ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

<u>ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ</u>

‘Διάσπαση της τεχνητής γλυκαντικής ουσίας σουκραλόζης σε υδατικά διαλύματα, παρουσία υπεριώδους ακτινοβολίας και υπεροξειδίου του υδρογόνου(UV/H_2O_2)’

Εκπόνηση:Κουρουνιώτη Ευσταθία

Επιβλέπων καθηγητής: Ξεκουκουλωτάκης Νικόλαος

Χανιά, 2013

‘Φωτόλυση της τεχνητής γλυκαντικής ουσίας σουκραλόζης σε υδατικά διαλύματα, υπό την παρουσία υπεριώδους ακτινοβολίας και υπεροξειδίου του υδρογόνου (UV/H_2O_2).’

Κουρουνιώτη Ευσταθία

Εργαστήριο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών και Επεξεργασίας Αποβλήτων

Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος

Πολυτεχνείο Κρήτης

Χανιά 2013

Εξεταστική επιτροπή

Ξεκουκουλωτάκης Νικόλαος (επιβλέπων)

Βενιέρη Δανάη

Διαμαντόπουλος Ευάγγελος

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι τεχνητές γλυκαντικές ουσίες αποτελούν πλέον μια σημαντική ομάδα προσθετικών των τροφίμων, που χρησιμοποιούνται σε τρόφιμα, αναψυκτικά, φαρμακευτικά προϊόντα και σε ορισμένα είδη ζαχαροπλαστικής. Διαθέτουν την απαραίτητη γλυκύτητα χωρίς να προσδίδουν θερμίδες κατά την κατανάλωσή τους, γεγονός που τις καθιστά υποκατάστατα της ζάχαρης κυρίως για τους διαβητικούς αλλά και για όσους επιθυμούν να ελέγξουν το σωματικό βάρος. Η βιομηχανία τροφίμων προωθεί ιδιαίτερα τα τελευταία χρόνια τις γλυκαντικές ουσίες, συχνά με τον προσδιορισμό 'διαιτητικές', προβάλλοντας έτσι το κύριο χαρακτηριστικό τους.

Η τεχνητή γλυκαντική ουσία σουκραλόζη, γνωστή και με την εμπορική ονομασία Splenda, έχει ανιχνευθεί σε αστικά λύματα και επιφανειακά νερά σε πολλές χώρες της Ευρώπης και στην Αμερική. Η εμφάνισή της στο περιβάλλον προκάλεσε το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας και οδήγησε στη διεξαγωγή πολλών ερευνών με σκοπό τη διερεύνηση πιθανότητας τοξικών επιδράσεων σε εκτός στόχου οργανισμούς από την κατανάλωσή της. Πρόκειται για μια σταθερή χημική ένωση, η οποία μεταβολίζεται ελάχιστα στον ανθρώπινο οργανισμό και δε βιοδιασπάται στο περιβάλλον.

Στην παρούσα εργασία, έγινε εφαρμογή της οξειδωτικής μεθόδου UV/ H_2O_2 σε υδατικά διαλύματα σουκραλόζης αρχικής συγκέντρωσης 10 mg/L. Συγκεκριμένα, τα υδατικά διαλύματα επεξεργάστηκαν με την υπεριώδη ακτινοβολία UV-C (254nm) παρουσία H_2O_2 σε υδατικές μήτρες υπερκάθαρου νερού. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (20-25 ˚C). Δείγματα λήφθηκαν για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης της σουκραλόζης, του H_2O_2 και του ολικού οργανικού άνθρακα.Οι συγκεντρώσεις του H_2O_2 κυμάνθηκαν με βάση τη στοιχειομετρική αναλογία

σουκραλόζης – H_2O_2 μεταξύ 5.125-102.5 mg/L (0.25-5 eq). Παράλληλα κατασκευάστηκαν διαλύματα προκειμένου να εξεταστεί πιθανή διάσπαση της σουκραλόζης παρουσία χουμικών οξέων, NO_3^-, CO_3^{2-} και Fe^{3+}.Τέλος μελετήθηκε η επίδραση του PH στο ρυθμό διάσπασης της σουκραλόζης.

Τα πειράματα έδειξαν ότι η σουκραλόζη δε φωτολύεται καθώς δεν απορροφά ακτινοβολία. Η εφαρμογή υπεριώδους ακτινοβολίας με την παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου οδηγεί στην απομάκρυνση της σουκραλόζης. Η αύξηση της συγκέντρωσης των ριζών υδροξυλίου οδηγεί στην αύξηση του ρυθμού απομάκρυνσης της σουκραλόζης από τα υδατικά διαλύματα. Η ταχύτερη απομάκρυνση επιτεύχθηκε σε στοιχειομετρική συγκέντρωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου τρεις φορές μεγαλύτερη από την ισοδύναμη (3eq). Σε μεγαλύτερη συγκέντρωση (5eq) δεν παρατηρήθηκε αύξηση του ρυθμού απομάκρυνσης. Επίσης, από την επεξεργασία των μετρήσεων φάνηκε ότι το PH δεν επηρεάζει το ρυθμό διάσπασης της σουκραλόζης. Τέλος, παρατηρήσαμε ότι με την παρουσία ιόντων τρισθενούς σιδήρου (Fe^{3+}) σε διάλυμα σουκραλόζης και με την εφαρμογή υπεριώδους ακτινοβολίας απουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου αυξήθηκε ο ρυθμός διάσπασης της σουκραλόζης.

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα για την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας

- τον κύριο Ξεκουκουλωτάκη Νικόλαο, για την εμπιστοσύνη της ανάθεσης της εργασίας, την καθοδήγηση και την άριστη συνεργασία.
- Την κυρία Βενιέρη Δανάη και τον κύριο Διαμαντόπουλο Ευάγγελο, για τη συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή.
- την Τυροβολά Κωνσταντίνα, για την ουσιαστική βοήθεια στη διεξαγωγή των εργαστηριακών πειραμάτων και την καθημερινή στήριξή της.
- την Δρόσου Κατερίνα, για τη βοήθεια στις πειραματικές διαδικασίες και για το ευχάριστο περιβάλλον εργασίας.
- την οικογένειά μου και τους φίλους μου.

Περιεχόμενα

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία χρόνια, η εμφάνιση αναδυόμενων ρυπαντών στο περιβάλλον έχει προκαλέσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας καθώς η εμφάνισή τους εκτείνεται σε περιβαλλοντικά ύδατα (επιφανειακά και υπόγεια) αλλά και σε λύματα. Τα υπόγεια ύδατα αποτελούν σημαντική πηγή πόσιμου νερού και η υψηλή προστασία τους αποτελεί αναγκαιότητα για την ανθρώπινη υγεία. Πηγές ρύπανσης μπορεί να αποτελούν η γεωργία, τα αστικά λύματα, τα βιομηχανικά απόβλητα. Συνεπώς η λήψη μέτρων για την προστασία τους κρίνεται απαραίτητη. Σύμφωνα με τον παγκόσμιο οργανισμό υγείας (World Health Organization WHO), η έλλειψη καθαρού νερού επηρεάζει έναν στους τρεις ανθρώπους σε κάθε ήπειρο ενώ η κατάσταση χειροτερεύει καθώς οι ανάγκες για οικιακή και βιομηχανική χρήση αυξάνονται. Η εξοικονόμηση νερού, ως μέτρο αντιμετώπισης, ωστόσο δεν είναι αρκετό για να επιλύσει τα προκύπτοντα προβλήματα. Ως εκ τούτου η αποκατάσταση του νερού των λυμάτων και η επαναχρησιμοποίησή του, αποτελούν τον πλέον αποτελεσματικό τρόπο, ειδικότερα για τις άγονες χώρες.

Ορισμένοι από τους συχνά εμφανιζόμενους αναδυόμενους ρυπαντές είναι οι φαρμακευτικές ουσίες και προϊόντα προσωπικής φροντίδας, προσθετικά της βενζίνης και άλλες ομάδες μικρορυπαντών.Το κύριο χαρακτηριστικό τους είναι ότι δε χρειάζεται να παραμείνουν στο περιβάλλον προκειμένου να επιφέρουν αρνητικές επιδράσεις εφόσον παρουσιάζουν μεγάλο ποσοστό μεταφοράς, γεγονός που συνεπάγεται τη συνεχή εισαγωγή τους στο περιβάλλον (Verlicchi, Galletti, 2009).

Εκτός από τις ενεργές φαρμακευτικές ενώσεις και προϊόντα προσωπικής φροντίδας, τα οποία αποτελούν αναδυόμενους ρυπαντές των αστικών λυμάτων, ιδιαίτερο επιστημονικό ενδιαφέρον αποδίδεται τελευταία σε τεχνητές γλυκαντικές ουσίες. Η εμφάνισή τους σε υδάτινους αποδέκτες, η τύχη τους στο περιβάλλον και η οικοτοξικότητά τους αποτελούν πεδία έρευνας καθώς, δύο εκ των ουσιών αυτών, η ακεσουλφάμη και η σουκραλόζη, βρέθηκαν σε δείγματα πόσιμου νερού σε συγκεντρώσεις πολύ μεγαλύτερες των φαρμακευτικών ουσιών που ήδη προαναφέρθηκαν και άλλων ανθρωπογενών οργανικών ρύπων (Lange et al 2012). Η διατήρηση των τεχνητών γλυκαντικών υλών κατά την επεξεργασία λυμάτων και η εμφάνισή τους σε επιφανειακά νερά τις καθιστά ύποπτες καθώς είναι δυνατό να εμφανίζονται και σε πόσιμο νερό.

Η πρόοδος στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων έχει οδηγήσει τελευταία στην ευρεία χρήση των προηγμένων οξειδωτικών μεθόδων. Η αποτελεσματικότητά τους στη διάσπαση υδάτινων ρυπαντών σε χαμηλές και υψηλές συγκεντρώσεις έχει σαν αποτέλεσμα την ολοένα και μεγαλύτερη εφαρμογή τους στην επεξεργασία αστικών και υπόγειων υδάτων. Από τις πιο γνωστές οξειδωτικές μεθόδους είναι οι διεργασίες διοξειδίου του τιτανίου/υπεριώδης ακτινοβολία TiO_2/UV, υπεροξείδιο του υδρογόνου/υπεριώδης ακτινοβολία H_2O_2/UV και η αντίδραση Fenton.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, έγινε εφαρμογή της οξειδωτικής μεθόδου UV/H_2O_2 για τη διάσπαση της τεχνητής γλυκαντικής ουσίας σουκραλόζης, σε υδατικά διαλύματα με αρχική συγκέντρωση 10mg/L και αρχικού όγκου 450 mL.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Βιβλιογραφική ανασκόπηση

1.1 Γενικά

Τα τελευταία χρόνια η ρύπανση του περιβάλλοντος εξαιτίας της μεγάλης τεχνολογικής προόδου και της ραγδαίας βιομηχανικής ανάπτυξης έχει πάρει επικίνδυνες και σε πολλές περιπτώσεις καταστροφικές διαστάσεις για τη γήινη βιόσφαιρα. Οι ρύποι που εισέρχονται στο περιβάλλον μπορούν να προκαλέσουν άμεσα αναγνωρίσιμες επιδράσεις ή να δημιουργήσουν δευτερογενώς διαταραχές στην βιολογική τροφική αλυσίδα, οι οποίες μπορούν να ανιχνευθούν μετά από μεγάλα χρονικά διαστήματα.

Οι ρύποι διακρίνονται σε

I. αυτούς που ρυπαίνουν λόγω της ποσότητάς τους, δηλαδή υπάρχουν μέσα στα φυσικά οικοσυστήματα ή αναγνωρίζονται από αυτά και αφομοιώνονται σε κανονικές ποσότητες, όμως σε μεγαλύτερες προκαλούν διαταραχές (διοξείδιο του άνθρακα, οργανικά απόβλητα)
II. αυτούς που δεν υπάρχουν ή δεν αναγνωρίζονται από τα οικοσυστήματα και ρυπαίνουν λόγω της χημικής τους σύστασης (βαρέα μέταλλα, πλαστικά, απορρυπαντικά).

Η ρύπανση διακρίνεται σε ατμοσφαιρική ρύπανση, ρύπανση υδάτων και ρύπανση εδάφους. Ωστόσο η μεταφορά των ρύπων ανάμεσα στο νερό, το έδαφος και τον αέρα αποτελεί ένα σύνηθες φαινόμενο.

1.2 Ρύπανση εδαφών

Με τον όρο ρύπανση του εδάφους εννοείται οποιαδήποτε ανεπιθύμητη αλλαγή στα φυσικά, χημικά και βιολογικά χαρακτηριστικά του εδάφους, η οποία είναι ή μπορεί υπό προϋποθέσεις να γίνει ζημιογόνος για τον άνθρωπο και τους υπόλοιπους φυτικούς και ζωικούς οργανισμούς.Η ρύπανση του εδάφους συμβαίνει όταν συγκεντρώνονται σε αυτό ρυπογόνες ουσίες σε ποσότητες που αλλοιώνουν τη σύστασή του, προκαλούν βλάβες στους οργανισμούς και διαταράσσουν τα οικοσυστήματά του.Οι ρυπογόνες ουσίες συγκεντρώνονται στο έδαφος από την ατμόσφαιρα (τοξικές ουσίες που πέφτουν με τη βροχή) και από το νερό που κυκλοφορεί και μεταφέρει ρύπους. Κύριες αιτίες ρύπανσης του εδάφους αποτελούν η χρήση χημικών λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων στη σύγχρονη γεωργία και η απόρριψη των οικιακών και βιομηχανικών αποβλήτων στο περιβάλλον.

Η ρύπανση του εδάφους έχει δυσάρεστα αποτελέσματα για το περιβάλλον και κατ’επέκταση για τους ζωντανούς οργανισμούς.Οι τοξικές ουσίες στο χώμα μολύνουν τον υδροφόρο ορίζοντα επιβαρύνοντας την υγεία του ανθρώπου. Ακόμα ορισμένοι φυτικοί οργανισμοί δε μεταβολίζουν πλήρως αυτές τις ουσίες με αποτέλεσμα να αυξάνεται η συγκέντρωσή τους στη φυτική μάζα και διαμέσου των τροφικών αλυσίδων να περνούν στον άνθρωπο.

Το έδαφος είναι πρακτικά μη ανανεώσιμος φυσικός πόρος αφού χρειάζεται εκατοντάδες χρόνια για να δημιουργηθεί. Είναι δέκτης όλων των επιδράσεων από τις ανθρώπινες δραστηριότητες και μπορεί να καταστραφεί πολύ γρήγορα (διάβρωση)

1.3 Ρύπανση ατμόσφαιρας

Η ατμοσφαιρική ρύπανση και οι επιπτώσεις της στην ποιότητα του αέρα και στο περιβάλλον αποτελούν ένα από τα σημαντικότερα περιβαλλοντικά προβλήματα παγκοσμίως. Οι σημαντικότεροι ατμοσφαιρικοί ρύποι είναι το διοξείδιο και μονοξείδιο του άνθρακα (CO_2, CO), οι μη μεθανικές οργανικές ενώσεις, το μεθάνιο, τα αιωρούμενα σωματίδια και οι παραμένοντες οργανικοί ρύποι. Οι εκπομπές τους είναι αποτέλεσμα ανθρωπογενών και φυσικών διεργασιών και προκαλούν τόσο βραχυπρόθεσμες όσο και μακροπρόθεσμες επιτπώσεις στο περιβάλλον. Σε αυτές περιλαμβάνονται η υποβάθμιση της ποιότητας του αέρα , η αύξηση της οξύτητας των υδάτινων αποδεκτών και των ατμοσφαιρικών κατακρημνίσεων, οι κλιματικές αλλαγές και τέλος η έκθεση του ανθρώπου και των οικοσυστημάτων σε επικίνδυνες χημικές ενώσεις (Λαζαρίδης,2010).

Για την πλειοψηφία των ρυπαντών είναι διαθέσιμα τα δεδομένα των συγκεντρώσεών τους σε αστικούς χώρους αλλά δεν είναι διαθέσιμα τα δεδομένα για τις επιπτώσεις τους στον άνθρωπο, στα φυτά και στα ζώα. Στην περίπτωση αυτή για την εκτίμηση της επικινδυνότητας των ρυπαντών αυτών χρησιμοποιούνται πειραματικά δεδομένα από την έκθεση θηλαστικών ζώων στους ρύπους. Όταν όμως είναι διαθέσιμα επιδημιολογικά δεδομένα που αφορούν ανθρώπους , χρησιμοποιούνται με άμεση προτεραιότητα για την αξιολόγηση της επικινδυνότητας και τα δεδομένα από ζώα χρησιμοποιούνται ως συμπληρωματικά.

Η εφαρμογή ορίων για ατμοσφαιρικούς ρύπους είναι ένα μόνο κομμάτι μιας ολοκληρωμένης διαχείρισης και στρατηγικής.Περιορισμός των εκπομπών , ποινές για υπερβάσεις και οικονομικές παρεμβάσεις αποτελούν επιπλέον στοιχεία μιας ολοκληρωμένης πολιτικής.

1.4 Ρύπανση υδάτινων οικοσυστημάτων

Οι θεμελιώδεις γνώσεις των βασικών ρύπων και των ιδιοτήτων του νερού αποτελούν τη βάση για την κατανόηση των διεργασιών επεξεργασίας των λυμάτων. Μια ουσία χαρακτηρίζεται ως **ρύπος** εφόσον η συγκέντρωσή της στο νερό είναι αρκετά μεγαλύτερη απ'αυτή που συνήθως συναντάται στα φυσικά αποθέματα του γλυκού νερού. Τοξικός ρύπος είναι ο ρύπος που δύναται να προκαλέσει σοβαρή βλάβη ή θάνατο σε ανθρώπους ή ζώα. Με τον όρο ρύπανση υδάτων εννοούμε την οποιαδήποτε ανεπιθύμητη αλλαγή στα φυσικά, χημικά και βιολογικά χαρακτηριστικά του νερού των θαλασσών, λιμνών ή ποταμών, η οποία μπορεί υπό προϋποθέσεις να γίνει ζημιογόνος για τον άνθρωπο, τους υπόλοιπους φυτικούς και ζωικούς οργανισμούς και γενικότερα τις συνθήκες ζωής.

Η ρύπανση των υδάτων δημιουργείται με την απελευθέρωση ρύπων σε θάλασσες, ποτάμια η λίμνες, οι οποίοι είτε διαλύονται στο νερό, είτε επιπλέουν είτε κατακάθονται στον πυθμένα.Στον υδάτινο ορίζοντα καταλήγουν οι ατμοσφαιρικοί ρύποι και οι ρύποι του εδάφους, μέσω της βροχόπτωσης και της απορροής.

1.4.1 Ποιοτικά χαρακτηριστικά νερών

Τα χαρακτηριστικά των νερών και των λυμάτωνν ταξινομούνται σε φυσικά, χημικά και βιολογικά. Στα φυσικά χαρακτηριστικά περιλαμβάνται η θερμοκρασία, η αγωγιμότητα, η θολότητα, το χρώμα, η οσμή και τα στερεά.Τα χημικά χαρακτηριστικά χωρίζονται σε οργανικά και ανόργανα. Στην κατηγορία των οργανικών περιλαμβάνονται το COD (χημικά απαιτούμενο οξυγόνο) , BOD (βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο) και TOC (ολικός οργανικός άνθρακας). Στα ανόργανα, κατατάσσονται το pH, τα χλωριούχα, το άζωτο, ο φώσφορος , το θείο, η αλκαλικότητα, τα μέταλλα και αέρια. Τέλος, στα βιολογικά χαρακτηριστικά του νερού ανήκουν τα βακτήρια (για την εκτίμηση της παρουσίας παθογενών βακτηρίων και την αποτελεσματικότητα της απολύμανσης), ειδικοί μικροοργανισμοί (για την εκτίμηση της παρουσίας ειδικών μικροοργανισμών καθώς και της παρουσίας αυτών που σχετίζονται με την επαναχρησιμοποίηση των λυμάτων) και η τοξικότητα (Σημειώσεις μαθήματος ΄Ελεγχος ρύπανσης νερών', Ψυλλάκη,).

1.4.2 Πηγές ρύπανσης νερών

Οι πηγές ρύπανσης υδάτινων οικοσυστημάτων μπορούν να διακριθούν σε φυσικές και ανθρωπογενείς.Στις φυσικές περιλαμβάνονται διεργασίες όπως η αποσάθρωση και η διάβρωση του εδάφους, οι ηφαιστειακές εκρήξεις, φωτοχημικές αντιδράσεις. Στις ανθρωπογενείς περιλαμβάνονται γεωργικές (χρήση λιπασμάτων, φυτοφάρμακα), αστικές (ανεπεξέργαστα αστικά λύματα, οικιακά απόβλητα) και βιομηχανικές (ανεπεξέργαστα απόβλητα βιομηχανικής δραστηριότητας).

Πίνακας 1.1: Πηγές ρύπανσης υδάτινων οικοσυστημάτων (ecodonet.gr)

Φυσικές πηγές	Ανθρωπογενείς πηγές		
	Γεωργικές	Αστικές	Βιομηχανικές
Αποσάθρωση και διάβρωση εδάφους, Πυρκαγιές, Ηφαιστειακές εκρήξεις, Εκπομπές χημικών από βιολογική αποσύνθεση οργανισμών, Φωτοχημικές αντιδράσεις, Σχηματισμός αιωρούμενων σωματιδίων στη θάλασσα	Λιπάσματα Φυτοφάρμακα Τοξικά παράγωγα καλλιεργειών Απόβλητα ζώων Ιχθυοκαλλιέργειες	Απόβλητα εγκαταστάσεων επεξεργασίας αστικών λυμάτων Ανεπεξέργαστα αστικά λύματα Απόβλητα από αστικές εργασίες όπως καθαρισμοί δρόμων, υλικά κατασκευών κλπ. Αυθαίρετη εναπόθεση σκουπιδιών	Ανεπεξέργαστα απόβλητα βιομηχανικής δραστηριότητας Εξόρυξη Ορυκτών

1.4.3 Επεξεργασία υγρών αποβλήτων

Η απορρύπανση ενός υγρού αποβλήτου μπορεί να ακολουθήσει μια ή περισσότερες από τις παρακάτω διεργασίες επεξεργασίας(Βλυσίδης,2006):

- Προεπεξεργασία
- Πρωτογενή επεξεργασία
- Δευτερογενή επεξεργασία
- Τριτογενή επεξεργασία

Κατά την προεπεξεργασία λαμβάνουν οι χώρα διεργασίες όπως

- ❖ απομάκρυνση ανδρομερών
- ❖ απομάκρυνση ελαίων και λιπών
- ❖ απομάκρυνση άμμου, εξισορρόπηση παροχής, εξομάλυνση ρυπαντικού φορτίου.

Στην πρωτογενή επεξεργασία περιλαμβάνονται διεργασίες και τεχνικές όπως

- ❖ εξουδετέρωση αποβλήτων
- ❖ κροκίδωση κολλοειδών
- ❖ συσσωμάτωση κροκιδωμένων κολλοειδών
- ❖ απομάκρυνση κροκιδωμάτων

Στη δευτερογενή επεξεργασία περιλαμβάνονται τεχνικές οξείδωσης και σταθεροποίησης όπως

- ❖ Χημική οξείδωση (φωτοκαταλυτική οξείδωση, ηλεκτρολυτική οξείδωση, οξείδωση με αντιδράσεις Fenton, οξείδωση με υπερήχους, οξείδωση με UV σε συνδυασμό με H_2O_2, O_3)
- ❖ Βιολογική οξείδωση

Τέλος η τριτογενής επεξεργασία περιλαμβάνει την απομάκρυνση υπολλειματικών θρεπτικών, τη διήθηση των αιωρούμενων στερεών , την απολύμανση, την απόσμηση και τον αποχρωματισμό.

1.5 Αναδυόμενοι ρυπαντές

Τα τελευταία χρόνια, η παρουσία ενός μεγάλου αριθμού ρύπων στα φυσικά νερά έχει προκαλέσει το επιστημονικό ενδιαφέρον. Πρόκειται για ρύπους που ανιχνεύονται σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από ng/L έως mg/L. Η παρουσία τους στο νερό έχει προκαλέσει έντονη ανησυχία σχετικά με τις μακροχρόνιες επιπτώσεις τους στον άνθρωπο όσο και στο περιβάλλον. Στην κατηγορία αυτή κατατάσσονται φαρμακευτικές ουσίες και προϊόντα προσωπικής φροντίδας, ναρκωτικά (illicit drugs), ορμόνες και στεροειδή, νανοϋλικά και χαρακτηρίζονται ως αναδυόμενοι ρύποι. Για πολλές από τις χημικές ενώσεις που συνιστούν τους μικρορυπαντές όπως και για τα παράγωγα προϊόντα του μεταβολισμού τους, δεν έχει εκτιμηθεί πιθανή πρόκληση τοξικότητας στον άνθρωπο αλλά και στα υδάτινα οικοσυτήματα.

Πηγές των αναδυόμενων ρυπαντών που καταλήγουν στις υδάτινες μάζες, μπορεί να είναι τα νοικοκυριά, η κατανάλωση φαρμάκων και άλλων χημικών προϊόντων, αγροτικές εργασίες με τη χρήση φυτοφαρμάκων καθώς και τα βιομηχανικά απόβλητα.

Πολλοί από τους ξενοβιοτικούς οργανισμούς εμφανίζονται εξαιρετικά σταθεροί και η πλήρης απομάκρυνσή τους με τις ήδη υπάρχουσες διεργασίες επεξεργασίας είναι δύσκολη. Η διήθηση με χρήση μεμβρανών και η προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα αποτελούν διεργασίες απομάκρυνσης υδάτινων ρυπαντών σε υδατικές μήτρες με μεγάλη αποτελεσματικότητα. Ωστόσο, η απομάκρυνση οργανικών μικρορυπαντών περιορίζεται κατά την προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα ενώ κατά τη διήθηδη, οι εναπομείναντες ουσίες στο φίλτρο απαιτούν περαιτέρω επεξεργασία. Στον αντίποδα, εμφανίζονται οι προηγμένες τεχνολογίες οξείδωσης ως πλέον αποτελεσματικές για τον έλεγχο και την επεξεργασία οργανικών μικρορυπαντών (Shu, Bolton , Belosevic 2012).

1.5.1 Φαρμακευτικές ουσίες και προϊόντα προσωπικής φροντίδας PPCPs

Οι φαρμακευτικές ουσίες αποτελούν μια κατηγορία οργανικών ρύπων που ανιχνεύονται στις μέρες μας στα υδατικά συστήματα. Υπάρχουν διάφορες μεθοδολογίες οι οποίες εφαρμόζονται για τον προσδιορισμό τους στο περιβάλλον, ωστόσο υπάρχουν αρκετές δυσκολίες στην κατηγοριοποίηση των διάφορων χημικών ενώσεων που ανιχνεύονται. Κάποιες από τις συχνότερα ανιχνεύσιμες φαρμακευτικές ουσίες είναι τα αντιβιοτικά, τα αναλγητικά, τα αντιφλεγμονώδη, ρυθμιστικοί παράγοντες λιπιδίων και τα αντικαταθλιπτικά. Η παρουσία τους στο περιβάλλον, ώθησε τους επιστήμονες στο να προσδιορίσουν τις επιδράσεις που μπορεί να έχουν αυτές οι ουσίες στους εκτός στόχου οργανισμούς και στο να αναπτύξουν μια προσέγγιση για πιθανή τοξικότητα αυτών σε υδρόβιους οργανισμούς αλλά και στον άνθρωπο. Η ποσοτικοποίηση των φαρμακευτικών ουσιών και η παρακολούθηση αυτών στα φυσικά νερά παρουσιάζει αρκετές δυσκολίες μιας και ανιχνεύονται σε μικρές συγκεντρώσεις και σε πολύπλοκες ενώσεις πολλών διαφορετικών μορίων. Αν και οι συγκεντρώσεις που έχουν ανιχνευθεί έως σήμερα κυμαίνονται από ng/L έως μg/L , φαίνεται ότι είναι ικανές να προκαλέσουν τοξικές επιδράσεις. Τα νοσοκομειακά λύματα και οι φαρμακοβιομηχανίες είναι οι κύριες πηγές εκροής φαρμακευτικών ουσιών στο περιβάλλον. Άλλες πηγές μπορεί να είναι εκροές από χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων, η απευθείας απόρριψη φαρμάκων στο περιβάλλον και οι εφαρμογές αυτών στην κτηνοτροφία (Πετράκης,2012).

Ουσίες από προϊόντα προσωπικής φροντίδας (εντομοαπωθητικά) έχουν ανιχνευθεί σε υδατικές μήτρες προερχόμενες από ποτάμια, λίμνες και υπόγεια νερά στα οποία υπάρχει εισροή ακατέργαστων αλλά και επεξεργασμένων λυμάτων. Κάποιες από τις ουσίες αυτές μπορεί να προκαλέσουν οικολογική επιβάρυνση, δημιουργώντας αντιμικροβιακή αντοχή ή ενδοκρινική διαταραχή (Yang, Flower,Singer 2011). Οι επιδράσεις των ουσιών αυτών στην ανθρώπινη υγεία ακόμα δεν έχουν προσδιοριστεί. Συνήθως εμφανίζονται σε μικροσυγκεντρώσεις στα αστικά λύματα ενώ η απομάκρυνσή τους στους σταθμούς επεξεργασίας λυμάτων είναι πολύ μικρή.

1.5.2 Τεχνητές γλυκαντικές ουσίες

Οι τεχνητές γλυκαντικές ουσίες χρησιμοποιούνται στην παρασκευή χιλιάδων προϊόντων ανά τον κόσμο. Πρόκειται για προσθετικά τροφίμων τα οποία αποδίδουν γλυκύτητα στην τροφή και παρέχουν ελάχιστες θερμίδες. Ως εκ τούτου χρησιμοποιούνται ευρέως σε προϊόντα διαίτης καθώς και στη διατροφή των διαβητικών. Συνήθως χρησιμοποιείται συνδυασμός των ουσιών αυτών κατά την παρασκευή των προϊόντων, προκειμένου να χρησιμοποιηθεί μικρότερη ποσότητα αυτών αλλά και για να επιτευχθεί η επιθυμητή γλυκύτητα.

Οι τεχνητές γλυκαντικές ουσίες χαρακτηρίζονται για τη σταθερότητά τους ως ενώσεις και αυτό γιατί πρέπει να διατηρούν τη γλυκαντική τους δύναμη καθ’όλο το χρονικό διάστημα αποθήκευσης των προϊόντων, μπορεί να βρεθούν σε αρκετά όξινες συνθήκες (ανθρακούχα αναψυκτικά) όπως και σε υψηλές θερμοκρασίες (κατά το ψήσιμο των προϊόντων). Εκτός από τρόφιμα και αναψυκτικά, τέτοιες ουσίες βρίσκονται σε οδοντόπαστες, στοματικά διαλύματα και φαρμακευτικές ουσίες. (Scheurer Diss)

Υπάρχουν δύο κατηγορίες γλυκαντικών υλών. Η πρώτη αφορά στις ύλες έντονης γλυκύτητας (intense sweeteners), που έχουν πολλαπλάσια γλυκύτητα από τη ζάχαρη αλλά αποδίδουν ελάχιστες θερμίδες και η δεύτερη κατηγορία αφορά στα γλυκαντικά όγκου ή πολυόλες (bulk sweeteners), τα οποία είναι συνήθως το ίδιο γλυκά ή και λιγότερο από τη ζάχαρη.

Οι πιο γνωστές τεχνητές γλυκαντικές ουσίες (intense sweeteners) είναι η ακεσουλφάμη, η ασπαρτάμη, η νεοτάμη, η σακχαρίνη, τα κυκλαμικά άλατα και η σουκραλόζη (Πίνακας 1.1). Η επίδραση που μπορεί να έχουν τέτοιες ουσίες στην ανθρώπινη υγεία αλλά και στο περιβάλλον, αποτελεί πεδίο έρευνας για τους επιστήμονες. Πρόσφατες έρευνες, σε σταθμό επεξεργασίας λυμάτων στη Γερμανία, έδειξαν συγκεντρώσεις κυκλαμικών σε δείγματα λυμάτων μεγαλύτερες από 190 μg/L, μερικές δεκάδες μg/L για την ακεσουλφάμη και τη σακχαρίνη και περίπου 1 μg/L για τη σουκραλόζη. Για τη σακχαρίνη και τα κυκλαμικά, το ποσοστό απομάκρυνσης κατά την επεξεργασία των λυμάτων ξεπέρασε το 90 %, ωστόσο, η ακεσουλφάμη και η σουκραλόζη εμφανίστηκαν εξαιρετικά σταθερές (Scheurer Diss). Η σταθερότητά τους, η διαλυτότητά τους στο νερό, η μικρή προσρόφησή τους στα στερεά και η υψηλή ευαισθησία στις νέες αναλυτικές μεθόδους ανίχνευσης, καθιστούν τις δύο αυτές ουσίες, ACE και SUC , ιδανικούς δείκτες ανθρωπογενών λυμάτων.

Πίνακας 1.2 : Γλυκαντική δύναμη των τεχνητών γλυκαντικών ουσιών

Sweetener	**Relative sweetness(sucrose =1)**	**Aftertaste**
Acesulfame-K	150-200	Very slight bitter
Aspartame	160-220	Prolonged sweetness
Cyclamate	30-40	Prolonged sweetness- At high concentrations a distinct sweetness-sour lingering
Neotame	7000-13000	Not unpleasant
Saccharin	300-600	Bitter metallic
Sucralose	400-800	Not unpleasant
Stevioside	250-300	Bitter and unpleasant

1.5.2.1 Τύχη στο περιβάλλον

Από τις περισσότερο διαδεδομένες γλυκαντικές ύλες που ήδη προαναφέρθηκαν, η ακεσουλφάμη, η σουκραλόζη, τα κυκλαμικά και η σακχαρίνη ανιχνεύθηκαν σε διαφορετικές συγκεντρώσεις σε διάφορες υδατικές μήτρες. Αναλύσεις δειγμάτων σε λύματα, μέτρησαν τιμές συγκεντρώσεων μέχρι και 100 μg/L (Lange 2012). Στο περιβάλλον, η μείωση της συγκέντρωσης μπορεί να οφείλεται στη βιολογική αποδόμηση (κυρίως για τη σακχαρίνη και τα κυκλαμικά) και στη διάλυση (για την ακεσουλφάμη και τη σουκραλόζη).

Τα επίπεδα συγκέντρωσης της ακεσουλφάμης και της σουκραλόζης, σε υπόγεια και επιφανειακά νερά, στα οποία εισρέουν νερά λυμάτων, κυμαίνονται σε τιμές μέχρι και 1 μg/L (Lange 2012). Οι συγκεντρώσεις τους σε ποτάμια και λίμνες εμφανίζονται να κυμαίνονται από νανογραμμάρια στο λίτρο έως μικρογραμμάρια στο λίτρο. Από τις έρευνες που πραγματοποιήθηκαν φαίνεται ότι η εμφάνιση των ουσιών αυτών στα επιφανειακά ύδατα σχετίζεται άμεσα με την εισροή αστικών λυμάτων (Lange 2012). Η ακεσουλφάμη, σε μεγαλύτερο ποσοστό σε σχέση με τις άλλες ουσίες ανιχνεύθηκε και σε υπόγεια νερά, σε συγκεντρώσεις μέχρι και 1μg/L.Έρευνες που πραγματοποιήθηκαν επίσης σε δείγματα χωνεμένης ιλύος στη Σουηδία έδειξαν ότι οι γλυκαντικές ουσίες δεν προσροφώνται στα στερεά της λάσπης. Απεναντίας, οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν στα δείγματα αυτά ήταν ίδιες για όλες τις γλυκαντικές ουσίες (εκτός των κυκλαμικών που διασπάστηκαν κατά την επεξεργασία) με αυτές στα ανεπεξέργαστα λύματα.

Η πρώτη γλυκαντική ουσία που ανιχνεύθηκε σε δείγματα νερού βρύσης είναι η ακεσουλφάμη (Lange et al 2012). Συγκεκριμένα, ανιχνεύθηκε στη Σουηδία σε συγκεντρώσεις μέχρι και 2.6μg/L. Αποτελεί επίσης τη γλυκαντική ουσία με τη μεγαλύτερη μετρηθείσα συγκέντρωση σε πόσιμο νερό (7.2μg/L). Τέτοιες συγκεντρώσεις ανθρωπογενών και ξενοβιοτικών χημικών ουσιών σε πόσιμο νερό είναι εξαιρετικά σπάνιες.

1.5.2.2 Δείκτες ανθρωπογενούς ρύπανσης

Όπως προαναφέρθηκε, οι τεχνητές γλυκαντικές ουσίες αποτελούν αναδυόμενους ρυπαντές καθώς εμφανίζονται σε αστικά λύματα αλλά και στα διάφορα υδατικά συστήματα. Φαίνεται ότι παρουσιάζουν χαμηλή οικοτοξικότητα, ωστόσο, υπάρχουν ενδείξεις ότι μπορούν να επηρεάσουν τα υδάτινα οικοσυστήματα, κυρίως η σουκραλόζη, καθώς 'μιμείται' κατά κάποιο τρόπο τη σακχαρόζη, η οποία συμμετέχει σε βιολογικές διεργασίες, όπως είναι η φωτοσύνθεση και συμμετέχει στην τροφική αλυσίδα των οικοσυστημάτων αυτών. Παρ'όλα αυτά, οι τεχνητές γλυκαντικές ουσίες έχουν τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν ως δείκτες ανθρωπογενών λυμάτων, γεγονός που εξαρτάται από την τύχη τους στο περιβάλλον. Ο προσδιορισμός της τύχης των ανθρωπογενών λυμάτων στο περιβάλλον, είναι καθοριστικής σημασίας και αφορά τόσο την ανθρώπινη υγεία όσο και τη διατήρηση των περιβαλλοντικών οικοσυστημάτων.

Ένας ιδανικός δείκτης, θα πρέπει κατ'αρχάς να είναι χαρακτηριστικός για την πηγή, να αποβάλλεται στο περιβάλλον σε επαρκείς ποσότητες και να υποδεικνύει ποσοτικά την έκταση της ρύπανσης, ενώ θα πρέπει ταυτόχρονα να επιδέχεται γρήγορη και εύθικτη ανάλυση. Οι βακτηριακοί δείκτες χρησιμοποιούνται ευρέως στην επεξεργασία των αστικών λυμάτων ωστόσο παρουσιάζουν μειονεκτήματα όπως η περιορισμένη εξειδίκευση σε πηγές, ο μικρός χρόνος παραμονής στα φυσικά νερά και η χρονοβόρα ανάλυση. Εναλλακτικά, προτείνονται άλλοι χημικοί δείκτες, όπως ορισμένα παράγωγα μεταβολισμού των φαρμακευτικών ουσιών, κάποιων τροφίμων και αναψυκτικών.

Οι τεχνητές γλυκαντικές ουσίες αποτελούν ρυπαντές υδάτων με σχετικά μεγάλη εξειδίκευση στα αστικά λύματα.Η ακεσουλφάμη, η σουκραλόζη, η σακχαρίνη και τα κυκλαμικά θεωρούνται υποφήφιες ουσίες-δείκτες.Εκ των τεσσάρων, η ακεσουλφάμη και η σουκραλόζη παρουσιάζουν μικρή απομάκρυνση από σταθμούς επεξεργασίας λυμάτων, ενώ οι συγκεντρώσεις της σακχαρίνης και των κυκλαμικών μειώνονται σημαντικά μετά την επεξεργασία. Σύμφωνα με έρευνα που πραγματοποιήθηκε (Buerge et al 2009), η ακεσουλφάμη φαίνεται να αποτελεί τον ιδανικό δέικτη αστικών λυμάτων σε φυσικά νερά, κυρίως υπόγειων υδάτων.Οι συγκεντρώσεις που ανιχνεύθηκαν στα δείγματα από την εκροή μονάδας επεξεργασίας λυμάτων ήταν ίδιες με αυτές των δειγμάτων που πάρθηκαν από το υπόγειο υδροφορέα.

1.5.2.3 Τοξικότητα

Αρκετές έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί με αντικείμενο την επίδραση των γλυκαντικών υλών στην ανθρώπινη υγεία καθώς και τη σχέση τους με την εμφάνιση καρκίνου, ημικρανίας, ηπατοτοξικότητας. Η επιστημονική κοινότητα ωστόσο συνεχίζει να εξετάζει το ζήτημα καθώς καμία έρευνα δεν έχει αποδείξει τη σχετιζόμενη τοξικότητα με τις γλυκαντικές ουσίες και αρκετές είναι οι έρευνες που αποδεικνύουν την ασφάλεια κατανάλωσης αυτών.Οι περισσότερες εκ των εξεταζόμενων ουσιών δε μεταβολίζονται στο ανθρώπινο σώμα και κατ’επέκταση θεωρούνται ασφαλείς. Ωστόσο, κάποιοι επιστήμονες διαφωνούν υποστηρίζοντας ότι τα προϊόντα του μεταβολισμού τους προκαλούν αρνητικές επιπτώσεις σε ποντίκια, αρουραίους και σκύλους.

Αρκετό ενδιαφέρον έχει αποδοθεί στη μελέτη των επιπτώσεων των υποκαταστάτων της ζάχαρης σε διαβητικούς και αυτό γιατί τέτοιες ουσίες περιλαμβάνονται πλέον στο καθημερινό διατροφολόγιό τους. Πρόσφατη έρευνα που πραγματοποιήθηκε το 2007 από τους Ferland, Brassard και Poirier, έδειξε ότι η κατανάλωση της ασπαρτάμης από διαβητικούς, αντίθετα με τα αναμενόμενα αποτελέσματα, οδήγησε στην αύξηση του επιπέδου γλυκόζης και ινσουλίνης του αίματος (The potential toxicity of artificial sweeteners). Μια άλλη έρευνα (Soffritti et al.2007) κατέληξε σε ενδείξεις πιθανής καρκινογένεσης σε αρουραίους-έμβρυα στους οποίους χορηγήθηκε ασπαρτάμη. Οι αρσενικοί παρουσίασαν κακοήθεις όγκους ενώ παρατηρήθηκαν περιστατικά εμφάνισης λευκαιμίας σε αρσενικούς και θηλυκούς αρουραίους.Τα αποτελέσματα ήταν σύμφωνα με παλαιότερες δημοσιεύσεις, που συσχέτιζαν πιθανή τοξικότητα από την κατανάλωση ασπαρτάμης κατά την κυοφορία. Η δόση που τους χορηγήθηκε προσέγγιζε την ημερήσια αποδεκτή τιμή κατανάλωσης για τους ανθρώπους. Παρόμοιες έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί και για τις υπόλοιπες τεχνητές γλυκαντικές ουσίες, ωστόσο, οι πιθανές αρνητικές επιπτώσεις δεν έχουν επαληθευθεί για τον ανθρώπινο οργανισμό (The potential toxicity of artificial sweeteners).

Πίνακας 1.3 Τοξική επίδραση τεχνητών γλυκαντικών ουσιών

			Manifestations of Toxicity in Humans	
Common Name	***Known Metabolites***	***ADI (mg/kg/d)***	***Acute***	***Chronic***
Acesulfame-K		15	Headache	Clastogenic, genotoxic at high doses, thyroid tumors in rats
Aspartame	Methanol, aspartic acid, phenylalanine	50	Headache, dry mouth, dizziness, mood change, nausea, vomiting, reduced seizure threshold, thrombocytopenia	Lymphomas, leukemias in rats
Cyclamate	Cyclohexylamine	1		Bladder cancer in mice, testicular atrophy in mice
Neotame	De-esterified neotame, methanol	2	Headache, hepatotoxic at high doses	Lower birth rate, weight loss (due to decreased consumption at higher doses)
Saccharin	O-sulfamoylbenzoic acid	5	Nausea, vomiting, diarrhea	Cancer in offspring of breast-fed animals, low birth weight, bladder cancer, hepatotoxicity
Sucralose		5	Diarrhea	Thymus shrinkage and cecal enlargements in rats

ADI = acceptable daily intake.

1.5.3 Σουκραλόζη

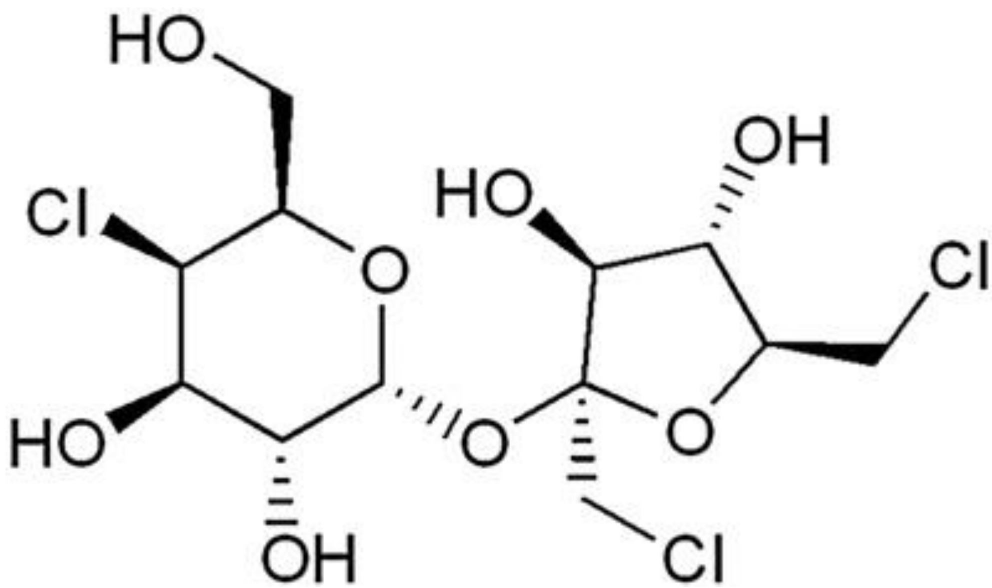
Η σουκραλόζη,ή αλλιώς γνωστή με την εμπορική ονομασία Splenda, είναι τεχνητή γλυκαντική ουσία η οποία έχει ανιχνευθεί σε επιφανειακά ύδατα και υδάτινες εκροές καθώς και υπόγεια νερά σε Αμερική και Ευρώπη. Η σουκραλόζη ανακαλύφθηκε τυχαία το 1976 όταν μία Βρετανική εταιρεία ζάχαρης έψαχνε τρόπους να χρησιμοποιήσει τη σακχαρόζη σαν χημικό ενδιάμεσο. Κατά τη διεξαγωγή των εργαστηρίων κατασκεύαζαν αλογονομένα σάκχαρα και στη συνέχεια τα επεξεργάζονταν. Μια παρεξήγηση οδήγησε στην ανακάλυψη ότι μερικά χλωριωμένα σάκχαρα είναι γλυκά και με εξαιρετικά μεγάλη γλυκαντική δύναμη (the potential toxicity of artificial sweeteners).

Η σουκραλόζη έχει 600 φορές μεγαλύτερη γλυκαντική δύναμη από τη σακχαρόζη και δεν περιέχει θερμίδες.Το 1998 η Ευρωπαϊκή Αρχή Ασφάλειας Τροφίμων ενέκρινε τη σουκραλόζη ως πρόσθετο σε 15 κατηγορίες τροφίμων ενώ το 1999 ενέκρινε τη χρήση της σε όλα τα τρόφιμα. Η σουκραλόζη χρησιμοποιείται ως επιτραπέζια γλυκαντική ουσία γνωστή και ως Splenda. Χρησιμοποιείται σε αναψυκτικά, σε τσίχλες, σε χυμούς, σε ζελατίνες ζαχαροπλαστικής και σε ορισμένα φαρμακευτικά προϊόντα όπως οι οδοντόπαστες και τα στοματικά διαλύματα. Η επιτρεπόμενη καθημερινή λαμβανόμενη ποσότητα σουκραλόζης,σύμφωνα με τον παγκόσμιο οργανισμό υγείας WHO (World Health Organization),είναι τα 15 mg/kg (Tollefsen).

1.5.3.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες της σουκραλόζης

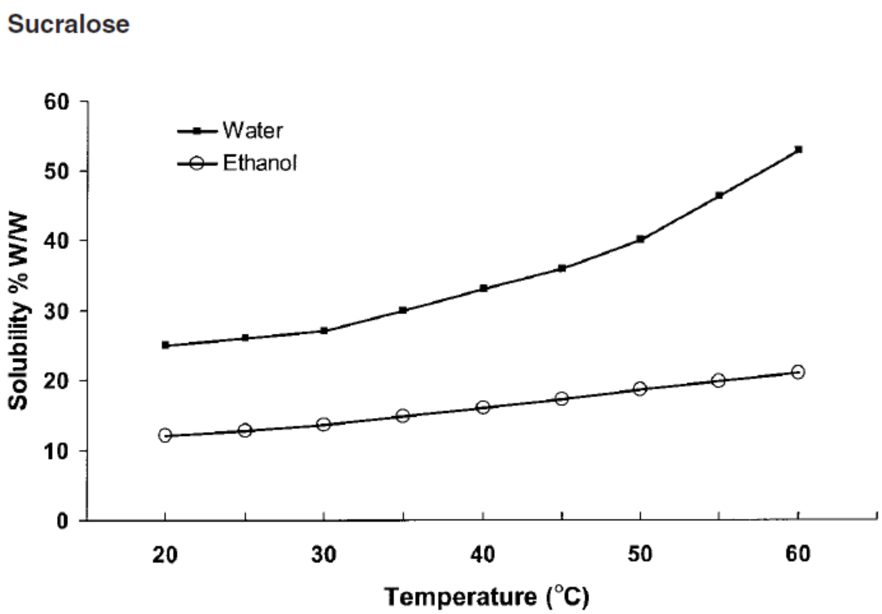
Η σουκραλόζη είναι στην ουσία ένα μόριο σακχαρόζης στο οποίο τρεις από τις υδροξυλικές ομάδες έχουν αντικατασταθεί από άτομα χλωρίου (σχήμα 1.1) . Είναι άοσμη, έχει λευκή κρυσταλλική δομή, και έχει υψηλό σημείο τήξης (Πίνακας 1.4). Εμφανίζει υψηλή σταθερότητα σε όξινες συνθήκες και υψηλές θερμοκρασίες και μεταβολίζεται ελάχιστα στα θηλαστικά. Είναι εξαιρετικά διαλυτή στο νερό και στην αιθανόλη και παρουσιάζει χαμηλό ρυθμό βιοδιάσπασης στο περιβάλλον.

Σχήμα 1.1 Σουκραλόζη



Η σουκραλόζη υδρολύεται με πολύ αργό ρυθμό στους δύο μονοσακχαρίτες 1,6-dicholorofructose (1,6-DCF) και 4-chlorogalactose (4-CG) κάτω από εξαιρετικά όξινες συνθήκες, ωστόσο στα φυσικά νερά σπάνια λαμβάνει χώρα ο σχηματισμός τους. Η χημική σταθερότητά της την καθιστά κατάλληλη για αντικατάστατο της ζάχαρης στην παραγωγή τροφίμων (Tollefsen). Η επίδρασή της στο PH των διαλυμάτων είναι αμελητέα και το ιξώδες των διαλυμάτων σουκραλόζης είναι σχεδόν ίδιο με αυτών της σακχαρόζης (alternative sweetener book).

Διάγραμμα 1.1:Διαλυτότητα της σουκραλόζης σε νερό και αιθανόλη



Η διαλυτότητα της σουκραλόζης στο νερό παίρνει τιμές από 28.3g/100ml στους 20˚C μέχρι 66g/100ml στους 60 ˚C. Η αντίστοιχη διαλυτότητα στην αιθανόλη εκτείνεται από 9.5g/100ml στους 20 ˚C μέχρι 18.9 g/100ml στους 60 ˚C.

Πίνακας 1.4: Φυσικοχημικές ιδιότητες της σουκραλόζης

Μοριακό βάρος (g/mol)	397,64
Σημείο τήξης(˚C)	236,8
Πίεση ατμών (mm Hg)	$3{,}25*10^{-14}$
Διαλυτότητα στο νερό(g/L, 20˚C)	282
Σταθερά του Henry	$3.99*10^{-19}$
Log K_{ow} (octanol-water coefficient 20˚C)	-0,49[2]
Log K_{AW} (air-water coefficient)	-16,8
Log K_{OC} (soil-organic carbon coefficient)	-0,7 to 1,0
Log BCF (Bioconcentration factor)	0,5

1.5.3.2 Τύχη στο περιβάλλον

Η σουκραλόζη δε μεταβολίζεται στον ανθρώπινο οργανισμό με αποτέλεσμα, το 92% της εισερχόμενης στον οργανισμό ποσότητας, να αποβάλλεται σχεδόν αμετάβλητη (78.3% στα περιττώματα και 14.4% στα ούρα). Στα ρεύματα των λυμάτων μπορεί να ανοργανοποιηθεί σε μικρό ποσοστό μέσω μικροβιακής δράσης ενώ η απομάκρυνση σε μονάδα επεξεργασίας λυμάτων φτάνει το 5-20 %. Συνήθως αποβάλλεται αναλλοίωτη από τις μονάδες επεξεργασίας και σε συγκεντρώσεις που ξεκινούν από ng/L και φτάνουν τα 119μg/L (Πίνακας 1.5). Οι περισσότερες αναφορές έχουν ως μέγιστη συγκέντρωση της ουσίας σε απόβλητα 0.4-11μg/L.

Πίνακας 1.5 Συγκέντρωση σουκραλόζης σε διαφορετικές υδατικές μήτρες

Δείγματα	**Συγκέντρωση (μg/L)**	**Πηγές**
Εισροή αποβλήτων	0.4-16	Green ey al 2008
Εκροή αποβλήτων	0.4-119	Dye et al 2007
Επεξεργασμένα λύματα	0.004-10	Ferrer and Thurman 2010
Επιφανειακά ύδατα	0.001-1.9	Ferrer and Thurman 2010
Θαλάσσια ύδατα	0.007-0.39	Green et al 2008, Mead et al 2009
Υπόγεια ύδατα	0.6-2.4	Ferrer and Thurman 2010
Πόσιμο νερό	0.05-2.4	Mawhinney et al 2011

Το υδάτινο οικοσύστημα είναι ο κύριος αποδέκτης των παράγωγων προϊόντων των διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα στο νερό, όπως φωτοχημικές και βιοχημικές διεργασίες αποδόμησης, υδρόλυση και οι οποίες με τη σειρά τους αποτελούν κύριους παράγοντες για την τύχη και έκθεση της σουκραλόζης στο περιβάλλον. Η υψηλή διαλυτότητα στο νερό και η χαμηλή πίεση ατμών έχουν σαν αποτέλεσμα αμελητέα εξαέρωση της σουκραλόζης από την επιφάνεια του νερού στην ατμόσφαιρα.

1.5.3.3 Τοξικότητα

Η σουκραλόζη , εξαιτίας της εμφάνισής της στο περιβάλλον και λόγω της περιορισμένης βιοδιάσπασής της , αποτελεί αντικείμενο εκτενών ερευνών για πιθανή τοξικότητα στους υδρόβιους οργανισμούς. Πρόσφατα ο οργανισμός προστασίας του περιβάλλοντος (Environmental Protection Agency) συμπεριέλαβε τη σουκραλόζη στην κατηγορία των αναδυόμενων ρύπων. Συγκεκριμένα η ανησυχία της επιστημονικής κοινότητας εντοπίζεται στην πιθανότητα η γλυκαντική ουσία αυτή να συσσωρεύεται σε συγκεντρώσεις ικανές να επηρεάσουν τους εκτός στόχου οργανισμούς που ζουν σε υδάτινα οικοσυστήματα. Πειράματα που πραγματοποιήθηκαν για την εκτίμηση βιοσυσσώρευσης της σουκραλόζης σε υδρόβιους οργανισμούς (φύκια, ψάρια), προέκυψε ότι η σουκραλόζη δε βιοσυσσωρεύεται στους ιστούς των οργανισμών αυτών (Lillicrap et al.2010).

Στους ανθρώπους, η δια του στόματος χορήγηση της σουκραλόζης , σε ποσότητα 1 mg/kg (μάζας σώματος) την ημέρα, δείχνει ότι μέσω του πεπτικού σωλήνα εξαλείφεται το μεγαλύτερο μέρος της δόσης αυτής (78.3%) ενώ μέσω των ούρων αποβάλλεται ένα μικρό ποσοστό (14.5%). Ακόμα και σε υψηλές συγκεντρώσεις , το ποσοστό αποβολής μέσω των ούρων αποδείχθηκε σταθερό κάτι που μπορεί να σημαίνει τη μείωση της δόσης λόγω απορρόφησης από τον οργανισμό (Grice, Goldsmith). Η ενδοφλέβια χορήγηση ποσότητας σουκραλόζης σε αρουραίους, της τάξης των 2 έως 20 mg/kg σωματικής μάζας, είχε ως αποτέλεσμα την αποβολή της δόσης αυτής μέσω των ούρων σε ποσοστό 80% και την αποβολή μέσω περιττωμάτων σε ποσοστό 9-16% . Ωστόσο, όταν η χορήγηση της σουκραλόζης όταν έγινε δια της στοματικής κοιλότητας, σε ποσότητες 10 -1000 mg/kg, τότε το ποσοστό απομάκρυνσης μέσω των ούρων ήταν κάτω από 5% , δείχνοντας ότι η σουκραλόζη απορροφάται στον εντερικό σωλήνα και αποβάλλεται αναλλοίωτη μέσω των περιττωμάτων σε διάστημα 24 ωρών, ανεξαρτήτως της αρχικής δόσης και του φύλου του ζώου. (Rodero, A. B.; Rodero, L. S. & Azoubel, R. Toxicity of sucralose in humans ,2009)

Έρευνες με κύριο στόχο την πιθανή καρκινογένεση από την κατανάλωση σουκραλόζης δεν απέφερε θετικές ενδείξεις. Η σουκραλόζη απορροφάται ελάχιστα στον ανθρώπινο οργανισμό και δεν συσσωρεύεται. Ακόμα και μετά από παρατεταμένη έκθεση του οργανισμού στη σουκραλόζη, δε βρέθηκε καμία αιματολογική, βιοχημική ή κλινική επίδραση (Grice, Goldsmith 2000, Brusick, Grotz 2010).

1.6 Προηγμένες διεργασίες οξείδωσης (AOPs)

Οι προηγμένες διεργασίες οξείδωσης χρησιμοποιούνται ευρέως για την απομάκρυνση ανθεκτικών οργανικών συστατικών από βιομηχανικά και αστικά λύματα. Πιο συγκεκριμένα, σκοπός των μεθόδων αυτών είναι η ανοργανοποίηση ή μετατροπή των οργανικών αυτών ρύπων σε άλλες απλές, ανόργανες χημικές ενώσεις. Πρόκειται για διεργασίες οξείδωσης που έχουν ως κύριο μηχανισμό τη δημιουργία ιδιαίτερα δραστικών ελεύθερων ριζών (κυρίως ριζών υδροξυλίου). Οι ρίζες υδροξυλίου (HO·) αποτελούν το ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο μετά το φθόριο και επιπλέον δε ρυπαίνουν το περιβάλλον. Ο μηχανισμός δράσης των ριζών υδροξυλίου σε οργανικά μόρια είναι πολύπλοκος και περιλαμβάνει μεταφορά ηλεκτρονίων και αποσπάσεις ή προσθήκες ελευθέρων ριζών. Η πολυπλοκότητα των μηχανισμών αυτών δεν επιτρέπει τον εύκολο προσδιορισμό όλων των παραγόμενων προϊόντων μιας οξείδωσης.

Οι ρίζες υδροξυλίου αντιδρούν με οργανικές ενώσεις αποσπώντας άτομα υδρογόνου (κορεσμένοι υδρογονάνθρακες) ή προστίθενται στο μόριο (ακόρεστοι ,αρωματικοί υδρογονάνθρακες),δημιουργώντας υπεροξειδικές ρίζες. Οι τελευταίες προκαλούν οξειδωτικές θερμικές αντιδράσεις, οι οποίες τελικά οδηγούν στην πλήρη μετατροπή των οργανικών ενώσεων σε CO_2, H_2O και ανόργανα άλατα (Stasinakis,2008):

$$\boldsymbol{RH + \cdot OH \rightarrow R \cdot + H_2O}\ \textbf{(1.1)}$$

$$\boldsymbol{R\cdot + O_2 \rightarrow RO_2}\ \textbf{(1.2)}$$

$$\boldsymbol{RO_2 \rightarrow CO_2 + ανόργανα\ άλατα}\ \textbf{(1.3)}$$

Ένας μεγάλος αριθμός μεθόδων ταξινομούνται υπό την ευρεία έννοια των AOPs (Πίνακας 1.6). Οι περισσότερες από αυτές χρησιμοποιούν συνδυασμό ισχυρά οξειδωτικών μέσων (π.χ H_2O_2, O_3) με καταλύτες και ακτινοβολία (υπεριώδη, ορατή). Όπως προκύπτει από τη βιβλιογραφία, οι διεργασίες διοξειδίου του τιτανίου/υπεριώδης ακτινοβολία TiO_2/UV, υπεροξείδιο του υδρογόνου /υπεριώδης ακτινοβολία H_2O_2/UV και η αντίδραση Fenton είναι οι πιο δημοφιλείς στην επεξεργασία λυμάτων (Stasinakis, 2008).

Πίνακας 1.6 :AOPs (Stasinakis 2008)

Hydrogen peroxide/UV light	Ozone/Titanium dioxide
Hydrogen peroxide/ozone	Fenton's reactions (Fe^{2+}/H_2O_2, $H_2O_2/Fe^{2+/}UV$)
Titanium dioxide/UV	Sonolysis
Ozone/UV	Ozone sonolysis
Ozone/UV/Hydrogen peroxide	Catalytic oxidation
Ozone/Titanium dioxide/Hydrogen peroxide	Supercritical water oxidation

Οι κυριότερες φυσικοχημικές παράμετροι της υδατικής μήτρας (νερό και υγρά απόβλητα) οι οποίες επηρεάζουν την απόδοση των προηγμένων διεργασιών οξείδωσης είναι (Ξεκουκουλωτάκης):

- η συγκέντρωση χημικών ειδών (HCO_3^-, CO_3^-)
- το pH
- η συγκέντρωση των φυσικών οργανικών ενώσεων του νερού (NOM)
- η παρουσία μεταλλικών ιόντων στην αναγμένη τους μορφή (κυρίως ιόντων σιδήρου Fe(II) και μαγγανίου Mn(II)
- η διαπερατότητα της υδατικής μήτρας ως προς την υπεριώδη ακτινοβολία.

Οι παραπάνω παράμετροι δρουν είτε παγιδεύοντας τις ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου, δρουν δηλαδή ως παρεμποδιστές (scavengers),είτε απορροφώντας την υπεριώδη ακτινοβολία η οποία απαιτείται για το σχηματισμό των ριζών υδροξυλίου (Ξεκουκουλωτάκης).

1.7 Εφαρμογή των AOPs στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων

1.7.1 Διοξείδιο του τιτανίου/Υπεριώδης ακτινοβολία(TiO_2/UV)

Στην εφαρμογή της μεθόδου αυτής, το διοξείοδιο του τιτανίου (ως ημιαγωγός) απορροφά την υπεριώδη ακτινοβολία και παράγει υδροξυλικές ρίζες.Κατά την ακτινοβόλιση του ημιαγωγού, δημιουργούνται αρνητικά φορτισμένα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας (conduction band electrons,e^-) και ζεύγη θετικά φορτισμένων οπών στη ζώνη σθένους (valence band holes, h^+). Τα ηλεκτρόνια αντιδρούν με το διαλυμένο οξυγόνο παράγουν ανιόντα υπεροξειδικών ριζών και τα ζεύγη οπών αντιδρούν με το νερό και παράγουν υδροξυλικές ρίζες (Stasinakis):

$$\boldsymbol{TiO_2 + hv \rightarrow e_{cb} + h^+} \ \textbf{(1.4)}$$

$$\boldsymbol{e_{cb} + O_2 \rightarrow O_2^- \bullet} \ \textbf{(1.5)}$$

$$\boldsymbol{h^+ + H_2O \rightarrow H^+ + HO \bullet} \ \textbf{(1.6)}$$

Με την παρουσία ριζών υδροξυλίου, οι οργανικές ενώσεις μπορούν να οξειδωθούν προς διοξείδιο του άνθρακα, νερό και ανόργανα ιόντα.

Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι η δυνατότητα εφαρμογής σε περιβαλλοντικές συνθήκες, η δυνατή χρήση ηλιακής ακτινοβολίας και η απουσία ορίων στη μεταφορά μάζας όταν νανοσωματίδια χρησιμοποιούνται ως φωτοκαταλύτες. Ακόμα, το διοξείδιο του τιτανίου είναι φθηνό, εμπορικά διαθέσιμο, φωτοχημικά σταθερό και μη τοξικό.

Οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της μεθόδου είναι: το αρχικό οργανικό φορτίο, η ποσότητα του καταλύτη, το είδος του αντιδραστήρα, ο χρόνος ακτινοβόλισης, το pH του διαλύματος, η παρουσία ιόντων.

1.7.2 Υπεροξείδιο του υδρογόνου / υπεριώδης ακτινοβολία(H_2O_2/UV)

Κατά την εφαρμογή της μεθόδου αυτής, η υπεριώδης ακτινοβολία (200-280nm) χρησιμοποιείται για να σπάσει το δεσμό O-O του υπεροξειδίου του υδρογόνου και να δημιουργήσει εν συνεχεία ρίζες υδροξυλίου.Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι (Stasinakis,2008):

$$H_2O_2 + hv \rightarrow 2OH \bullet \quad (1.7)$$

$$H_2O_2 + HO \bullet \rightarrow HO_2 \bullet + H_2O \quad (1.8)$$

$$H_2O_2 + HO_2 \bullet \rightarrow HO \bullet + H_2O + O_2 \quad (1.9)$$

$$2HO \bullet \rightarrow H_2O_2 \quad (1.10)$$

$$2HO_2 \bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (1.11)$$

$$HO\bullet + HO_2 \bullet \rightarrow H_2O + O_2 \quad (1.12)$$

Η τεχνική αυτή μπορεί να εφαρμοστεί στην επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων για την απομάκρυνση οργανικών ρύπων από επεξεργασμένα υγρά αστικά απόβλητα τα οποία προορίζονται για επαναχρησιμοποίηση, την απομάκρυνση οργανικών ρύπων και παραπροϊόντων απολύμανσης από το πόσιμο νερό και την επεξεργασία υγρών αποβλήτων με σκοπό τη βελτίωση της βιο-διάσπασης του οργανικού τους φορτίου (Ξεκουκουλωτάκης).

Ένα μειονέκτημα αυτής είναι ότι δεν είναι δυνατή η χρήση ηλιακής ακτινοβολίας. Επίσης το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) παρουσιάζει μικρή απορρόφηση στην υπεριώδη ακτινοβολία με αποτέλεσμα, εάν η υδατική μήτρα απορροφά μεγάλα ποσά ενέργειας, τότε ένα μεγάλο μέρος της ακτινοβολίας που εφαρμόζεται στον αντιδραστήρα χάνεται.Ειδικά σχεδιασμένοι αντιδραστήρες απαιτούνται για την εφαρμογή της μεθόδου ενώ παράλληλα χρειάζεται και ο προσδιορισμός του υπολειμματικού H_2O_2.

Οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της μεθόδου είναι η αρχική συγκέντρωση του οργανικού ρύπου, η ποσότητα του H_2O_2, το pH του διαλύματος και ο χρόνος της αντίδρασης.

1.7.3 Αντίδραση Fenton

Το αντιδραστήριο Fenton, ένα μίγμα δισθενούς σιδήρου (καταλύτης) και υπεροξειδίου του υδρογόνου (οξειδωτικός παράγοντας), είναι γνωστό ως ισχυρό οξειδωτικό για οργανικούς ρύπους.Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την εφαρμογή της μεθόδου είναι (Stasinakis, 2008):

$$\boldsymbol{Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + HO\bullet} \quad \textbf{(1.13)}$$

$$\boldsymbol{Fe^{2+} + HO\bullet \rightarrow Fe^{3+} + OH^-} \quad \textbf{(1.14)}$$

$$\boldsymbol{HO\bullet + RH \rightarrow H_2O + R\bullet} \quad \textbf{(1.15)}$$

$$\boldsymbol{R\bullet + Fe^{3+} \rightarrow R^+ + Fe^{2+}} \quad \textbf{(1.16)}$$

Η τεχνική αυτή περιλαμβάνει την παραγωγή ριζών υδροξυλίου μέσω της φωτόλυσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου και του αντιδραστηρίου Fenton. Υπό την παρουσία της υπεριώδους ακτινοβολίας ο παραγόμενος τρισθενής σίδηρος μετατρέπεται σε δισθενή παράγοντας ρίζες υδροξυλίου:

$$Fe^{3+} + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + HO\bullet \text{ (1.17)}$$

Ένα μεγάλο μειονέκτημα της οξειδωτικής αυτής μεθόδου είναι ότι μετά την κατεργασία τα ιόντα σιδήρου πρέπει να απομακρυνθούν. Αυτό επιτυγχάνεται συνήθως με την αύξηση του pH του διαλύματος οπότε τα ιόντα Fe^{3+} καταβυθίζονται ως αδιάλυτο ίζημα $Fe(HO)_3$ (Ξεκουκουλωτάκης).

Οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την τεχνική αυτή είναι το pH του διαλύματος, η ποσότητα του δισθενούς σιδήρου, η συγκέντρωση του H_2O_2, η αρχική συγκέντρωση του ρύπου καθώς και η παρουσία άλλων ιόντων.

1.8 Υπεριώδης ακτινοβολία

Υπεριώδης ακτινοβολία ονομάζεται η περιοχή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με μήκος κύματος μικρότερο από του ορατού φωτός και μεγαλύτερο από της x-ray που κυμαίνεται περίπου μεταξύ 400 και 100 νανόμετρα. Το όνομα προκύπτει από το φάσμα της ακτινοβολίας αυτής, που περιέχει μήκη κύματος με συχνότητες υψηλότερες από το ιώδες χρώμα του ορατού φάσματος. Οι συχνότητες αυτές δεν είναι ορατές στον άνθρωπο ωστόσο είναι ορατές για έναν αριθμό εντόμων και πουλιών.

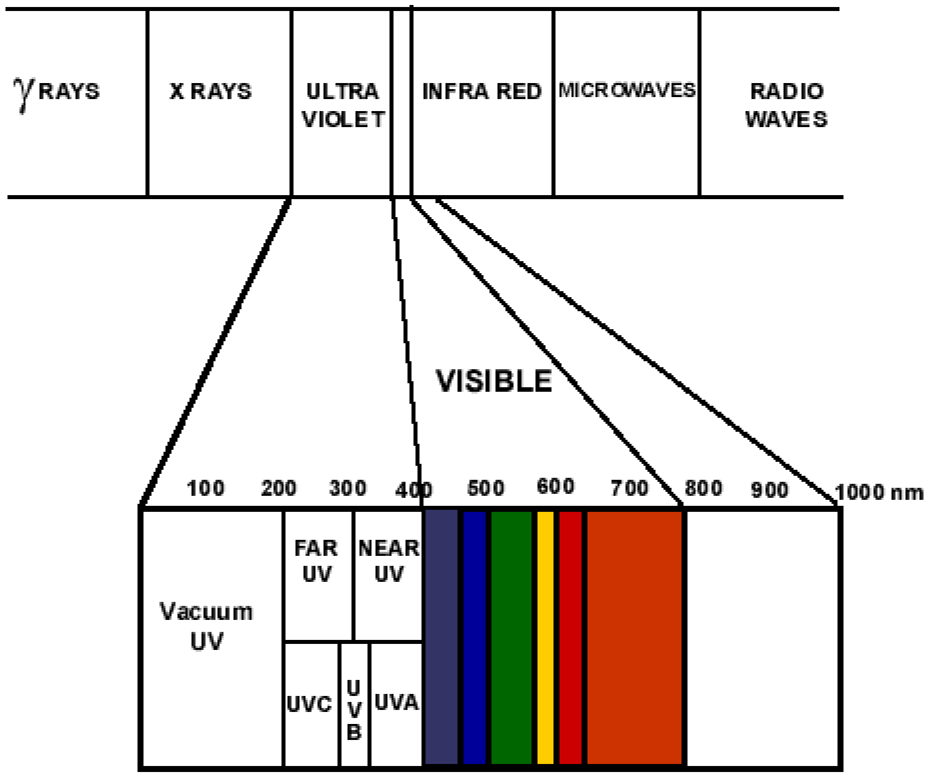
Η υπεριώδης ακτινοβολία χωρίζεται σε 4 υποπεριοχές

- Vacuum UV (VUV): 100-200 nm
- UV-C: 200-280 nm
- UV-B: 280-315 nm
- UV-A:315-400 nm

Το σχήμα 1.2 απεικονίζει το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα από τα 100 ως τα 1000 nm.

Η περιοχή του φάσματος της υπεριώδους ακτινοβολίας με το μεγαλύτερο ενδιαφέρον για τη διαδικασία της φωτόλυσης είναι μεταξύ 200-280nm (UVc) , μήκη κύματος στα οποία οι ρύποι και τα συστατικά του νερού (διαλυμένες οργανικές και ανόργανες ουσίες) απορροφούν ενέργεια.

Σχήμα 1.2 :Ηλεκτομαγνητικό φάσμα από 100-1000nm



Ακόμα η περιοχή μεταξύ 100-200 nm (VUV) παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τις προηγμένες διεργασίες οξείδωσης, καθώς οι ακτινοβολίες αυτές απορροφούνται από το νερό, σύμφωνα με την αντίδραση 1.18 , παράγοντας αντιδραστικά στοιχεία τα οποία επάγουν οξειδωτική αποικοδόμηση των διαλυμένων οργανικών ρύπων (Parsons,2004)

$$H_2O + h\nu\ (\lambda<190\ nm) \rightarrow H\bullet + \bullet OH\ (1.18)$$

1.9 Φωτόλυση

1.9.1 Γενικά

Με τον όρο φωτόλυση αναφερόμαστε στη μέθοδο η οποία σχετίζεται με την αλληλεπίδραση του τεχνητού ή φυσικού φωτός με το μόριο–στόχο και την επαγωγή φωτοχημικών αντιδράσεων, οι οποίες μπορούν να οδηγήσουν στην άμεση αποδόμησή του σε ενδιάμεσα προϊόντα, των οποίων η περαιτέρω αποσύνθεση επιτυγχάνει ανόργανα τελικά προϊόντα. Η αποτελεσματικότητα της φωτολυτικής αποδόμησης εξαρτάται από παράγοντες όπως το φάσμα απορρόφησης του ρύπου, την κβαντική απόδοση στη φωτόλυση, τη συγκέντρωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου και το είδος της υδατικής μήτρας (Πετράκης, 2012).

Η αποδόμηση των οργανικών ενώσεων μπορεί να λάβει χώρα είτε μέσω της άμεσης φωτόλυσης είτε μέσω της έμμεσης. Η έμμεση φωτόλυση βασίζεται κυρίως στο σχηματισμών ριζών υδροξυλίου (•OH) μέσω της άμεσης φωτόλυσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) ή μέσω διαδικασιών όπως η αντίδραση φώτο-Fenton και η φωτοκατάλυση. Στην άμεση φωτόλυση ο ρύπος απορροφά την προσπίπτουσα ακτινοβολία και υπόκειται σε αποδόμηση ξεκινώντας από τη διεγερμένη κατάσταση. Όμως, οι χαμηλές συγκεντρώσεις που συνήθως απαντώνται στα ρυπασμένα ύδατα και γενικά η χαμηλή απόδοση της φωτοδιάσπασης που προέρχεται από την απορρόφηση της ακτινοβολίας, έχουν ως αποτέλεσμα να περιορίζουν την βιομηχανική εφαρμογή της άμεσης φωτόλυσης, εν αντιθέσει με τις τεχνολογίες που βασίζονται στον σχηματισμό των ριζών υδροξυλίου (Πετράκης,2012).

Ένα οργανικό μόριο μπορεί να υποστεί φωτοχημικό μετασχηματισμό εάν απορροφήσει ενέργεια ώστε να μεταβεί σε ηλεκτρονιακά διεγερμένη κατάσταση και συγχρόνως, ο χημικός μετασχηματισμός της διεγερμένης κατάστασης να είναι ανταγωνιστικός της διαδικασίας επαναφοράς στη θεμελιώδη κατάσταση (Parsons,2004).

Στις διεργασίες οξείδωσης, η άμεση φωτόλυση και η δημιουργία ριζών υδροξυλίου αποτελούν τον κύριο κορμό εφαρμογής.Η άμεση φωτόλυση μιας ένωσης Μ περιγράφεται από την εξίσωση

$$\boldsymbol{M + hv \rightarrow \pi\rho o\ddot{\iota}\acute{o}\nu\tau\alpha} \textbf{ (1.19)}$$

Η αναλογία φωτόλυσης σε ένα συγκεκριμένο όγκο περιγράφεται από την εξίσωση

$$\boldsymbol{r_M^{photo} = -\Phi_M f_M\left(\frac{E'_a}{\Delta V}\Delta A\right)} \textbf{ (1.20)}$$

όπου Φ_M είναι η κβαντική απόδοση της ένωσης (mol/Enstein) , η οποία ορίζεται ως το κλάσμα των φωτονίων που αποσυνθέτουν την ένωση προς το συνολικό αριθμό φωτονίων που απορροφούνται από την ένωση. E'_a είναι η αναλογία απορροφούμενων φωτονίων που ακτινοβολούνται σε συγκεκριμένη επιφάνεια στο συγκεκριμένο όγκο. Ο παράγοντας f_M εκφράζει το κλάσμα των φωτονίων που απορροφούνται από την ένωση προς το συνολικό αριθμό φωτονίων που απορροφά ο όγκος (Wols,Hofman-Caris, 2011).

1.9.2 Μηχανισμοί αντίδρασης στη φωτόλυση με UV ακτινοβολία

Η ηλεκτρονιακά διεγερμένη κατάσταση RX* που παράγεται κατά την απορρόφηση ακτινοβολίας, είναι εξαιρετικά ενεργητική και δύναται είτε να επανέλθει στην αρχική (θεμελιώδη) κατάσταση μέσω φυσικών διαδικασιών (όπως φθορισμός, φωσφορισμός ή non-radiative deactivation) είτε να υποβληθεί σε 'σκοτεινές' (θερμές) χημικές αντιδράσεις.Οι πιο συνηθισμένες χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη διαδιακασία διέγερσης περιγράφονται παρακάτω (Parsons,2004):

$$\mathbf{RX + hv \rightarrow RX* \ (1.21)}$$

$$\mathbf{RX* \rightarrow (R\bullet \ldots \bullet X)_{cage} \rightarrow R\bullet + \bullet X \ (1.22)}$$

$$\mathbf{(R\bullet \ldots \bullet X)_{cage} \rightarrow RX \ (1.23)}$$

$$\mathbf{RX* \rightarrow (R^{+\cdot} \ldots X^{-})_{cage} \rightarrow R^{+} + X^{-} \ (1.24)}$$

$$\mathbf{RX* + O_2 \rightarrow RX^{+\bullet} + O_2^{-\bullet} \ (1.25)}$$

$$\mathbf{RX* + {}^{3}O_2 \rightarrow RX + {}^{1}O_2 \ (1.26)}$$

Το σπάσιμο του ομολυτικού δεσμού (Εξ.1.22), αποτελεί τον κύριο χημικό μηχανισμό και εμφανίζεται στο 'κλουβί' του διαλύτη. Οι ρίζες που διαφεύγουν από το 'κλουβί' του διαλύτη υφίστανται περαιτέρω οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις.Οι οργανικοί ρύποι μπορεί να υποβληθούν σε διαφορετικούς μηχανισμούς αντίδρασης ανάλογα με την παρουσία ή απουσία διαλυμένου οξυγόνου, παράγοντας διαφορετικά τελικά προϊόντα (Parsons,2004).

1.10 Πηγές ακτινοβολίας

Η επιλογή του λαμπτήρα στην εφαρμογή των οξειδωτικών διεργασιών καθορίζεται από τους εξής παράγοντες (Parsons, 2004):

- Το φάσμα εκπομπής της λάμπας θα πρέπει να καλύπτει όσο το δυαντόν περισσότερο το φάσμα απορρόφησης του ρύπου.
- Το φάσμα απορρόφησης των συστατικών του νερού.Το διαλυμένο οργανικό υλικό και τα ανόργανα συστατικά του νερού παρουσιάζουν απορρόφηση σε μήκη κύματος λ<230nm και μπορεί να μειώσουν την απόδοση της διεργασίας, απορροφώντας μέρος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.
- Η ισχύς και η απόδοση του λαμπτήρα.Ο ρυθμός της φωτοχημικής διάσπασης είναι ανάλογος του ρυθμού εκπομπής φωτονίων από το λαμπτήρα.
- Η γεωμετρία της λάμπας. Το σχήμα και το μέγεθος της λάμπας θα πρέπει να ταιριάζει στον τύπο του αντιδραστήρα ώστε να επιτευχθεί η μέγιστη απόδοσή του.
- Το κόστος λειτουργίας.

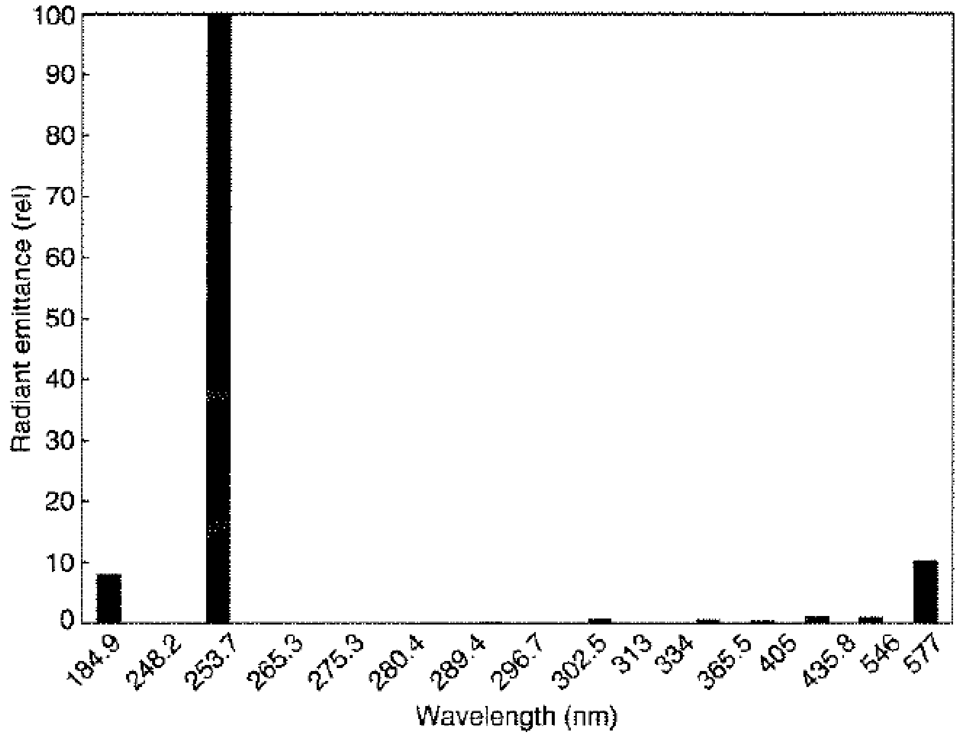
Οι λάμπες υπεριώδους ακτινοβολίας που χρησιμοποιούνται συνήθως στις προηγμένες διεργασίες οξείδωσης εκπέμπουν μήκη κύματος μεταξύ 200-300 nm.

1.10.1 Λάμπες υδραργύρου χαμηλής πίεσης (Low pressure Hg lamps

Οι λάμπες υδραργύρου χαμηλής πίεσης περιέχουν ένα μίγμα αερίου που περιέχει υδράργυρο και αδρανές αέριο, συνήθως αργό (Ar), σε χαμηλή πίεση (0.001-13mbar).Η θερμοκρασία λειτουργίας είναι μέχρι 40˚C. Εκπέμπουν σχεδόν μονοχρωματική ακτινοβολία στην UV-C περιοχή, κυρίως στα 253.7 nm σε ποσοστό 85-90% και στα 184.9 nm σε ποσοστό 7-10%. Έχει αποδειχθεί ότι η εκπομπή ακτινοβολίας μήκους κύματος 253.7nm έχει αποτελεσματικότητα στην αποκατάσταση των υγρών αποβλήτων. Το εύρος ισχύος κυμαίνεται από 5 έως 50 Watt, ενώ η απόδοση ισχύος σε ακτινοβολία UV-C (253,7 nm) είναι 40%. Η θερμοκρασία επηρεάζει με έμμεσο τρόπο την απόδοση της λάμπας, καθώς σε χαμηλές θερμοκρασίες η τάση ατμών του υδραργύρου μειώνεται, με αποτέλεσμα την μείωση της απόδοσης της λάμπας. Αντίθετα αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει αύξηση της τάσης ατμών του υδραργύρου και μεγαλύτερη απόδοση. Ο χρόνος ζωής υπολογίζεται περίπου στις 25.000 ώρες λειτουργίας.

Γενικά, οι λάμπες υδραργύρου χαμηλής πίεσης χρησιμοποιούνται σχεδόν αποκλειστικά σε πρακτικές εφαρμογές της ακτινοβολίας UV-C στην επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων λόγω του χαμηλού κόστους και των λειτουργικών πλεονεκτημάτων (Ξεκουκουλωτάκης 2009;Parsons 2004;Πετράκης 2012).

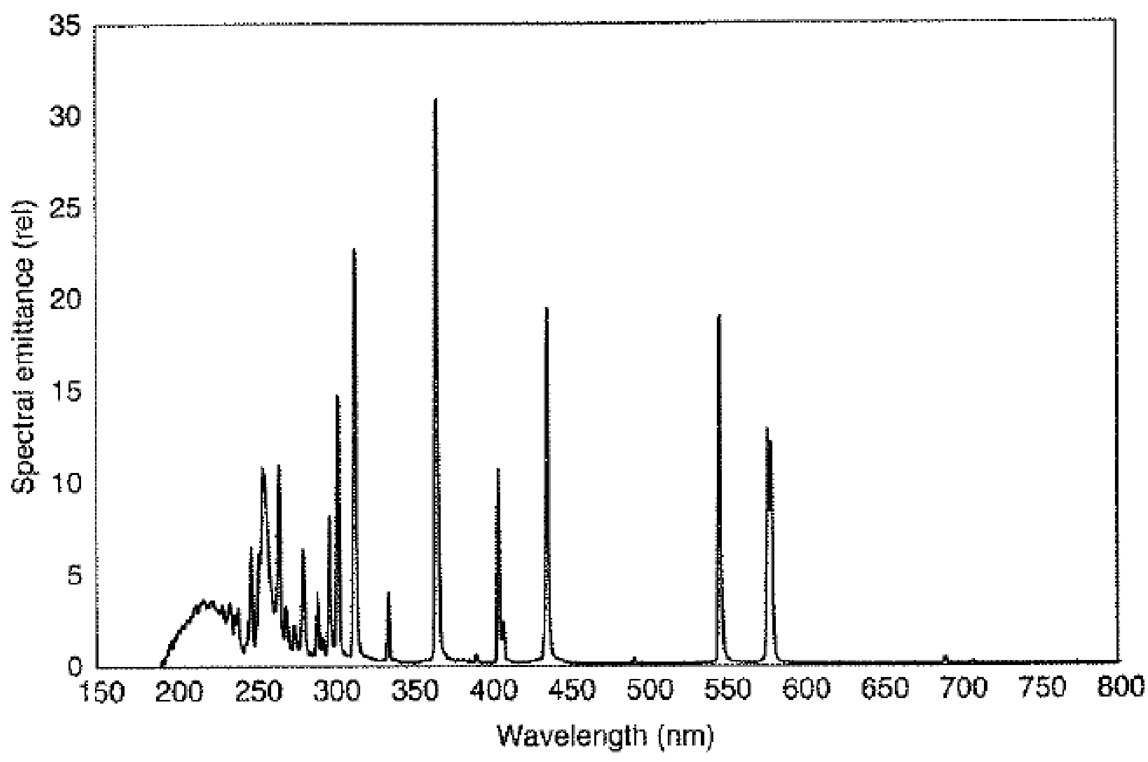
Σχήμα 1.3 Φάσμα εκπομπής λάμπας υδραργύρου χαμηλής πίεσης (Parsons 2004)



1.10.2 Λάμπες υδραργύρου μεσαίας πίεσης (Medium pressure mercury lamps)

Οι λάμπες υδραργύρου μεσαίας πίεσης περιέχουν αέριο μίγμα υδραργύρου και αδρανούς αερίου σε πίεση 1.33bar περίπου. Εκπέμπουν ένα ευρύ φάσμα πολυχρωματικής ακτινοβολίας από την υπεριώδη ακτινοβολία κενού (VUV) έως την υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Κατά τη λειτουργία τους αναπτύσσονται πολύ υψηλές θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 650 έως 950˚C και απαιτείται ψύξη για την αποφυγή της υπερθέρμανσης.Οι λάμπες μεσαίας πίεσης παρουσιάζουν χρόνο ζωής 1500-10000 ώρες λειτουργίας. Η ισχύς τους κυμαίνεται από 100W έως 60 kW.Η απόδοση ισχύος σε ακτινοβολία UVc είναι χαμηλότερη από τις λάμπες χαμηλής πίεσης, ως εκ τούτου έχουν περιορισμένη χρήση στην επεξεργασία του νερού και των υγρών αποβλήτων (Ξεκουκουλωτάκης 2009;Parsons 2004;Πετράκης 2012).

Σχήμα 1.4 Φάσμα εκπομπής λάμπας υδραργύρου μεσαίας πίεσης (Parsons,2004)



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Πειραματικό μέρος

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται όλες οι χημικές ενώσεις και τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και όλες οι πειραματικές διαδικασίες που εφαρμόστηκαν.

2.1 Χημικές ενώσεις-Αντιδραστήρια

Παρακάτω αναφέρονται όλες οι χημικές ενώσεις και τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων.

- ❖ Sucralose ($C_{12}H_{19}Cl_3O_8$) από την εταιρεία SIGMA ALDRICH
- ❖ Ακετονιτρίλιο(Acetonitrile,SIGMA ALDRICH,gradient grade for HPLC)
- ❖ Υπεροξείδιο του υδρογόνου(Perdrogen, H_2O_2, 30%, SIGMA-ALDRICH, Germany, CAS No:7722-84-1)
- ❖ Titanium oxysulfate-sulfuric acid solution(Ti(IV)OSO_4•H_2SO_4, Sigma Aldrich, France
- ❖ Humic acid, sodium salt, tech, Aldrich
- ❖ Sodium nitrate-Sigma-Aldrich
- ❖ Sodium bicarbonate powder, Riedel-deHaen, Natriumbicarbonat Powder
- ❖ Iron(III) Chloride hexahydrate pure($FeCl_3$•$6H_2O$,Merck, Germany, Cas,No:10025-77-1)
- ❖ Pchlorobenzoic acid, Aldrich

2. 2 Παρασκευή διαλυμάτων

Τα διαλύματα της σουκραλόζης που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων κατασκευάστηκαν σε υπερκάθαρο νερό (18.2 MΩ cm) από το σύστημα καθαρισμού EASY pure II RF/UV Ultrapure water system της εταιρίας Barnstead International. Η αρχική συγκέντρωση της σουκραλόζης στα διαλύματα ήταν 10mg/L και ο όγκος των διαλυμάτων 450mL. Τόσο κατά την παρασκευή των διαλυμάτων σουκραλόζης όσο και κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων, τα σκεύη που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αποστειρωμένα .

2. 3 Αντιδραστήρας φωτόλυσης

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε ένα κυλινδρικό αντιδραστήρα διαλείποντος έργου (batch reactor) χωρητικότητας 450 mL και διαστάσεων 23 cm ύψος και 6.3 cm διάμετρο. Ο αντιδραστήρας αποτελείται από διπλό τοίχωμα μέσα στο οποίο κυκλοφορεί νερό βρύσης προκειμένου να διατηρηθεί σταθερή η θερμοκρασία κατά τη διάρκεια του πειράματος (θερμοκρασία περιβάλλοντος 20-25 ˚C). Ως πηγή ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκε λάμπα υδραργύρου χαμηλής πίεσης (low pressure mercury lamp) ισχύος 11W, η οποία εκπέμπει μονοχρωματική υπεριώδη ακτινοβολία στην UV-C περιοχή και συγκεκριμένα στα 254 nm.

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων, η λάμπα τοποθετείται στο εσωτερικό κυλινδρικού σωλήνα χαλαζία , ο οποίος βυθίζεται στο εσωτερικό του αντιδραστήρα ώστε να περικλείεται από το υγρό διάλυμα. Τα εξωτερικά τοιχώματα του αντιδραστήρα καλύπτονται με αλουμινόχαρτο έτσι ώστε η εξερχόμενη ακτινοβολία να ανακλάται και να επιστρέφει στο αντιδρών μίγμα αλλά και για λόγους προστασίας από την επικίνδυνη ακτινοβολία UVc.

Εικόνα 2.1 Εργαστηριακός αντιδραστήρας διαλείποντος έργου

2. 4 Πειραματική διαδικασία

Κατά τη διεξαγωγή του πειράματος της φωτόλυσης, το παρασκευασμένο διάλυμα τοποθετείται στον αντιδραστήρα διαλείποντος έργου με την παρουσία αντίστοιχης ποσότητας H_2O_2. Πριν την έναρξη κάθε πειράματος λαμβάνεται δείγμα για μέτρηση της αρχικής συγκέντρωσης της σουκραλόζης , του H_2O_2 , του ολικού οργανικού άνθρακα και της τιμής του PH. Με την έναρξη της διαδιακασίας φωτόλυσης , λαμβάνονται αντίστοιχα δείγματα ανά τακτά χρονικά διαστήματα προσέχοντας ο συνολικός όγκος των δειγμάτων να μην υπερβαίνει το 10 % του συνολικού αρχικού όγκου του διαλύματος. Λαμβάνει χώρα συνεχής ανάδευση για την εξασφάλιση ομοιογένειας του δείγματος και η λάμπα υδραργύρου προθερμαίνεται για 10 λεπτά τουλάχιστον πριν την έναρξη του πειράματος. Κατά την πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν γάντια , γυαλιά και ποδιά για την προστασία από την υπεριώδη ακτινοβολία.

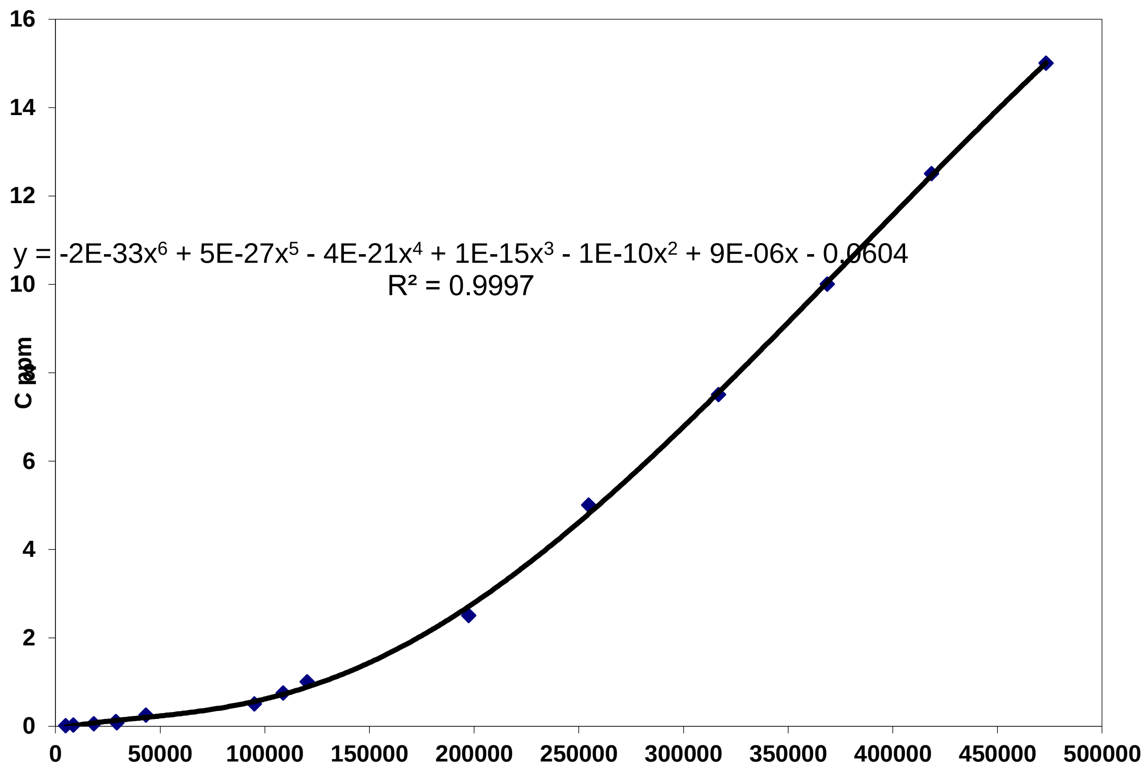
2. 5 Μέθοδοι μέτρησης

- Υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης (High Pressure Liquid Chromatography)

Η ανίχνευση και ποσοτικοποίηση της σουκραλόζης έγινε με χρήση του συστήματος Υγρής Χρωνατογραφίας Υψηλής Πίεσης (High Pressure Liquid Chromatography). Για τις αναλύσεις της γλυκαντικής ουσίας σουκραλόζης χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος LC-MS.MS. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε χρωματογράφος τύπου Alliance 2690 του οίκου Waters, ο οποίος φέρει ανιχνευτές UV/Vis Diode Array (2996 PDA Detector) και MS από την εταιρεία Waters-Micromass. Ο διαχωρισμός των συστατικών του μίγματος πραγματοποιήθηκς σε χρωματογραφική στήλη του τύπου Luna C18 με διαστάσεις 250x4.6 mm με μέγεθος σωματιδίων 5μm, στην οποία έχει συνδεθεί προ-στήλη (Security guard) διαστάσεων 4x3mm επίσης του οίκου Phenomenex. Η κινητή φάση περιλαμβάνει τους διαλύτες0.1% CH_3COOH (A) και Ακετονιτρίλιο (B) με την ακόλουθη σύσταση : 90%-80% (A) απο 0min μέχρι 30min, 80%-10% (A) από 30min μέχρι 35min, 10%-90% (A) από 35min μέχρι 37min και 90 %(A) από 37min έως 47min και με ρυθμό 1mL/min, σε θερμοκρασία 20^o C. Οι συνθήκες μέτρησης στο MS ήταν οι ακόλουθες: Polarity ES (-), Capillary (kV) 2.90, Cone (V) 25.00, Extractor (V) 1.00, Source Temperature (oC): 120, Desolvation Temperature (oC): 350, Cone Gas Flow (L/hr): 50, Desolvation Gas (L/hr): 600.

Για την κατασκευή της πρότυπης καμπύλης βαθμονόμησης ή αναφοράς της σουκραλόζης παρασκευάστηκε πρότυπο διάλυμα σουκραλόζης συγκέντρωσης 50mg/L και στη συνέχεια, καθορισμένες ποσότητες διαλύματος σουκραλόζης μεταφέρθηκαν σε ογκομετρικές φιάλες συγκεκριμένου όγκου όπου και έγινε αραίωση με υπερκάθαρο νερό. Με αυτόν τον τρόπο παρασκευάστηκαν πρότυπα διαλύματα σουκραλόζης σε συγκεκριμένες συγκεντρώσεις που κυμάνθηκαν από 0.05 έως 15mg/L. Στη συνέχεια τα δείγματα αναλύθηκαν στον υγρό χρωματογράφο υψηλής απόδοσης τρεις φορές και λήφθηκε ο μέσος όρος των τιμών αυτών. Εν συνεχεία κατασκευάστηκε το διάγραμμα συγκέντρωσης σουκραλόζηςεμβαδό χρωματογραφημάτων.Το όριο ανίχνευσης (LOD) προσδιορίστηκε 0.01μg/L.

Διάγραμμα 2.1 Πρότυπη καμπύλη αναφοράς της σουκραλόζης



❖ <u>Μέτρηση ολικού οργανικού άνθρακα TOC (Total organic carbon)</u>

Ο ολικός οργανικός άνθρακας μετρήθηκε στον αναλυτή Total Organic Carbon Analyzer (TOC-5050A) της εταιρείας SHIMADZU. Ο προσδιορισμός του οργανικά δεσμευμένου άνθρακα βασίζεται στην καύση των οργανικών μορίων και τη μετατροπή τους σε διοξείδιο του άνθρακα το οποίο στη συνέχεια μετριέται ποσοτικά. Συγκεκριμένα, 500 μL δείγματος εκχύνονται με σύριγγα σε προθερμασμένη κυψελίδα και καίγεται σε ρεύμα αέρα σε θερμοκρασία 700 ˚C περίπου. Το νερό εξατμίζεται και η οργανική ύλη οξειδώνεται σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Το διοξείδιο του άνθρακα μεταφέρεται στη συνέχεια σε θάλαμο και μετριέται ποσοτικά σε αναλυτή υπερύθρων (Μέθοδος κάυσης/υπερύθρων IR) (Οικονομόπουλος και Οικονομοπούλου, 2005).

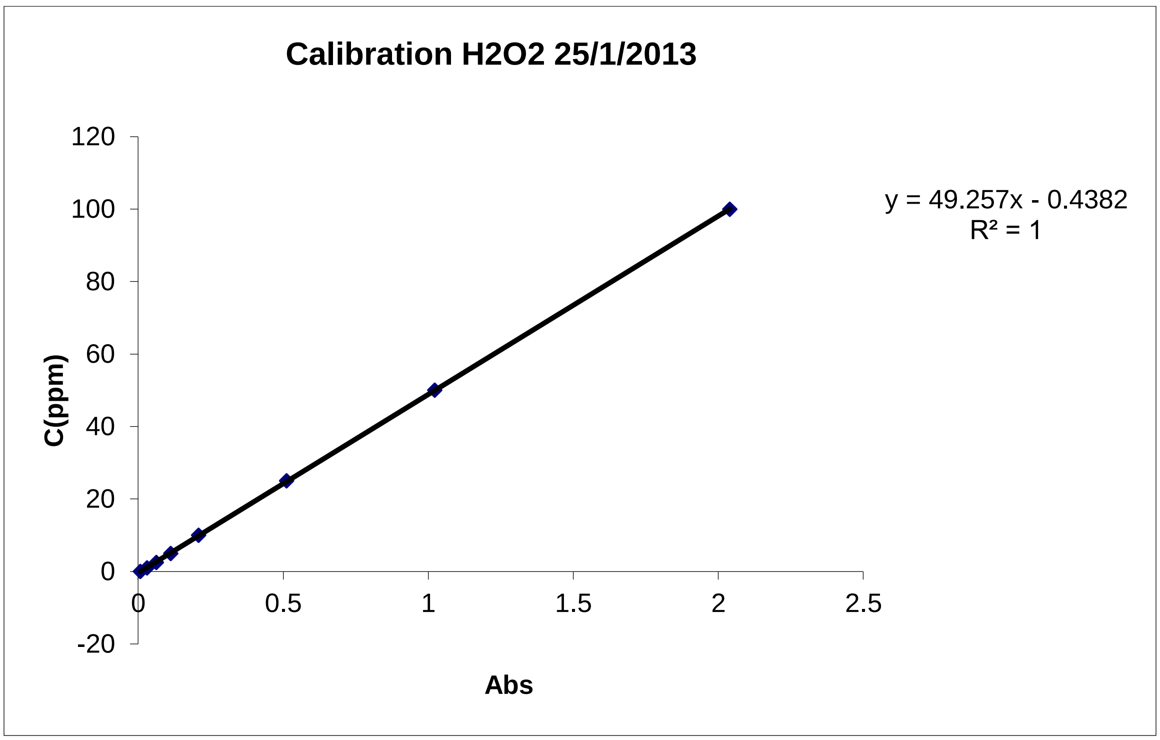
- Μέτρηση υπεροξειδίου του υδρογόνου H_2O_2

Η ποσοτικοποίηση του υπεροξειδίου του υδρογόνου έγινε φασματομετρικά σύμφωνα με τη μέθοδο DIN 38 402 H15-Hydrogenperoxide (Sellers, 1980). Η μέθοδος αυτή βασίζεται στο σχηματισμό ενός κίτρινο-πορτοκαλί συμπλόκου μεταξύ του $Ti(IV)OSO_4 \cdot H_2SO_4$ και του υπεροξειδίου του υδρογόνου, που συχνά αναφέρεται ως TiO_2^{2+}. Το σύμπλοκο αυτό παρουσιάζει μέγιστο μήκος απορρόφησης στα 410 nm. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή σε 5 mL του υπό μέτρηση δείγματος που περιέχουν H_2O_2 προστίθενται 1 mL $Ti(IV)OSO_4 \cdot H_2SO_4$. Το μίγμα αναμιγνύεται και επωάζεται για τουλάχιστον 5 λεπτά και στη συνέχεια μετράται φασματοφωτομετρικά στα 410 nm. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται σε αναλύσεις πόσιμου νερού με όριο ανίχνευσης τα 0,1 mg/L.

Για την ποσοτικοποίηση του H_2O_2 δημιουργήθηκαν πρότυπες καμπύλες αναφοράς του H_2O_2. Για το σκοπό αυτό παρασκευάστηκαν πρότυπα διαλύματα H_2O_2 γνωστών συγκεντρώσεων (0, 0.5, 1, 2.5, 5, 10, 25, 50 και 100mg/L) στα οποία μετρήθηκε στη συνέχεια η απορρόφησή τους.Στο σχήμα φαίνεται η καμπύλη αναφοράς του H_2O_2.

Για την μέτρηση του H_2O_2 χρησιμοποιήθηκαν πλαστικές κυψελίδες του 1 mL με μήκος διαδρομής 1 cm και στις οποίες γινόταν προσθήκη 100 μL του αντιδραστηρίου $Ti(IV)OSO_4 \cdot H_2SO_4$.

Διάγραμμα 2.2 : Πρότυπη καμπύλη αναφοράς H_2O_2



- <u>Μέτρηση PH</u>

Οι μετρήσεις του pH των διαλυμάτων πραγματοποιήθηκαν με χρήση του ψηφιακού πεχαμέτρου pH Meter 225, της εταιρείας Mettler – Toledo Instruments. Η αγωγιμότητα του αποβλήτου μετρήθηκε στο ψηφιακό αγωγιμόμετρο της εταιρείας Mettler – Toledo Instruments.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

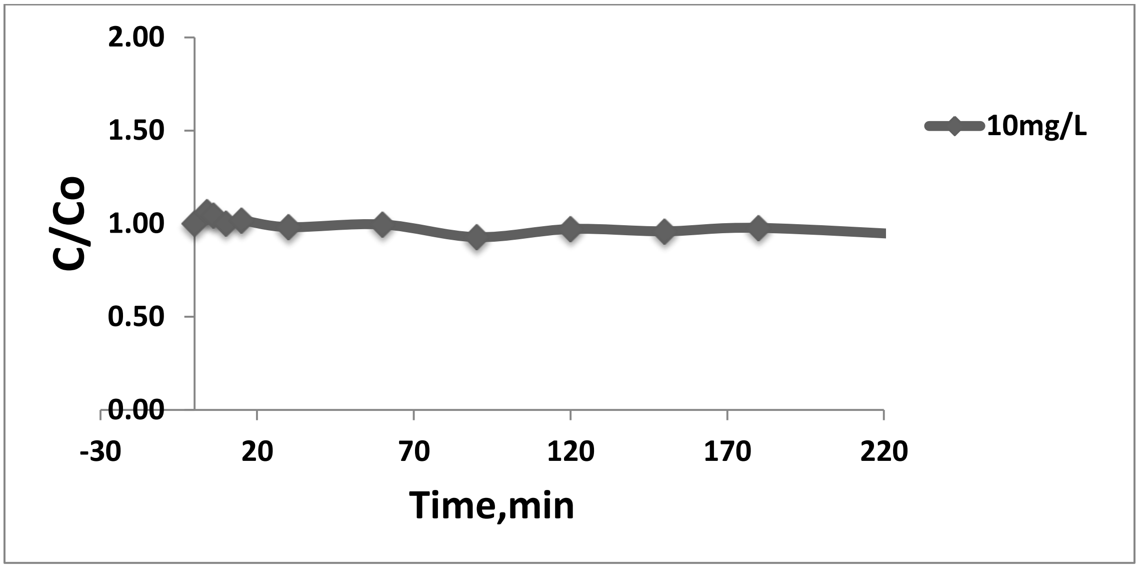
Πειραματικά αποτελέσματα και συζήτηση

Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν εξετάστηκε η φωτόλυση της σουκραλόζης, η επίδραση της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου στο ρυθμό απομάκρυνσης της σουκραλόζης, η απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα και η επίδραση ιόντων NO_3^-, CO_3^{2-}, Fe^{2+} καθώς και χουμικών οξέων στο ρυθμό διάσπασης και τέλος έγινε προσδιορισμός και μελέτη της κινητικής της αντίδρασης της σουκραλόζης με το H_2O_2.

3.1 Φωτόλυση της σουκραλόζης

Αρχικά, προτού λάβουν χώρα τα πειράματα που περιγράφηκαν παραπάνω, έγινε ένα πείραμα ελέγχου, προκειμένου να διαπιστωθεί εάν η σουκραλόζη φωτολύεται απουσία ριζών υδροξυλίου (απουσία H_2O_2). Διάλυμα σουκραλόζης με αρχική συγκέντρωση 10mg/L και όγκου 450 mL αφέθηκε σε ανάδευση και παρουσία ακτινοβολίας UV-C για χρονική διάρκεια τριών ωρών. Δείγματα παίρνονταν ανά τακτά χρονικά διαστήματα και όπως φαίνεται στο διάγραμμα 3.1 , η συγκέντρωση της σουκραλόζης παρέμεινε σχεδόν αμετάβλητη.

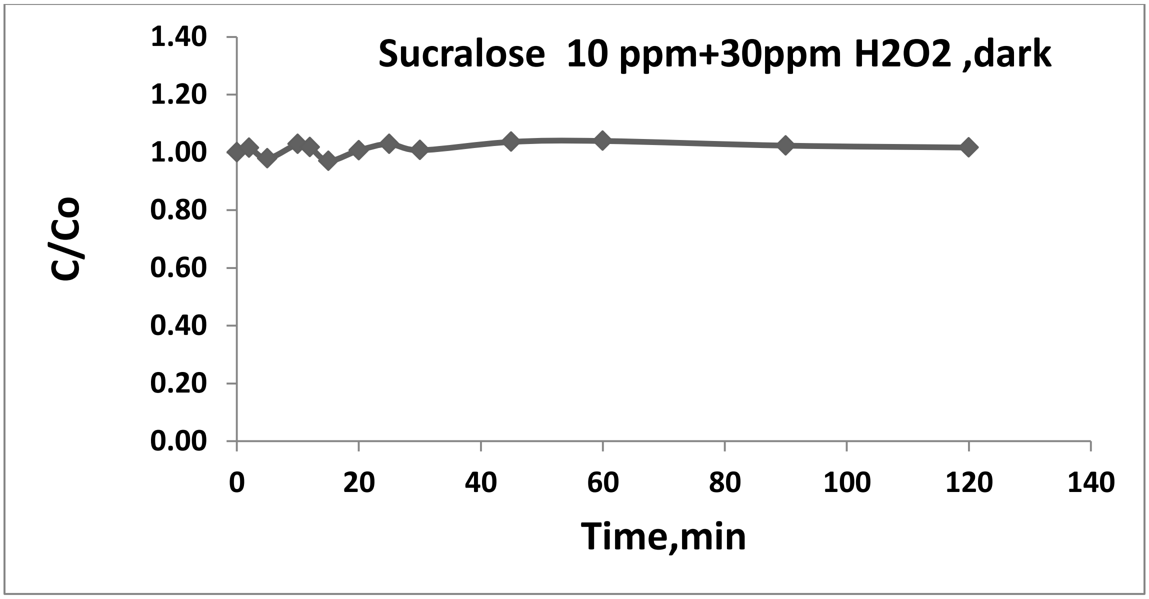
Διάγραμμα 3.1: **Φωτόλυση διαλύματος σουκραλόζης αρχικής συγκέντρωσης 10 mg/L και όγκου V=450 mL υπό την επίδραση ακτινοβολίας UV-C .**



3.2 Έλεγχος σταθερότητας της σουκραλόζης στο σκοτάδι παρουσία H_2O_2

Ένα ακόμα πείραμα ελέγχου σταθερότητας της σουκραλόζης έλαβε χώρα στο σκοτάδι, απουσία δηλαδή ακτινοβολίας, με την παρουσία ωστόσο H_2O_2. Σε διάλυμα σουκραλόζης με αρχική συγκέντρωση 10 mg/L και όγκο 450 mL , προστέθηκε ποσότητα H_2O_2 συγκέντρωσης 30mg/L . Σε συνεχή ανάδευση , το διάλυμμα αφέθηκε στο σκοτάδι για δύο ώρες περίπου. Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 3.2 , η αρχική συγκέντρωση της σουκραλόζης παρέμεινε σταθερή.

Διάγραμμα 3.2: Έλεγχος σταθερότητας της σουκραλόζης στο σκοτάδι παρουσία H_2O_2



Συνεπάγεται λοιπόν ότι το H_2O_2 από μόνο του, χωρίς την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας, δε μπορεί να οξειδώσει τη σουκραλόζη.

3.3 Πειράματα υπεριώδους ακτινοβολίας παρουσία H_2O_2

Ο συνδυασμός της ακτινοβολίας UV-C με την παρουσία H_2O_2 οδηγεί στη δημιουργία δραστικών ριζών υδροξυλίου , οι οποίες με τη σειρά τους οδηγούν στη διάσπαση της σουκραλόζης. Στο μεγαλύτερο μέρος της πειραματικής διαδικασίας εξετάστηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του H_2O_2 στη διάσπαση της σουκραλόζης και του ολικού οργανικού άνθρακα σε υδατικά διαλύματα υπερκάθαρου νερού.

<u>Στοιχειομετρική αντίδραση σουκραλόζης με H_2O_2</u>

$$C_{12}H_{19}O_8Cl_3 + 12O_2 \rightarrow 12CO_2 + 3HCl + 8H_2O \textbf{ (1)}$$

αλλά $$H_2O_2 \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2O$$ ή

$$24H_2O_2 \rightarrow 12O_2 + 24H_2O \quad \textbf{\textit{(2)}}$$

Προσθέτοντας τις (1) και (2) προκύπτει

$$C_{12}H_{19}O_8Cl_3 + 24H_2O_2 \rightarrow 12CO_2 + 3HCl + 32H_2O$$

Άρα 1mole σουκραλόζης αντιδρά με 24mole H_2O_2

ή 397.63 g σουκραλόζης αντιδρούν με 24x34.02g H_2O_2=816.48g

1mg/L σουκραλόζης απαιτεί 2.05 mg/L H_2O_2

Άρα για συγκέντρωση σουκραλόζης 10mg/L η απαιτούμενη ποσότητα υπεροξειδίου για την πλήρη αντίδραση υπολογίζεται 20.5 mg/L (1eq).

3.3.1 Επίδραση της συγκέντρωσης του H_2O_2 στη φωτόλυση της σουκραλόζης

Στα πειράματα αυτά μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του H_2O_2 στη φωτόλυση της σουκραλόζης. Οι συγκεντρώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για το H_2O_2 κυμάνθηκαν από 5.125 mg/L (0.25 eq H_2O_2) έως 102.5 mg/L (5 eq H_2O_2). Στον πίνακα 3.1 που ακολουθεί περιλαμβάνονται αναλυτικά οι συγκεντρώσεις του H_2O_2 που χρησιμοποιήθηκαν.

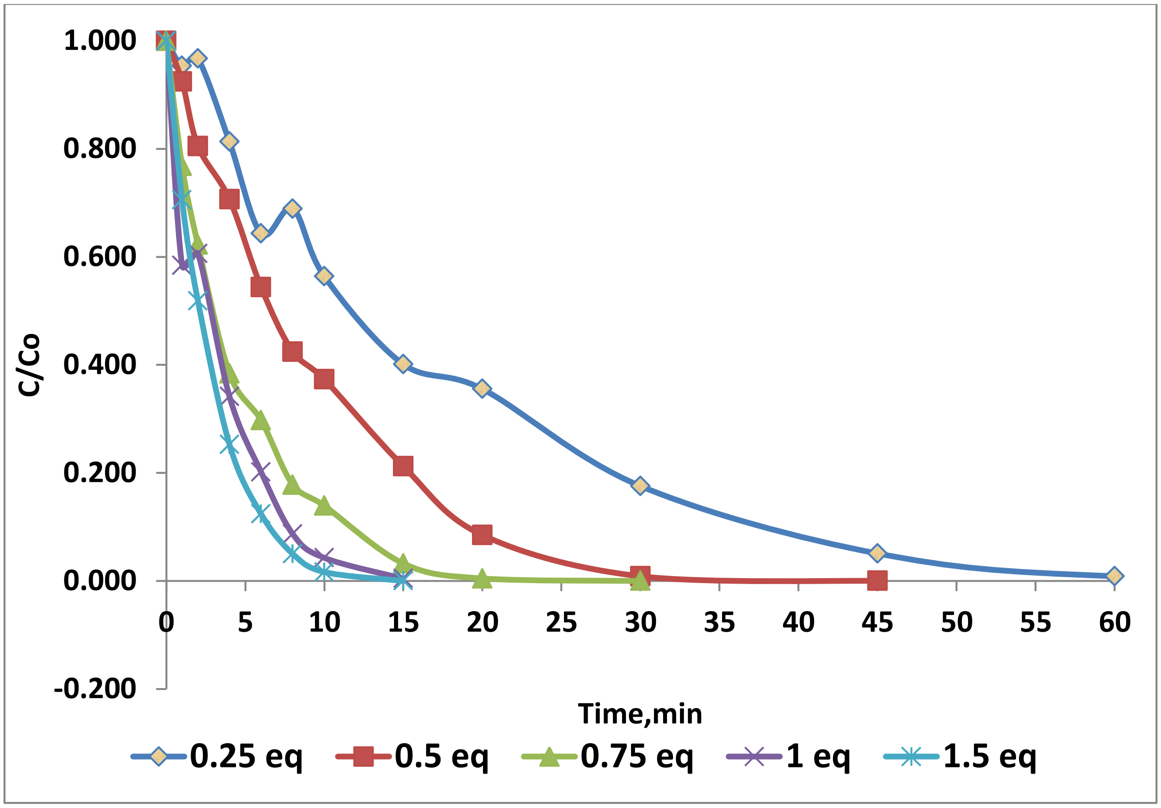
Πίνακας 3.1 Συγκεντρώσεις H_2O_2 που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα

Στοιχειομετρική αναλογία σουκραλόζη:H_2O_2 (eq)	Συγκέντρωση H_2O_2 (mg/L)
0.25	5.125
0.5	10.25
0.75	15.375
1	20.5
1.5	30.75
3	61.5
5	102.5

Συγκεκριμένα, η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος σουκραλόζης, σε όλα τα πειράματα που έλαβαν χώρα, ήταν 10 mg/L και αρχικός όγκος 450 mL. Οι συγκεντρώσεις του H_2O_2 που χρησιμοποιήθηκαν ήταν: 0.25eq (5.125mg/L H_2O_2), 0.5eq (10.25mg/L H_2O_2), 0.75eq (15.375 mg/L H_2O_2), 1eq (20.5 mg/L H_2O_2), 1.5eq (30.75 mg/L H_2O_2), 3eq (61.5 mg/L H_2O_2) και 5eq (102.5 mg/L H_2O_2).

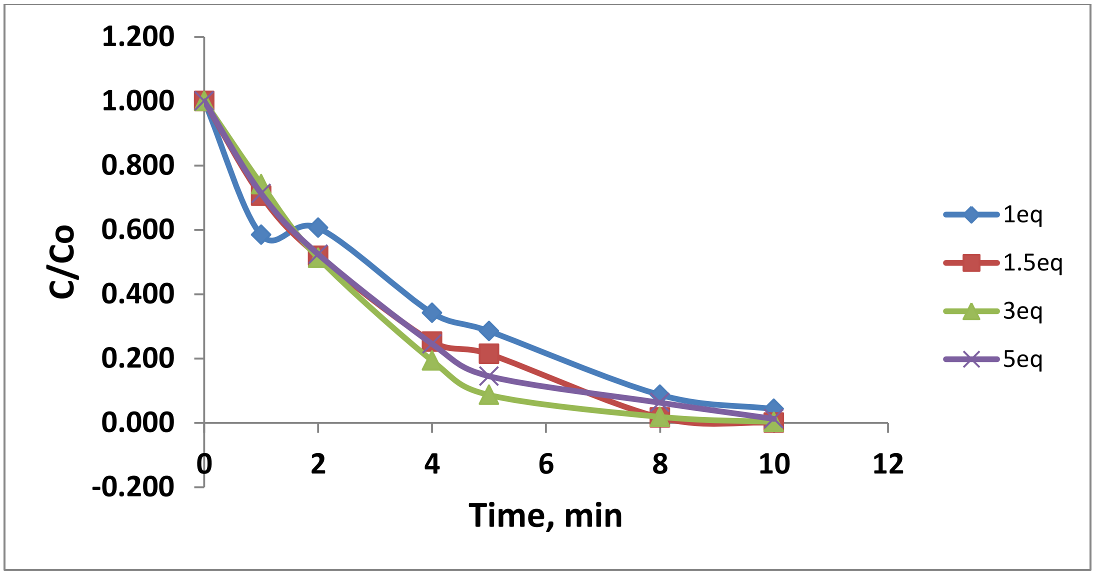
Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 3.3 , η προσθήκη H_2O_2 συντελεί σε ταχύτερη απομάκρυνση της σουκραλόζης και αυτό συμβαίνει λόγω της εμφάνισης ριζών υδροξυλίου που οξειδώνουν το ρύπο. Σε συγκεντρώσεις H_2O_2 πλησίον του 1 eq παρατηρούμε ότι όσο αυξάνουμε τη συγκέντρωσή του, τόσο ταχύτερα οξειδώνεται η σουκραλόζη καθώς αυξάνεται και η συγκέντρωση των υδροξυλίων.

Διάγραμμα 3.3 Επίδραση της στοιχειομετρικής συγκέντρωσης H_2O_2 στην απομάκρυνση σουκραλόζης αρχικής συγκέντρωσης 10mg/L και όγκου 450mL



Για στοιχειομετρική συγκέντρωση του υπεροξειδίου μεγαλύτερη από 1eq παρατηρούμε οτι ο ρυθμός απομάκρυνσης της αντίδρασης δεν αλλάζει σημαντικά.Η πιο γρήγορη απομάκρυνση της σουκραλόζης επιτυγχάνεται για στοιχειομετρική συγκέντρωση H_2O_2 ίση με 3 eq.

Διάγραμμα 3.4 Επίδραση μεγαλύτερης στοιχειομετρικής συγκέντρωσης H_2O_2 στην απομάκρυνση της σουκραλόζης



Πίνακας 3.2 Σταθερά κινητικής της αντίδρασης της σουκραλόζης σε διαφορετικές στοιχειομετρικές συγκεντρώσεις H_2O_2.

Στοιχειομετρική συγκέντρωση H_2O_2 (eq)	Σταθερά κινητικής αντίδρασης k(min^{-1})	Συντελεστής συσχέτισης R^2
0.25	0.0557	0.98905
0.5	0.13275	0.9913
0.75	0.2196	0.9922
1	0.2945	0.9894
1.5	0.344	0.9966

Κατά την προσθήκη στοιχειομετρικής συγκέντρωσης H_2O_2 ίση με 5eq παρατηρούμε ότι η απομάκρυνση της σουκραλόζης πραγματοποιείται με τον ίδιο ρυθμό. Η μη περαιτέρω αύξηση της ταχύτητας απομάκρυνσης της σουκραλόζης σε αυτή τη στοιχειομετρική συγκέντρωση ίσως οφείλεται στο γεγονός ότι η συγκέντρωση αυτή λειρουργεί σαν παγίδα (scavenger) των ριζών υδροξυλίου, με αποτέλεσμα η απόδοση της διεργασίας να μειώνεται.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε υψηλές συγκεντρώσεις H_2O_2 είναι (Tuhkanen, 2004):

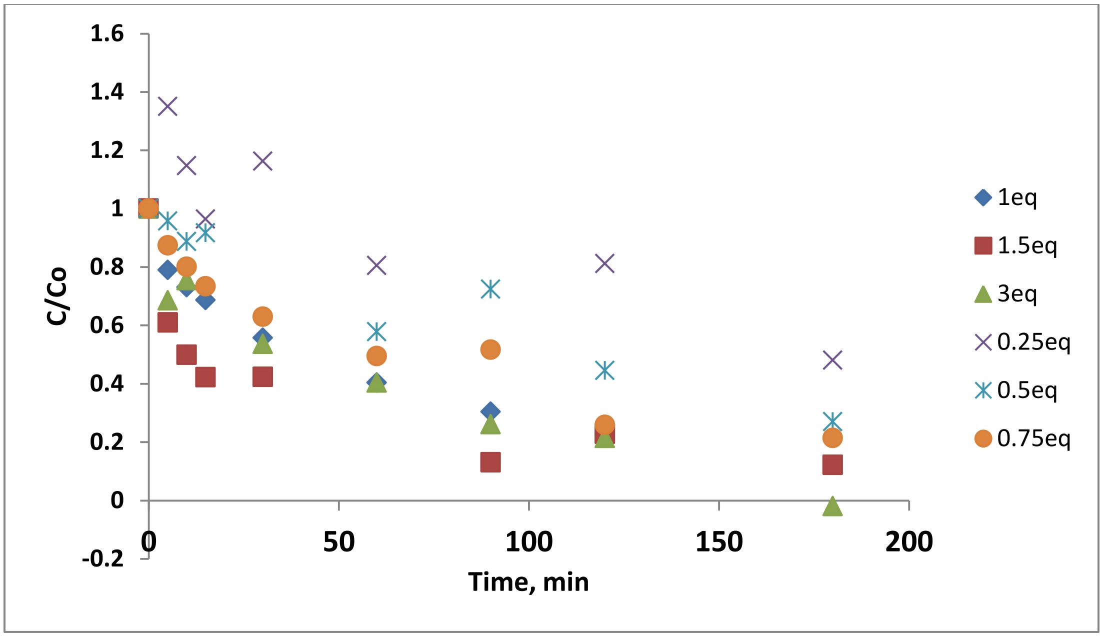
$$OH\bullet + H_2O_2 \rightarrow HO_2\bullet + H_2O$$
$$HO_2\bullet + H_2O_2 \rightarrow OH\bullet + H_2O + O_2$$
$$HO_2\bullet + HO_2\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2$$

Επομένως οι ρίζες υδροξυλίου αντιδρούν με την περίσσεια ποσότητα H_2O_2 με αποτέλεσμα να παράγονται ρίζες $OH_2\bullet$ οι οποίες ουσιαστικά μπλοκάρουν την παραγωγή των ριζών υδροξυλίου.

3.3.1.1 Απομάκρυνση ολικού οργανικού άνθρακα (TOC)

Δείγματα πάρθηκαν επίσης και για τον προσδιορισμό της απομάκρυνσης του ολικού οργανικού άνθρακα. Αυτό που προέκυψε είναι ότι η προσθήκη μικρής ποότητας H_2O_2 (0.25 eq) απέφερε σε διάστημα τριών ωρών απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα περίπου 50%.Κατά την προσθήκη στοιχειομετρικής συγκέντρωσης H_2O_2 μεγαλύτερης του 1 eq (1.5eq) παρατηρήθηκε απομάκρυνση περίπου 80% (Διάγραμμα 3.5) ενώ κατά την προσθήκη στοιχειομετρικής συγκέντρωσης 3eq παρατηρήθηκε η πλήρης ανοργανοποίηση του ρύπου.

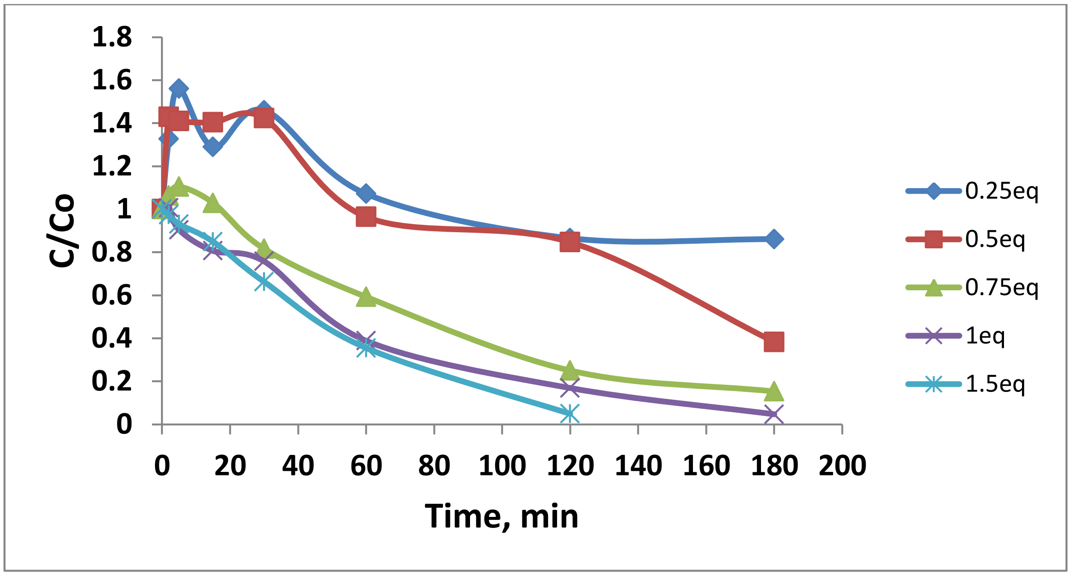
Διάγραμμα 3.5 Απομάκρυνση ολικού οργανικού άνθρακα σε στοιχειομετρικές συγκεντρώσεις 0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.5 , 3eq.



3.3.1.2 Προσδιορισμός του υπολειμματικού H_2O_2

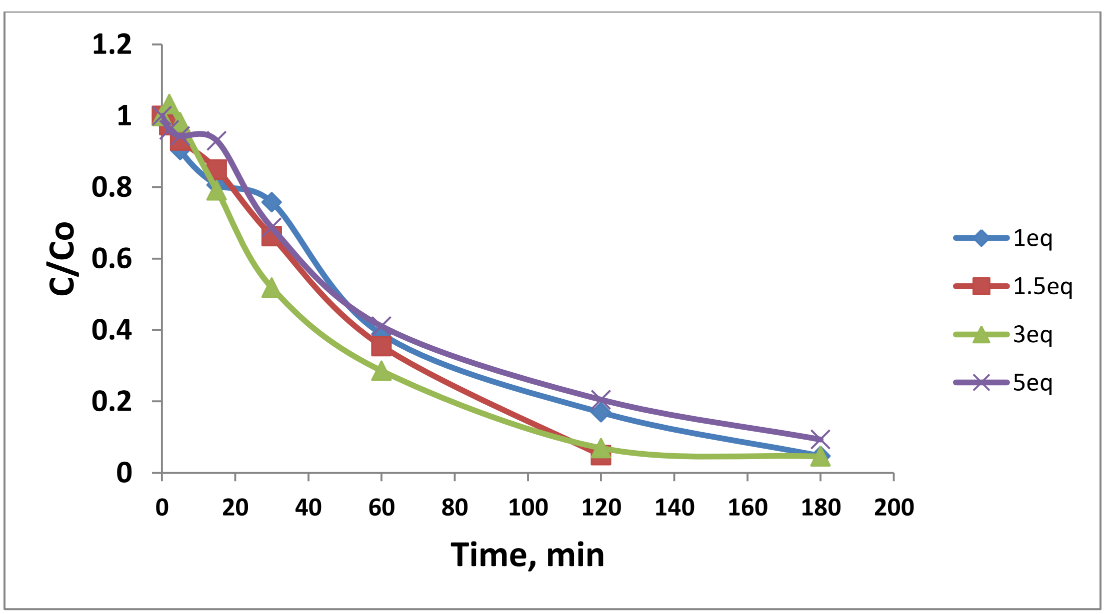
Παράλληλα με τις μετρήσεις της συγκέντρωσης της σουκραλόζης και του ολικού οργανικού άνθρακα, έγιναν μετρήσεις για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του H_2O_2 κατά τη διάρκεια επεξεργασίας. Από την επεξεργασία των δεδομένων της μεταβολής της συγκέντρωσης του H_2O_2 κατά τη διάρκεια των πειραμάτων (διάγραμμα 3.6) παρατηρούμε ότι η μεταβολή του H_2O_2 ακολουθεί κινητική ψευδοπρώτης τάξης. Στον πίνακα παρουσιάζονται οι σταθερές κινητικής k.

Διάγραμμα 3.6 Μεταβολή της συγκέντρωσης H_2O_2 κατά την επεξεργασία σουκραλόζης στις στοιχειομετρικές συγκεντρώσεις 0.25 eq, 0.5 eq, 0.75 eq, 1 eq και 1.5 eq.



Για στοιχειομετρικές συγκεντρώσεις H_2O_2 μεγαλύτερες από 1 eq, παρατηρούμε ότι με την προσθήκη συγκέντρωσης 3eq έχουμε την ταχύτερη φωτόλυση του H_2O_2 ενώ με περαιτέρω αύξηση (5eq) η ταχύτητα της αντίδρασης μειώνεται σημαντικά (διάγραμμα 3.7).

Διάγραμμα 3.7 Μεταβολή της συγκέντρωσης H_2O_2 κατά την επεξεργασία σουκραλόζης σε στοιχειομετρικές συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 1 eq



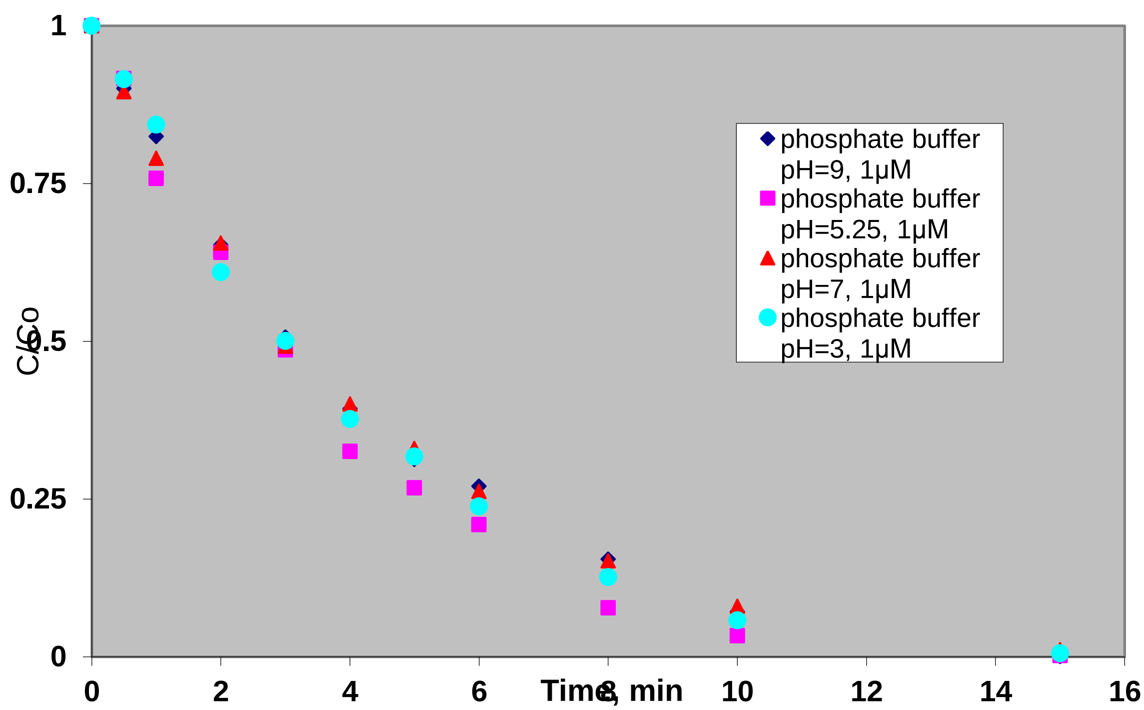
Πίνακας 3.3 Σταθερά κινητικής της μεταβολής του H_2O_2 κατά τη διάρκεια επεξεργασίας διαλύματος σουκραλόζηςσε μήτρα υπερκάθαρου νερού.

Στοιχειομετρική συγκέντρωση H_2O_2 (eq)	**Σταθερά κινητικής αντίδρασης k(min^{-1})**	**Συντελεστής συσχέτισης R^2**
0.25	0.003	0.5504
0.5	0.0051	0.7782
0.75	0.0057	0.9318
1	0.0058	0.9054
1.5	0.0086	0.9495
3	0.0061	0.8092
5	0.0056	0.9019

3.4 Επίδραση του PH του διαλύματος στη φωτόλυση

Για τη μελέτη της επίδρασης του PH του διαλύματος στη φωτόλυση της σουκραλόζης, πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε pH=3, pH=5.45, pH=7 και pH=9. Αρχικά κατασκευάστηκαν διαλύματα αρχικής συγκέντρωσης σουκραλόζης 10 mg/L σε ρυθμιστικό φωσφορικό διάλυμα όπου προστέθηκε η απαιτούμενη ποσότητα NaOH. Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 3.8, η τιμή του pH φαίνεται να μην επηρεάζει το ρυθμό διάσπασης της σουκραλόζης και η ταχύτητα της αντίδρασης παραμένει σχεδόν ίδια.

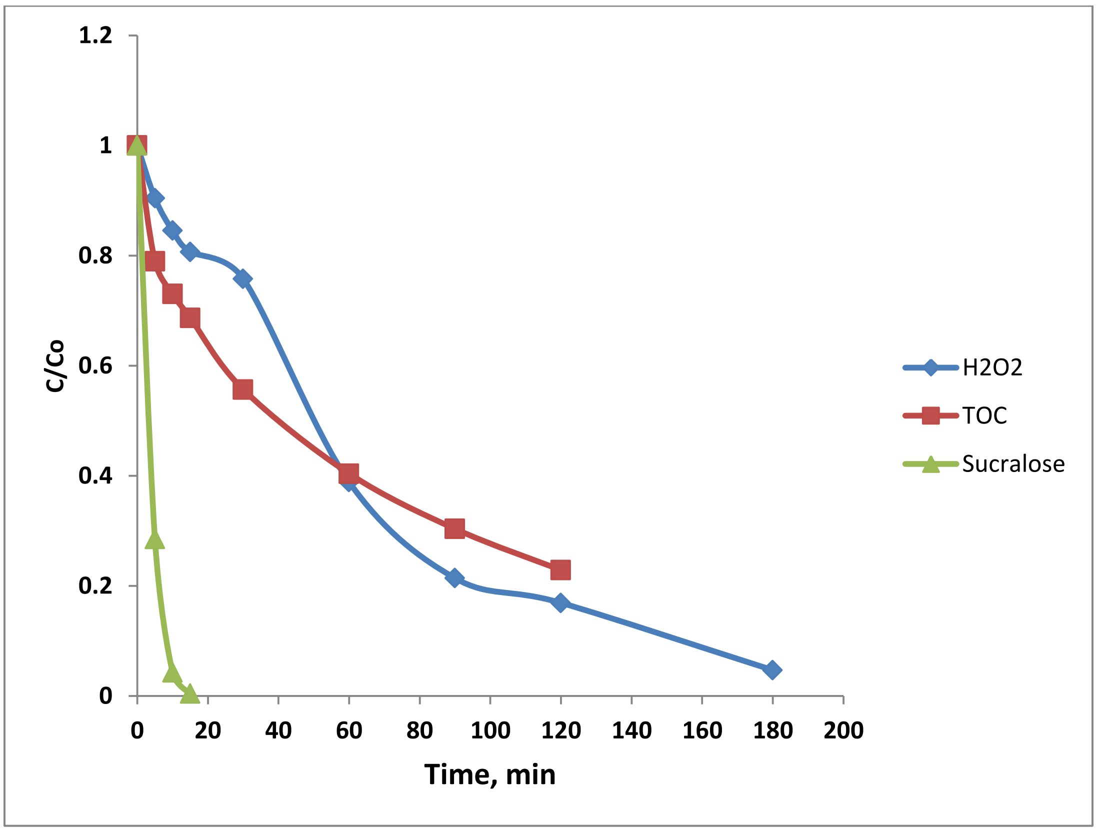
Διάγραμμα 3.8 Επίδραση του pH στη φωτόλυση της σουραλόζης αρχικής συγκέντρωσης 10mg/L και όγκου 450mL σε μήτρα υπερκάθαρου νερού



3.5 Σύγκριση της μεταβολής της συγκέντρωσης της σουκραλόζης , του H_2O_2 και του TOC

Σε όλες τις στοιχειομετρικές συγκεντρώσεις H_2O_2 που χρησιμοπιήθηκαν παρατηρούμε ότι τη χρονική στιγμή της απομάκρυνσης της σουκραλόζης, στο διάλυμα υπάρχει αρκετά μεγάλη ποσότητα H_2O_2. Στο διάγραμμα 3.9 παρατηρούμε ότι όταν η απομάκρυνση της σουκραλόζης έχει φτάσει στο 95% στα 10 min η ποσότητα του H_2O_2 έχει μειωθεί κατά 10%.

Διάγραμμα 3.9 Μεταβολή των συγκεντρώσεων σουκραλόζης, H_2O_2, και TOC κατά την επεξεργασία διαλύματος σουκραλόζης αρχικής συγκέντρωσης 10mg/L στη στοιχειομετρική συγκέντρωση 1eq H_2O_2



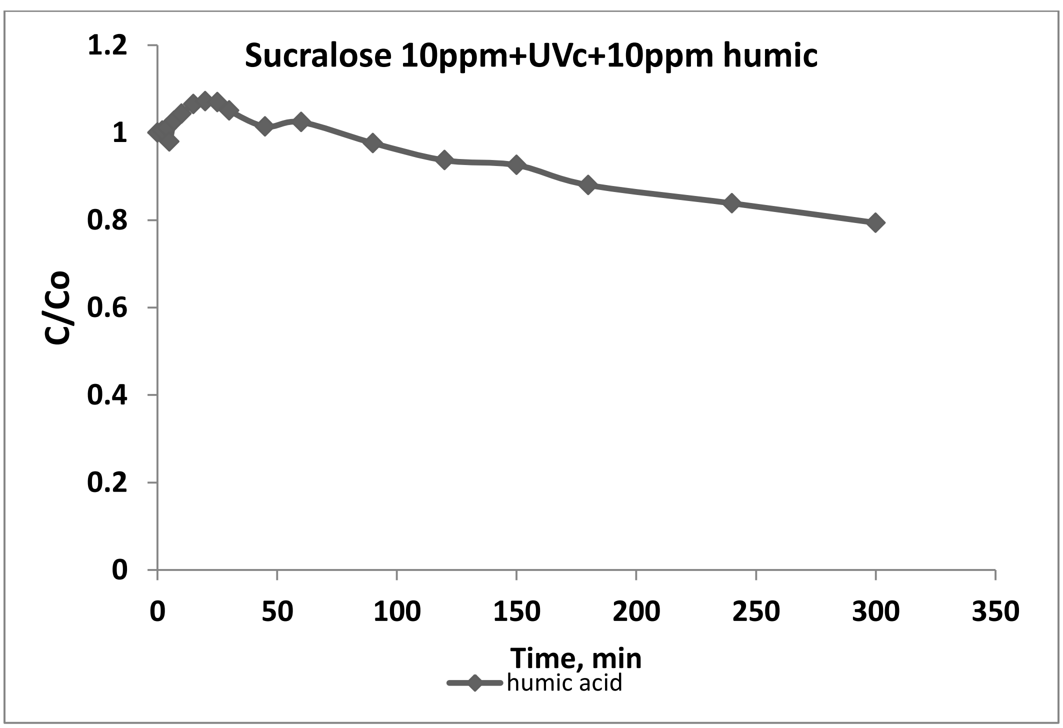
3.6 Επίδραση ιόντων (NO_3^-, CO_3^{2-} , χουμικών οξέων και Fe3+) στη φωτόλυση

Πειράματα για την επίδραση ιόντων στη διάσπαση της σουκραλόζης πραγματοποιήθηκαν με σκοπό τη διερεύνηση πιθανής διάσπασης της ουσίας από ιόντα που μπορέι να συναντήσει στο περιβάλλον.

3.6.1 Επίδραση χουμικών οξέων (humid acid) παρουσία υπεριώδους ακτινοβολίας

Στο πείραμα αυτό προστέθηκε σε διάλυμα σουκραλόζης αρχικής συγκέντρωσης 10mg/L και όγκου 450mL, ποσότητα χουμικών οξέων συγκέντρωσης 10mg/L (0.0045g) και αφέθηκε σε ανάδευση για 5-10 min πριν την έναρξη του πειράματος. Η ακτινοβόλιση του δείγματος διήρκησε 5 ώρες και παίρνονταν δείγματα ανά τακτά χρονικά διαστήματα. Η επεξεργασία των δεδομένων φαίνεται στο διάγραμμα 3.10.

Διάγραμμα 3.10 Επίδραση χουμικών οξέων συγκέντρωσης 10ppm στη φωτόλυση σουκραλόζης αρχικής συγκέντρωσης 10ppm και όγκου 450mL.



3.6.2 Επίδραση ιόντων NO_3^-, CO_3^{2-}, Fe^{3+} παρουσία υπεριώδους ακτινοβολίας

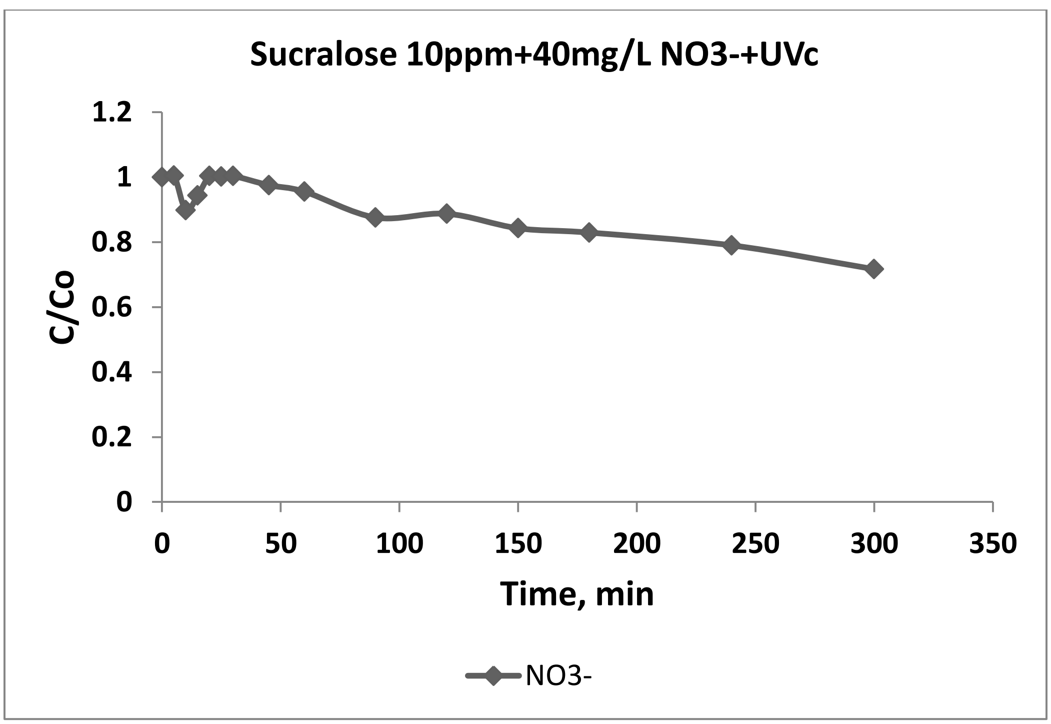
Για τη μελέτη διάσπασης της σουκραλόζης στο περιβάλλον, κατασκευάσαμε διαλύματα σουκραλόζης παρουσία ιόντων και ακτινοβολίσαμε τα δείγματα απουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου.

Πείραμα 1

Για τη μελέτη επίδρασης νιτρικών ιόντων NO_3^- , κατασκευάσαμε διάλυμα σουκραλόζης αρχικής συγκέντρωσης 10ppm και όγκου 450mL και προσθέσαμε ποσότητα $NaNO_3$ ίση με 0.02468g (40mg/L NO_3^-). Αρχικά αφήσαμε το διάλυμα σε ανάδευση για 5-10min και στη συνέχεια εφαρμόσαμε υπεριώδη ακτινοβολία για χρονικό διάστημα πέντε ωρών.

Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων φαίνεται στο διάγραμμα 3.11

Διάγραμμα 3.11 Επίδραση νιτρικών ιόντων στη φωτόλυση της σουκραλόζης

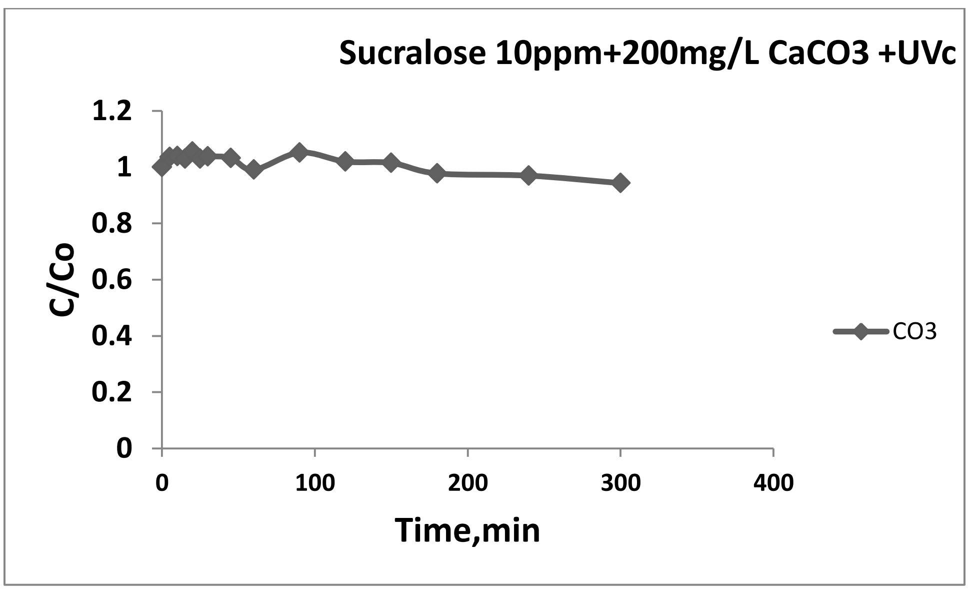


Πείραμα 2

Για τη μελέτη επίδρασης ανθρακικών ιόντων στη φωτόλυση της σουκραλόζης παρασκευάσαμε διάλυμα σουκραλόζης αρχικής συγκέντρωσης 10mg/L και όγκου 450 mL και εν συνεχεία προσθέσαμε ποσότητα ανθρακικού ασβεστίου $CaCO_3$ συγκέντρωσης 200 mg/L . Αφήσαμε το διάλυμα σε ανάδευση για 10 min και έπειτα εφαρμόσαμε υπεριώδη ακτινοβολία για χρονικό διάστημα πέντε ωρών.

Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων περιγράφεται από το διάγραμμα 3.12

Διάγραμμα 3.12 Επίδραση ανθρακικών ιόντων στη φωτόλυση της σουκραλόζης

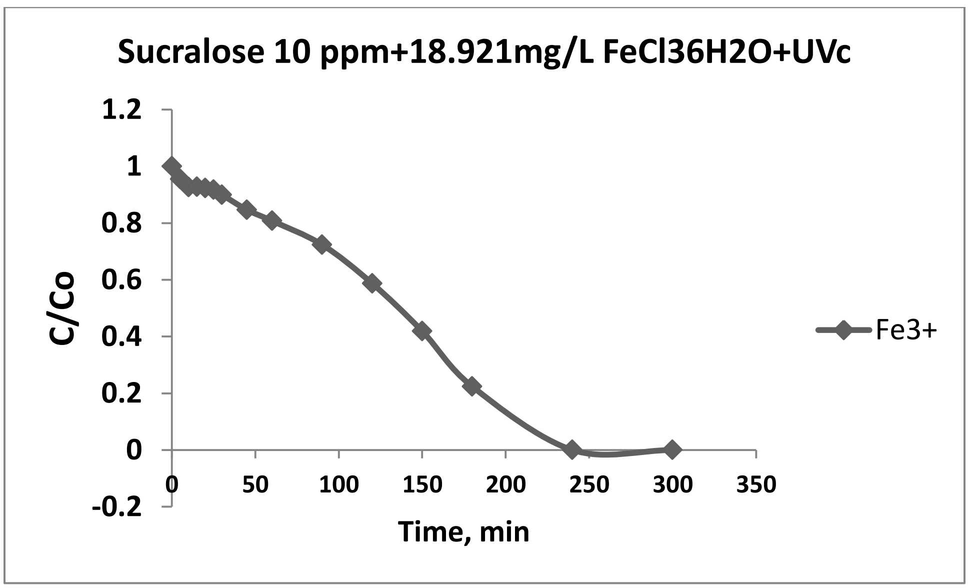


Πείραμα 3

Για τη μελέτη της επίδρασης ιόντων σιδήρου (Fe^{3+}) στη φωτόλυση της σουκραλόζης παρασκευάσαμε διάλυμα σουκραλόζης αρχικής συγκέντρωσης 10mg/L και όγκου 450 mL και στη συνέχεια προσθέσαμε ποσότητα $FeCl_36H_2O$ συγκέντρωσης 18.921 mg/L (70μmol/L Fe^{3+}).

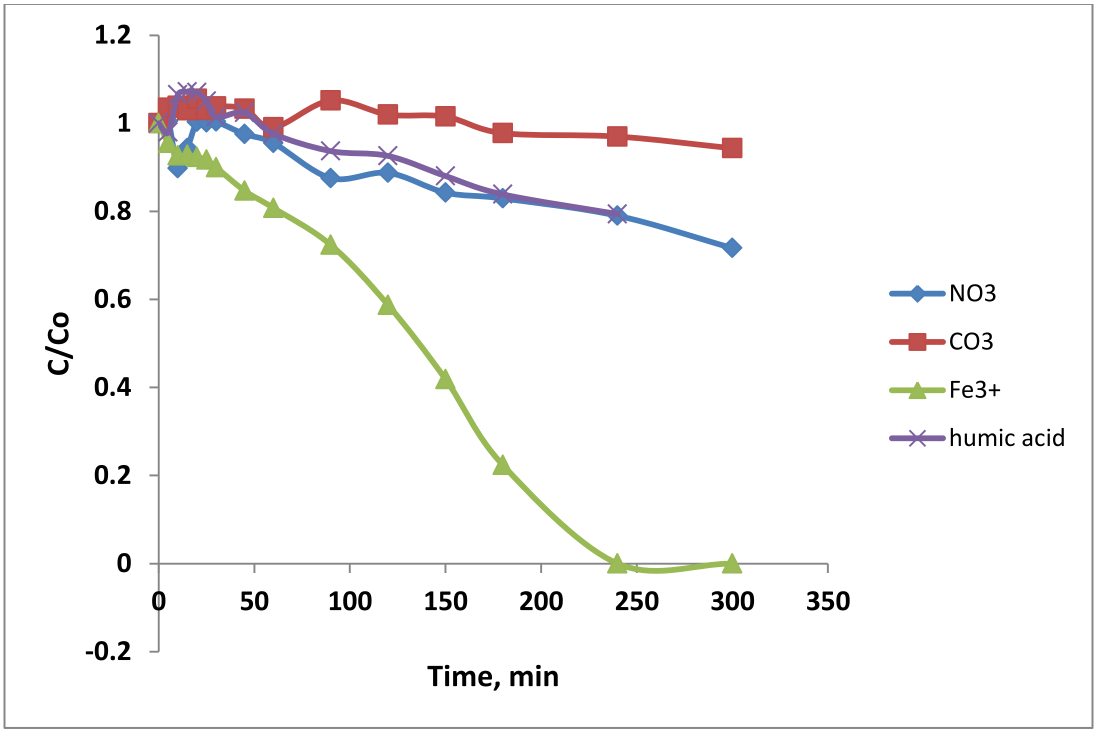
Από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων προέκυψε αύξηση του ρυθμού απομάκρυνσης της σουκραλόζης και του ολικού οργανικού άνθρακα (διάγραμμα 3.13).

Διάγραμμα 3.13 Επίδραση ιόντων σιδήρου στη φωτόλυση της σουκραλόζης



Συνολικά τα αποτελέσματα των μετρήσεων φαίνονται στο διάγραμμα. Παρατηρούμε ότι η προσθήκη ιόντων σιδήρου(Fe^{3+}) συνέβαλε στην αύξηση του ρυθμού απομάκρυνσης της σουκραλόζης. Αυτό συμβαίνει λόγω της αντίδρασης (εξ.1.17) , όπου ο τρισθενής σίδηρος μετατρέπεται σε δισθενή παράγοντας ρίζες υδροξυλίου (•OH) οι οποίες με τη σειρά τους οξειδώνουν τον οργανικό ρύπο (σουκραλόζη).

Διάγραμμα 3.14 Επίδραση ιόντων στη φωτόλυση σουκραλόζης αρχικής συγκέντρωσης 10ppm και όγκου 450mL.



Τέλος, η παρουσία ιόντων NO_3^-, CO_3^{2-} καθώς και χουμικών οξέων φαίνεται να μην επηρεάζει τη φωτόλυση της σουκραλόζης.

3.7 Μελέτη κινητικής της αντίδρασης διάσπασης της σουκραλόζης

Για τον προσδιορισμό της σταθεράς κινητικής της αντίδρασης διάσπασης της σουκραλόζης, έγινε εφαρμογή της μεθόδου της ανταγωνιστικής κινητικής. Η μέθοδος της ανταγωνιστικής κινητικής μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της σταθεράς κινητικής δευτέρας τάξεως ανάμεσα στην ένωση στόχο και στις ρίζες υδροξυλίου •OH. Το παραχλωροβενζοϊκό οξύ (Pchlorobenzoic acid) χρησιμοποιείται συνήθως κατά την εφαρμογή αυτής της μεθόδου σαν ένωση αναφοράς, καθώς η σταθερά κινητικής μας είναι γνωστή (5.0 x 10^9 $M^{-1}s^{-1}$) (Shu et al 2012) και η άμεση φωτόλυση της ένωσης αυτής είναι αμελητέα.

Η κινητική της αντίδρασης διάσπασης της σουκραλόζης είναι δευτέρας τάξεως και περιγράφεται από την εξίσωση (3.1)

$$\boldsymbol{r_{suc} = k_1[suc][\bullet\, OH]} \quad \textbf{(3.1)}$$

και για το παραχλωροβενζοϊκό οξύ

$$\boldsymbol{r_{Pcba} = k_2[Pcba][\bullet\, OH]} \quad \textbf{(3.2)}$$

Για τον προσδιορισμό της σταθεράς κινητικής εφαρμόσαμε τη μέθοδο ανταγωνιστικής κινητικής παίρνοντας ως αρχική συγκέντρωση σουκραλόζης 2mg/L και συγκέντρωση PCBA ίση με 0.783ppm. Η συγκέντρωση του H_2O_2 που χρησιμοποιήσαμε είναι 10ppm.

Θεωρώντας τις συγκεντρώσεις της σουκραλόζης και του παραχλωροβενζοϊκού οξέος σταθερές τότε μπορεί να προκύψει

$$\boldsymbol{k_1' = k_1[suc]} \text{ και } \boldsymbol{k_2' = k_2[Pcba]}$$

και να θεωρήσουμε κινητική ψευδοπρώτης τάξης.

Οπότε οι εξισώσεις (3.1) και (3.2) γράφονται

$$r_{suc} = k_1^{'}[\bullet\, OH]\ ,\ r_{Pcba} = k_2'[\bullet\, OH]$$

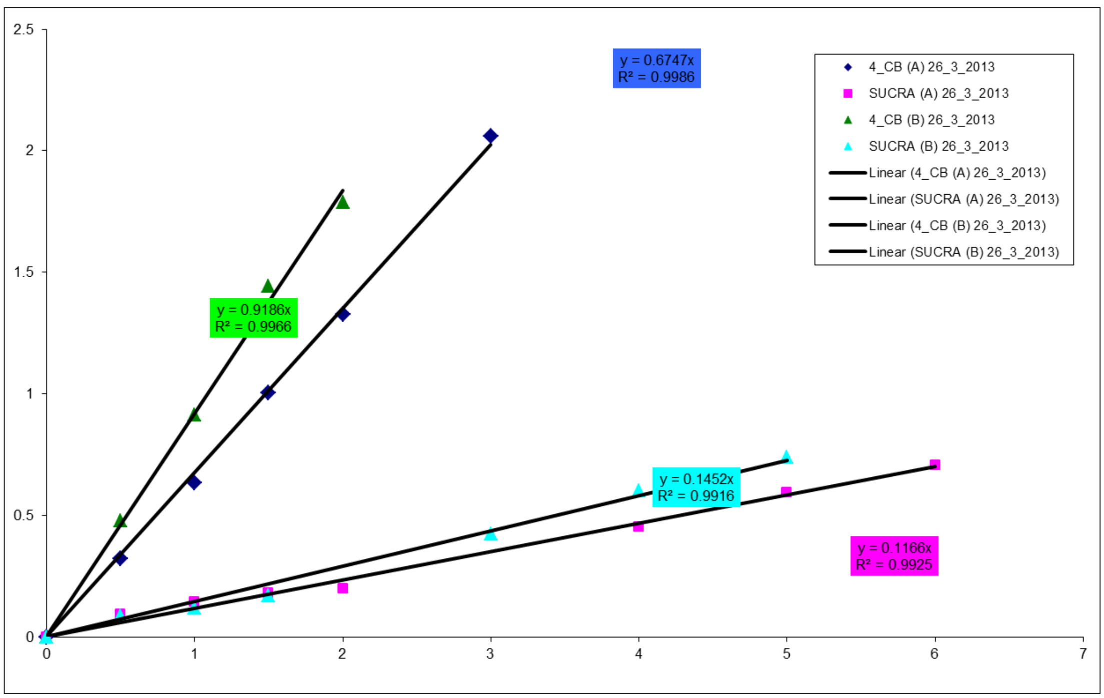
Διαιρώντας κατά μέλη προκύπτει

$$\frac{r_{suc}}{r_{Pcba}} = \frac{k_1'[OH\,\bullet]}{k_2^{'}[OH\,\bullet]} = \frac{k_1}{k_2} =>$$

$$\frac{k_1'}{k_2'} = \frac{k_1}{k_2} => \frac{0.1309}{0.79665} = \frac{k_1}{5x10^9} =>$$

$$k_1 = 0.82156x10^9 M^{-1}s^{-1}$$

Διάγραμμα 3.15 Εφαρμογή ανταγωνιστικής κινητικής (σουκραλόζη-παραχλωροβενζοϊκό οξύ)



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4:ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων συνοψίζονται ως εξής:

- Η τεχνητή γλυκαντική ουσία σουκραλόζη δε φωτολύεται απουσία ριζών υδροξυλίου.
- Κατά τον ίδιο τρόπο, με την εφαρμογή υπεριώδους ακτινοβολίας UVc αλλά απουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) η συγκέντρωση της σουκραλόζης παραμένει αμετάβλητη.
- Η εφαρμογή της οξειδωτικής μεθόδου H_2O_2/UVc οδήγησε στη διάσπαση της οργανικής ουσίας.
- Η αύξηση της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού απομάκρυνσης της σουκραλόζης και του ολικού οργανικού άνθρακα.
- Η μεγαλύτερη απομάκρυνση της σουκραλόζης παρατηρήθηκε για την τριπλάσια στοιχειομετρική συγκέντρωση σουκραλόζης-H_2O_2 (61.5mg/L).
- Από τις μετρήσεις του ολικού οργανικού άνθρακα παρατηρούμε ότι επιτεύχθηκε η πλήρης ανοργανοποίηση του ρύπου σε στοιχειομετρική συγκέντρωση H_2O_2 ίση με 3eq (61.5mg/L).
- Η παρουσία ιόντων σιδήρου (Fe^{3+}) στο υπό επεξεργασία διάλυμα, απουσία H_2O_2, είχε ως αποτέλεσμα μερική απομάκρυνση της σουκραλόζης, γεγονός που οφείλεται στη μετατροπή του τρισθενούς σιδήρου σε δισθενή (Εξ.1.17) με την παραγωγή ριζών υδροξυλίου.
- Η παρουσία χουμικών οξέων, νιτρικών ιόντων και ανθρακικών ιόντων φαίνεται πως δε συνέβαλαν στην απομάκρυνση της σουκραλόζης.

- Το pH του διαλύματος δεν επηρέασε το ρυθμό απομάκρυνσης της σουκραλόζης.

Βιβλιογραφία

Ελληνική

- Ξεκουκουλωτάκης, Ν., 2008. Προηγμένες Διεργασίες Οξείδωσης για την επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων, Πανεπιστημιακές Παραδόσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Χανιά.
- Οικονομόπουλος, Α., Οικονομοπούλου, Μ., 2005. Ρύπανση και έλεγχος ρύπανσης νερών. Πανεπιστημιακές σημειώσεις. Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- Ψυλλάκη Ε. 2013. Έλεγχος ρύπανσης νερών.Πανεπιστημιακές σημειώσεις. Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά
- Βλυσίδης Α.2006 'Τεχνικές επεξεργασίας υγρών αποβλήτων'
- Λαζαρίδης Μ.2010 'Ατμοσφαιρική ρύπανση με στοιχεία μετεωρολογίας', Εκδόσεις Τζιόλα

Ξένη

- Parsons, S.A., Williams, M., 2004. Introduction. In: Advanced Oxidation Processes for Waste and Wastewater Treatment, Simon Parsons (eds), IWA Publishing.
- Stasinakis, A.S., 2008a. Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment – A mini review. Global NEST Journal, Vol 10, No 3, pp 376-385.
- Knut Erik Tollefsen, Luca Nizzetto, Duane B. Huggett 2012 Presence, fate and effects of the intense sweetener sucralose in the aquatic environment, Science of the Total Environment

- D.B. Huggett, K.I. Stoddard 2011, Effects of the artificial sweetener sucralose on Daphnia magna and Americamysis bahia survival, growth and reproduction, Food and Chemical Toxicology 49

- Ralph N. Mead , Jeremy B. Morgan, G. Brooks Avery Jr., Robert J. Kieber, Aleksandra M. Kirk, Stephan A. Skrabal, Joan D. Willey , 2009, Marine Chemistry 116
- Susan S. Schiffman, 2012, Rationale for Further Medical and Health Research on High-Potency Sweeteners, Chem. Senses 37: 671–679
- V. Lee Grotz , Ian C. Munro, 2009, An overview of the safety of sucralose, Regulatory Toxicology and Pharmacology 55
- Frank T. Lange & Marco Scheurer & Heinz-J. Brauch, 2012, Artificial sweeteners—a recently recognized class of emerging environmental contaminants, Anal Bioanal Chem 403 :2503–2518
- Adam Lillicrap, Katherina Langford, and Knut Erik Tollefsen, 2011, Bioconcentration of the intense sweetener sucralose in a multitrophic battery of aquatic organisms, Environmental Toxicology and Chemistry, Vol. 30, No. 3, pp. 673–681
- Marco Scheurer, Florian R. Storck, Heinz-J. Brauch, Frank T. Lange, 2010, Performance of conventional multi-barrier drinking water treatment plants for the removal of four artificial sweeteners, water research 44 3573 -3584
- H. C. Grice, L. A. Goldsmith, 2000, Sucralose An Overview of the Toxicity Data, Food and Chemical Toxicology 38 (Suppl. 2)
- M C Yebra-Biurrun, University of Santiago de Compostela, Santiago de Compostela, 2005, Sweeteners, Elsevier Ltd
- D. Brusick , V.L. Grotz , R. Slesinski , C.L. Kruger , A.W. Hayes , 2010, The absence of genotoxicity of sucralose, Food and Chemical Toxicology 48
- Christina R. Whitehouse, BSN, RN, Joseph Boullata, PharmD, RPh, BCNSP, and Linda A. McCauley, PhD, RN, FAAN, FAAOHN, 2008, The potential toxicity of artificial sweeteners, vol. 56, no. 6

- Paola Verlicchi, Alessio Galletti and Luigi Masotti, 2010, Management of hospital wastewaters: the case of the effluent of a large hospital situated in a small town, Water Science & Technology—WST Vol 61 No 10 pp 2507–2519

- Shu Z, Bolton JR, Belosevic M, El Din MG, 2013, Photodegradation of emerging micropollutants using the medium-pressure UV/H2O2 Advanced Oxidation Process, Water res 2881-9
- Ann-Kristin Eriksson Wiklund ⇑, Magnus Breitholtz, Bengt-Erik Bengtsson, Margaretha Adolfsson-Erici, 2011, Sucralose – An ecotoxicological challenger?, Chemosphere 86 (2011) 50–55
- Virender K. Sharma , Mary Sohn, George A.K. Anquandah, Nasri Nesnas, 2011, Kinetics of the oxidation of sucralose and related carbohydrates by ferrate(VI), Chemosphere 87 (2012) 644–648

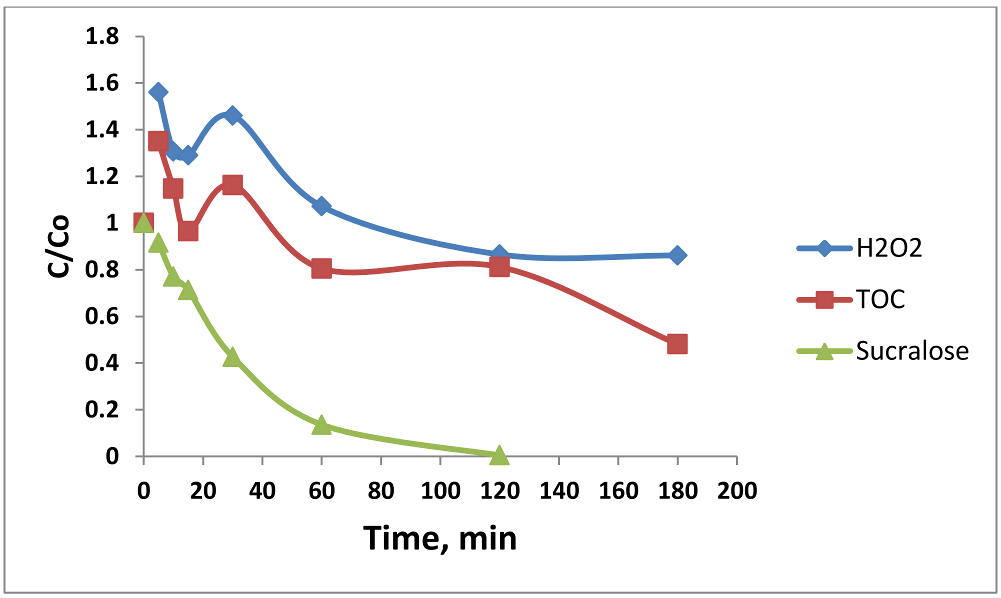
Ηλεκτρονικές διευθύνσεις

http://en.wikipedia.org/wiki/Sucralose

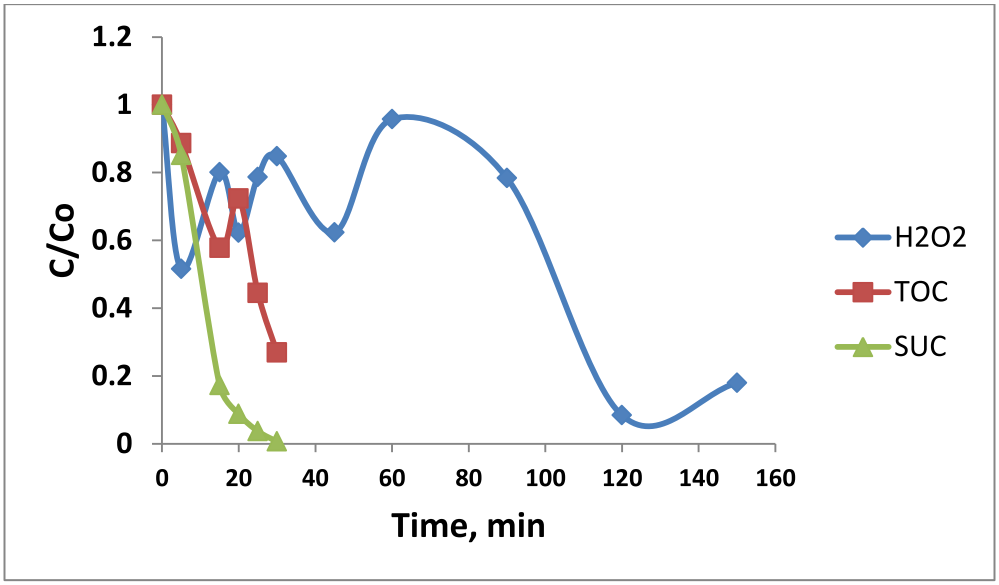
http://www.eugris.info/FurtherDescription.asp?Ca=2&Cy=0&T=Emerging%20Pollutants&e=95

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

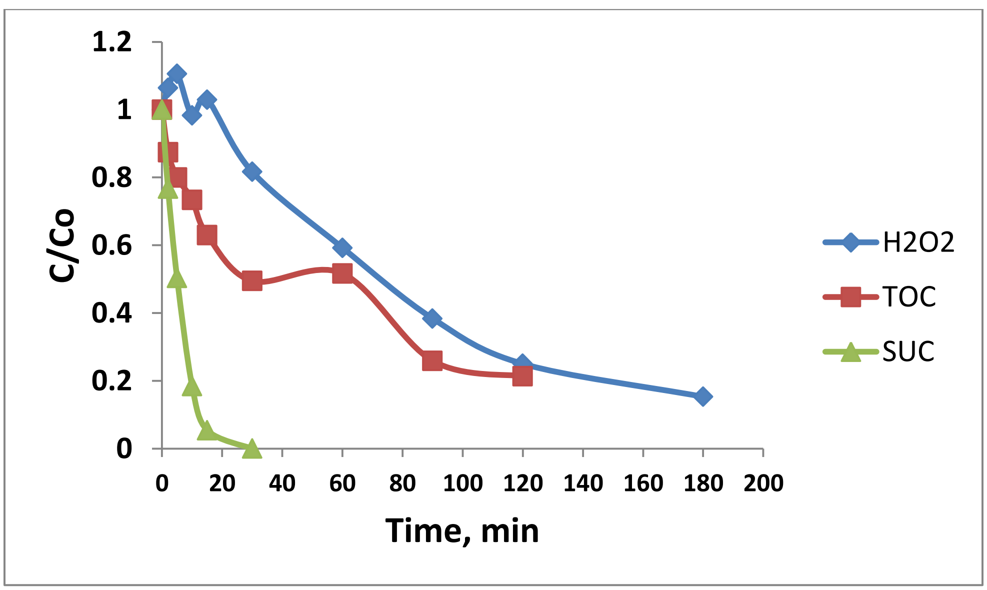
Μεταβολή συγκέντωσης της σουκραλόζης , του ολικού οργανικού άνθρακα και του H_2O_2 κατά την επεξεργασία διαλύματος σουκραλόζης αρχικής συγκέντρωσης 10mg/L, όγκου 450mL σε μήτρα υπερκάθαρου νερού(UPW) σε στοιχειομετρικές συγκεντρώσεις 0.25, 0.5, 0.75, 1, 3 και 5eq.



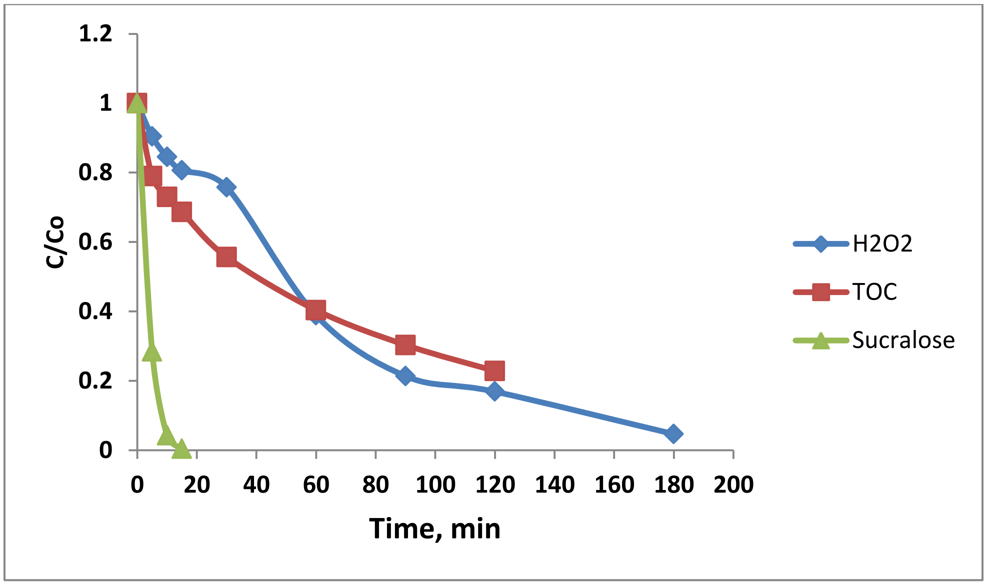
Διάγραμμα 1 : 0.25eq



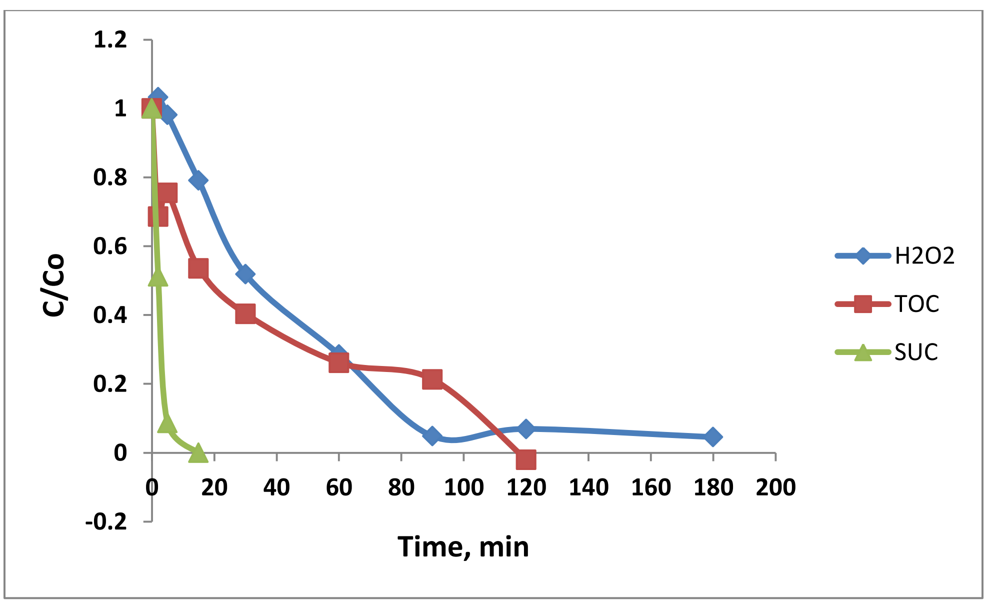
Διάγραμμα 2 : 0.5eq



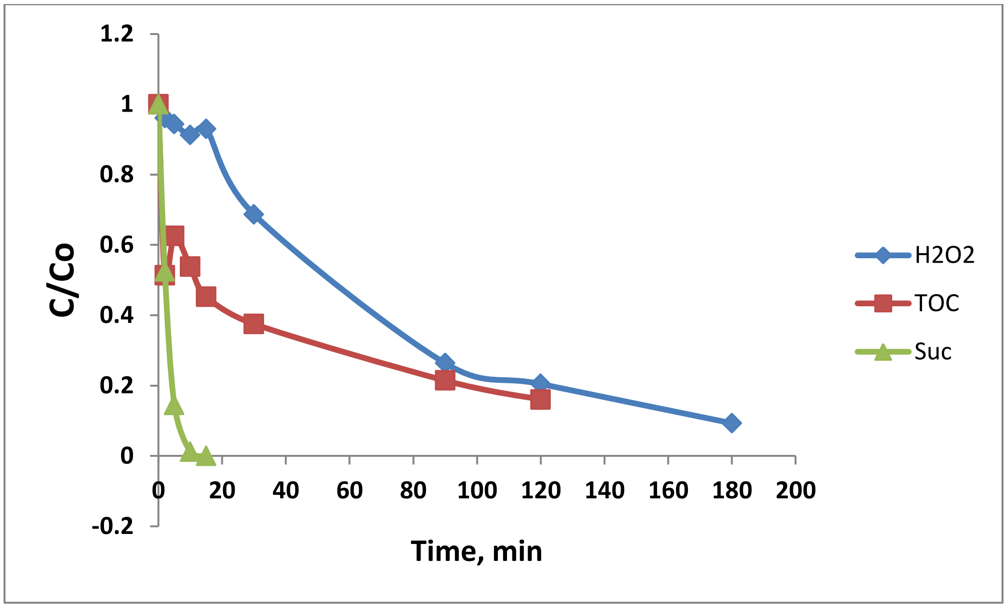
Διάγραμμα 3 : 0.75eq



Διάγραμμα 4 : 1 eq



Διάγραμμα 5 : 3eq



Διάγραμμα 6 : 5eq