηλεκτροχημική οξείδωση, η οξείδωση σε υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες, η χρήση υπερήχων κ.α. Η ραγδαία ανάπτυξή τους την τελευταία δεκαετία οφείλεται, αφενός στην ικανότητά τους να αδρανοποιούν τις πλέον βλαβερές/τοξικές και μη βιοαποδομήσιμες οργανικές ουσίες που συναντώνται στην υγρή και αέρια φάση, αφετέρου δε στα όλο και αυστηρότερα όρια που θέτει η Πολιτεία και η Ευρωπαϊκή Ένωση αναφορικά με την ποιότητα των υδάτων.

3.1.1 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των προηγμένων διεργασιών οξείδωσης

Τα πλεονεκτήματα των Εξελιγμένων Διεργασιών Οξείδωσης είναι τα ακόλουθα:

• Συντελούν στην επίλυση και όχι στην μεταφορά του προβλήματος.

• Αδρανοποιούν τις περισσότερες βλαβερές οργανικές και ανόργανες ουσίες.

• Σημαντικό πλεονέκτημα των ριζών OH είναι η μη επιλεκτική προσβολή των διαφόρων οργανικών ενώσεων, στοιχείο που επιτρέπει την εφαρμογή τους σε όλων σχεδόν των ειδών τα απόβλητα, που περιέχουν οργανικούς ρύπους.

• Η προεπεξεργασία λυμάτων με κάποια από τις διεργασίες προηγμένης οξείδωσης διευκολύνει την ακολουθούμενη βιολογική επεξεργασία, λόγω της δημιουργίας βιοαποκοδομήσιμων προϊόντων, καθώς και λόγω της μείωσης σε πολλές περιπτώσεις της τοξικότητας των λυμάτων.

• Η προεπεξεργασία των λυμάτων, καθιστά μεθόδους όπως η αντίστροφη ώσμωση και ιοντοανταλλαγή κατά πολύ οικονομικότερες, λόγω της αποτροπής δημιουργίας συσσωματωμάτων οργανικής ύλης.

• Χρησιμοποιούν φιλικότερα προς το περιβάλλον αντιδραστήρια.

• Συντελούν στη δραστική μείωση της παραγόμενης λάσπης.

• Παρέχουν δυνατότητα χρήσης της ηλιακής ακτινοβολίας.

Τα μειονεκτήματα που θα μπορούσαμε να αναφέρουμε σχετικά με τις εξελιγμένες διεργασίες οξείδωσης είναι:

• Στις διάφορες μεθόδους χρησιμοποιούνται σχετικά ακριβά αντιδραστήρια.

• Υψηλό κόστος λόγω της χρήσης πηγών φωτός για παραγωγή υπεριώδους ακτινοβολίας (Δρόσου, 2009)

3.2 Φωτόλυση

3.2.1 Βασικές αρχές

Η μέθοδος της φωτοχημικής οξείδωσης διαφόρων οργανικών ρύπων διαφέρει από τις υπόλοιπες προηγμένες διεργασίες οξείδωσης, λόγω του ότι η διάσπαση της ουσίας οφείλεται στη διέγερση του ίδιου του μορίου από φως κατάλληλου μήκους κύματος και όχι στην αντίδραση με OH. Οι αντιδράσεις φωτο-οξείδωσης με ηλεκτρονική διέγερση των οργανικών ουσιών, αναφέρονται στις πιο πολλές περιπτώσεις, στη διάσπαση και τη δημιουργία ριζών οι οποίες στην συνέχεια αντιδρούν με οξυγόνο. Σχηματικά οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι εξής :

$$R-X \rightarrow R^{\bullet} + X^{\bullet} \qquad (3.1)$$

$$R^{\bullet} + O_2 \rightarrow RO_2^{\bullet} \rightarrow προϊόντα \qquad (3.2)$$

Η ταχύτητα τέτοιων αντιδράσεων φωτο-οξείδωσης με ηλεκτρονική διέγερση εξαρτάται από την απορρόφηση του μέσου, τη κβαντική απόδοση της διαδικασίας, το μήκος κύματος της διέγερσης και από την συγκέντρωση του διαλυμένου μοριακού οξυγόνου. Ανάλογα με το τμήμα του UV-φάσματος που χρησιμοποιείται για τη διέγερση των μορίων, η φωτόλυση διακρίνεται σε αυτή των 210-230 nm, των 253.7 nm, των 313-367 nm και της πολυχρωματικής ακτινοβολίας των 254-400 nm (Πούλιος, 1997). Πρόκειται ουσιαστικά για την αξιοποίηση των περιοχών UV-B και UV-A του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, για τις οποίες χρησιμοποιούνται ειδικοί λαμπτήρες εκκενώσεως. Σύμφωνα με την διεθνή βιβλιογραφία τα 253.7 nm μπορούν να χρησιμοποιηθούν αποτελεσματικά στην περίπτωση των αρωματικών υδρογονανθράκων, ενώ για τους αντίστοιχους χλωριωμένους αλειφατικούς αναγκαία είναι η ακτινοβολία των 210-230 nm.Η δημιουργία ριζών κατά τη διάσπαση του δεσμού C-X στις οργανικές ενώσεις, δρα συμπληρωματικά σε διαδικασίες όπου η αποδόμηση με ρίζες υδροξυλίου είναι ανεπαρκής. Πολυφθοριωμένες ή πολυχλωριωμένες αλειφατικές ενώσεις μπορούν να απομακρυνθούν πλήρως με λύση του δεσμού άνθρακα - αλογόνου. Οι αντίστοιχες περιοχές του φάσματος όπου προκαλείται η διέγερση είναι < 190 nm για το δεσμό C - F και 210 - 230 nm για το δεσμό C-Cl. (Πούλιος, 1997) Σύμφωνα όμως με τη διεθνή βιβλιογραφία αποτελεί μέθοδο επεξεργασίας υγρών και αερίων λυμάτων λιγότερο αποτελεσματική, συγκρινόμενη με αυτές όπου στην αντίδραση συμμετέχουν και οι ρίζες των ΟΗ. Αποκτά ενδιαφέρον στις περιπτώσεις των υπερχλωριωμένων οργανικών μορίων, όπου οι ρίζες του ΟΗ δεν είναι αποτελεσματικές. Η φωτόλυση με UV χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση χλωριωμένων αρωματικών, φαινολών, αλογονούχων αλειφατικών, ελαίων, προϊόντων από επεξεργασία μετάλλων και άλλων επικίνδυνων ουσιών που βρίσκονται στα νερά. Το πλεονέκτημα που παρουσιάζει ως μέθοδος βρίσκεται στο ότι δεν χρησιμοποιούνται πρόσθετα χημικά αντιδραστήρια. Χρησιμοποιείται κυρίως σε συνδυασμό με το O_3, το H_2O_2 ή το TiO_2. Αυξάνοντας τις αποδόσεις των εν λόγω μεθόδων. Εκτός αυτών των περιπτώσεων τελευταία υπάρχει ενδιαφέρον και για την αξιοποίηση του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που βρίσκεται κάτω από τα 200 nm (Vacuum-UV, VUV) (Πούλιος, 1997).. Η μέθοδος αυτή είναι άμεσα συνδεδεμένη με την ανάπτυξη λαμπτήρων ικανών να παράγουν τον κατάλληλο φωτισμό σε λογικό κόστος. Προς το παρόν χρησιμοποιείται ως επί το πλείστον για τη καταστροφή αλογονωμένων υδρογονανθράκων στην αέρια φάση. Στην περίπτωση αυτή λαμβάνει χώρα απευθείας διάσπαση των δεσμών της οργανικής ουσίας. Μελλοντικά ίσως μπορέσει να γίνει ανταγωνιστική αυτών που βασίζονται στις ρίζες των ΟΗ. Ευρεία χρήση της φωτόλυσης συναντά κανείς στην απολύμανση τόσο του πόσιμου ύδατος όσο και των επιφανειακών υδάτων και των υγρών αποβλήτων. Χρησιμοποιείται το μήκος κύματος των 253.7 nm (UV-C) το οποίο και καταστρέφει πλήρως το DNA των παθογόνων μικροοργανισμών. Η φωτολυτική απολύμανση χρησιμοποιείται ευρέως σε μονάδες μικρού και μεσαίου μεγέθους και αποτελεί την πλέον διαδεδομένη εφαρμογή της συγκεκριμένης μεθόδου (Πούλιος, 1997).

3.3 Διεργασία $H_2 O_2$ / U V

Ανάμεσα στις διάφορες μεθόδους που χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία του νερού, αυτές που εξασφαλίζουν την πλήρη οξείδωση των οργανικών ρυπαντών εμφανίζουν και το μεγαλύτερο ενδιαφέρον. Η φωτόλυση με υπεροξείδιο του υδρογόνου εξασφαλίζει την δημιουργία ριζών υδροξυλίου ΗΟ. σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις με αποτέλεσμα να μπορεί να επιδράσει στα διαλυμένα οργανικά συστατικά με μεγάλη αποτελεσματικότητα. Ο πιο απλός τρόπος παραγωγής ελευθέρων ριζών του ΟΗ είναι η φωτοχημική διάσπαση του H_2O_2 σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση

$$H_2O_2 + h\nu(< 300nm) \rightarrow 2HO^\bullet \qquad (3.3)$$

Πρόκειται για μία αντίδραση με πολύ υψηλή κβαντική απόδοση (~2), δηλαδή ένα φωτόνιο παράγει 2 ρίζες ΟΗ. Στην πράξη όμως διάφοροι παράγοντες όπως ο ανασυνδυασμός ή η αντίδραση των ριζών με το H_2O_2 μειώνουν κατά πολύ την κβαντική απόδοση, με αποτέλεσμα αυτή να κυμαίνεται στα 0.5. Η αντίδραση εξαρτάται από το pH του διαλύματος και αυξάνει με αυτό. Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει η συγκεκριμένη μέθοδος είναι τα εξής:

- Θερμική σταθερότητα,
- Αποθήκευση χωρίς προβλήματα,
- Κανένα πρόβλημα μεταφοράς μάζας,
- Δημιουργία 2 moles OH. από 1 mol H_2O_2
- Ανάγκη για ελάχιστες επενδύσεις μαζί με σχετικά απλή διαδικασία

Το κύριο μειονέκτημα της μεθόδου μπορεί να επικεντρωθεί στο ρυθμό δημιουργίας των ριζών ΟΗ. Λόγω του ότι το H_2O_2 απορροφά πολύ χαμηλά στο υπεριώδες (214 nm), η δημιουργία των ριζών παρεμποδίζεται, όταν στο διάλυμα υπάρχουν οργανικές ενώσεις που απορροφούν στην περιοχή αυτή και δρουν ως φίλτρα. Υψηλές συγκεντρώσεις ΟΗ. Μπορούν να επιτευχθούν με τη βοήθεια λαμπτήρων εκκενώσεως, όπως Xe(Hg), οι οποίοι παρουσιάζουν ισχυρή εκπομπή μεταξύ των 210-240 nm. Βρίσκει εφαρμογή στην οξείδωση του τριχλωροαιθυλενίου στα υπόγεια νερά, στα απόβλητα των διυλιστηρίων πετρελαίου για την οξείδωση των BTEX (Βενζόλιο, Τολουόλιο, κτλ), στην οξείδωση της πενταχλωροφαινόλης, κ.α.(Πούλιος 1997)

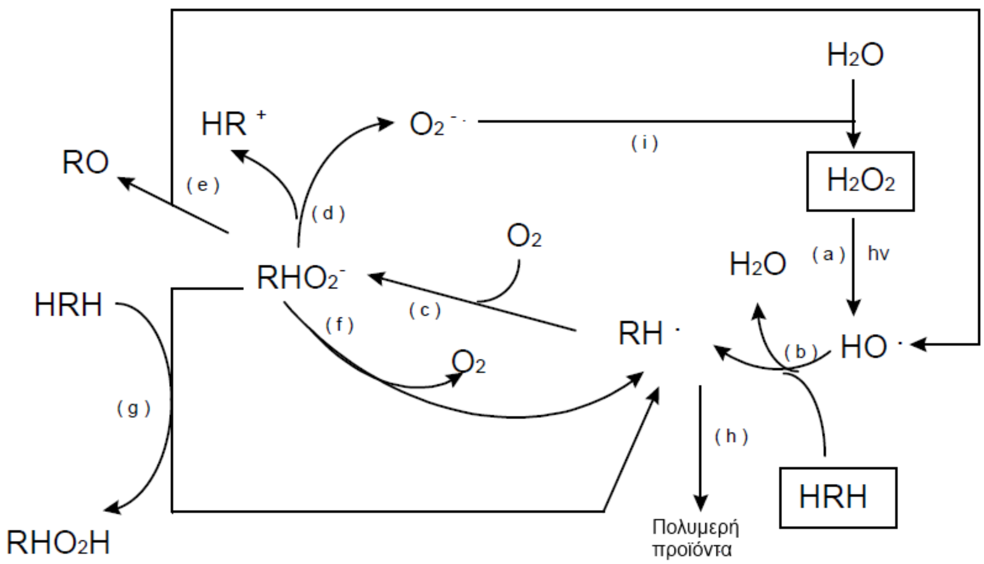
3.3.1 Μηχανισμός της φωτόλυσης με H_2O_2

Όπως προαναφέρθηκε ο πιο κοινά αποδεκτός μηχανισμός για τη φωτόλυση του H_2O_2 είναι η διάσπαση του μορίου σε ρίζες υδροξυλίου με κβαντική απόδοση : 2 ρίζες ΗΟ. για κάθε φωτόνιο που απορροφάται

$$H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2HO^\bullet \qquad (3.4)$$

Η ταχύτητα φωτόλυσης του H_2O_2 εξαρτάται από το pH και μάλιστα αυξάνεται όταν οι αντιδράσεις γίνονται σε πιο αλκαλικές συνθήκες. Οι ρίζες υδροξυλίου που σχηματίζονται με την φωτόλυση του υπεροξειδίου του υδρογόνου αντιδρούν με οργανικές ενώσεις (HRH). Αρχικά με απόσπαση υδρογόνου ώστε να σχηματίζονται οργανικές ρίζες (RH.). Οι ρίζες αυτές αντιδρούν ταχέως με διαλυμένο μοριακό οξυγόνο και παράγουν οργανικές υπεροξειδικές ρίζες ξεκινώντας έτσι αντιδράσεις θερμικής οξείδωσης (βλέπε Σχήμα 3.1)

$$HO^{\bullet} + RH \rightarrow R^{\bullet} + H_2O$$
$$R^{\bullet} + O_2 \rightarrow ROO^{\bullet} \rightarrow CO_2$$



Σχήμα 3.1 : Σχηματική παράσταση της οξειδωτικής ικανότητας του συστήματος H_2O_2 / UV.

3.4 Πλεονεκτήματα - Περιορισμοί στις εφαρμογές του

Παρότι η χρήση του H_2O_2 ως οξειδωτικό στη μέθοδο της φωτόλυσης με UV εμφανίζει πολλά πλεονεκτήματα υπάρχουν και μερικά εμπόδια που αντιμετωπίζει η διαδικασία H_2O_2 / UV. Έτσι η χημική οξείδωση των ρυπαντών περιορίζεται από τη ταχύτητα σχηματισμού των ριζών υδροξυλίου και η αρκετά μικρή απορρόφηση του H_2O_2 στα 254 nm αποτελεί σημαντικό μειονέκτημα. Το μεγαλύτερο όμως μειονέκτημα της οξειδωτικής αυτής διαδικασίας που βασίζεται στη δραστηριότητα των ριζών υδροξυλίου είναι η δέσμευση των HO. από το HCO_3^- και CO_3^{2-} (εξίσωση 3.5 και 3.6 αντίστοιχα).

$$HO^{\bullet} + HCO_3^- \rightarrow H_2O + CO_3^{\bullet -} \quad (3.5)$$
$$HO^{\bullet} + CO_3^{2-} \rightarrow HO^- + CO_3^{\bullet -} \quad (3.6)$$

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

3.5 Απόδοση διεργασίας UV/H_2O_2

Οι Bolton και Cater (1994) υπολόγισαν το κόστος απόδοσης της διεργασίας, προτείνοντας μια σχέση («figure of merit»', EE/O) σύμφωνα με την οποία προσδιορίζεται η ηλεκτρική ενέργεια (kWh) που απαιτείται για την απομάκρυνση της συγκέντρωσης ενός ρύπου C κατά μία τάξη μεγέθους (90%), σε 1 m^3 ρυπασμένου νερού. Για έναν αντιδραστήρα διαλείποντος έργου (batch reactor) η EE/O (kWh/m^3/order) μπορεί να υπολογιστεί από την παρακάτω εξίσωση (Πετράκης, 2012)

$$EE/O = \frac{P * t * 1000}{V * 60 \log(Co/C)} = \frac{38.4 * P}{V * k}$$

Όπου P: η ισχύς της λάμπας (kW)

t: ο χρόνος ακτινοβόλησης (min)

V: ο όγκος του διαλύματος στον αντιδραστήρα (L)

Co, C: η αρχική και τελική συγκέντρωση του ρύπου

k: η ψεύδο-κινητική σταθερά 1ης τάξης (min^{-1})

3.6 Εφαρμογές φωτοχημικών διεργασιών οξείδωσης στην απομάκρυνση αντιβιοτικών

Υπάρχουν αρκετές έρευνες που ασχολούνται με την απομάκρυνση των αντιβιοτικών και ειδικότερα της σουλφαμεθοξαζόλης και της τριμεθοπρίμης με φωτοχημικές διεργασίες οξείδωσης. Αρχίζοντας από την ετερογενή φωτοκατάλυση οι Abbelan et al. (2007) μελέτησαν την φωτοκαταλυτική διάσπαση της σουλφαμεθοξαζόλης παρουσία $TιO_2$ και προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας. Η διάσπαση της σουλφαμεθοξαζόλης αλλά και η μείωση του ολικού οργανικού άνθρακα αυξάνονται όσο αυξάνει η μάζα του καταλύτη μέχρι μια βέλτιστη ποσότητα που είναι μεταξύ των 500-1000 mg/L. Κάτω από τις πειραματικές συνθήκες που μελετήθηκαν η διάσπαση της σουλφαμεθοξαζόλης έφτασε το 82% και αυτή του ολικού οργανικού άνθρακα το 23% για μάζα καταλύτη ίση με 500 mg/L έπειτα από 6 ώρες. Το αρχικό pH φαίνεται να μην επηρεάζει την διάσπαση της σουλφαμεθοξαζόλης αλλά μόνο της ανοργανοποίηση η οποία μειώθηκε δραστικά όταν το pH ήταν 2

Σε μια άλλη μελέτη των Xekoukoulotakis et al (2009) μελετήθηκε η διάσπαση της σουλφαμεθοξαζόλης από διάφορες υδατικές μήτρες παρουσία εμπορικά διαθέσιμων καταλυτών TiO_2 υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας. Ο καταλύτης Degussa P-25 παρουσίασε την μεγαλύτερη ενεργότητα τόσο για την διάσπαση της σουλφαμεθοξαζόλης όσο και για την ανοργανοποίηση της με σχεδόν πλήρη διάσπαση και ανοργανοποιηση 10 mg/L σουλφαμεθοξαζόλης με την προσθήκη 250 mg/L $TιO_2$ να επιτυγχάνεται ύστερα από 30 και 120 λεπτά, αντίστοιχα. Η απόδοση της διεργασίας μειώνεται όσο μειώνεται η μάζα του καταλύτη καθώς και η συγκέντρωση του οξυγόνου που διαβιβάζεται στον αντιδραστήρα. και αυξάνει με την συγκέντρωση της σουλφαμεθοξαζόλης και την αύξηση του pH.

Σε μια πρόσφατη έρευνα οι Oros-Ruiz et al (2013) μελέτησαν την φωτοκαταλυτική αποδόμηση της τριμεθοπρίμης παρουσία εμπορικά διαθέσιμου TiO_2 καθώς και TiO_2 με προσμίξεις άλλων μετάλλων (Au, Ag, Cu και Ni) υπό την επίδραση UV-C ακτινοβολίας. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα τους η παρουσία Au και Ag βελτίωσε την κινητική σταθερά κατά δύο φορές αναφορικά με τον καταλύτη Aeroxide P-25 ενώ στην περίπτωση των Cu και Ni η κινητική σταθερά αυξήθηκε κατά 1.8 και 1.2 φορές αντίστοιχα. Η διάσπαση 40 mg/L τριμεθοπρίμης έφτασε το 80% ύστερα από 300 λεπτά φωτοκατάλυσης.

Oi Ryan et al (2011) μελέτησαν την ηλιακή φωτόλυση της σουλφαμεθοξαζόλης και της τριμεθοπρίμης σε δευτεροβάθμια εκροή. Ο ρυθμός απομάκρυνσης της σουλφαμεθοξαζόλης αυξήθηκε στην δευτεροβάθμια εκροή λόγω των εμμέσων φωτολυτικών αντιδράσεων με τις ρίζες υδροξυλίου και το διεγερμένο οργανικό υλικό της εκροής. Παρόλα αυτά η φωτόλυση παρουσία φυσικού οργανικού υλικού δεν οδήγησε σε αύξηση της απομάκρυνσης της σουλφαμεθοξαζόλης. Πιο συγκεκριμένα στην εκροή που εξετάστηκε η διάσπαση ακολουθεί τρία διαφορετικά μονοπάτια. Ώς άμεση φωτόλυση (48% και 18% για την σουλφαμεθοξαζόλη και την τριμεθοπρίμη αντίστοιχα), αντίδραση με ρίζες υδροξυλίου (36% και 62% αντίστοιχα) και τέλος αντίδραση με το διεγερμένο οργανικό υλικό (16 και 20% για την σουλφαμεθοξαζόλη και την τριμεθοπρίμη αντίστοιχα).

Οι Sirtori et al. (2010) μελέτησαν την φωτόλυση και φωτοκατάλυση της τριμεθοπρίμης με καταλύτη TiO_2 παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας σε διαφορετικές υδατικές μήτρες (αποσταγμένο και θαλασσινό νερό) . Η φωτόλυση είχε παρόμοια αποτελέσματα σε όλες τις υδατικές μήτρες και την παραγωγή πολύ σταθερών φωτο -προϊόντων. Κατά την διάρκεια της φωτοκατάλυσης η τριμεθοπρίμη διασπάστηκε σε όλες τις υδατικές μήτρες με παρόμοιο ρυθμό παρόλα αυτά η ανοργανοποίηση μειώθηκε στην περίπτωση του θαλασσινού νερού, πράγμα που μπορεί να εξηγηθεί από την παρουσία ανόργανων ειδών που δρουν σαν παγίδες για τις ρίζες υδροξυλίου. Η ταυτοποίηση των ενδιαμέσων προϊόντων έδειξε διαφορές μεταξύ των δύο διεργασιών αν και κάποια ενδιάμεσα προϊόντα παρατηρήθηκαν και στις δύο περιπτώσεις.

Σε μια πρόσφατη μελέτη των Michael et al. (2012) μελετήθηκε η διάσπαση της τριμεθοπρίμης από την διεργασία Solar Fenton. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε πιλοτική μονάδα σε τέσσερις διαφορετικές υδατικές μήτρες (αποσταγμένο νερό, προσομοιωμένο φυσικό νερό, προσομοιωμένο απόβλητο και δευτεροβάθμια εκροή). Η απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα ήταν χαμηλότερη στην περίπτωση του προσομοιωμένου φυσικού νερού σε σχέση με το αποσταγμένο πράγμα που μπορεί να οφείλεται στην παρουσία ανόργανων ιόντων που παγιδεύουν τις ενεργές ρίζες. Παράλληλα η παρουσία οργανικού άνθρακα στην προσομοιωμένη αλλά και στην κανονική εκροή καθώς και η υψηλότερη αλατότητα οδήγησαν σε χαμηλότερη ανοργανοποίηση συγκριτικά με το αποσταγμένο νερό. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει η διαπίστωση ότι σύμφωνα με τα πειράματα τοξικότητας η τοξικότητα που παρατηρήθηκε οφείλεται στα παραπροϊόντα από την οξείδωση των συστατικών που υπάρχουν ήδη στην δευτεροβάθμια εκροή και όχι στα παραπροϊόντα από την αποδόμηση της τριμεθοπρίμης.

Οι Baeza and Knappe (2011) μελέτησαν την διάσπαση αρκετών βιοχημικά ενεργών ουσιών μεταξύ των οποίων και η σουλφαμεθοξαζόλη και η τριμεθοπρίμη από διαφορετικές υδατικές μήτρες (νερό λίμνης και δευτεροβάθμια εκροή) μέσω της διεργασίας UV.H_2O_2. Παρατηρήθηκε οτι το pH επηρεάζει την άμεση φωτόλυση αλλά δεν έχει σχεδόν καμία επίδραση στην περίπτωση της έμμεσης οξείδωσης μέσω ριζών. Στην περίπτωση της σουλφαμεθοξαζόλης η φωτόλυση γινόταν πιο γρήγορα στην ουδέτερη μορφή παρά στην ανιονική ενώ για την τριμεθοπρίμη η οξείδωση μέσω των ριζών υδροξυλίου ήταν μεγαλύτερη στην κατιονική μορφή (pH 3.6) από οτι στην ουδέτερη (pH 7.85). Σε τυπικές τιμές επεξεργασίας (ακτινοβολία =540 mJ/cm^{-2} και H_2O_2 6 mg/L) η απομάκρυνση ήταν 46% για την περίπτωση της τριμεθοπρίμης όταν η υδατική μήτρα ήταν νερό λίμνης ενώ μειωνόταν στο 31% στην περίπτωση της δευτεροβάθμιας εκροής

3.7 Σκοπός της εργασίας

Σκοπός της διπλωματικής αυτής εργασίας είναι να διερευνηθεί η δυνατότητα απομάκρυνσης μίγματος των αντιβιοτικών σουλφαμεθοξαζόλης και τριμεθοπρίμης σε αναλογία 5 προς 1 που είναι και αυτή όπου τα συναντάμε σε εμπορικά σκευάσματα υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας και υπεροξειδίου του υδρογόνου. Δεδομένου ότι οι περισσότερες υπάρχουσες μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί σε υπερκάθαρο νερό ως υδατική μήτρα και σε συγκεντρώσεις πολύ μεγαλύτερες από τις περιβαλλοντικές κρίθηκε σκόπιμο να εξετασθούν πραγματικές υδατικές μήτρες (κυρίως δευτεροβάθμια εκροή από εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων αλλά και επιφανειακά ύδατα) καθώς και συνθετικές ώστε να διερευνηθεί συστηματικά ο ρόλος των ανόργανων και οργανικών ουσιών (π.χ. διττανθρακικά και χουμικό οξύ) που απαντώνται στις πραγματικές μήτρες όπως και άλλων παραμέτρων (π.χ. pH, ένταση ακτινοβολίας, αρχική συγκέντρωση του ρύπου) στην απόδοση της διεργασίας. Παράλληλα η πραγματοποίηση κάποιων πειραμάτων ηλιακής φωτόλυσης αν και δεν ήταν ο πρωτεύον στόχος ,μας, δίνει κάποιες ενδείξεις για την «τύχη» των ξενοβιοτικών αυτών ενώσεων στο περιβάλλον.

4. Πειραματική διαδικασία

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται οι χημικές ενώσεις-αντιδραστήρια και ο εργαστηριακός εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε. Παράλληλα περιγράφεται επίσης η πειραματική διαδικασία, καθώς επίσης και οι αναλυτικές μέθοδοι μέτρησης που εφαρμόστηκαν.

4.1 Χημικές ενώσεις – Αντιδραστήρια

Τα χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία είναι:

- Σουλφαμεθοξαζόλη (Sulfamethoxazole), *p.a.* > 98%, *Fluka*),
- Τριμεθοπρίμη (trimethoprim) ή TMP *p.a.* > 98%, *Fluka*
- Μεθανόλη (CH4O, ≥99,9%, Chromasolv for HPLC, Sigma-Aldrich
- Υπεροξείδιο του υδρογόνου 35%, (Merck)
- Θειικό οξύ, Sigma-Aldrich
- Διττανθρακικό άλας, Sigma-Aldrich
- Νιτρικό άλας, Fluka
- Χουμικό οξύ, Sigma-Aldrich
- Μεταβαναδικό αμμώνιο, Sigma-Aldrich

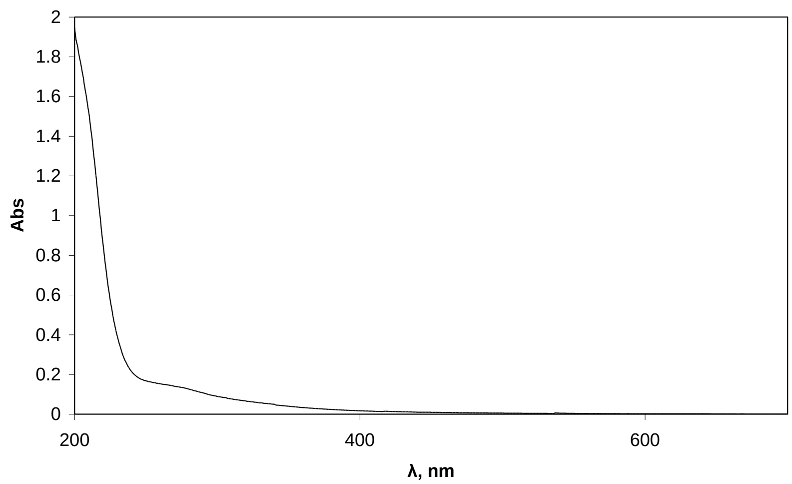
Όλες οι χημικές ενώσεις χρησιμοποιήθηκαν δίχως περαιτέρω καθαρισμό, ενώ τα υδατικά διαλύματα που προετοιμάστηκαν για τα πειράματα παρασκευάστηκαν με υπερκάθαρο νερό (18.2 MΩ cm) από το σύστημα καθαρισμού Microfill filtration system της εταιρίας Millipore Επίσης όλα τα γυάλινα και πλαστικά σκεύη ξεπλένονταν αρκετές φορές με υπερκάθαρο νερό πριν από την χρήση τους.

4.2. Παρασκευή διαλυμάτων

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων παρασκευάστηκαν διαλύματα των αντιβιοτικών στην αντίστοιχη υδατική μήτρα (υπερκάθαρο νερό, εμφιαλωμένο νερό, βιολογικά επεξεργασμένα υγρά απόβλητα, τα οποία λήφθηκαν πριν το στάδιο της χλωρίωσης, εκροή πιλοτικού βιοαντιδραστηρα μεμβρανών, επιφανειακό νερό). Αρχικά τα υδατικά διαλύματα διηθήθηκαν με φίλτρα υάλου 0.45μm. Στην συνέχεια για την παρασκευή των διαλυμάτων, ζυγίστηκε μια μικρή ποσότητα αντιβιοτικών περίπου 10 mg και διαλυτοποιήθηκαν σε 1 λίτρο είτε υπερκάθαρου νερού είτε στην κατάλληλη υδατική μήτρα με παρατεταμένη ανάδευσή τους, συνήθως για 2 έως 3 ημέρες, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το προκύπτον διάλυμα με συγκέντρωση της τάξης του 10-20 mg/L (η ακριβής του συγκέντρωση μετρούταν κάθε φορά με υγρή χρωματογραφία) αραιωνόταν περαιτέρω για την παρασκευή των επιθυμητών διαλυμάτων των αντιβιοτικών. Στον Πίνακα 4.1 φαίνονται τα χαρακτηριστικά υδατικών μητρών που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα αυτής της εργασίας . Παράλληλα στο Σχήμα 4.1 φαίνεται το φάσμα απορρόφησης των επεξεργασμένων αστικών λυμάτων.

Πίνακας 4.1. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά υδατικής μήτρας .

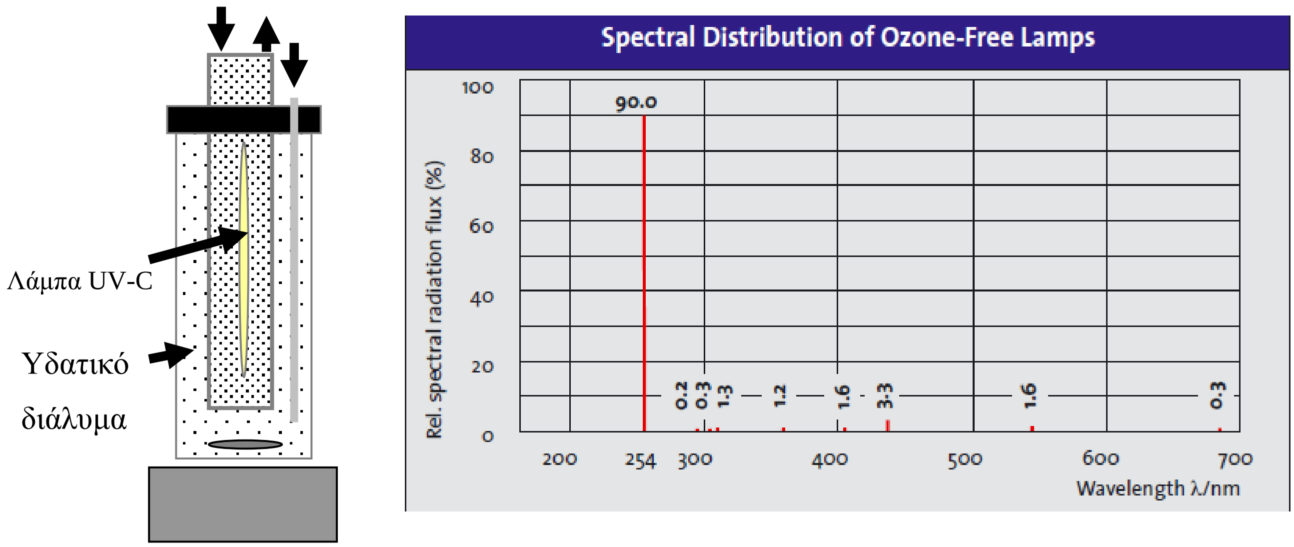
Παράμετρος	COD mg/L	TOC mg/L	pH	Αγωγιμότητα μS/cm	SO_4^{2-} mg/L	NO_3^- mg/L	NO_2^- mg/L	Cl^- mg/L	HCO_3^- mg/L
Δευτεροβάθμια εκροή	24	7.8	8	820	60	26	57	220	188
Βιοαντιδραστήρας μεμβρανών	17	4.9	8.3	750	33	5	3	171.8	194
Εμφιαλωμένο νερό	<1	0.2	7.6	360	36	<0.3	<0.3	15	112
Επιφανειακό νερό	<!	0.6	6.6	290	41	3	<1	55	147



Σχήμα 4.1. Απορρόφηση δευτεροβάθμιας εκροής..

4.3. Αντιδραστήρας UV-C

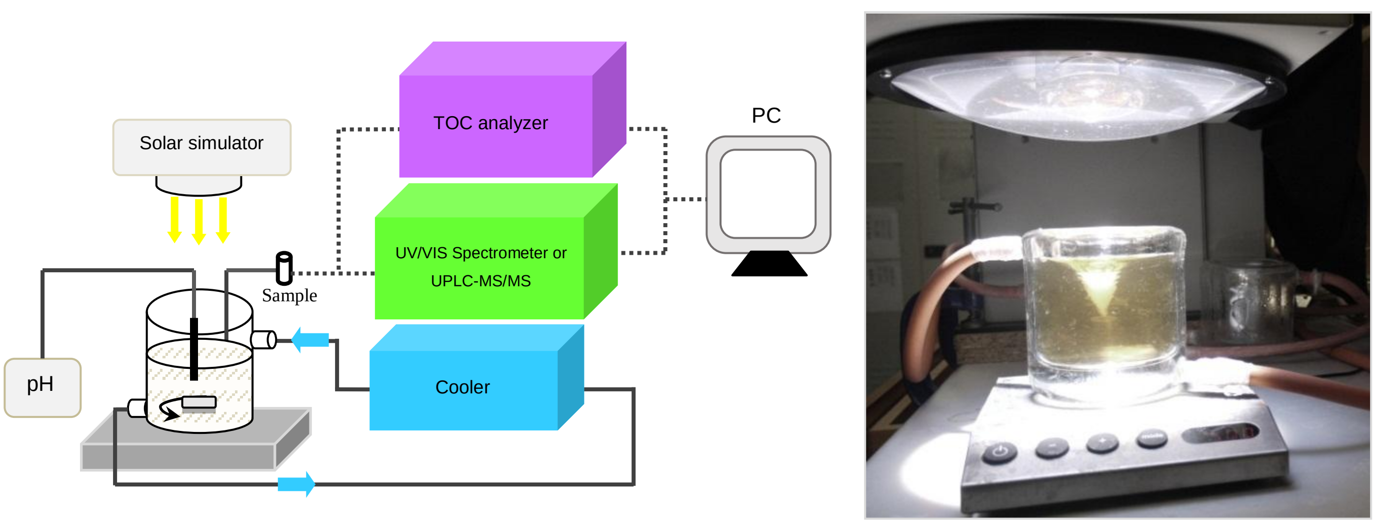
Τα πειράματα φωτόλυσης και φωτοδιάσπασης UV-C πραγματοποιήθηκαν σε έναν φωτο-αντιδραστήρα διαλείποντος έργου, εργαστηριακής κλίμακας, του οποίου η προμήθεια έγινε από την εταιρεία Ace Glass (Vineland, NJ, USA) και η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στο Σχήμα 4.2. Πρόκειται για έναν αντιδραστήρα που αποτελείται από ένα εσωτερικό γυάλινο τοίχωμα, όπου εσωκλείεται η λάμπα ακτινοβολίας και ένα εξωτερικό κυλινδρικό δοχείο, στο οποίο πραγματοποιείται η αντίδραση φωτο -οξείδωσης. Αυτά τα δύο τμήματα ενώνονται στο πάνω μέρος με εσωτερικό σπειρωτό βίδωμα. Το αντιδρών μίγμα τοποθετείται στο εξωτερικό κυλινδρικό τμήμα του αντιδραστήρα ενώ η λάμπα που περικλείεται από γυάλινο τοίχωμα βυθίζεται μέσα στο αντιδρών μίγμα.. Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφερθεί ότι δεν υπήρχε ψύξη του αντιδραστήρα παρόλα αυτά η άνοδος της θερμοκρασίας ήταν αρκετά μικρή, (δεν ξεπέρασε τους 3-4 ^{o}C στα 30 λεπτά και ποτέ τους 6 βαθμούς στα 90 λεπτά ακτινοβόλησης. Το τοίχωμα του εξωτερικού δοχείου καλύπτεται από αλουμινόχαρτο πάνω στο οποίο ανακλάται η ακτινοβολία, η οποία εξέρχεται του αντιδραστήρα. Αυτή η γεωμετρία του αντιδραστήρα είναι ιδανική για την πλήρη εκμετάλλευση της UV-C ακτινοβολίας, που εκπέμπει η λάμπα. Η παροχή ακτινοβολίας UV-C γίνεται μέσω μιας λάμπας υδραργύρου χαμηλής πίεσης (9 W, Radium). Το φάσμα εκπομπής της λάμπας αποτελείται από μια κύρια φασματική γραμμή στην περιοχή UV-C (254 nm) και κάποιες πολύ μικρές και την ορατή περιοχή, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.2.



Σχήμα 4.2. Απεικόνιση φωτοχημικού αντιδραστήρα εργαστηριακής κλίμακας υπεριώδους ακτινοβολίας και φάσμα εκπομπής της λάμπας Radius UV-C 9 W.

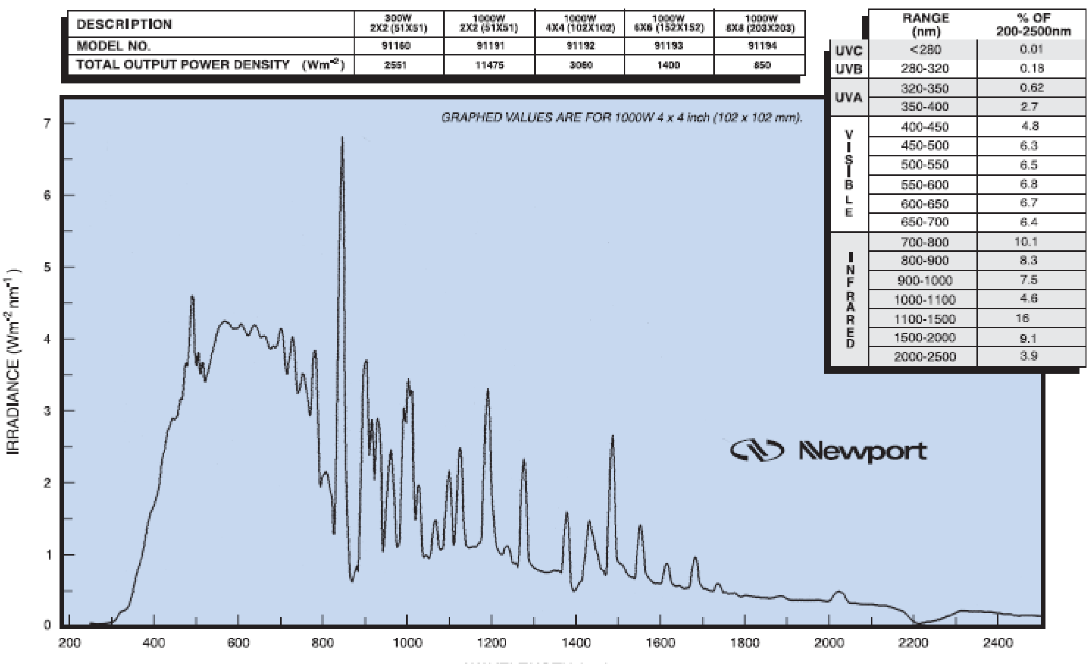
4.4. Ηλιακή φωτόλυση - προσομοιωτής ηλιακής ακτινοβολίας

Στην περίπτωση της φωτόλυσηςς με ηλιακή ακτινοβολία πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε υπερκάθαρο νερό και σε επεξεργασμένα υγρά απόβλητα τα οποία λήφθηκαν πριν το στάδιο της χλωρίωσης. Ως πηγή ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκε ένας προσομοιωτής ηλιακής ακτινοβολίας του οίκου Newport (μοντέλο 91293) , ο οποίος φέρει λάμπα ατμών Ξένου (Xe lamp) ισχύος 1000 W (το φάσμα εκπομπής της οποίας φαίνεται στο Σχήμα 4.4).



Σχήμα 4.3. Πειραματική διάταξη προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας

Ο αντιδραστήρας ήταν ένα κυλινδρικό διπλότοιχο ποτήρι ζέσεως Ace Glass (Vineland, NJ, USA) όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.3, ενώ ο όγκος του διαλύματος σε αυτή την περίπτωση ήταν 300 mL. Μεταξύ των τοιχωμάτων του διπλότοιχου ποτηριού ζέσεως κυκλοφορούσε νερό μέσω ενός ψυγείου – κυκλοφορητή για την ψύξη του μίγματος ενώ η θερμοκρασία ρυθμίστηκε σταθερή στους 25 ^oC



DESCRIPTION	300W 2X2 (51X51)	1000W 2X2 (51X51)	1000W 4X4 (102X102)	1000W 6X6 (152X152)	1000W 8X8 (203X203)
MODEL NO.	91160	91191	91192	91193	91194
TOTAL OUTPUT POWER DENSITY (Wm^{-2})	2551	11475	3060	1400	850

	RANGE (nm)	% OF 200-2500nm
UVC	<280	0.01
UVB	280-320	0.18
UVA	320-350	0.62
	350-400	2.7
VISIBLE	400-450	4.8
	450-500	6.3
	500-550	6.5
	550-600	6.8
	600-650	6.7
	650-700	6.4
INFRARED	700-800	10.1
	800-900	8.3
	900-1000	7.5
	1000-1100	4.6
	1100-1500	16
	1500-2000	9.1
	2000-2500	3.9

Σχήμα 4.4. Φάσμα εκπομπής της λάμπας Xenon 1000 W.

4.5 Πειραματική διαδικασία φωτόλυσης και φωτοοξείδωσης

Σε ένα τυπικό πείραμα φωτοκατάλυσης, 600 mL διαλύματος που έχει παρασκευαστεί σύμφωνα με την §4.2 οδηγούνται προς επεξεργασία στον αντιδραστήρα.. Προστίθεται η επιθυμητή ποσότητα υπεροξειδίου του υδερογόνου και ταυτόχρονα ανάβει η λάμπα και το σημείο αυτό λαμβάνεται ως ο χρόνος εκκίνησης της φωτο - οξείδωσης. Όλα τα πειράματα φωτό-οξείδωσης πραγματοποιήθηκαν στο φυσικό pH της εκάστοτε υδατικής μήτρα (εκτός από αυτά που μελετήθηκε η επίδραση του pH στην περίπτωση της δευτεροβάθμιας εκροής) το οποίο ισούται με 8-8.5 περίπου στην περίπτωση των επεξεργασμένων αποβλήτων και 6 – 6.3 περίπου στην περίπτωση των πειραμάτων σε υπερκάθαρο νερό, και το οποίο παρέμενε πρακτικά σταθερό κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων φωτο-οξείδωσης. Τα περισσότερα πειράματα πραγματοποιήθηκαν χωρίς διαβίβαση αέρα εκτός από αυτά που μελετήθηκε η επίδραση της διαβίβασης οξυγόνου στην διεργασία. Σε τακτά χρονικά διαστήματα λαμβανόταν δείγμα όγκου 1.8 mL σε φιαλίδια όπου περιείχαν 0.2 ml μεθανόλης για τον τερματισμό της αντίδρασης και στην συνέχεια έπειτα από την διήθηση τους με φίλτρα υάλου 0.45μm ακολουθούσε ο ποσοτικός προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των αντιβιοτικών με την τεχνική της υγρής χρωματογραφίας υπερηψηλής απόδοσης. Στην περίπτωση που πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ολικού οργανικού άνθρακα ο τερματισμός της αντίδρασης έγινε με θειώδες νάτριο. Στις περισσότερες περιπτώσεις τα πειράματα φωτο διάσπασης πραγματοποιήθηκαν εις διπλούν, ώστε να αποφευχθούν τυχόν πειραματικά σφάλματα, και λήφθηκε ο μέσος όρος των δύο πειραμάτων.

Αξίζει να αναφερθεί ότι έγιναν προκαταρκτικά πειράματα ώστε να εξετασθεί τυχόν επίδραση στα αποτελέσματα από τον χρόνο που ίσως να χρειάζεται για να ζεσταθεί η λάμπα (warning up) αλλά δεν παρατηρήθηκε καμία επίδραση στα αποτελέσματα.

4.6. Πρωτόκολλα και πειραματικές τεχνικές

4.6.1. Υγρή χρωματογραφία

Η αναλυτική μεθοδολογία στηρίχθηκε στην υγρή χρωματογραφία υπερ-υψηλής απόδοσης (UPLC) συζευγμένο με φασματοσκοπία μάζας (UPLC-MS/MS) Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν σε χρωματογράφο τύπου Acquity του οίκου Waters ο οποίος φέρει ανιχνευτή UV/Vis Diode Array (PDA Detector). Ο διαχωρισμός των συστατικών του μίγματος πραγματοποιήθηκε σε χρωματογραφική στήλη του τύπου BEH Shield RP18. με διαστάσεις 2.1 x 50 mm και μέγεθος σωματιδίων 1.7 μm, στην οποία έχει συνδεθεί προ – στήλη (Security guard επίσης του οίκου Waters. Η στήλη θερμοστατήθηκε στους 40 ºC και ο όγκος εισαγωγής του μίγματος ήταν 100 μL. Η κινητή φάση αποτελούταν από 0.1% φορμικό οξύ σε υπερκάθαρο νερό (A) και ακετονιτρίλιο (B) με βαθμιαία αλλαγή της συστάσεως της κινητής φάσεως. Σύμφωνα με τον πίνακα 4.2 , ενώ η ροή ήταν 0.3 ml ανά λεπτό Παράλληλά οι συνθήκες του φασματογράφου φαίνονται στον πίνακα 4.3.

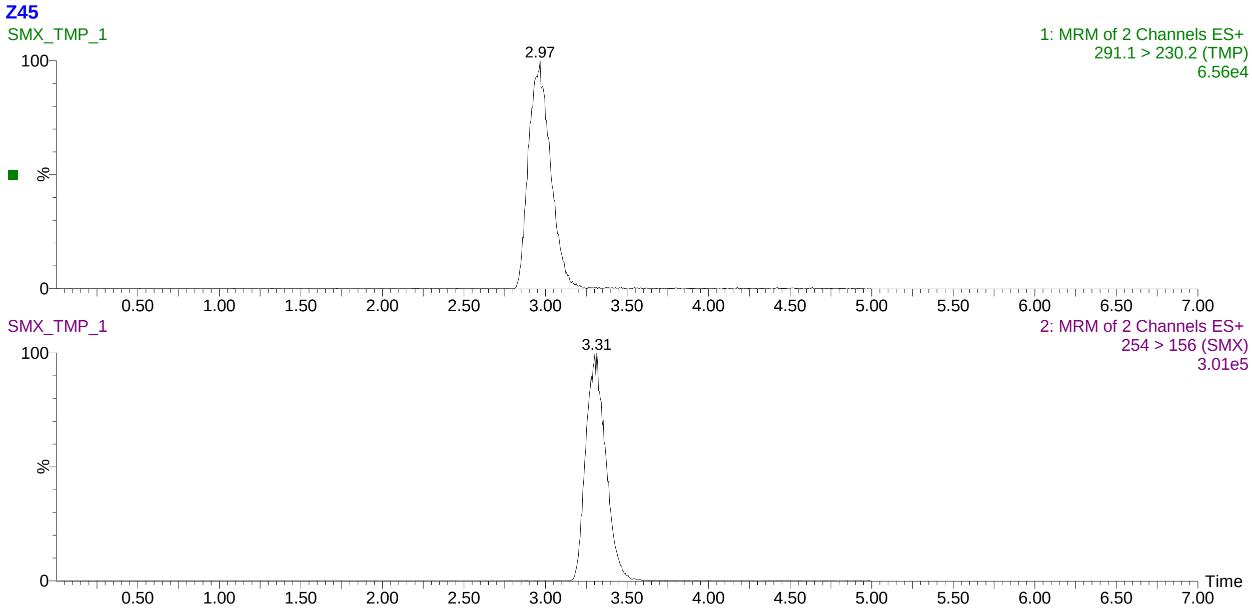
Πίνακας 4.2. Βαθμιαία αλλαγή της σύστασης της κινητής φάσης

Χρόνος (λεπτά)	% A (0.1% φορμικό οξύ σε υπερκάθαρο νερό)	%B (Ακετονιτρίλιο)
0	95	5
1.5	95	5
2	70	30
3	50	50
5	30	70
6	10	90
7	10	90
7.1	95	5
9	95	5

Πίνακας 4.3. Συνθήκες φασματογράφου μάζας (mode ESI+)

Sample	Parent (M+H)+	Daughter	Cone voltage (V)	Collision energy (eV)
SMX	254	92	20	25
	254	156	20	16
TMP	291	123	38	24
	291	230	38	23

Για την επεξεργασία των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό MassLynx και στο Σχήμα 4.5 φαίνεται ένα τυπικό φασματογράφημα της σουλφαμεθοξαζόλης και της τριμεθοπρίμης.



Σχήμα 4.5. Φασματογράφημα μάζας της τριμεθοπρίμης και της σουλφομεθοξαζόλης.

4.6.2. Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD)

Η πρότυπη μέθοδος προσδιορισμού του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (Chemical Oxygen Demand – COD) περιλαμβάνει την προσθήκη ενός οξειδωτικού ($Cr_2O_7^{2-}$), ενός καταλύτη (συνήθως άλας Ag) και θειϊκού οξέος σε ένα υδατικό διάλυμα του αποβλήτου. Κατόπιν, το δείγμα θερμαίνεται για 2 ώρες στους 150 ^oC και τέλος μέσω της μέτρησης της απορρόφησής του προσδιορίζεται η συγκέντρωση του COD. Κατά τον πειραματικό προσδιορισμό του COD, λαμβάνονται 2 mL κατάλληλα αραιωμένου διαλύματος, τα οποία προστίθενται σε φιαλίδιο (0 – 150 mg/L), εμπορικά διαθέσιμο από την εταιρεία Merck, που περιέχει το αντιδραστήριο χώνευσης (86% θειϊκό οξύ, θειϊκό υδράργυρο και τριοξείδιο του χρωμίου) και αφού το μίγμα αναδευτεί καλά αφήνεται να θερμανθεί στους 150 ^oC για 2 ώρες. Το δείγμα αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ακολουθεί ανάλυση σε φασματοφωτόμετρο (Millipore), σε μήκος κύματος 620 nm. Η αρχική αραίωση του διαλύματος πρέπει να είναι τέτοια ώστε η ένδειξη του COD να βρίσκεται στην περιοχή μέτρησης του εμπορικού φιαλιδίου που χρησιμοποιείται, δηλαδή 0 – 150 mg/L.

4.6.3. Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC)

Ο ολικός οργανικός άνθρακας (Total Organic Carbon – TOC) των αποβλήτων μετράται με τη μέθοδο της υγρής οξείδωσης σε υψηλές θερμοκρασίες με τη βοήθεια ενός TOC αναλυτή 1030 της εταιρείας Aurora. Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο, το δείγμα ομογενοποιείται και αραιώνεται καταλλήλως ενώ μία μικροποσότητα αυτού εισάγεται στον αντιδραστήρα υψηλών θερμοκρασιών, στο εσωτερικό του οποίου προστίθεται φωσφορικό οξύ και υπερθειικό νάτριο . Η μέθοδος βασίζεται στην υγρή οξείδωση όπου οι θειικές ρίζες που προκύπτουν από το υπερθειικό νάτριο σε υψηλή θερμοκρασία (100° C) οξειδώνουν τον οργανικό άνθρακα προς CO_2 Το CO_2 από την οξείδωση του οργανικού και ανόργανου άνθρακα μεταφέρεται μέσω ενός αερίου ρεύματος προς μέτρηση σε έναν ανιχνευτή υπερύθρου (non-dispersive infrared analyzer) (APHA, 1989).

4.6.4. Μέτρηση pH, αγωγιμότητας, απορρόφησης, σε υδατικά διαλύματα

Όλες οι παρακάτω μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με πρότυπες τεχνικές και διαδικασίες (APHA, 1989). Μετρήσεις του pH των διαλυμάτων πραγματοποιήθηκαν με χρήση ενός ψηφιακού πεχάμετρου, της εταιρείας Ezodo. Η αγωγιμότητα των υγρών διαλυμάτων μετρήθηκε σε ένα ψηφιακό αγωγιμόμετρο της εταιρείας Ezodo. Για το φάσμα απορρόφησης της υδατικής μήτρας χρησιμοποιήθηκε το φασματοφωτόμετρο JASCO V 530 έναντι τυφλού δείγματος με υπερκάθαρο νερό.

4.6.5 Αλκαλικότητα

Η μέτρηση της ολικής αλκαλικότητας του αποβλήτου έγινε ποτενσιομετρικά για το ισοδύναμο σημείο (pH= 4.5). Αντιπροσωπευτικό δείγμα όγκου περίπου 30 mL τοποθετείται σε κωνική φιάλη και αφήνεται να έρθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Εμβαπτίζουμε μέσα στο δείγμα ηλεκτρόδιο ενός πεχαμέτρου και τιτλοδοτούμε με H_2SO_4 κανονικότητας 0.1 N, ενώ το δείγμα αναδεύεται συνεχώς ελαφρά με μαγνητικό αναδευτήρα, μέχρι το ισοδύναμο σημείο όπου το πεχάμετρο δείχνει την τιμή 4,5. Ο υπολογισμός της αλκαλικότητας γίνεται ως εξής (εξ. 4.1):

Αλκαλικότητα σε mg $CaCO_3$/L = A*N*50000/όγκος δείγματος σε mL (εξ.4.1)

Όπου A: mL οξέος που χρησιμοποιήθηκαν, N: κανονικότητα του οξέος, (Πετράκης, 2012)

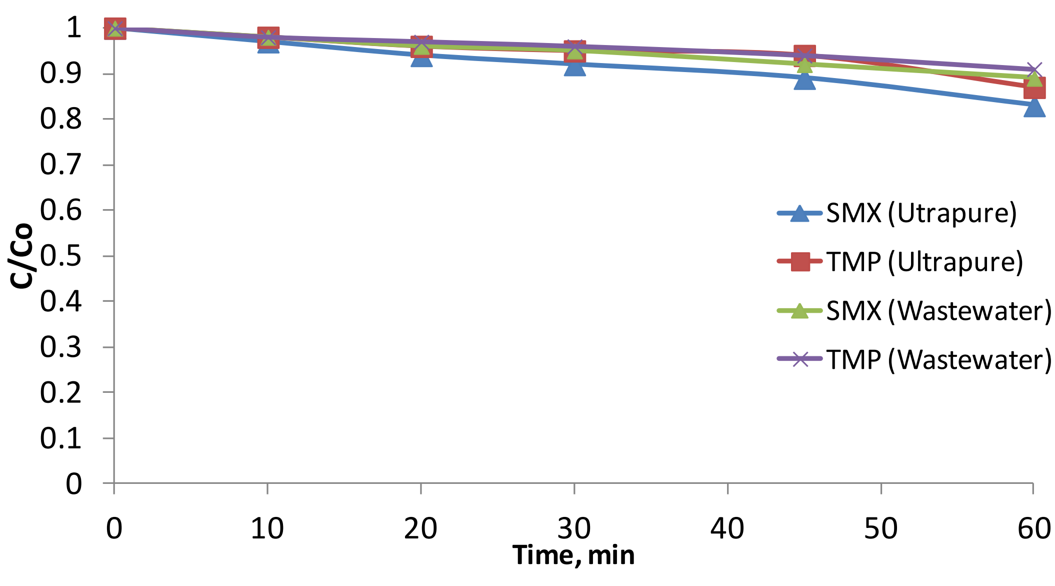
4.6.6 Υπεροξείδιο του Υδρογόνου

Η συγκέντρωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) που υπάρχει στα δείγματα από την φωτο-οξείδωση των αντιβιοτικών, προσδιορίστηκε με μία απλή και γρήγορη φασματοφωτομετρική μέθοδο που χρησιμοποιεί μεταβαναδικό αμμώνιο (ammonium metavanadate). Με τη μέθοδο αυτή, η συγκέντρωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου προσδιορίζεται άμεσα, μέσω του σχηματισμό του χρωμοφόρου (κόκκινο-πορτοκαλί χρώμα) περοξοβαναδικού κατιόντος που προκαλείται κατά την αντίδραση του H_2O_2 με το μεταβαναδικό ιόν και απορροφά στα 450 nm. Η συγκέντρωση του του υπεροξειδίου του υδρογόνου υπολογίζεται από τις μετρήσεις απορρόφησης και μία αναλογία που έχει βρεθεί από τους Nogueira et al., (2005). Παράλληλα, η εναπομένουσα συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου στα υδατικά δείγματα ελεγχόταν με τη χρήση χάρτινων λωρίδων Merckoquant® peroxide test strips (Merck). Η συγκεκριμένη μέθοδος χρησιμοποιείται συχνά για να προσδιορίσει ημι-ποσοτικά την ολική κατανάλωση του H_2O_2 καθώς και να επιβεβαιώσει την πλήρη απομάκρυνσή του πριν την έναρξη βιολογικών δοκιμών και αναλύσεων.

5. Αποτελέσματα – Συζήτηση

5.1 Φωτόλυση παρουσία προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας

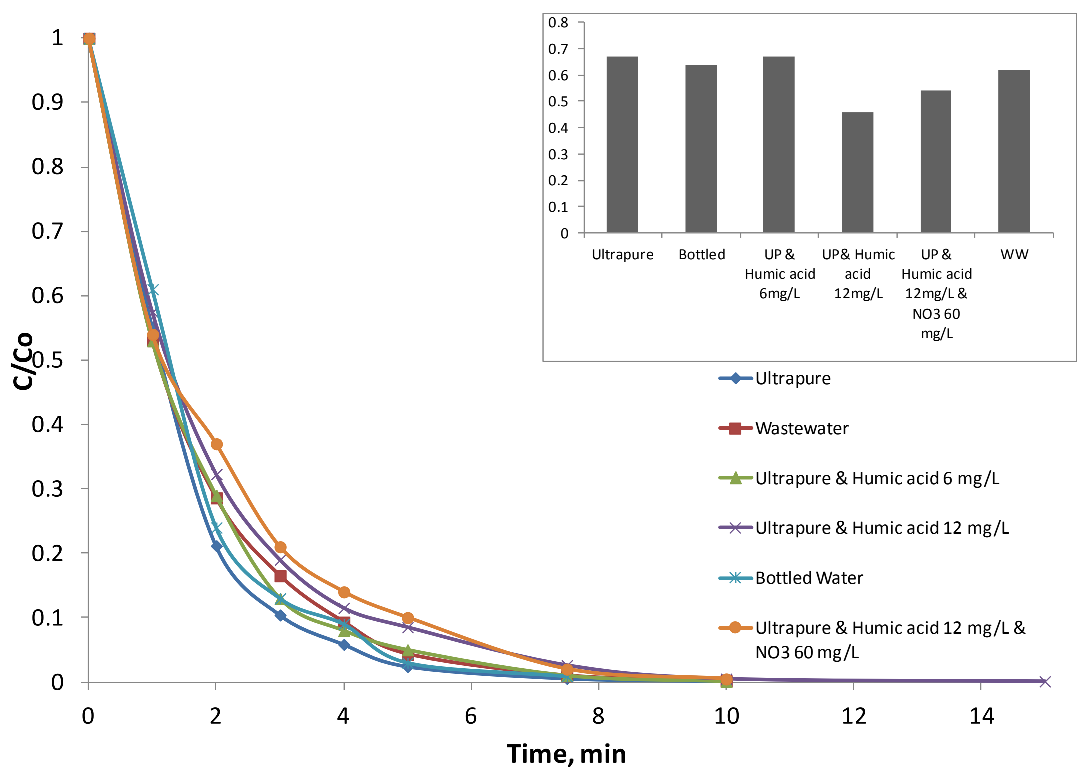
Αρχικά πραγματοποιήθηκαν πειράματα φωτόλυσης του μίγματος 125 μg/L SMX και 25 μg/L TMP σε υπερκάθαρο νερό αλλά και σε δευτεροβάθμια εκροή σε έναν προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας. Τα πειράματα αυτά εκτός της πληροφορίας για την πιθανή αποδόμηση των αντιβιοτικών χρησιμεύουν για να μας δώσουν μια ένδειξη της «τύχης» των αντιβιοτικών στο περιβάλλον. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Διάγραμμα 5.1 όπου διαπιστώθηκε ότι η φωτόλυση με ηλιακή ακτινοβολία οδήγησε σε ελάχιστη διάσπαση των μικρορύπων (17% και 13% για την σουλφαμεθοξαζόλη και την τριμεθοπρίμη, αντίστοιχα) σε χρόνο μίας ώρας σε υπερκάθαρο νερό. Στην περίπτωση της δευτεροβάθμιας εκροής τα αποτελέσματα ήταν ελαφρώς χειρότερα (11% και 9% για την σουλφαμεθοξαζόλη και την τριμεθοπρίμη, αντίστοιχα). Τα αποτελέσματα αυτά μας δείχνουν ότι η ηλιακή φωτόλυση δεν είναι αρκετή για την καταστροφή των συγκεκριμένων ξενοβιοτικών ενώσεων, πράγμα που δικαιολογεί εν μέρει άλλωστε οτι έχουν ανιχνευθεί σε περιβαλλοντικά δείγματα όπως έχουμε γράψει αναλυτικότερα στο κεφάλαιο 2.



Διάγραμμα 5.1 Απομάκρυνση 125 μg/L SMX και 25 μg/L TMP από υπερκάθαρο νερό και δευτεροβάθμια εκροή παρουσία προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας.

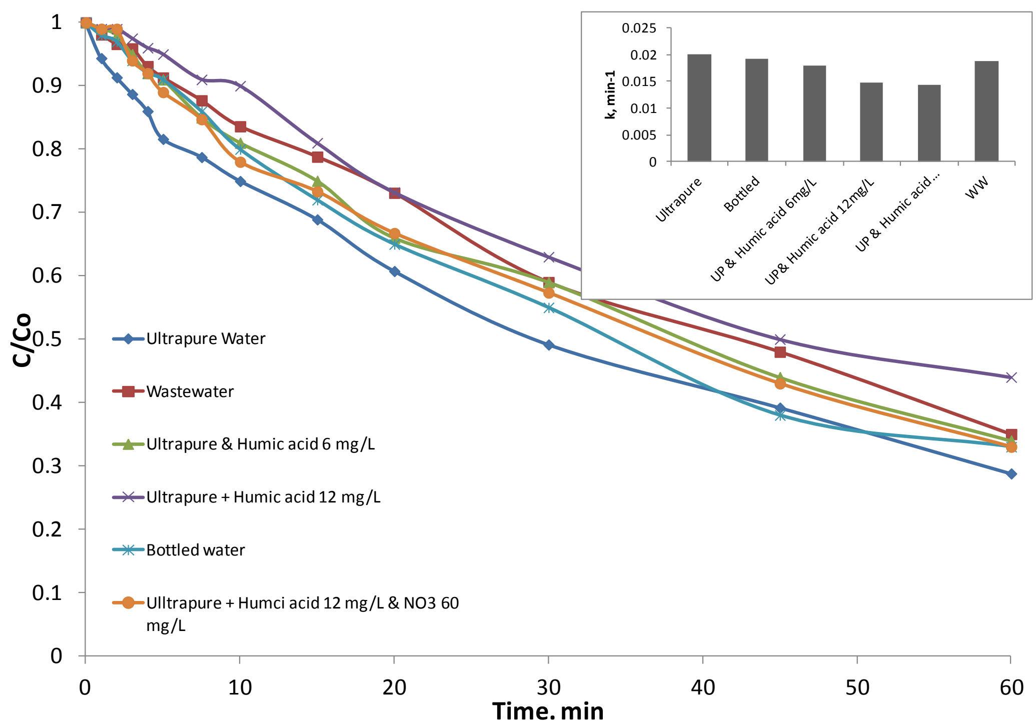
5.2 Φωτόλυση παρουσία UV-C ακτινοβολίας

Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκαν πειράματα παρουσία UV-C ακτινοβολίας για την φωτολυτική αποδόμηση μίγματος 125 μg/L SMX και 25 μg/L TMP από διαφορετικές υδατικές μήτρες. Πιο συγκεκριμένα έγιναν πειράματα σε υπερκάθαρο νερό, εμφιαλωμένο νερό, υπερκάθαρο νερό και χουμικό οξύ 6 mg/L, υπερκάθαρο νερό και χουμικό οξύ 12 mg/L, υπερκάθαρο νερό και χουμικό οξύ 12 mg/L και νιτρικά ιόντα 60 mg/L και τέλος δευτεροβάθμια εκροή από την εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων Λεμεσού. Όπως φαίνεται και από το Διάγραμμα 5.2 σε όλες τις περιπτώσεις η απόδοση της διεργασίας είναι μεγαλύτερη στην περίπτωση του υπερκάθαρου νερού παρόλα αυτά δεν παρατηρείται σημαντική υστέρηση και στις υπόλοιπες υδατικές μήτρες. Σε όλες τις περιπτώσεις υπάρχει πλήρη διάσπαση του SMX σε χρόνο μικρότερο από 10 λεπτά



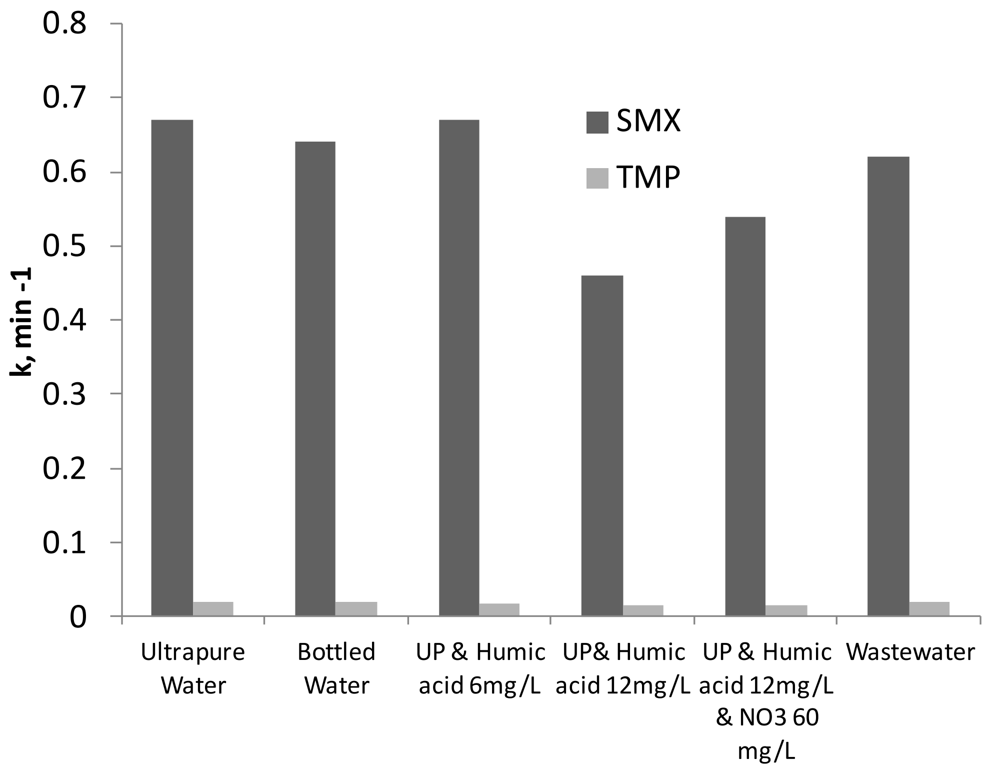
Διάγραμμα 5.2. Απομάκρυνση 125 μg/L SMX παρουσία 25 μg/L TMP υπό την επίδραση UV-C ακτινοβολίας σε διαφορετικές υδατικές μήτρες.

Παρατηρήθηκε επίσης πως αν και στην περίπτωση που η υδατική μήτρα ήταν υπερκάθαρο νερό και 6 mg/L χουμικού οξέος δεν υπήρξε καμία επίδραση στην κινητική σταθερά, ενώ παρατηρήθηκε μείωση στο αντίστοιχο πείραμα με 12 mg/L χουμικού οξέος. Αξίζει να αναφερθεί ότι στην βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί περιπτώσεις όπου η παρουσία χουμικού οξέος μπορεί είτε να αυξήσει είτε να μειώσει την απόδοση της διεργασίας ανάλογα με τις πειραματικές συνθήκες. Για παράδειγμα στην μελέτη των Mouamfon et al (2010) παρατηρήθηκε αύξηση της φωτόλυσης του SMX για συγκέντρωση χουμικού οξέος 5 mg/L ενώ επιβράδυνση στις συγκεντρώσεις των 20, 50 και 100 mg/L. Παράλληλα στην περίπτωση που είχαμε και την προσθήκη 60 mg/L NO_3^- ταυτόχρονα με την παρουσία 12 mg/L χουμικού οξέος παρατηρήθηκε αύξηση της κινητικής σταθεράς πράγμα που συμφωνεί επίσης με την μελέτη των Mouamfon et al (2010) όπου παρατηρήθηκε μικρή αύξηση της απόδοσης της φωτόλυσης με την προσθήκη 1mM NO_3^- .Στην περίπτωση του TMP όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 5.3 όμοια με το SMX η απόδοση είναι καλύτερη στην περίπτωση του υπερκάθαρου νερού



Διάγραμμα 5.3. Απομάκρυνση 25 μg/L TMP παρουσία 125 μg/L SMX υπό την επίδραση UV-C ακτινοβολίας σε διαφορετικές υδατικές μήτρες.

Και σε αυτή την περίπτωση όπως και στην απομάκρυνση του SMX η μεγαλύτερη καθυστέρηση στην διάσπαση παρατηρείται παρουσία 12 mg/L χουμικού οξέος. Παρόλα αυτά φαίνεται ότι η φωτόλυση παρουσία UV-C ακτινοβολίας δεν μπορεί να απομακρύνει πλήρως το TMP για χρόνο αντίδρασης ίσο με μία ώρα. Για παράδειγμα η απομάκρυνση 25 μg/L TMP (παρουσία πάντα 125 μg/L SMX) είναι 72% και 56 % για υπερκάθαρο νερό και υπερκάθαρο νερό &ι 12 mg/L χουμικού οξέος αντίστοιχα. Επιπρόσθετα, αξίζει να αναφερθεί ότι δεν παρατηρείται σημαντική μείωση στην απόδοση στην περίπτωση της δευτεροβάθμιας εκροής (απομάκρυνση ίση με 65% για χρόνο αντίδρασης ίσο με μία ώρα) όπως πιθανότατα θα ανέμενε κάποιος λόγω της αυξημένης θολότητας της εκροής αναφορικά με το υπερκάθαρο νερό. Κοιτάζοντας κάποιος προσεχτικά τα διαγράμματα 5.2 και 5.3 φαίνεται η διαφορετική συμπεριφορά των δύο ουσιών ως προς την φωτολυτική απομάκρυνση. Ενώ για το SMX παρατηρείται πλήρης διάσπαση για χρόνο μικρότερο από 10 λεπτά σε όλες τις υδατικές μήτρες, στην περίπτωση του TMP δεν επιτυγχάνεται πλήρη διάσπαση ύστερα από 60 λεπτά αντίδρασης.

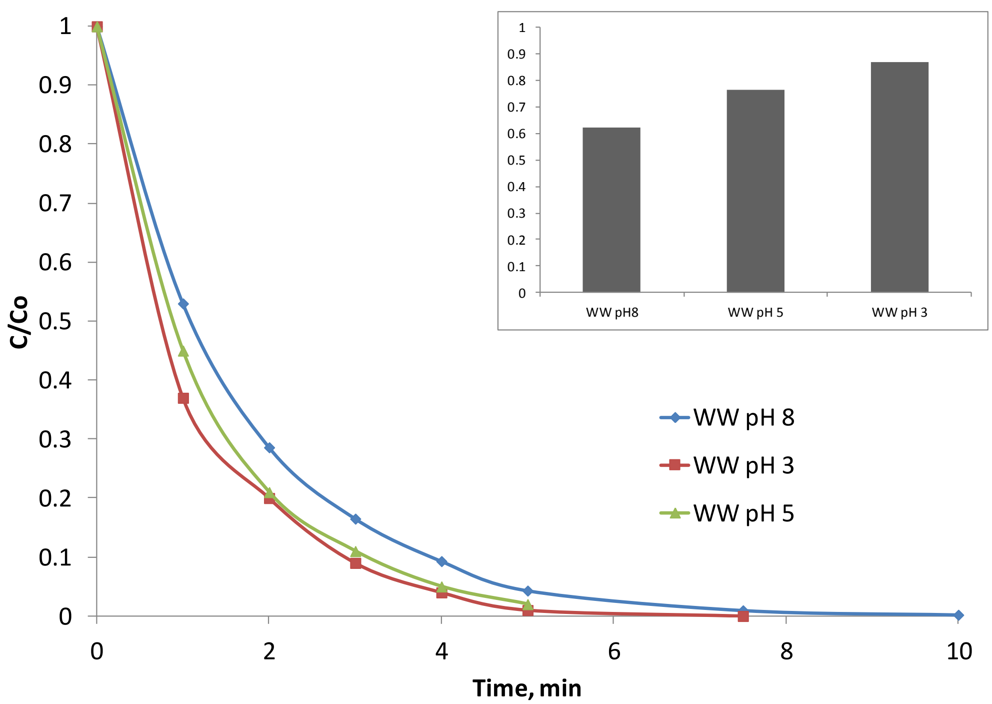


Διάγραμμα 5.4 Κινητική σταθερά πρώτης τάξης της απομάκρυνσης 125 μg/L SMX και 25 μg/L TMP υπό την επίδραση UV-C ακτινοβολίας σε διαφορετικές υδατικές μήτρες

Η μεγάλη αυτή διαφορά της ταχύτητας της αντίδρασης αποτυπώνεται στο Διάγραμμα 5.4 όπου φαίνονται οι κινητικές σταθερές πρώτης τάξης και για τα δύο αντιβιοτικά σε όλες τις υδατικές μήτρες που μελετήθηκαν. Για παράδειγμα η κινητική σταθερά ψευδό – πρώτης τάξης στην περίπτωση του υπερκάθαρου νερού όπως φαίνεται στο σχήμα 5.4 υπολογίστηκε ίση με 0.669 και 0.02 για τα SMX και TMP αντίστοιχα. Η διαφορά αυτή οφείλεται στο ότι το SMX απορροφάει σημαντικά περισσότερο από το TMP στην περιοχή εκπομπής της λάμπας UV-C (254 nm)

5.3 Φωτόλυση – η επίδραση του pH

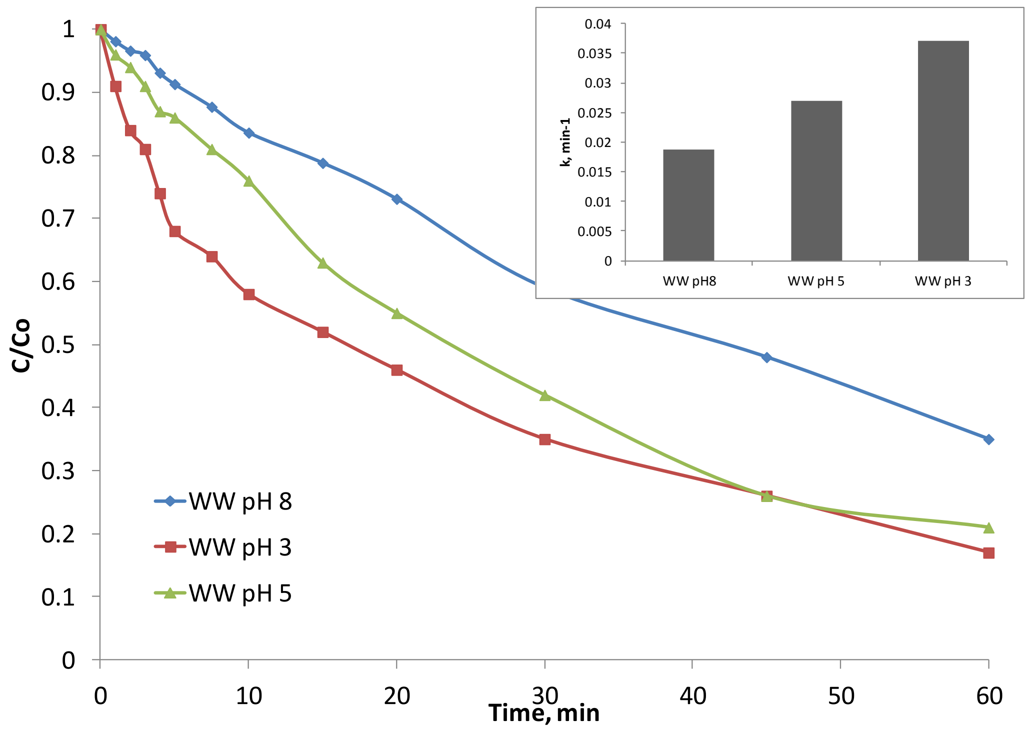
Για την μελέτη της επίδρασης του pH στην φωτολυτική αποδόμηση των φαρμακευτικών ουσιών πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε αρχικές συγκεντρώσεις 125 μg/L SMX και 25 μg/L TMP.σε δευτεροβάθμια εκροή σε pH 3, 5 και 8 που είναι και το αρχικό της δευτεροβάθμιας εκροής. Όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 5.5 για το SMX η ταχύτητα της αντίδρασης είναι ελαφρώς γρηγορότερη για pH ίσο με 3 ενώ δεν παρατηρείται κάποια σημαντική διαφοροποίηση μεταξύ των pH 5 και 8. Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε συμφωνία με την μελέτη των Baeza et al (2011) .που έχουν μελετήσει επίσης την φωτολυτική διάσπαση του SMX υπό την επίδραση UV-C ακτινοβολίας και



Διάγραμμα 5.5 Απομάκρυνση 125 μg/L SMX παρουσία 25 μg/L TMP υπό την επίδραση UV-C ακτινοβολίας σε δευτεροβάθμια εκροή και pH 3, 5 και 8.

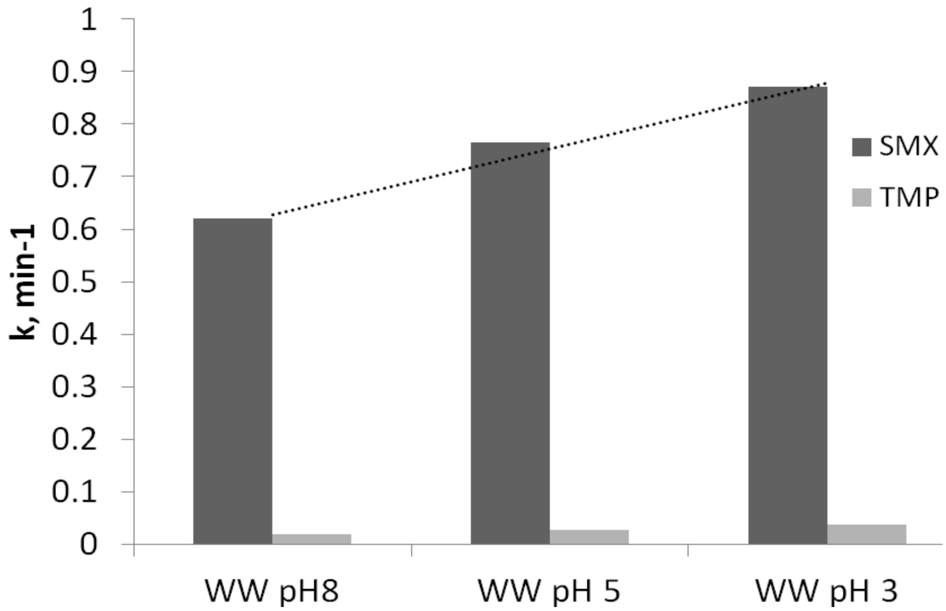
παρατήρησαν ότι η φωτόλυση είναι γρηγορότερη σε pH 3.6 από ότι σε pH 7.85.

Στην περίπτωση του TMP όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 5.6 η συμπεριφορά είναι ανάλογη με αυτή του SMX με την μεγαλύτερη απομάκρυνση να παρατηρείται σε pH 3 έπειτα σε pH 5 και να ακολουθεί το pH 8. Για παράδειγμα η απομάκρυνση του TMP για χρόνο ακτινοβόλησης ίση με μία ώρα ήταν 83%, 79% και 65% για pH 3, 5 και 8 αντίστοιχα.



Διάγραμμα 5.6. Απομάκρυνση 25 μg/L TMP παρουσία 125 μg/L SMX υπό την επίδραση UV-C ακτινοβολίας σε δευτεροβάθμια εκροή.

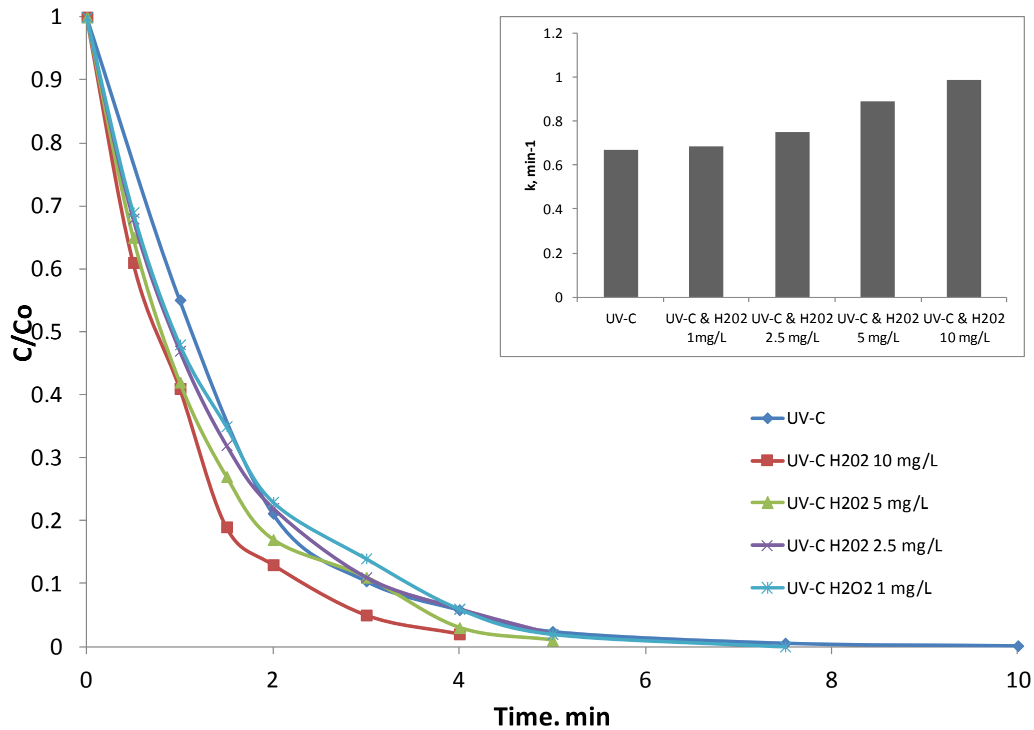
Στο Διάγραμμα 5.7 φαίνονται συγκριτικά οι κινητικές σταθερές για την απομάκρυνση των δύο αντιβιοτικών από δευτεροβάθμια εκροή σε διαφορετικά pH. Αυτό που παρατηρείται είναι ότι η κινητική σταθερά της φωτόλυσης είναι πολύ μεγαλύτερη για το SMX στο εύρος του pH που εξετάστηκε.



Διάγραμμα 5.7 Κινητική σταθερά πρώτης τάξης της απομάκρυνσης 125 μg/L SMX και 25 μg/L TMP υπό την επίδραση UV-C ακτινοβολίας σε δευτεροβάθμια εκροή.

5.4 Φωτο-οξείδωση σε υπερκάθαρο νερό - η επίδραση του H_2O_2

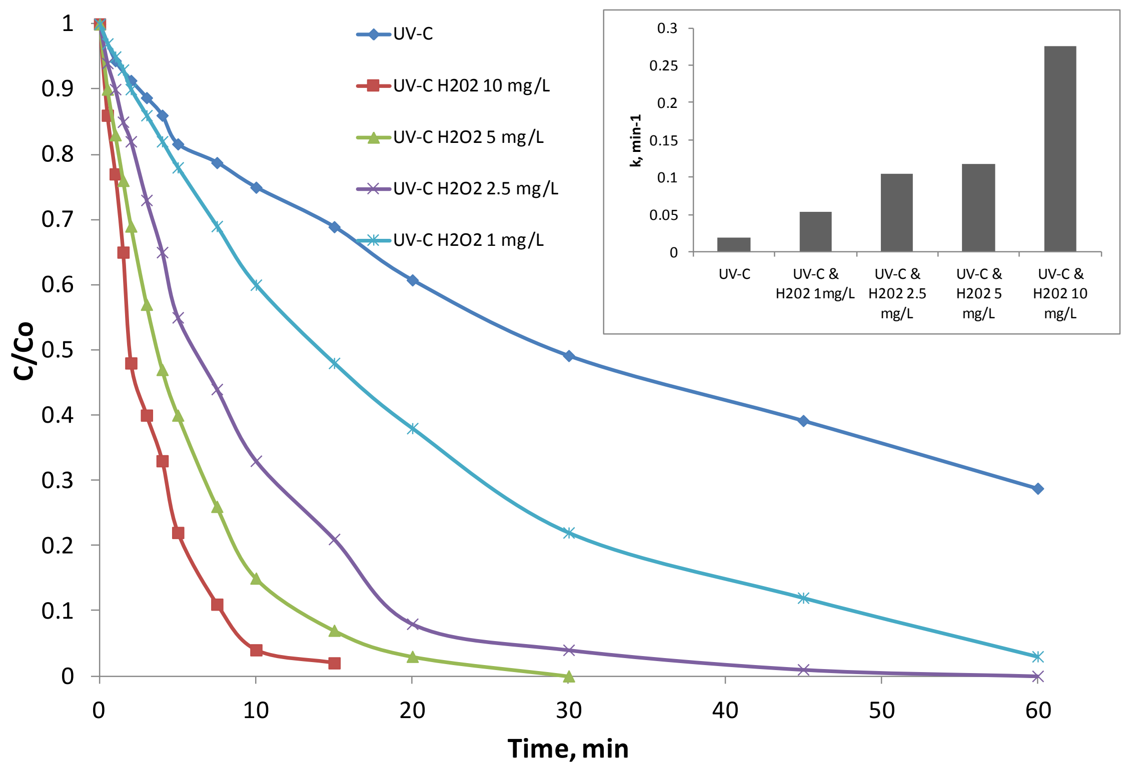
Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκαν πειράματα φωτο-οξείδωσης παρουσία UV-C ακτινοβολίας και υπεροξειδίου του υδρογόνου για την απομάκρυνση 125 μg/L SMX και 25 μg/L TMP. Πιο συγκεκριμένα έγιναν πειράματα για συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου ίση με 0, 1, 2.5, 5 και 10 mg/L Όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 5.8 για το SMX η προσθήκη του υπεροξειδίου του υδρογόνου βελτίωσε την απόδοση της διεργασίας Πιο συγκεκριμένα παρατηρήθηκε πλήρης διάσπαση του SMX σε χρόνο μικρότερο από 5 λεπτά έναντι 10 λεπτών που απαιτούνταν απουσία H_2O_2. Οι κινητικές σταθερές ψευδό – πρώτης τάξης υπολογίστηκαν όπως φαίνεται και στο ένθετο γράφημα και είναι 0.669, 0.685, 0.752, 0.89, 0.987 min^{-1} για συγκέντρωση H_2O_2. 0, 1, 2.5, 5 και 10 mg/L. Υπολογίζοντας κάποιος τον λόγο της κινητική σταθεράς απουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου και σε συγκέντρωση 10 mg/L μπορεί να πει ότι η φωτόλυση είναι υπεύθυνη για το 68% της ταχύτητας της διάσπασης του SMX και είναι το κύριο μονοπάτι ενώ οι ενεργές ρίζες υδροξυλίου για το υπόλοιπο 32%.



Διάγραμμα 5.8 Απομάκρυνση 125 μg/L SMX παρουσία 25 μg/L TMP υπό την επίδραση UV-C ακτινοβολίας με την προσθήκη 0, 1, 2.5, 5, 10 mg/L H_2O_2 σε υπερκάθαρο νερό.

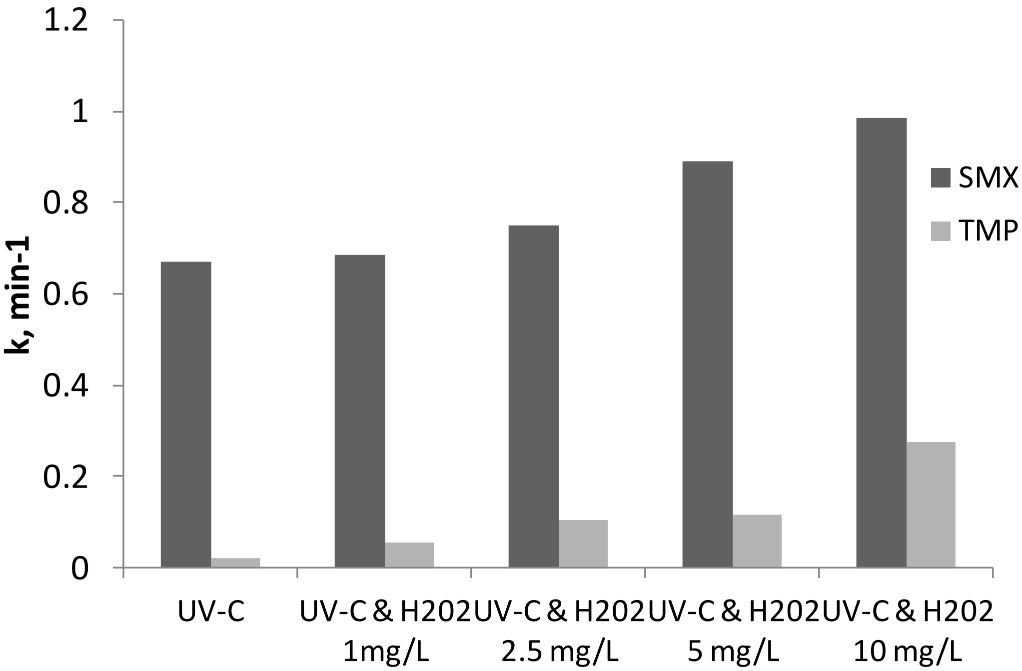
Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφερθεί οτι στο εύρος των συγκεντρώσεων υπεροξειδίου του υδρογόνου που μελετήθηκε δεν παρατηρήθηκε το φαινόμενο η απόδοση να πιάνει ένα μέγιστο και στην συνέχεια η περεταίρω προσθήκη υπεροξειδίου να μειώνει την απόδοση αφού δρα πλέον σαν παγίδα (scavenger) των ενεργών ριζών υδροξυλίου, Παρόλα αυτά δεδομένου ότι η παρούσα μελέτη αφορά την απομάκρυνση μικρορύπων όπου στην πράξη η περιβαλλοντικές τους συγκεντρώσεις είναι τουλάχιστον μια τάξη μεγέθους κάτω από τις συγκεντρώσεις που μελετήθηκαν και επιπλέον η συγκέντρωση του υπεροξειδίου σε πιλοτικές μονάδες UV/H_2O_2 είναι της τάξης των 5 mg/L μιας και το υπεροξείδιο αποτελεί σημαντικό παράγοντα του λειτουργικού κόστους, κρίθηκε σκόπιμο να μην μελετηθούν συγκεντρώσεις υπεροξειδίου του υδρογόνου μεγαλύτερες από 10 mg/L στα πλαίσια αυτής της εργασίας.

Στην απομάκρυνση του TMP η εικόνα είναι διαφορετική. Όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 5.9 σε αυτή την περίπτωση η προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου οδήγησε σε πολύ σημαντική αύξηση της απόδοσης της διεργασίας. Για παράδειγμα η απομάκρυνση ήταν 32%, 79% και 98% για συγκέντρωση H_2O_2 0, 2.5 και 10 mg/L αντίστοιχα.



Διάγραμμα 5.9. Απομάκρυνση 25 μg/L TMP παρουσία 125 μg/L SMX υπό την επίδραση UV-C ακτινοβολίας με την προσθήκη 0, 1, 2.5, 5, 10 mg/L H_2O_2 σε υπερκάθαρο νερό.

Οι κινητικές σταθερές πρώτης τάξης υπολογίστηκαν ίσες με 0.02, 0.054, 0.105, 0.117 και 0.275 για συγκέντρωση ίση με 0, 1, 2.5, 5 και 10 mg/L αντίστοιχα. Αν όμοια με την περίπτωση του SMX υπολογίσουμε τον λόγο της κινητική σταθεράς απουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου και σε συγκέντρωση αυτού ίση με 10 mg/L βλέπουμε ότι αυτή την φορά το κύριο μονοπάτι της διεργασίας είναι η αντίδραση με τις ενεργές ρίζες υδροξυλίου (92%) ενώ η άμεση φωτόλυση είναι υπεύθυνη μόνο για το υπόλοιπο 8%. Στο Διάγραμμα 5.10 φαίνονται συγκριτικά οι κινητικές σταθερές πρώτης τάξης και για τα δύο αντιβιοτικά. Παρατηρούμε ότι παρά την σημαντική αύξηση της απόδοσης της διεργασίας για την τριμεθοπρίμη στην περίπτωση που προσθέτουμε υπεροξείδιο του υδρογόνου, η κινητική σταθερά συνεχίζει να υπολείπεται σημαντικά αυτής της σουλφαμεθοξαζόλης.

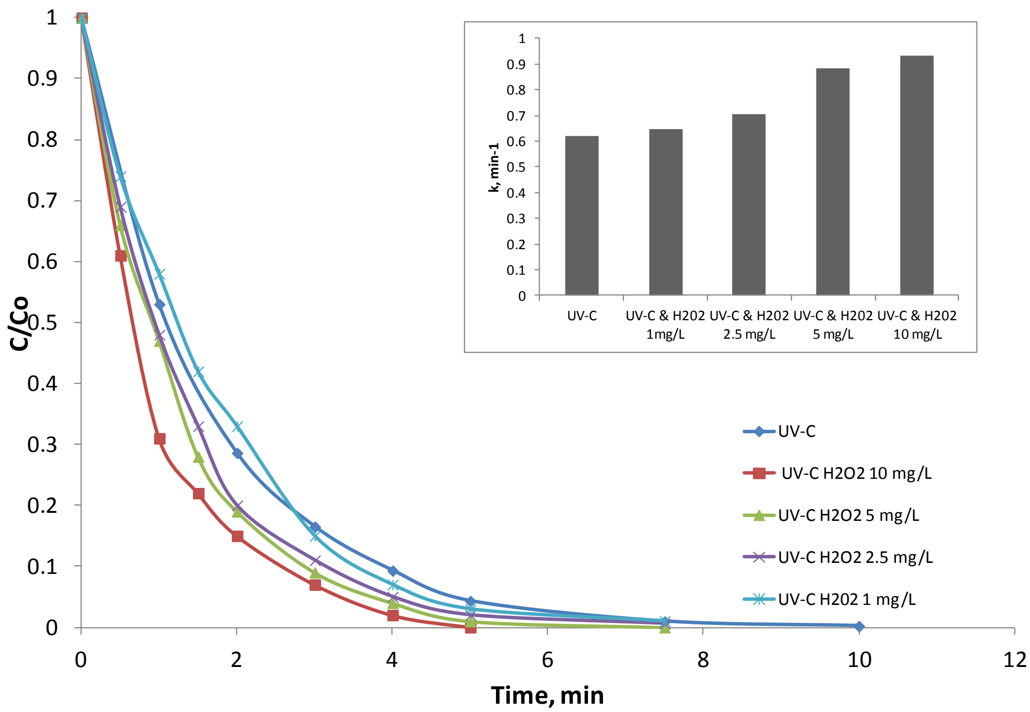


Διάγραμμα 5.10 Κινητική σταθερά πρώτης τάξης της **α**πομάκρυνσης παρουσία 125 μg/L SMX και 25 μg/L TMP υπό την επίδραση UV-C ακτινοβολίας με την προσθήκη 0, 1, 2.5, 5, 10 mg/L H_2O_2 σε υπερκάθαρο νερό.

5.5 Φωτο-οξείδωση σε δευτεροβάθμια εκροή - η επίδραση του H_2O_2

Δεδομένου ότι υπάρχουν ήδη πολλές έρευνες που να μελετούν την απομάκρυνση μικρορύπων μέσω της διεργασία UV/H_2O_2 με υδατική μήτρα υπερκάθαρο νερό κρίθηκε σκόπιμο να διεξαχθεί η πλειοψηφία των πειραμάτων σε δευτεροβάθμια εκροή η οποία έχει εμβολιαστεί με τις ουσίες SMX και TMP. Συνεπακόλουθα πραγματοποιήθηκαν πειράματα φωτο-οξείδωσης παρουσία UV-C ακτινοβολίας και υπεροξειδίου του υδρογόνου για την απομάκρυνση 125 μg/L SMX και 25 μg/L TMP στην περίπτωση που η υδατική μήτρα ήταν δευτεροβάθμια εκροή από την εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων Λεμεσού. Για παράδειγμα η απομάκρυνση σε χρόνο αντίδρασης ίσο με 1 λεπτά είναι 47%, 53% και 69% για συγκέντρωση H_2O_2 ίση με 0, 5 και 10 mg/L αντίστοιχα.

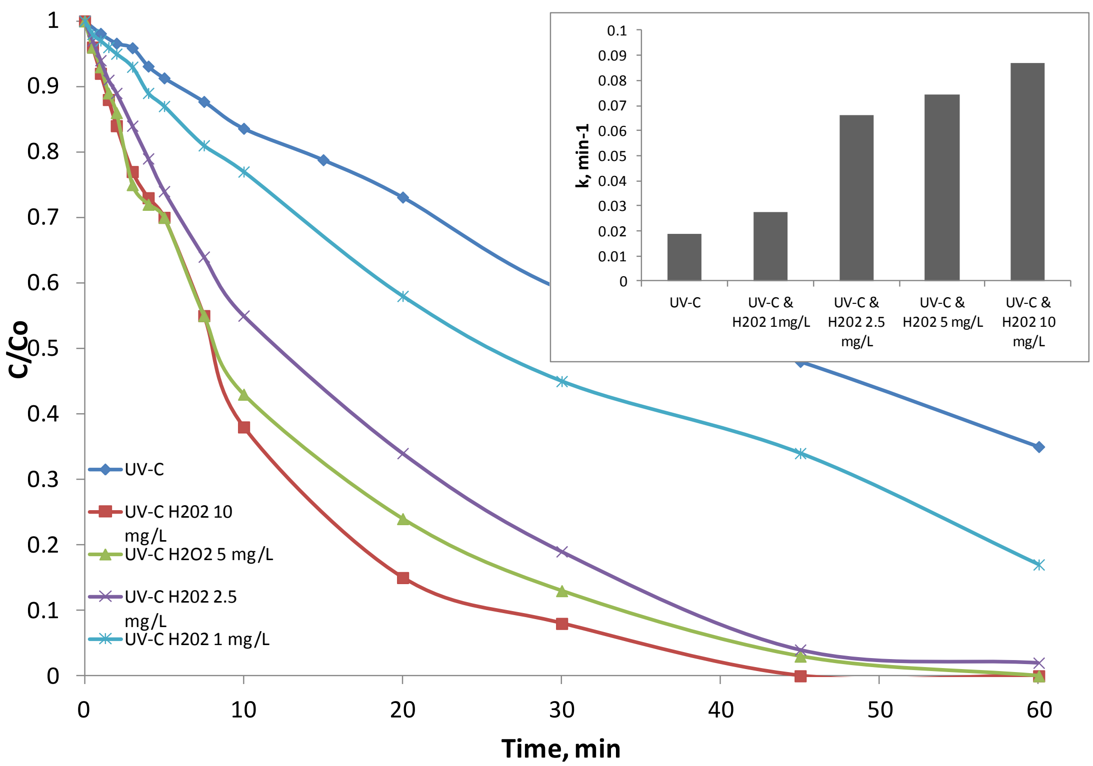
Επιπρόσθετα οι κινητικές σταθερές που υπολογίστηκαν όπως φαίνονται στο ένθετο Διάγραμμα 5.11 είναι 0.621, 0647, 0705 και 0.934 min^{-1} για συγκέντρωση H_2O_2 0, 1, 2.5, 5 και 10 mg/L αντίστοιχα.



Διάγραμμα 5.11 Απομάκρυνση 125 μg/L SMX παρουσία 25 μg/L TMP υπό την επίδραση UV-C ακτινοβολίας με την προσθήκη 0, 1, 2.5, 5, 10 mg/L H_2O_2 σε δευτεροβάθμια εκροή.

Αν και σε αυτή την περίπτωση όπως και στο υπερκάθαρο νερό προηγουμένως υπολογίσουμε τον λόγο των κινητικών σταθερών για H_2O_2 ίση με 0 και 10 mg/L αντίστοιχα παρατηρούμε ότι και εδώ ο κύριος μηχανισμός της διεργασίας είναι η απευθείας φωτόλυσης (66%) ενώ το υπόλοιπο 34 % οφείλεται στις ρίζες υδροξυλίου και στα υπόλοιπα οξειδωτικά ήδη που παράγονται από την διάσπαση του υπεροξειδίου του υδρογόνου.

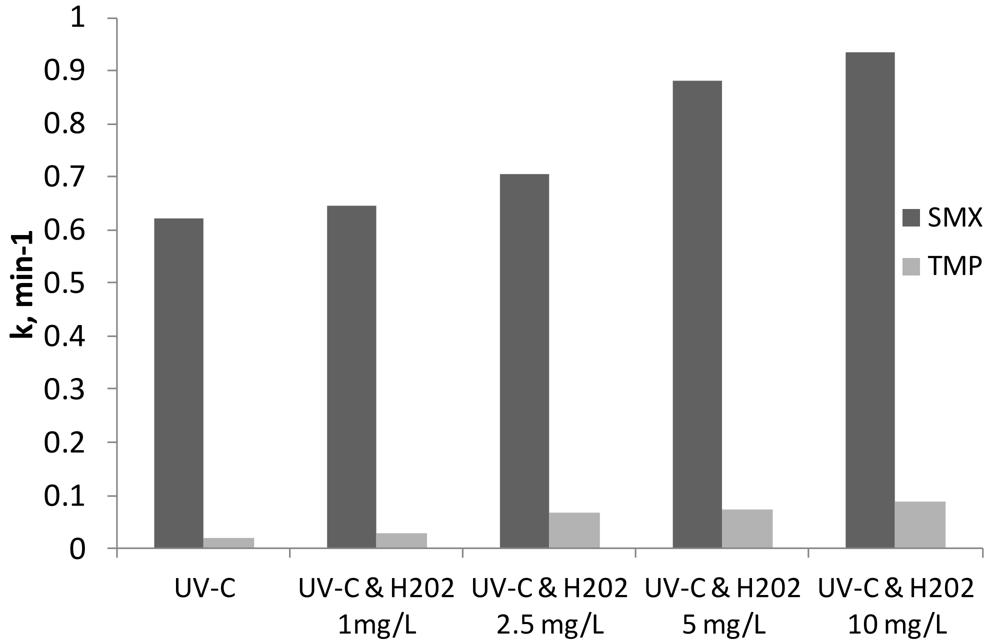
Στην περίπτωση του TMP η αύξηση της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου οδήγησε και εδώ σε σημαντική αύξηση της απόδοσης της διεργασίας. Για παράδειγμα η απομάκρυνση των 25 μg/L TMP σε χρόνο 10 λεπτών ήταν 16%, 23%, 45%, 57% και 62% για συγκέντρωση H_2O_2 0, 1, 2.5, 5 και 10 mg/L αντίστοιχα. Παράλληλα οι κινητικές σταθερές που υπολογίστηκαν όπως φαίνονται στο ένθετο Διάγραμμα 5.12 είναι 0.0187, 0.0275, 0.0661, 0.0746 και 0.087 min^{-1} για συγκέντρωση H_2O_2 0, 1, 2.5, 5 και 10 mg/L αντίστοιχα.



Διάγραμμα 5.12 Απομάκρυνση 25 μg/L TMP παρουσία 125 μg/L SMX υπό την επίδραση UV-C ακτινοβολίας με την προσθήκη 0, 1, 2.5, 5, 10 mg/L H_2O_2 σε δευτεροβάθμια εκροή.

.Αν και σε αυτή την περίπτωση όπως και στο υπερκάθαρο νερό προηγουμένως υπολογίσουμε τον λόγο των κινητικών σταθερών για συγκέντρωση H_2O_2 ίση με 0 και 10 mg/L αντίστοιχα βλέπουμε ότι η άμεση φωτόλυση είναι υπεύθυνη για το 21% της απομάκρυνσης του TMP ενώ η οξείδωση μέσω των ριζών είναι το κύριο μονοπάτι της διεργασίας και υπεύθυνο για το 79% στην περίπτωση που έχουμε συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου ίση με 10 mg/L.

Στο Διάγραμμα 5.13 φαίνονται συγκριτικά οι κινητικές σταθερές πρώτης τάξης για την απομάκρυνση των δύο αντιβιοτικών από την δευτεροβάθμια εκροή. Τα συμπεράσματα που προκύπτουν είναι ακριβώς ίδια με την περίπτωση του υπερκάθαρου νερού αφού παρά την σημαντική αύξηση της απόδοσης της διεργασίας για την τριμεθοπρίμη στην περίπτωση που προσθέτουμε υπεροξείδιο του υδρογόνου, η κινητική σταθερά συνεχίζει να υπολείπεται σημαντικά αυτής της σουλφαμεθοξαζόλης.



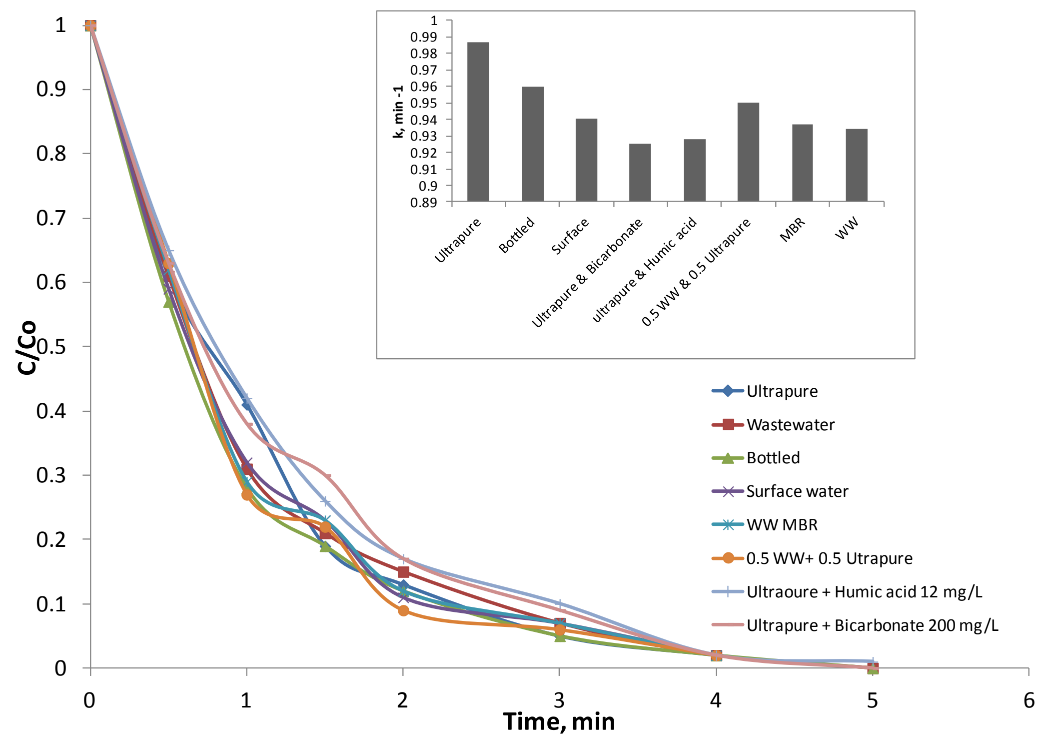
Διάγραμμα 5.13 Κινητική σταθερά πρώτης τάξης της **α**πομάκρυνσης παρουσία 125 μg/L SMX και 25 μg/L TMP υπό την επίδραση UV-C ακτινοβολίας με την προσθήκη 0, 1, 2.5, 5, 10 mg/L H_2O_2 σε δευτεροβάθμια εκροή.

5.6 Φωτο-οξείδωση με H_2O_2 10 mg/L – η επίδραση της υδατικής μήτρας

Στην συνέχεια για να μελετηθεί η επίδραση των ιόντων αλλά και του οργανικού υλικού στην απόδοση της διεργασίας, πραγματοποιήθηκαν πειράματα στο μίγμα 125 μg/L SMX και 25 μg/L TMP σε σταθερή συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου ίση με 10 mg/L και σε διαφορετικές υδατικές μήτρες. Πιο συγκεκριμένα έγιναν πειράματα σε υπερκάθαρο νερό, εμφιαλωμένο νερό, υπερκάθαρο νερό με την προσθήκη 200 mg/L HCO_3^- , υπερκάθαρο νερό και 12 mg/L χουμικό οξύ, δευτεροβάθμια εκροή, αραιωμένη δευτεροβάθμια εκροή 1 προς 1 με υπερκάθαρο νερό, εκροή από πιλοτική μονάδα βιονατιδραστήρα μεμβρανών (MBR) και τέλος δείγμα από επιφανειακό νερό (λίμνη περιοχής Αθαλάσσης, Λευκωσία).

Στην περίπτωση του SMX όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 5.14 δεν παρατηρήθηκαν πολύ μεγάλες διαφοροποιήσεις για την οξείδωση του σε διαφορετικές υδατικές μήτρες.

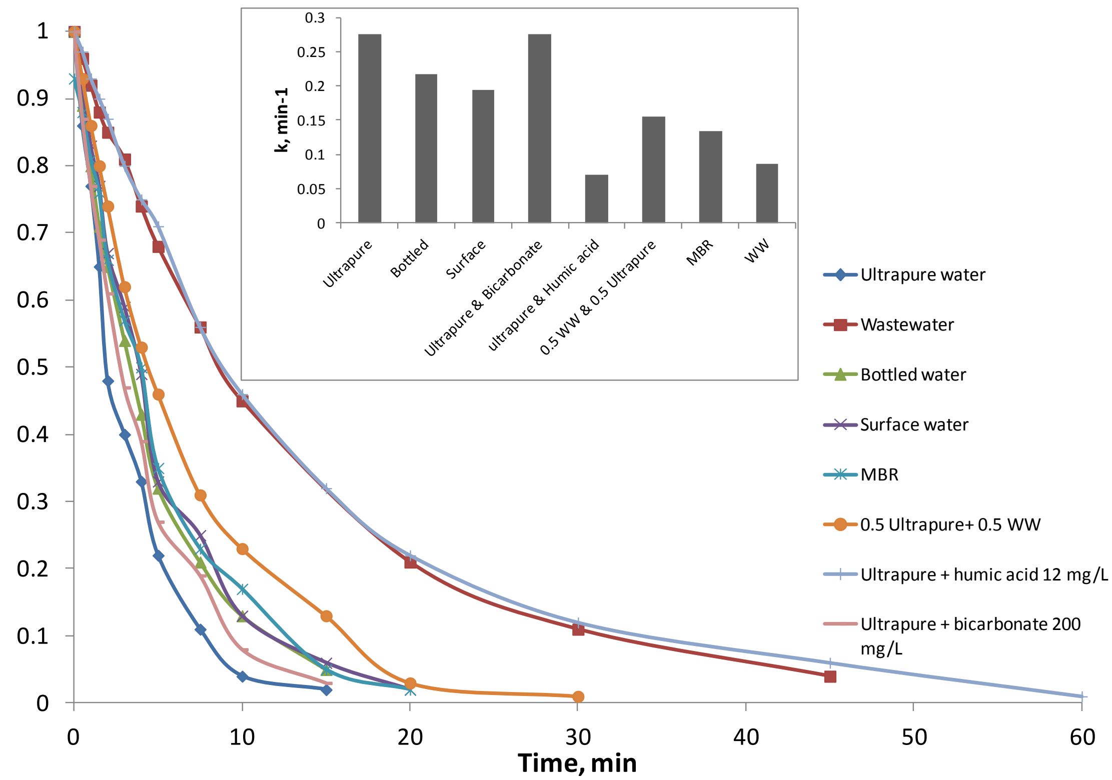
Σε όλες τις περιπτώσεις πραγματοποιήθηκε πλήρης διάσπαση του SMX σε χρόνο μικρότερο από 10 λεπτά.. Όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις η ταχύτητα της αντίδρασης φαίνεται να είναι μεγαλύτερη στην περίπτωση του υπερκάθαρου νερού ενώ αυτή την φορά η πιο μεγάλη υστέρηση παρατηρείται στην περίπτωση του υπερκάθαρου νερού με τα διττανθρακικά και στην περίπτωση του νερού με το χουμικό οξύ.



Διάγραμμα 5.14 Απομάκρυνση 125 μg/L SMX παρουσία 25 μg/L TMP υπό την επίδραση UV-C ακτινοβολίας με την προσθήκη 10 mg/L H_2O_2 σε διάφορες υδατικές μήτρες.

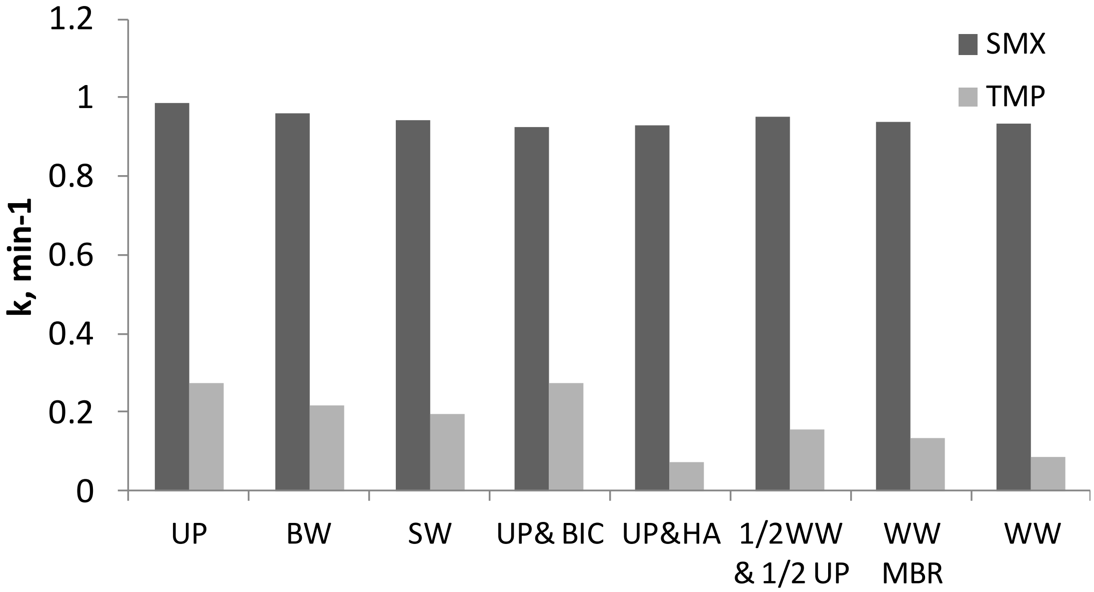
Οι διαφορές όμως όπως εκφράζονται και στο ένθετο Διάγραμμα φαίνεται να είναι πολύ μικρές (η μέγιστη κινητική σταθερά που υπολογίστηκε για το υπερκάθαρο νερό ήταν 0.987 min^{-1} ενώ η ελάχιστη με την προσθήκη 200 mg/L HCO_3^- ήταν 0.928 min^{-1}) επομένως οι μεγαλύτερες διαφορές στην περίπτωση του SMX είναι της τάξης του 6%.

Στην περίπτωση όμως του TMP η εικόνα είναι διαφορετική. Σε αυτή την περίπτωση όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 5.15 παρατηρούνται σημαντικές διαφοροποιήσεις για την ταχύτητα της αντίδρασης σε διαφορετικές υδατικές μήτρες



Διάγραμμα 5.15 Απομάκρυνση 25 μg/L TMP παρουσία 125 μg/L SMX υπό την επίδραση UV-C ακτινοβολίας με την προσθήκη 10 mg/L H_2O_2 σε διάφορες υδατικές μήτρες.

Όπως φαίνεται από το Διάγραμμα 5.15 η επίδραση της υδατικής μήτρας είναι αρκετά μεγάλη για παράδειγμα ο χρόνος που απαιτείται για την πλήρη διάσπαση του TMP αυξάνεται από 15 λεπτά στην περίπτωση του υπερκάθαρου νερού σε 50 - 60 λεπτά στην περίπτωση της δευτεροβάθμιας εκροής και της προσθήκης χουμικών οξέων σε υπερκάθαρο νερό. Παράλληλα η ταχύτητα της αντίδρασης όπως εκφράζεται από την κινητική σταθερά όπως φαίνεται στο ένθετο Διάγραμμα μειώνεται όσο αυξάνεται το οργανικό υλικό της υδατικής μήτρας.



Διάγραμμα 5.16 Κινητική σταθερά πρώτης τάξης της απομάκρυνση 125 μg/L SMX & 25 μg/L TMP υπό την επίδραση UV-C ακτινοβολίας με την προσθήκη 10 mg/L H_2O_2 σε διάφορες υδατικές μήτρες.

Στο Διάγραμμα 5.16 φαίνονται συγκριτικά οι σταθερές κινητικής πρώτης τάξης για την απομάκρυνση των SMX και TMP από διαφορετικές υδατικές μήτρες Παρατηρείται πως αναφέρθηκε ότι η επίδραση της υδατικής μήτρας (και επομένως και η μεταβολή της κινητικής σταθεράς) είναι πολύ μεγαλύτερες στην περίπτωση του TMP.

Η αρνητική επίδραση της πραγματικής υδατικής μήτρας σε σχέση με το υπερκάθαρο νερό έχει αναφερθεί και από άλλους ερευνητές (Parsons, 2004). Αποδίδεται στην παρουσία τόσο του οργανικού υλικού όσο και των διττανθρακικών στα αστικά λύματα και των διττανθρακικών στην περίπτωση του πόσιμου νερού. Τα ανόργανα είδη άνθρακα, διττανθρακικά και ανθρακικά ιόντα είναι παγίδες των ριζών υδροξυλίου (Parsons, 2004) επομένως αναμένεται να επιδρούν στον ρυθμό των αντιδράσεων των οργανικών ρύπων με τις ρίζες υδροξυλίου. Οι αντιδράσεις αυτές είναι οι παρακάτω :

$$HO^{\bullet} + HCO_3^- \rightarrow {}^{\bullet}CO_3^- + H_2O \qquad k_{OH,HCO_3} = 1.5\times10^7\,M^{-1}s^{-1} \qquad (5.1)$$

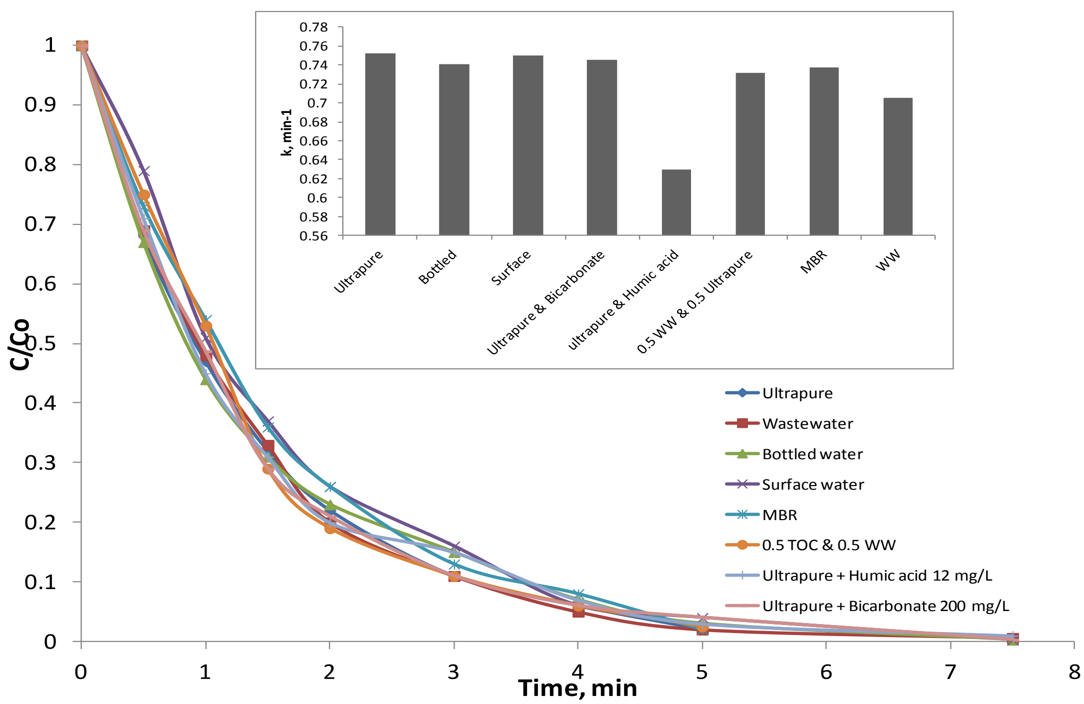
$$HO^{\bullet} + CO_3^{2-} \rightarrow {}^{\bullet}CO_3^- + OH^- \qquad k_{OH,HCO^{2-}_3} = 4.2\times10^8\,M^{-1}s^{-1} \qquad (5.2)$$

Επομένως παρουσία διττανθρακικών και ανθρακικών ιόντων ένα μέρος των ριζών υδροξυλίου αντιδρά προς σχηματισμό οργανικών ριζών CO_3^-. Παρόλα αυτά στην περίπτωση μας αν παρατηρήσει κάποιος προσεχτικά το Διάγραμμα 5.16 φαίνεται ότι στην περίπτωση που έχομε σαν υδατική μήτρα υπερκάθαρο νερό και διττανθρακικά η κινητική σταθερά (και επομένως η ταχύτητα της αντίδρασης) δεν φαίνεται να έχει κάποια στατιστικά σημαντική μεταβολή,

Επομένως φτάνουμε στο συμπέρασμα ότι ο κύριος λόγος για την μείωση της απόδοσης της διεργασίας είναι ότι το φυσικό οργανικό υλικό που υπάρχει στην υδατική μήτρα ανταγωνίζεται με τις φαρμακευτικές ουσίες ως προς την αντίδραση με τις πολύ ενεργές αλλά όχι εκλεκτικές ρίζες υδροξυλίου. Στην περίπτωση της εργασίας αυτής, η συγκέντρωση των φαρμακευτικών αποτελεί <5% του συνολικού οργανικού υλικού όταν η υδατική μήτρα είναι επεξεργασμένα αστικά λύματα.

5.7 Φωτο-οξείδωση με H_2O_2 2.5 mg/L – η επίδραση της υδατικής μήτρας

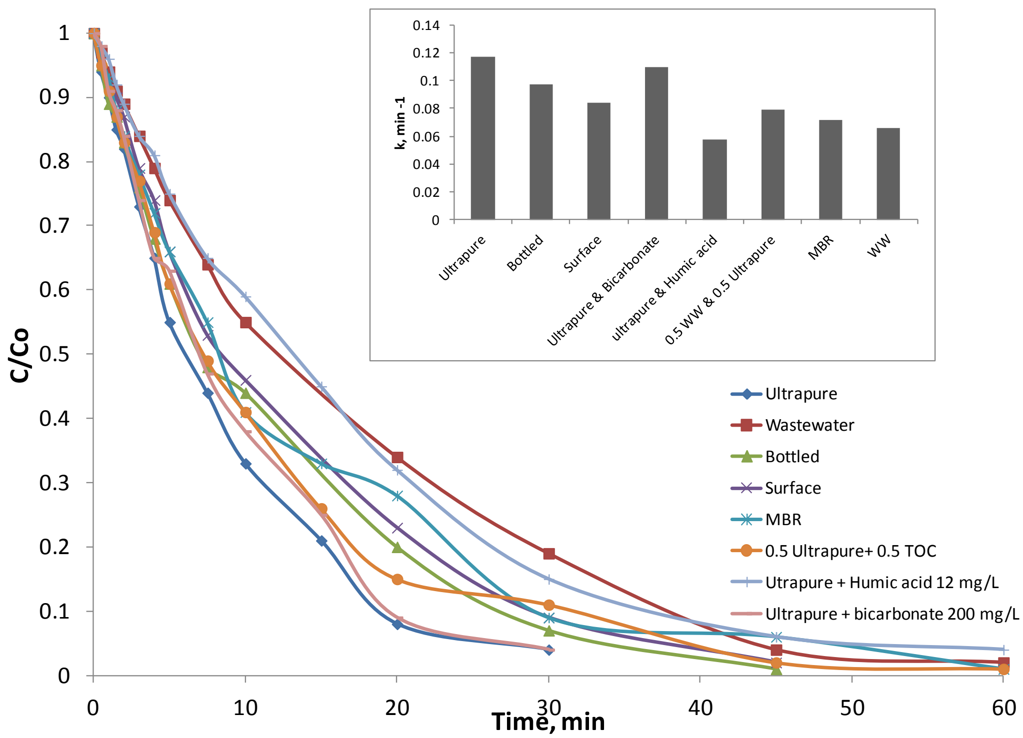
Στην συνέχεια και για να διερευνηθεί αν η επίδραση της υδατικής μήτρας στην διεργασία είναι η ίδια και στην περίπτωση που έχουμε «ηπιότερες» συνθήκες επομένως λιγότερο οξειδωτικό που θα οδηγήσει στην παραγωγή λιγότερων ενεργών ριζών υδροξυλίου



Διάγραμμα 5.17 Απομάκρυνση 125 μg/L SMX παρουσία 25 μg/L TMP υπό την επίδραση UV-C ακτινοβολίας με την προσθήκη 2.5 mg/L H_2O_2 σε διάφορες υδατικές μήτρες.

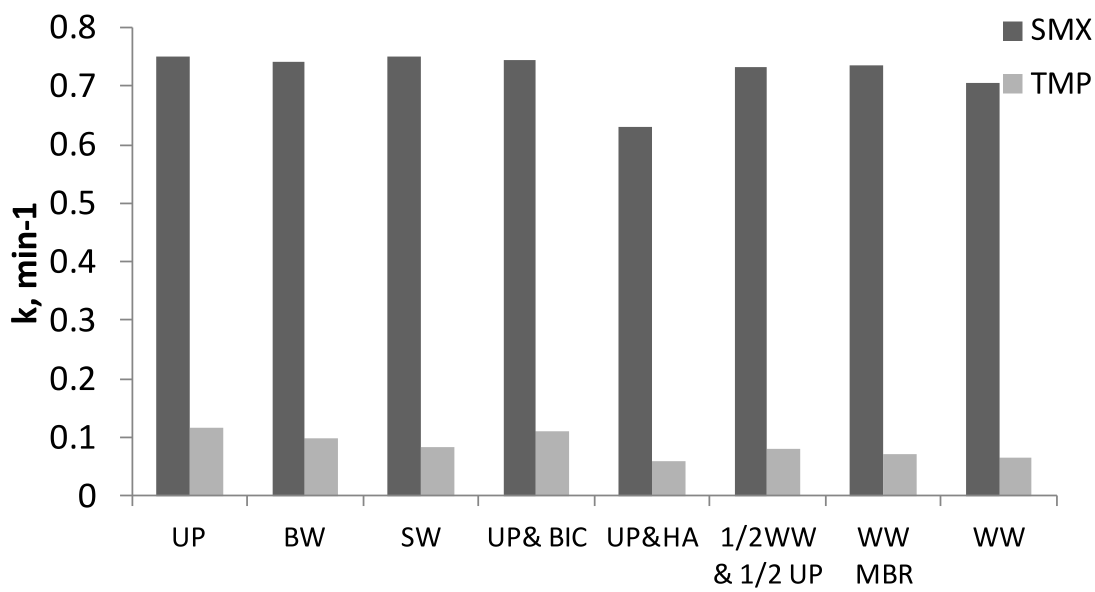
πραγματοποιήθηκαν πειράματα για την απομάκρυνση 125 μg/L. SMX και 25 μg/L TMP με την συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου να ισούται με 2.5 mg/L. Τα αποτελέσματα στην περίπτωση του SMX όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 5.17 είναι παρόμοια με αυτά της χρήσης 10 mg/L υπεροξειδίου του υδρογόνου. Η επίδραση της υδατικής μήτρας είναι πολύ μικρή και σε όλες τις περιπτώσεις η διάσπαση έχει πραγματοποιηθεί σε λιγότερο από 8 λεπτά . Οι διαφορές στην κινητική σταθερά είναι < 5% με μόνη εξαίρεση την περίπτωση όπου έχουμε υπερκάθαρο νερό και χουμικό οξύ 12 mg/L όπου η μείωση της κινητικής σταθεράς φτάνει το 18%.

Όμοια στην περίπτωση του TMP η γενική εικόνα είναι παρόμοια με τα πειράματα με 10 mg/L H_2O_2. Η επίδραση της υδατικής μήτρας είναι και εδώ πολύ σημαντική για παράδειγμα ενώ έχουμε σχεδόν ολική απομάκρυνση του TMP σε 30 λεπτά στην περίπτωση του υπερκάθαρου νερού χρειάζονται περισσότερα από 60 λεπτά για πλήρη διάσπαση.



Διάγραμμα 5.18 Απομάκρυνση 25 μg/L TMP παρουσία 125 μg/L SMX υπό την επίδραση UV-C ακτινοβολίας με την προσθήκη 2.5 mg/L H_2O_2 σε διάφορες υδατικές μήτρες.

στην περίπτωση που έχουμε προσθέσει 12 mg/L χουμικό οξύ ή η υδατική μήτρα είναι δευτεροβάθμια εκροή και αυτό οφείλεται στο ότι το κυρίαρχο μονοπάτι είναι η οξείδωση από τις ρίζες υδροξυλίου. Όμοια λοιπόν με προηγουμένως όσο περισσότερο οργανικό υλικό περιέχει η υδατική μήτρα τόσο πιο αργή είναι η ταχύτητα της διεργασίας όπως φαίνεται και από το ένθετο στο Διάγραμμα 5.18 Ενδιαφέρον έχει η περίπτωση του υπερκάθαρου νερού με διττανθρακικά όπου σε αυτή την περίπτωση δεν παρατηρείται καμία στατιστικά σημαντική μείωση της ταχύτητας της διεργασίας.

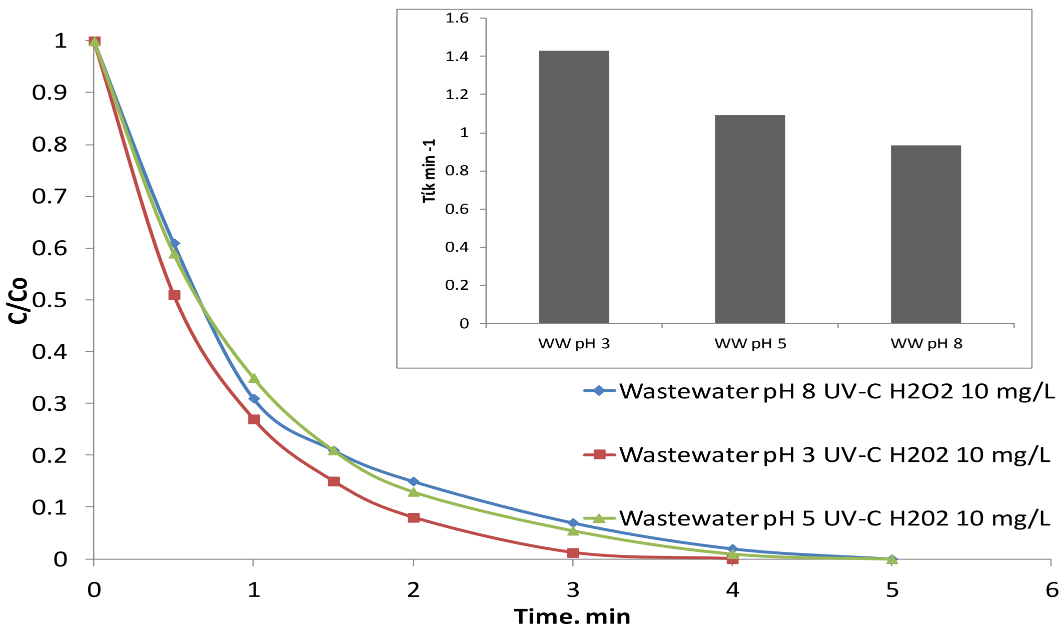


Διάγραμμα 5.19 Κινητική σταθερά πρώτης τάξης της απομάκρυνση 125 μg/L SMX & 25 μg/L TMP υπό την επίδραση UV-C ακτινοβολίας με την προσθήκη 2.5 mg/L H_2O_2 σε διάφορες υδατικές μήτρες.

Στο Διάγραμμα 5.19 συνοψίζονται οι κινητικές σταθερές πρώτης τάξης για την απομάκρυνση των αντιβιοτικών σε διάφορες υδατικές μήτρες με την προσθήκη 2.5 mg/L H_2O_2. Τα συμπεράσματα που προκύπτουν είναι παρόμοια με την περίπτωση όπου προσθέσαμε 10 mg/L H_2O_2.

5.8 Φωτο-οξείδωση – η επίδραση του pH

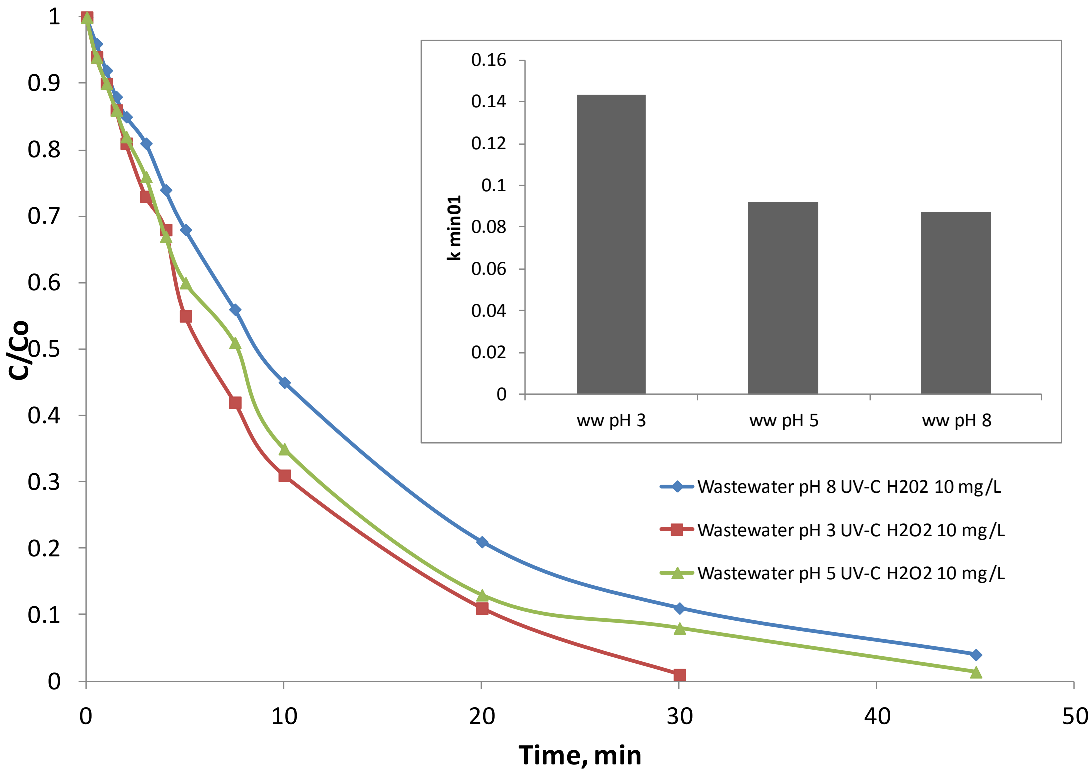
Σε μια άλλη σειρά πειραμάτων μελετήθηκε η επίδραση του pH της υδατικής μήτρας στην απόδοση της διεργασίας. Πιο συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκαν πειράματα για την αποδόμηση 125 μg/L SMX και 25 μg/L TMP σε δευτεροβάθμια εκροή με την προσθήκη 10 mg/L H_2O_2 σε pH 3, 5 και 8 (όπου ήταν και το αρχικό της δευτεροβάθμιας εκροής). Στην περίπτωση του SMX όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 5.20 παρατηρήθηκε ότι η μεταβολή του pH έχει σχετικά μικρή επίδραση στην διάσπαση του SMX. Σε κάθε περίπτωση πραγματοποιείται πλήρη απομάκρυνση σε χρόνο μικρότερο από 5 λεπτά. Η διεργασία φαίνεται να ευνοείται σε χαμηλότερα pH πράγμα που πιθανότατα να οφείλεται στο ότι σε pH 3 αλλάζει η ισορροπία των ανθρακικών μέσα στο διάλυμα και υπάρχουν λιγότερα ανθρακικά ιόντα που δρουν σαν παγίδες των ριζών υδροξυλίου.



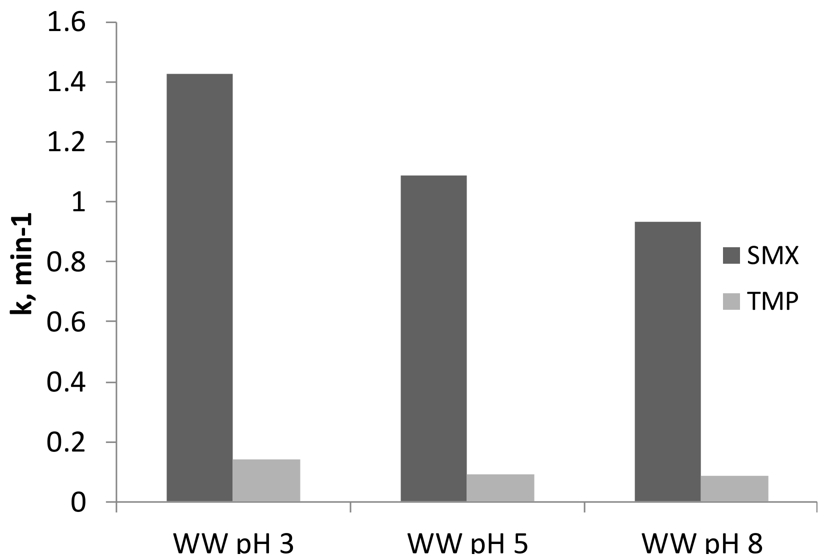
Διάγραμμα 5.20. Απομάκρυνση 125 μg/L SMX παρουσία 25 μg/L TMP υπό την επίδραση UV-C ακτινοβολίας με την προσθήκη 10 mg/L H_2O_2 από δευτεροβάθμια εκροή σε pH 3, 5 και 8.

Παράλληλα αλλάζει και η μορφή του SMX στο διάλυμα (pKa=1.6 pKa_2=5.6).

Στην περίπτωση του TMP παρατηρείται παρόμοια συμπεριφορά όπως και στο SMX δηλαδή πάλι η διεργασία πραγματοποιείται πιο γρήγορα στο pH 3 και η ταχύτητα μειώνεται για pH 5 και 8 αντίστοιχα όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 5.21 αλλά παρατηρείται λίγο μεγαλύτερη διαφοροποίηση στις τιμές, Για παράδειγμα πραγματοποιείται πλήρης μετατροπή του TMP σε 30 λεπτά σε pH 3 ενώ χρειάζονται περισσότερα από 45 λεπτά για πλήρη διάσπαση σε pH 5 και 8. Αυτό οφείλεται πιθανότατα στο ότι ο κύριος μηχανισμός στην περίπτωση του TMP είναι η έμμεση φωτόλυση επομένως η τυχόν μείωση στις τιμές των ανθρακικών ιόντων αναμένεται να ευνοήσουν περισσότερο την αποδόμηση του



Διάγραμμα 5.21 Απομάκρυνση 25 μg/L TMP 125 μg/L SMX παρουσία υπό την επίδραση UV-C ακτινοβολίας με την προσθήκη 10 mg/L H_2O_2 από δευτεροβάθμια εκροή σε pH 3, 5 και 8.



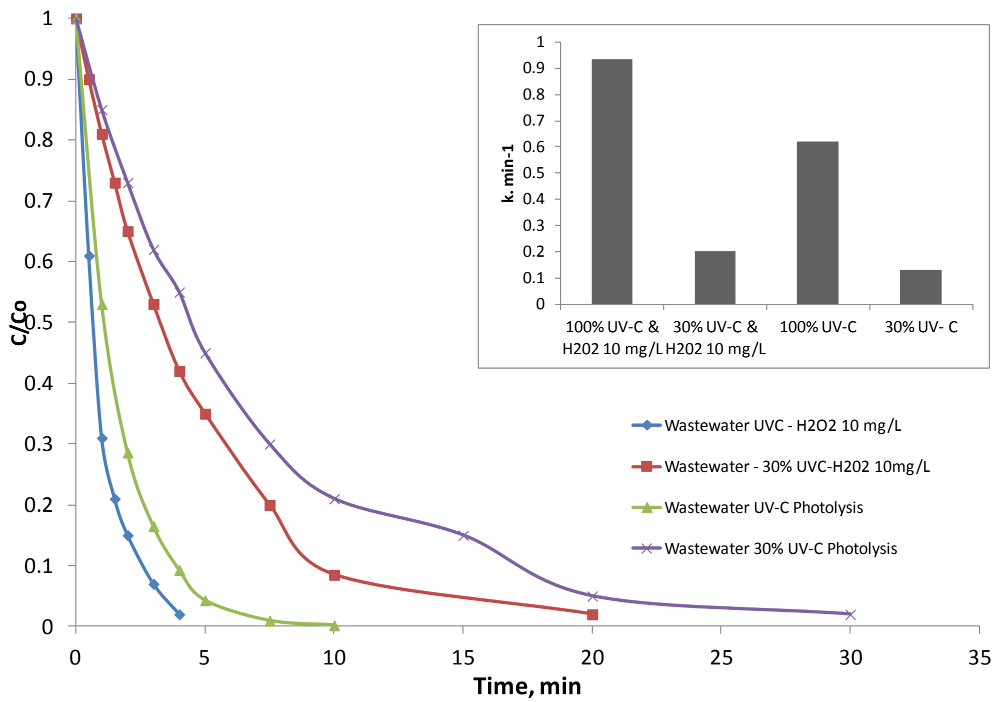
Διάγραμμα 5.22 Κινητική σταθερά πρώτης τάξης της απομάκρυνση 125 μg/L SMX & 25 μg/L TMP υπό την επίδραση UV-C ακτινοβολίας και 10 mg/L H_2O_2 σε δευτεροβάθμια εκροή.

Τέλος στο Διάγραμμα 5.22 φαίνονται συγκριτικά οι κινητικές σταθερές πρώτης τάξης και για τα δύο αντιβιοτικά. Όπως προαναφέρθηκε η τάση που παρατηρείται είναι η ίδια δηλαδή αύξηση της απόδοσης της διεργασίας σε pH 3, ενώ παράλληλα η σταθερά διάσπασης του SMX είναι μεγαλύτερη από αυτή του TMP σε όλα τα pH που μελετήθηκαν.

5.9 Φωτο-οξείδωση - η επίδραση της έντασης της ακτινοβολίας

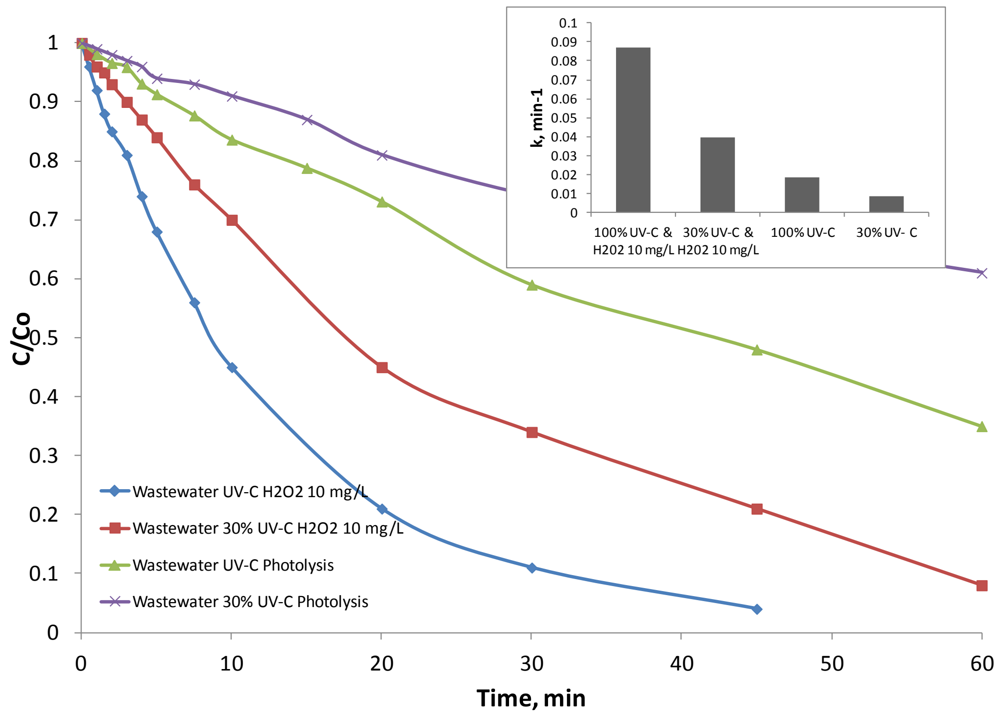
Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκαν πειράματα για την απομάκρυνση 125 μg/L SMX και 25 μg/L TMP σε δευτεροβάθμια εκροή με την προσθήκη ή μη 10 mg/L H_2O_2 σε διαφορετικές εντάσεις της ακτινοβολίας (καλύφθηκε περίπου το 70% της λάμπας)

Όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 5.23 στην περίπτωση του SMX η ένταση της ακτινοβολίας έχει μεγάλη επίδραση και στην περίπτωση που έχουμε μόνο φωτόλυση αλλά και όταν έχουμε φωτο-οξείδωση. Για παράδειγμα στην περίπτωση της φωτόλυσης η απομάκρυνση του SMX φθάνει τα 55 % και 96% σε χρόνο 5 λεπτών για ένταση ίση με το 30% και 100% της UV-C λάμπας των 9 Watt αντίστοιχα. Στην περίπτωση της φωτο-οξείδωσης με 10 mg/L H_2O_2 η απομάκρυνση ήταν 85% και 35% σε χρόνο αντίδρασης ίσο με 2 λεπτά για ένταση ίση με το 30% και 100% της UV-C λάμπας των 9 Watt αντίστοιχα. Η μείωση της απόδοσης με την μείωση της ακτινοβολίας είναι αναμενόμενη καθώς μεγαλύτερη ένταση συνεπάγεται ότι περισσότερη ακτινοβολία μπορεί να απορροφηθεί από τον μικρορύπο επομένως και μεγαλύτερο ποσοστό θα διασπαστεί στην περίπτωση της άμεσης φωτόλυσης. Παράλληλα σε μεγαλύτερη ένταση έχουμε την παραγωγή περισσότερων ενεργών ριζών επομένως αύξηση και της έμμεσης φωτόλυσης

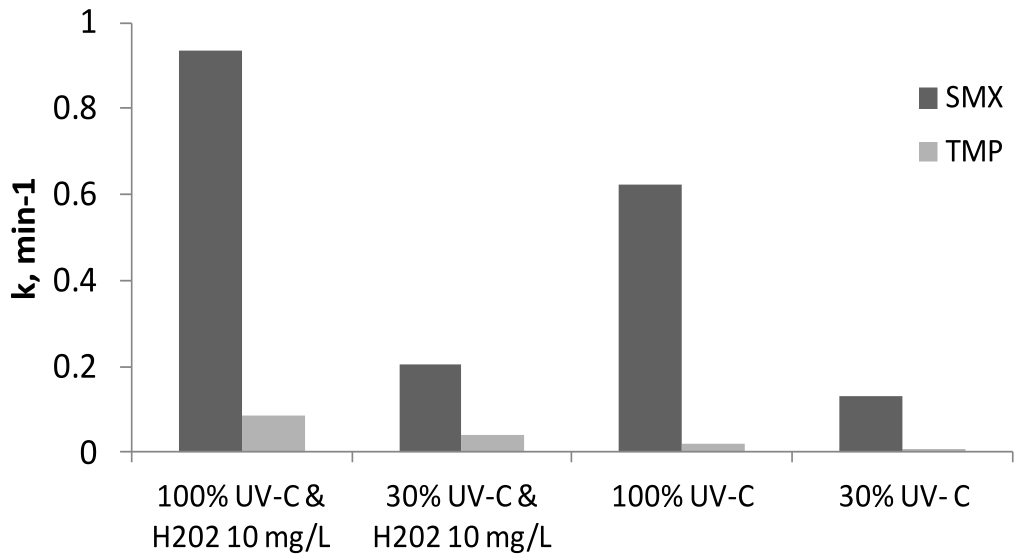


Διάγραμμα 5.23 Απομάκρυνση 125 μg/L SMX παρουσία 25 μg/L TMP υπό την επίδραση UV-C ακτινοβολίας με την προσθήκη 10 mg/L H_2O_2 από δευτεροβάθμια εκροή σε ένταση ακτινοβολίας ίση με 30% και 100% αντίστοιχα.

Στην περίπτωση του TMP όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 5.24 η συμπεριφορά είναι ανάλογη. Μείωση της έντασης της ακτινοβολίας συνεπάγεται σημαντική μείωση της ταχύτητας της αντίδρασης όπως φαίνεται και στο ένθετο Διάγραμμα στ ο Διάγραμμα 5.16. Για παράδειγμα η απομάκρυνση του TMP μέσω άμεσης φωτόλυσης είναι 65% και 39% για ένταση ακτινοβολίας ίση με 100% και 30% αντίστοιχα. Στην περίπτωση της έμμεσης φωτόλυσης την προσθήκη 10 mg/L H_2O_2 παρατηρήθηκε διάσπαση του TMP ίση με 55% και 30% για ένταση ακτινοβολίας ίση με 100% και 30% του λαμπτήρα των 9 Watt αντίστοιχα.



Διάγραμμα 5.24 Απομάκρυνση 25 μg/L TMP παρουσία 125 μg/L SMX υπό την επίδραση UV-C ακτινοβολίας με την προσθήκη 10 mg/L H_2O_2 από δευτεροβάθμια εκροή σε ένταση ακτινοβολίας ίση με 30% και 100% αντίστοιχα.

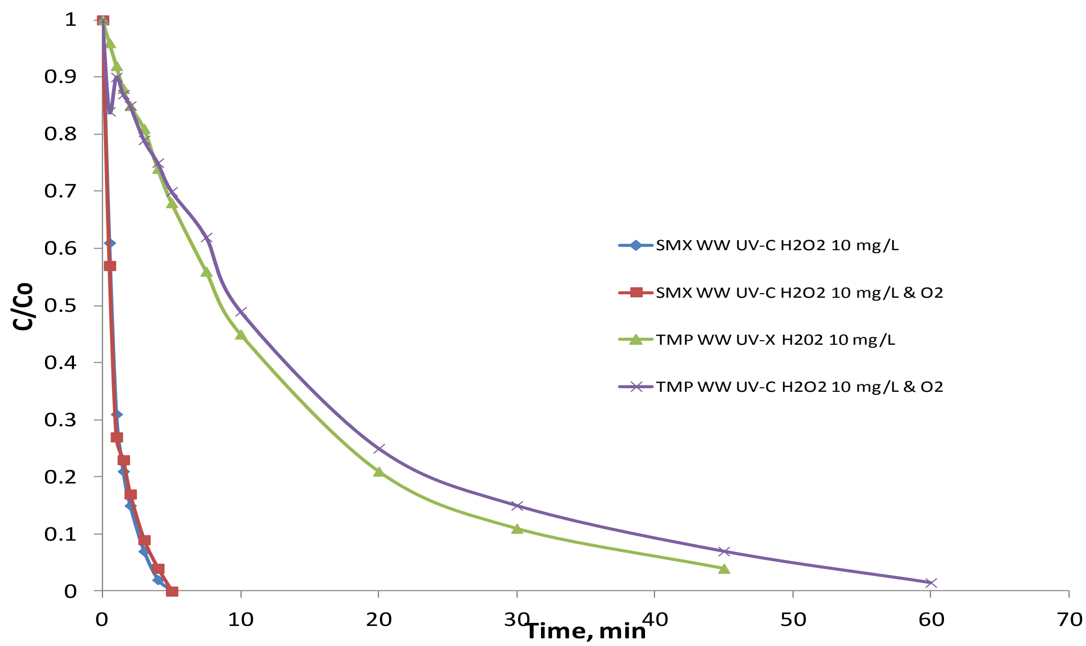


Διάγραμμα 5.25. Κινητική σταθερά πρώτης τάξης της απομάκρυνσης 125 μg/L SMX & 25 μg/L TMP υπό την επίδραση UV-C ακτινοβολίας με την προσθήκη 10 mg/L H_2O_2 από δευτεροβάθμια εκροή σε ένταση ακτινοβολίας ίση με 30% και 100% αντίστοιχα.

Στο Διάγραμμα 5.25 φαίνονται συγκριτικά οι κινητικές σταθερές πρώτης τάξης και για τα δύο αντιβιοτικά. Σε όλες τις περιπτώσεις η κινητική σταθερά του SMX είναι σημαντικά μεγαλύτερη

5.10 Φωτόλυση & φωτοοξείδωση - η επίδραση του αερισμού

Ακολούθως πραγματοποιήθηκαν πειράματα για την απομάκρυνση 125 μg/L SMX και 25 μg/L TMP σε δευτεροβάθμια εκροή με την προσθήκη 10 mg/L H_2O_2 υπό την συνεχή διαβίβαση οξυγόνου ώστε να διερευνηθεί αν υπάρχει επίδραση του αερισμού στην διεργασία. Όπως φαίνεται και από το Διάγραμμα 5.26 η επίδραση της διαβίβασης οξυγόνου στην διεργασία UV-C/ H_2O_2 είναι αμελητέα (στην περίπτωση του SMX) έως ελαφρά αρνητική (στην περίπτωση του TMP. Αν και κάποιος θα ανέμενε πιθανότατα θεωρητικά η παρουσία οξυγόνου να βελτιώσει την απόδοση τα αποτελέσματα μας πιθανότατα δικαιολογούνται από το γεγονός ότι η συγκέντρωση των φαρμακευτικών ουσιών είναι πολύ χαμηλή (25 - 125 μg/L) επομένως πιθανότατα το οξυγόνο που υπάρχει διαλυμένο ήδη στην δευτεροβάθμια εκροή (>3 mg/L) είναι ήδη αρκετό και δεν αποτελεί περιοριστικό παράγοντα για την αντίδραση.

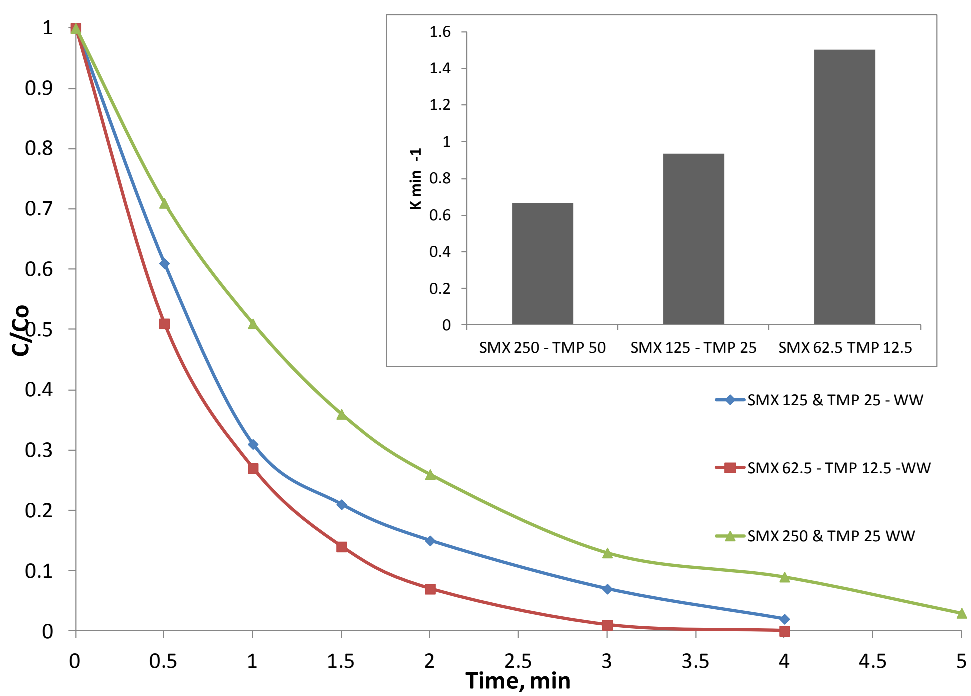


Διάγραμμα 5.26 Απομάκρυνση 25 μg/L TMP παρουσία 125 μg/L SMX υπό την επίδραση UV-C ακτινοβολίας με την προσθήκη 10 mg/L H_2O_2 από δευτεροβάθμια εκροή με διαβίβαση οξυγόνου.

Παρόμοια αποτελέσματα έχουν παρατηρηθεί και στην (ετερογενή) φωτοκαταλυτική απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών (Φροντιστής, 2011) παρουσία προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας όπου μελετήθηκε η απομάκρυνση μικρορύπων σε παρόμοια τάξη μεγέθους (100 μg/L) από δευτεροβάθμια εκροή και η διαβίβαση οξυγόνου δεν είχε καμία επίδραση στην διεργασία. Ένα άλλο λιγότερο πιθανό όμως ενδεχόμενο είναι ότι η διαβίβαση οξυγόνου αυξάνει την θολότητα λόγω των φυσαλίδων και επομένως απορροφάται λιγότερη ακτινοβολία άρα έχουμε και λίγο χειρότερη απόδοση

5.11 Φωτο-οξείδωση - η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης

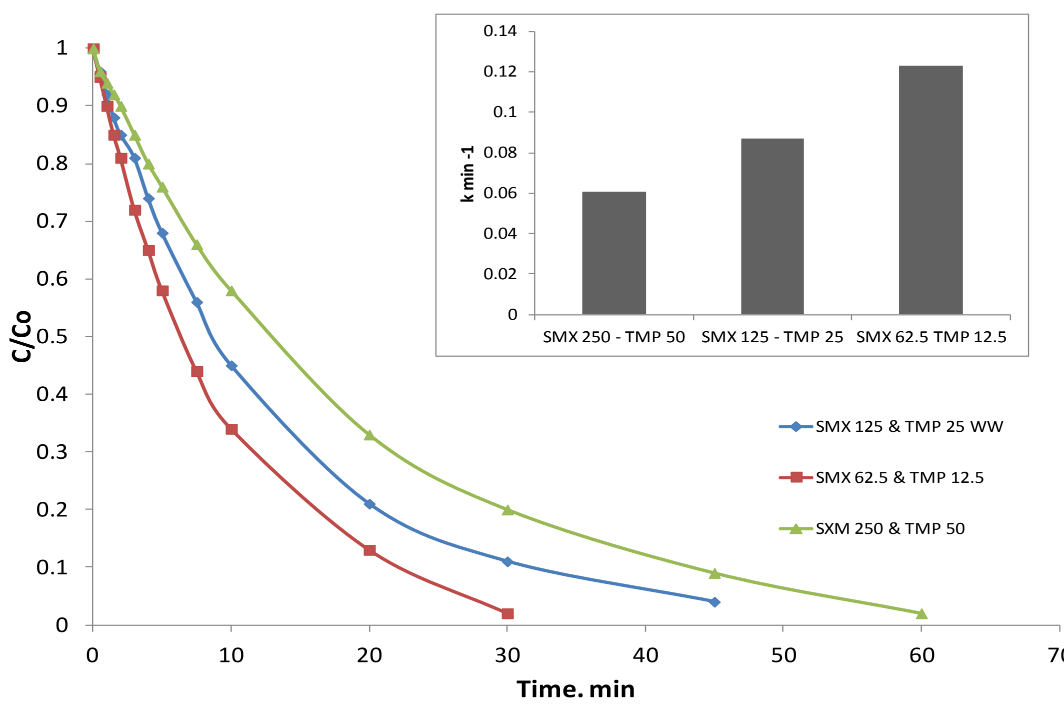
Μετέπειτα πραγματοποιήθηκε μια νέα σειρά πειραμάτων για να διερευνηθεί η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των φαρμακευτικών ουσιών στην διεργασία. Πιο συγκεκριμένα έγιναν πειράματα με αρχική συγκέντρωση SMX/TMP (πάντα σε μίγμα) ίση με 125/25, 250/50 και 62.5/12.5 μg/L σε δευτεροβάθμια εκροή με την προσθήκη 10 mg/L H_2O_2.



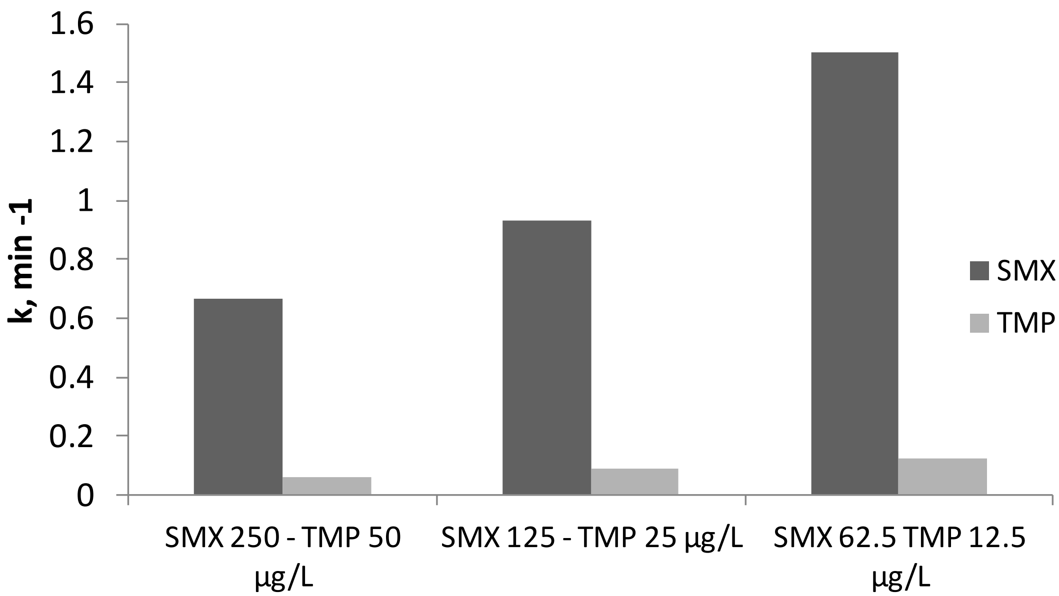
Διάγραμμα 5.27 Απομάκρυνση 62.5, 125, 250 μg/L SMX παρουσία 12.5, 25 και 50 μg/L TMP υπό την επίδραση UV-C ακτινοβολίας με την προσθήκη 10 mg/L H_2O_2 από δευτεροβάθμια εκροή .

Όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 5.27 παρατηρείται ότι όσο μεγαλώνει η συγκέντρωση τόσο μειώνεται η κινητική σταθερά της αντίδρασης. Για παράδειγμα η απομάκρυνση του SMX είναι 74%, 86% και 93 % σε 2 λεπτά αντίδρασης για αρχική συγκέντρωση ίση με 250, 125 και 62.5 μg/L.Τα παραπάνω αποτελέσματα μας δείχνουν πως η κινητική της διεργασίας δεν είναι πρώτης τάξης ως προς την συγκέντρωση τουλάχιστον στο εύρος που μελετάμε αφού σε αυτή την περίπτωση οι κινητικές σταθερές στο ένθετο Διάγραμμα θα πρέπει να ταυτίζονται όπως εξάλλου και η % απομάκρυνση. Και στην περίπτωση του TMP η συμπεριφορά είναι η ίδια. Αύξηση της συγκέντρωσης οδηγεί σε μείωση της κινητικής σταθεράς και επομένως η διεργασία δεν ακολουθεί ούτε και εδώ κινητική πρώτης τάξης ως προς την συγκέντρωση, τουλάχιστον στο εύρος που μελετήσαμε. Για παράδειγμα όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 5.28 η απομάκρυνση του TMP ήταν 42%, 55% και 66% για αρχική συγκέντρωση TMP ίση με 50, 25 και 12.5 μg/L αντίστοιχα.

Τα παραπάνω συνοψίζονται στο Διάγραμμα 5.29 όπου φαίνονται οι κινητικές σταθερές ψευδο-πρώτης τάξης και για τα δύο αντιβιοτικά.



Διάγραμμα 5.28. Απομάκρυνση 12.5, 25 και 50 μg/L TMP παρουσία 62.5, 125, 250 μg/L SMX υπό την επίδραση UV-C ακτινοβολίας με την προσθήκη 10 mg/L H_2O_2 από δευτεροβάθμια εκροή,

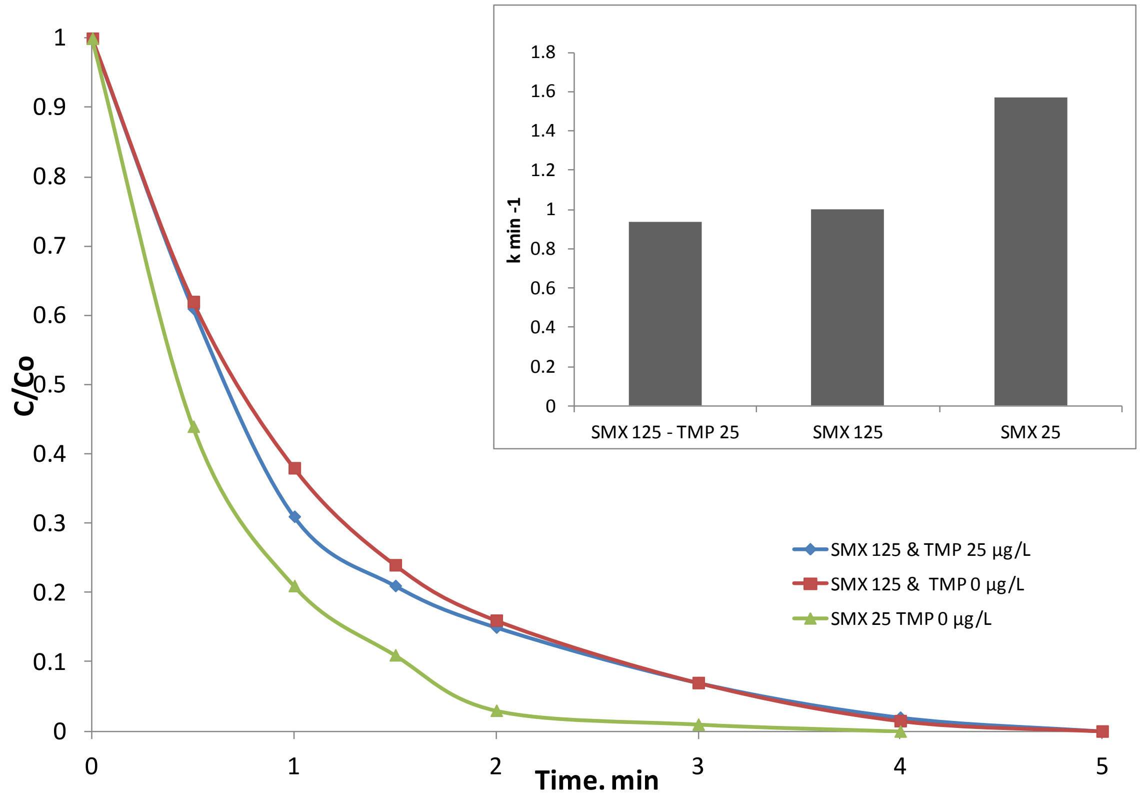


Διάγραμμα 5.29 Κινητική ψευδό πρώτης τάξης της απομάκρυνση 12.5, 25 και 50 μg/L TMP παρουσία 62.5, 125, 250 μg/L SMX υπό την επίδραση UV-C ακτινοβολίας με την προσθήκη 10 mg/L H_2O_2 από δευτεροβάθμια εκροή.

5.12 Φωτο-οξείδωση - η επίδραση του μίγματος φαρμακευτικών

Στην συνέχεια για να διερευνηθεί αν η παρουσία περισσοτέρων του ενός φαρμακευτικών έχουν επίδραση στην απόδοση της διεργασία πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε μίγμα SMX/TMP 125/25 μg/L, μόνο με SMX 125 μg/L και τέλος μόνο με SMX 25 μg/L σε δευτεροβάθμια εκροή υπό την επίδραση UV-C ακτινοβολίας με την προσθήκη 10 mg/L H_2O_2.

Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 5.30 η παρουσία 25 μg/L TMP φαίνεται ότι δεν έχει καμία απολύτως επίδραση στην ταχύτητα της αντίδρασης ως προς την απομάκρυνση του SMX. Παράλληλα η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του SMX απουσία του TMP είναι ίδια όπως και στην περίπτωση που έχουμε μίγμα όπως είδαμε στην προηγούμενη παράγραφο (δηλαδή αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης οδηγεί σε μείωση της κινητικής σταθεράς).

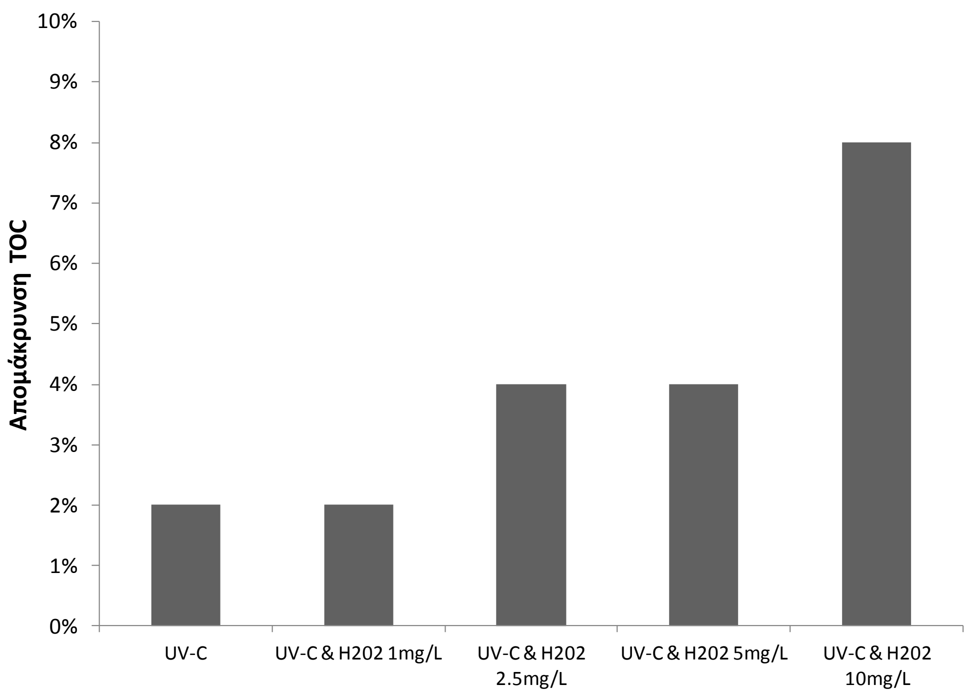


Διάγραμμα 5.30. Απομάκρυνση 125, 125 και 25 μg/L SMX παρουσία 25, 0 και 0 μg/L TMP αντίστοιχα υπό την επίδραση UV-C ακτινοβολίας με την προσθήκη 10 mg/L H_2O_2 σε δευτεροβάθμια εκροή.

5.13 Φωτόλυση & Φωτό-οξείδωση -απομάκρυνση Ολικού Οργανικού Άνθρακα

Παράλληλα μετρήθηκε η απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα σε μίγμα 125 μg/L SMX και 25 μg/L TMP σε δευτεροβάθμια εκροή με την προσθήκη 0, 1, 2.5, 5 και 10 mg/L H_2O_2. υπό την επίδραση UV-C ακτινοβολίας. Όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 5.31 η απομάκρυνση του TOC ήταν πολύ μικρή έως αμελητέα για χρόνο αντίδρασης ίσο με μία ώρα στις πειραματικές συνθήκες που εξετάστηκαν. Η απομάκρυνση του TOC ήταν 2%, 2%, 4%, 4% και 8% για συγκέντρωση του H_2O_2 ίση με 0, 1, 2.5, 5, 10 αντίστοιχα. Εδώ πρέπει να αναφερθεί ότι ο ολικός οργανικός άνθρακας λόγω των δύο φαρμακευτικών ουσιών είναι σχεδόν αμελητέος (100 μg/L σε σύνολο 7800-8000 μg/L) της δευτεροβάθμιας εκροής, Είναι δε γνωστό ότι η εκροή αυτή είναι ιδιαίτερα ανθεκτική σε περεταίρω οξείδωση (Φροντιστής, 2011).

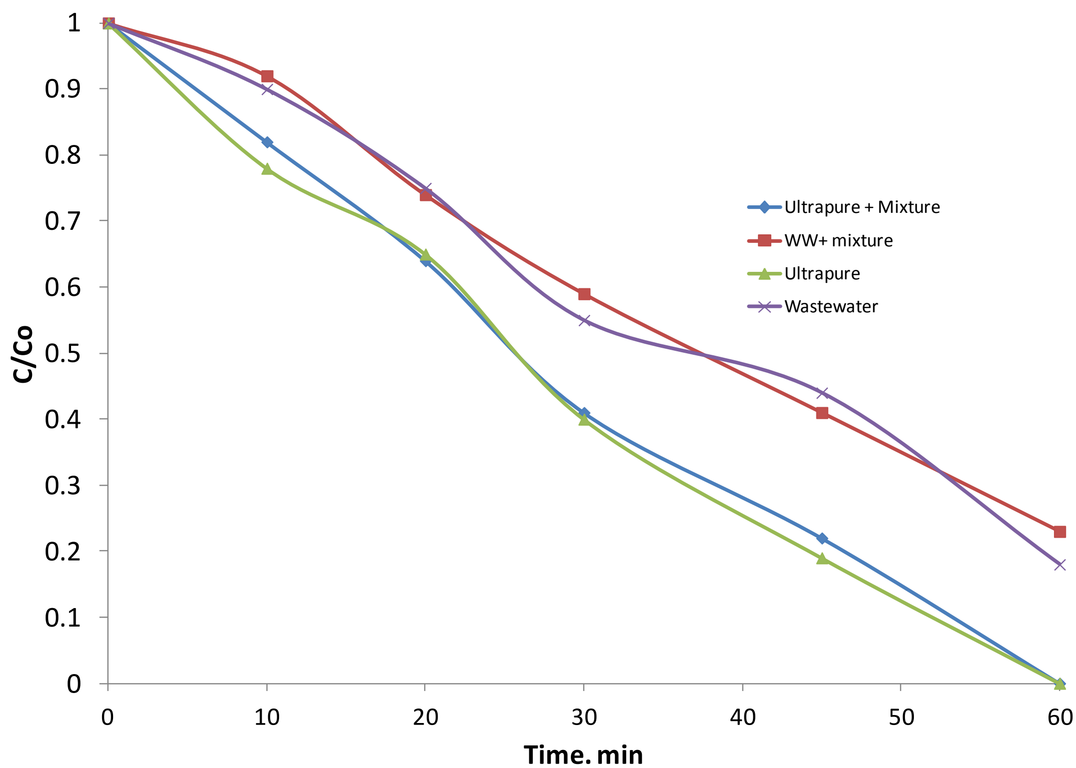
Επομένως η απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα δεν αποτελεί πρωταρχικό στόχο δεδομένου ότι η περεταίρω μείωση του οργανικού φορτίου μπορεί να απαιτεί σημαντικές ποσότητες οξειδωτικών και επιπρόσθετα οι συμβατικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων μπορούν να επιτύχουν τις απαιτούμενες τιμές απομάκρυνσης σύμφωνα τουλάχιστον με την ισχύουσα νομοθεσία, Παρόλα αυτά μια μείωση του οργανικού φορτίου θα ήταν ευπρόσδεκτη αφού μπορεί να οδηγήσει σε καλύτερης ποιότητας νερό κατάλληλο ενδεχομένως για άλλες χρήσεις (επαναχρησιμοποίηση λυμάτων κυρίως για άρδευση).



Διάγραμμα 5.31 Απομάκρυνση ολικού οργανικού άνθρακα παρουσία 125, μg/L SMX και 25 μg/L TMP σε δευτεροβάθμια εκροή υπό την επίδραση UV-C ακτινοβολίας με την προσθήκη 0- 10 mg/L H_2O_2 .

5.14 Φωτόλυση του υπεροξειδίου του υδρογόνου

Αν και η μελέτη της κινητικής της φωτόλυσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου δεν ήταν σκοπός της παρούσας εργασίας μιας και υπάρχουν εκτεταμένες μελέτες στην βιβλιογραφία μολαταύτα πραγματοποιήθηκαν κάποια προκαταρκτικά πειράματα για την μελέτη της φωτόλυσης 10 mg/L του υπεροξειδίου του υδρογόνου σε διαφορετικές υδατικές μήτρες (υπερκάθαρο νερό και δευτεροβάθμια εκροή) παρουσία ή όχι 125, μg/L SMX και 25 μg/L TMP. Όπως φαίνεται και από το Διάγραμμα 5.22 η φωτόλυση του υπεροξειδίου του υδρογόνου ολοκληρώνεται σε διάστημα μιας ώρας στην περίπτωση του υπερκάθαρου νερού ενώ στην περίπτωση της δευτεροβάθμιας εκροής παρατηρείται μια μικρή υστέρηση της τάξεως του 10-20 %. Η παρουσία των αντιβιοτικών δεν έχει καμία επίδραση ως προς την φωτόλυση του υπεροξειδίου του υδρογόνου τουλάχιστον στις συνθήκες που εξετάσθηκαν και αυτό οφείλεται στην πολύ μικρή τους συγκέντρωση αναφορικά τόσο με τον ολικό οργανικό άνθρακα της μήτρας στην περίπτωση της δευτεροβάθμιας εκροής όσο και με την συγκέντρωση του ίδιου του υπεροξειδίου του υδρογόνου (mg/L έναντι μg/L των αντιβιοτικών)



Διάγραμμα 5.32 Φωτόλυση 10 mg/L H_2O_2 παρουσία ή μη 125, μg/L SMX και 25 μg/L TMP σε υπερκάθαρο νερό και δευτεροβάθμια εκροή υπό την επίδραση UV-C ακτινοβολίας.

6. Συμπεράσματα – Προτάσεις

6.1 Συμπεράσματα

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την συγκεκριμένη εργασία συνοψίζονται ως εξής:

- Η ηλιακή φωτόλυση οδήγησε σε ελάχιστη μείωση (13% και 8% για τα SMX και TMP αντίστοιχα σε 1 ώρα).

- Στην φωτόλυση υπό την παρουσία UV-C ακτινοβολίας η απομάκρυνση 125 μg/L SMX ήταν πολύ γρήγορη (100% απομάκρυνση σε χρόνο μικρότερο από 10 λεπτά. Απεναντίας στην περίπτωση 25 μg/L TMP η απομάκρυνση δεν ξεπέρασε το 72 % έπειτα από 60 λεπτά.

- Η επίδραση της υδατικής μήτρας στην φωτολυτική αποδόμηση είναι και στις δυο περιπτώσεις πολύ μικρή με τα καλύτερα αποτελέσματα να επιτυγχάνονται πάντα στην περίπτωση που τα αντιβιοτικά ήταν διαλυμένα σε υπερκάθαρο νερό. Παράλληλα η μικρότερη απομάκρυνση παρατηρήθηκε όταν η υδατική μήτρα ήταν υπερκάθαρο νερό και 12 mg/L χουμικού οξέος.

- Η επίδραση του pH τόσο στην φωτόλυση όσο και στην φωτο-οξείδωση είναι σχετικά μικρή με την μεγαλύτερη απόδοση της διεργασίας να παρατηρούνται στο pH 3

- Στην φωτο-οξείδωση παρατηρείται πλήρη διάσπαση του SMX και του TMP σε λιγότερο από 4 και 15 λεπτά αντίστοιχα σε υπερκάθαρο νερό παρουσία 10 mg/L H_2O_2, Η φωτόλυση είναι υπεύθυνη για το 66 και 22 % της διάσπασης για SMX και TMP αντίστοιχα..

- Η επίδραση της υδατικής μήτρας είναι μικρή στην φωτό-οξείδωση του SMX, παρατηρήθηκε πλήρης διάσπαση σε όλες τις περιπτώσεις σε λιγότερο από 10 λεπτά.

- Στο TMP υπάρχει μεγαλύτερη επίδραση και ο χρόνος που απαιτείται αυξάνεται από τα 15 σε περισσότερο από 60 λεπτά.

- Η μείωση της έντασης της ακτινοβολίας προκαλεί σημαντική μείωση της διάσπασης τόσο του SMX όσο και του TMP.

- Η προσθήκη οξυγόνου δεν είχε καμία επίδραση (φωτόλυση) είτε μείωσε ελαφρώς την απόδοση στην περίπτωση της φωτο-οξείδωσης.

- Η διεργασία φαίνεται να ακολουθεί κινητική ψευδο-πρώτης τάξης ως προς την συγκέντρωση. Η απομάκρυνση % μειώνεται όσο αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση.

- Η παρουσία 25 μg/L TMP δεν έχει καμία επίδραση στον ταχύτητα απομάκρυνσης 125 μg/L SMX.

- Μεταξύ των δύο αντιβιοτικών η ταχύτητα απομάκρυνσης του SMX είναι πολύ μεγαλύτερη. Το κύριο μονοπάτι της απομάκρυνσης είναι η άμεση φωτόλυση για το SMX και οι ρίζες υδροξυλίου για το TMP.

- Η απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα από το μίγμα SMX και TMP σε δευτεροβάθμια εκροή ήταν ελάχιστη (<10% σε μία ώρα).

- Ως προς την φωτολυτική διάσπαση του υπεροξειδίου του υδρογόνου παρατηρείται μια μικρή καθυστέρηση στην δευτεροβάθμια εκροή συγκριτικά με το υπερκάθαρο νερό.

Συνοψίζοντας η διεργασία UV-C/H_2O_2 είναι ικανή να απομακρύνει το μίγμα των αντιβιοτικών σε όλες τις περιπτώσεις σε χρόνο λιγότερο από 1 ώρα. Παρόλα αυτά ιδιαίτερη προσοχή θα πρέπει να δοθεί σε πιθανή αύξηση της τοξικότητας από τα ενδιάμεσα προϊόντα που προκύπτουν από την φωτόλυση και φωτο-οξείδωση, τόσο των αντιβιοτικών όσο και του οργανικού υλικού που υπάρχει στην υδατική μήτρα, στην περίπτωση πχ που είναι δευτεροβάθμια εκροή.

Επιπρόσθετα όπως αναφέρθηκε και στα εισαγωγικά κεφάλαια πέρα από την «χημική» ρύπανση αυτή καθεαυτή, το κύριο πρόβλημα από την ανεξέλεγκτη διάθεση των αντιβιοτικών στο περιβάλλων είναι η ανάπτυξη ανθεκτικών μικροοργανισμών στα αντιβιοτικά (antibiotic resistance). Υπό αυτό το πρίσμα, η πλήρης απομάκρυνση των αντιβιοτικών από τις δευτεροβάθμιες εκροές (αλλά και από τις υπόλοιπες υδατικές μήτρες) πιθανόν να μην είναι από μόνη της αρκετή δεδομένου ότι υπάρχει πιθανότητα τα παραπροϊόντα από την διάσπαση να συμμετέχουν και αυτά στην αύξηση της μικροβιακής αντοχής στα αντιβιοτικά.

6.2 Προτάσεις για έρευνα

Όπως προαναφέρθηκε η έρευνα θα πρέπει να κατευθυνθεί προς το κομμάτι της μικροβιακής αντοχής. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον θα είχε παράλληλα η ταυτοποίηση ενδιάμεσων προϊόντων της διάσπασης των αντιβιοτικών καθώς και η τυχόν συσχέτιση τους με την μεταβολή της ανθεκτικότητας στα αντιβιοτικά.

Επιπρόσθετα θα άξιζε ενδεχομένως τον κόπο ο έλεγχος για τον αν η διεργασία στις συνθήκες που μελετήθηκε. είναι ικανή για την πλήρη απολύμανση δευτεροβάθμιας εκροής ακόμα και σε ιδιαίτερα ανθεκτικούς μικροοργανισμούς, ενώ παράλληλα μετρήσεις του υπεροξειδίου του υδρογόνου που καταναλώνεται μπορεί να οδηγήσει σε μια προσομοίωση της διεργασίας.

.

7. Βιβλιογραφία

Abellan M.N., Bayarri B., Gimenez J., Costa J. (2007) Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in aqueous suspension of TiO_2, Applied Catalysis B: Environmental 74 233-241

Abellan M.N., Gimenez J., Esplugas S. (2009) Photocatalytic degradation of antibiotics: The case of sulfamethoxazole and trimethoprim, Catalysis Today 144 131-136

Andreozzi R.(2003). Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. Chemosphere 50 1319- 1330.

Baeza C., Knappe D.R. (2011) Transformation kinetics of biochemically active compounds in low-pressure UV photolysis and UV/H(2)O(2) advanced oxidation processes. Water Research 45 4531-43

Boxall, A.B.A., Fogg L.A., Blackwell P.A, Kay P, Pemberton E.J., Croxford A (2004) Veterinary Medicines in the Environment Rev. Environmental Contaminaiion Toxicology 180 1-91

Brown K.D., Kulis J., Thomson B., Chapman T.H., Mawhinney D.B. (2006) Occurence of antibiotics in hospital, residential and dairy effluent, municipal wastewater and the Rio Grande in New Mexico. Science of the Total Environment 366 772-783

Ervik A., Thorsen B., Eriksen V., Lunestad B.T., Samuelsen O.B. (1994) Impact of administering antibacterial agents on wild fish and blue mussels mytilus edulis in the vicinity of fish farms. Dis aqut org 18, 45-51

Farber H. (2002) Antibiotics in the hospital sewage, Hyg. Med. 27 35

Hirsch R. T. (1999). Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. Science of the Total Environment 225 109–118.

Jorgensen and Sorensen (2000) Drugs in the environment. Chemosphere 40 691-699.

Kay P., Blackwell P., Boxalli B.A. (2006) Transport of veterinary antibiotics in overland flow following the application of slurry to Arable land. Chemosphere 5 951-959.

Kerry J., Slattery M., Vaughan S., Smith P. (1996) The importance of bcterial multiplication in the selection by Oxytetracycline- HCl of oxytetrcycline resistant Bacteria in Marine Sediment Microcosms. Aquaculture 144, 103-119.

Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Meyer M.T., Thurman E.M., Zaugg S.D., Barber L.B., Buxton H.T., (2002) Pharmaceuticals, hormones, and others organic wastewater contaminants in US streams, 1999–2000: a national reconnaissance. Environmental Science Technology 36 1202–1211

Kummerer K. (2009). Antibiotics in the aquatic environment-A review-Part I. Chemosphere 75 417-425.

Larsson D. (1999). Ethynyloestadiol-an undesired fish contraceptive? Aquatic Toxicology 45 91-97.

Laville N. (2004). Effects of human pharmaceuticals on cytotoxicity, EROD activity and ROS production in fish hepatocytes. Toxicology 196 , 41-55.

Lindsey M. (2001) Analysis of trace levels of sulfanamide and tetracycline antimicrobials in groundwater and surface water using solid-phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry. Anal. Chem. 73 , 4640-4646.

Martinez-Carballo E., Gonzalez-Barreiro C., Scharf S., Gans O. (2007) Environmental Monitoring Study of Selected Veterinary Antibiotics in Animal Manure and Soils in Austria, Environmental Pollution 148 570-579

Michael I., Hapeshi E., Osorio V., Perez S., Petrovic M., ZApata A., Malato S., Barcelo D., Fatta Kassinos D. (2012) Solar photocatalytic treatment of trimethoprim in four environmental matrices at a pilot scale: Transformation products and ecotoxicity evaluation. Science of the total environment 430 (167-173)

Mouamfon M.V.N., Li W., Lu S., Qiu Z., Chen N., LIn K. (2010) Photodegradation of sulphamethoxazole under UV-light irradiation at 254 nm. Environmental Technology 31 389-494

Muller A., Coenen S., Monnet D.L., Goossens H. and the ESAC Project group (2007) Surveillane of Antimicrobial consumption (ESAC): Outpatient Antibiotic Use in Europe, 1998-2005 , Eurosurveillance Volume 12, Article 1.

Nogueira R., Oliveira, M. C., Paterlini, W. C (2005)., Simple and fast spectrophotometric determination of H2O2 in photo-Fenton reactions using metavanadate. Talanta 66 86-91.

Oros-Ruiz S., Zanella R., Prado B., (2013) Photocatalytic degradation om trimethoprim by metallic nanoparticles supported on TiO_2- P25. Journal of Hazardous Materials (in press)

Parsons S., M. A. (2004). Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. IWA Publishing.

Petersen A. A. (2002). Impact of Integrated Fish Farming on Antimicrobial Resistance in a Pond Environment. Applied and Environmental Microbiology 68 6036–6042.

Reinthaler F. P. (2003). Antibiotic resistance of E. coli in sewage and sludge. Water Research 37 1685–1690.

Richardson M. and Bowron, J.M (1985). The fate of Pharmaceuticals chemicals
in the aquatic environment-A Review, J. Pharm. Pharmacol. 37 1-12

Ryan C.C., Tan D., Arnold A.W. (2011) Direct and indirect photolysis of sulfamethoxazole and trimethoprim in wastewater treatment plant effluent . Water Research 45, 1280-1286

Sarmah A.K., Meyer M.T., Boxalli A.B.A. (2006) A global perspective on the s ales exposures pathways, occurence, fate and effect of veterinary antibiotics in the environment. Chemosphere 65, 725-759

Serano P. (2005) Responsible use of Antibiotics in Aquaculture FAO, Fischeries te

Sirtori C., Aguera A., Gernjak W., Malato S (2010) Effect of water matrix composition on Trimethoprim solar photodegradation kinetics and pathways. Water Research 44 2735-2744

Stichele R.H, Elseviers M, Ferech M, Biot S, Goosend H. (2006) Hospital consumption of antibiotics in 15 European countries: results of the ESAC Retrospective Data Collection (1997–2002) Journal of Antimicrobial Chemotherapy 58 159-167.

Straub J.O. (2013) An environmental risk assesment for human - use trimethoprim in european surface waters Antibiotics, 2 115-162.

Ternak G. (2005) Antibiotics may act as growth/obesity promoters in humans as an inadvertent result of antibiotic pollution? Medicinal Hyporthesis 64 14-16

Ternes, T. (1998). Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. Water Research 32 3245–3260.

Xekoukoulotakis N.P., Drosou K., Brebou C., Chatzisymeon E., Hapeshi E., Fatta-Kassinos D., Mantzavinos D. (2011) Kinetics of UV-A/TiO2 photocatalytic degradation and mineralization of the antibiotic sulfamethoxazole in aqueus matrices. Catalysis today 161 163-168.

Ελληνική βιβλιογραφία

Δρίλια, Π. (2005) Τύχη των φαρμακευτικών ουσιών κατα την επεξεργασία υγρών αποβλήτων με διεργασία ενεργού ιλύος και κατα την διάθεση τους σε υδάτινοςυ αποδέκτες και στο έδαφος. Διδακτορική διατριβη. Πανεπιστήμιο Πατρών.

Δρόσου, Κ., (2009) Κινητική μελέτη της φωτοκαταλυτικής διάσπασης της φαρμακευτικής ουσίας σουλφαμεθοξαζόλιο σε υδατικές μήτρες. Μεταπτυχιακή διατριβή, Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

Δρούτσας Ι. (2012) Φωτοκταλυτική διάσπαση του αντιβιοτκού σουλφαμμεθοξαζόλιο σε υδατικά διαλύματα,Διπλωματικλη διατριβή, Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

Μπέζα Π. (2010) Ταυτόχρονος προσδιορισμός και μελέτη της αποδήμησης των αντιβιοτικών οξυτετρακυκλίνη, οξολινικό οξύ, τριμεθοπρίμη και σουλφαδιαζίνη σε επιφανειακά νερα . Διδακτορική Διατριβή. Πανεπιστήμιο Ιωαννινων

Μπρέμπου Χ. (2009) Φωτοκαταλυτική διάσπαση της φαρμακευτικής ουσίας σουλφαμεθοξαζόλη στο νερό.Διπλωματικλη διατριβή, Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

Ξεκουκουλωτάκης, Ν., (2008) Προηγμένες Διεργασίες Οξείδωσης για την επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων, Πανεπιστημιακές Παραδόσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Χανιά.

Πετράκης Ι, (2012) Διάσπαση της φαρμακευτικής ουσίας σερτραλίνης σε υδατικά διαλύματα, υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου (UV/H_2O_2)'Μεταπτυχιακή διατριβή, Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

Πούλιος Ι. (19970 Προχωρημένες οξειδωτικές μέθοδοι αντιρύπανσης. Πανεπιστημιακές σημειώσεις. Α.Π.Θ

Φροντιστής Ζ. (2011) Απομάκρυνση διαταρακτών ενδοκρινικής δράσης από την υδατική φάση με την χρήση προχωρημένων διεργασιών οξείδωσης, Διδακτορική Διατριβή, διατριβή, Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.