

"Διάσπαση της φαρμακευτικής ουσίας σερτραλίνης σε υδατικά
διαλύματα, υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας παρουσία
υπεροξειδίου του υδρογόνου (UV/H₂O₂)"

Πετράκης Ιωάννης

Μεταπτυχιακό πρόγραμμα σπουδών "Περιβαλλοντική και Υγειονομική Μηχανική"

Εργαστήριο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών και Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων

Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος

Πολυτεχνείο Κρήτης

Χανιά 2012

Εξεταστική επιτροπή:

Ξεκουκουλωτάκης Νικόλαος (επιβλέπων)

Διαμαντόπουλος Ευάγγελος

Μαντζαβίνος Διονύσιος

Περίληψη

Στην εργασία αυτή μελετήθηκε η αποτελεσματικότητα της μεθόδου UV/H₂O₂ στην απομάκρυνση της φαρμακευτικής ένωσης σερτραλίνης. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου (batch reactor), εργαστηριακής κλίμακας και χωρητικότητας 450 mL. Διαλύματα αρχικής συγκέντρωσης 0,5, 1, 2,5, 5 και 10 mg/L επεξεργάστηκαν με την υπεριώδη ακτινοβολία UV-C (254 nm) παρουσία και απουσία του H₂O₂, σε υδατικές μήτρες υπερκάθαρου νερού και αποβλήτου. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (20-25 °C) και το διάλυμα βρισκόταν σε επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα. Οι συγκεντρώσεις του H₂O₂ κυμάνθηκαν με βάση τη στοιχειομετρική αναλογία σερτραλίνης- H₂O₂, μεταξύ 8,9 - 1784 mg/L (0,2 - 40 φορές την στοιχειομετρική αναλογία). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι: (i) Η σερτραλίνη δεν διασπάστηκε με την παρουσία μόνο του H₂O₂ εν απουσία της ακτινοβολίας UV-C. (ii) Τόσο η διεργασία UV-C όσο και η UV/H₂O₂ αποδείχτηκαν αποτελεσματικές στην απομάκρυνση της σερτραλίνης. (iii) Η σερτραλίνη όσο και ο TOC απομακρύνθηκε αποτελεσματικότερα κατά τη διεργασία UV/H₂O₂, δίχως όμως, να επιτευχθεί η πλήρης ανοργανοποίηση του ρύπου. (iv) Η απομάκρυνση της σερτραλίνης στη μήτρα του υπερκάθαρου νερού ήταν ελαφρώς γρηγορότερη από ότι στη μήτρα του αποβλήτου κατά την επεξεργασία παρουσία του H₂O₂. Αντίθετα, η σερτραλίνη απομακρύνθηκε γρηγορότερα στη μήτρα του αποβλήτου έναντι της μήτρας του υπερκάθαρου κατά την επεξεργασία απουσία του H₂O₂ (v) Η διάσπαση της σερτραλίνης σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις απουσία του H₂O₂ ακολούθησε κινητική 1^{ης} τάξης με $k_{\text{average}} = 0,0263 \text{ min}^{-1}$, ενώ η διάσπαση της σερτραλίνης (C₀= 10 mg/L) με την παρουσία του H₂O₂ ακολούθησε κινητική ψεύδο-πρώτης τάξης (με k μεταξύ 0,4392 - 4,4763 min⁻¹). (vi) Αύξηση της συγκέντρωσης του H₂O₂ επέφερε αύξηση της ταχύτητας απομάκρυνσης της σερτραλίνης και του TOC, με την γρηγορότερη απομάκρυνση να παρατηρείται στην στοιχειομετρική συγκέντρωση 10 eq H₂O₂ (στη μήτρα υπερκάθαρου νερού). Μεγαλύτερες συγκεντρώσεις H₂O₂ επιβράδυναν τη διαδικασία απομάκρυνσης της σερτραλίνης (scavenger). (vii) Η διάσπαση του H₂O₂ κατά την επεξεργασία της σερτραλίνης ακολούθησε κινητική ψεύδο-πρώτης τάξης, ενώ η φωτόλυση του H₂O₂ δίχως την παρουσία της σερτραλίνης ακολούθησε κινητική πρώτης τάξης. Στις συγκεντρώσεις 30 και 40 eq H₂O₂ η διάσπαση του H₂O₂ ακολούθησε κινητική μηδενικής τάξης. Τέλος, εξετάστηκε η πιθανή βιο-αποδόμηση της σερτραλίνης έπειτα από προ-επεξεργασία απουσία και παρουσία του H₂O₂. (viii) Η προ-επεξεργασία των διαλυμάτων έδειξε ότι η διεργασίες UV/H₂O₂ και UV δεν συνέβαλαν στη βιο-αποδόμηση της σερτραλίνης.

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά όλους εκείνους που συνέβαλαν να φέρω εις πέρας την εργασία αυτή και συγκεκριμένα τους:

- Τον επίκουρο καθηγητή Νικόλαο Ξεκουκουλωτάκη για την εμπιστοσύνη της ανάθεσης του θέματος, καθώς και για την άριστη καθοδήγηση και συνεργασία.
- Τους καθηγητές Διαμαντόπουλο Ευάγγελο και Μαντζαβίνο Διονύσιο για τη συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή.
- Την Κωνσταντίνα Τυροβολά για την ουσιαστική βοήθεια που μου προσέφερε στη δημιουργία των αναλυτικών μεθόδων μέτρησης καθώς και για την καθημερινή στήριξή της καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων.
- Το προσωπικό του εργαστηρίου Τεχνικής Χημικών Διεργασιών και Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων και συγκεκριμένα την Κατερίνα Δρόσου, Σίσσυ Κατσώνη, Θάλεια Χατζησυμεών, Χριστίνα Μπρέμπου, Δώρα Βελεγράκη, καθώς και τους προπτυχιακούς φοιτητές Φώτη Παναγιώτου και Γιάννη Δρούτσα για το ευχάριστο περιβάλλον εργασίας.
- Την κ. Πόπη Αντέλλη για τη φιλοξενία στο εργαστήριο Διαχείρισης Αέριων, Υγρών και Στερεών Αποβλήτων και για το δανεισμό πωμάτων OxīTop προσδιορισμού BOD.
- Το εργαστήριο Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών και ιδιαίτερα την Στέλλα Βοτσαδάκη για τον προσδιορισμό των χημικών χαρακτηριστικών του αποβλήτου.
- Την Γιώτα Μπαμπατσούλη για την παροχή των θρεπτικών συστατικών για τα πειράματα βιο-αποδόμησης.
- Το προσωπικό του εργαστηρίου Γεωργικής Μηχανικής για τη χρήση του φασματοφωτομέτρου.
- Τον Νίκο Βακόνδιο από το διατμηματικό εργαστήριο Τεχνολογίας και Διαχείρισης του Περιβάλλοντος για τη χρήση του αναλυτή προσδιορισμού του ολικού οργανικού άνθρακα.
- Την Ιωσηφίνα Γουνάκη για την αποστείρωση του αποβλήτου.
- Την οικογένειά μου και του φίλους μου για την στήριξή τους.

Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	II
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	III
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	IV
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	2
1.1 ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	2
1.2 ΠΗΓΕΣ ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	4
1.3 Η ΤΥΧΗ ΤΩΝ ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΚΑΙ ΟΙ ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΤΟΥΣ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	5
1.4 ΤΑ ΑΝΤΙΚΑΤΑΘΛΙΠΤΙΚΑ	9
1.5 ΤΑ ΑΝΤΙΚΑΤΑΘΛΙΠΤΙΚΑ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	11
1.6 ΜΕΤΑΒΟΛΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ	12
1.6.1 Μεταβολισμός των ψυχιατρικών φαρμάκων	12
1.6.2 Βιοτική και αβιοτική αποδόμηση των αντικαταθλιπτικών.....	13
1.7 ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΨΥΧΙΑΤΡΙΚΩΝ ΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΕ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΥΣ ΕΚΤΟΣ ΣΤΟΧΟΥ (NON-TARGET ORGANISMS).....	15
1.8 Η ΣΕΡΤΡΑΛΙΝΗ	16
1.8.1 Συγκεντρώσεις της σερτραλίνης στο υδάτινο περιβάλλον	18
1.8.2 Επίδραση της σερτραλίνης στους εκτός στόχου οργανισμούς.....	19
1.8.3 Αβιοτική αποδόμηση της σερτραλίνης.....	22
1.8.4 Βιο-αποδόμηση της σερτραλίνης	22
1.9 ΠΡΟΗΓΜΕΝΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ (AOPs)	22
1.9.1 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των AOPs.....	26
1.10 ΥΠΕΡΙΩΔΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ	27
1.11 ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΤΗΣ ΦΩΤΟΛΥΣΗΣ	28
1.12 ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΤΟΥ ΦΩΤΟΣ ΜΕ ΤΑ ΜΟΡΙΑ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ.....	30
1.13 ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΑΠΟΔΟΣΗ (QUANTUM YIELD).....	31
1.15 ΦΩΤΟΧΗΜΕΙΑ ΣΕ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ	34
1.16 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΣΤΗ ΦΩΤΟΛΥΣΗ ΜΕΣΩ UV - ΚΥΡΙΑ ΜΟΝΟΠΑΤΙΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ	34
1.17 ΠΗΓΕΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ	36
1.17.1 Λάμπες υδραργύρου χαμηλής πίεσης (low pressure mercury lamps).....	37
1.17.2 Λάμπες υδραργύρου μεσαίας πίεσης (medium pressure mercury lamps).....	38
1.18 ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ UV	38
1.19 Η ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ UV/H ₂ O ₂	40
1.19.1 Μηχανισμοί οξειδωσης στη διεργασία UV/H ₂ O ₂	42
1.19.2 Επίδραση του pH.....	45
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	46
2.1 ΧΗΜΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ - ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ	46
2.2 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ	47

2.3 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ ΦΩΤΟΛΥΣΗΣ	48
2.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΦΩΤΟΛΥΣΗΣ.....	50
2.5 ΜΕΘΟΔΟΙ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	51
2.6 ΈΛΕΓΧΟΣ ΒΙΟ-ΑΠΟΔΟΜΗΣΙΜΟΤΗΤΑΣ (READY BIODEGRADABILITY).....	55
2.6.1 Πειραματική πορεία.....	57
2.6.2 Προετοιμασία διαλυμάτων θρεπτικού μέσου (<i>mineral medium</i>).....	57
2.6.3 Πείραμα 1.....	58
2.6.4 Πείραμα 2.....	58
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ & ΣΥΖΗΤΗΣΗ	60
3.1 ΈΛΕΓΧΟΣ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ ΤΗΣ ΣΕΡΤΑΛΙΝΗΣ ΣΤΟ ΣΚΟΤΑΔΙ.....	60
3.2 ΦΩΤΟΛΥΣΗ ΣΕΡΤΑΛΙΝΗΣ	60
3.2.1 Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης στη φωτόλυση της σερταλίνης.....	63
3.2.2 Η Επίδραση του pH του διαλύματος στη φωτόλυση	65
3.2.3 Επίδραση της υδατικής μήτρας στη φωτόλυση.....	66
3.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ UV-C ΜΕ ΤΗΝ ΠΑΡΟΥΣΙΑ H ₂ O ₂	66
3.3.1 Επίδραση της παρουσίας H ₂ O ₂ δίχως την παρουσία ακτινοβολίας UV-C.....	67
3.3.2 Επίδραση της συγκέντρωσης του H ₂ O ₂ κατά τη φωτόλυση της σερταλίνης.....	67
3.3.2.1 Απομάκρυνση ολικού οργανικού άνθρακα (TOC).....	70
3.3.2.2 Προσδιορισμός υπολειμματικού H ₂ O ₂	71
3.3.2.3 Φωτόλυση του H ₂ O ₂ χωρίς την παρουσία της σερταλίνης	72
3.3.4 Επίδραση του H ₂ O ₂ σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερης της στοιχειομετρικής	74
3.3.4.1 Απομάκρυνση ολικού οργανικού άνθρακα (TOC).....	76
3.3.4.2 Προσδιορισμός υπολειμματικού H ₂ O ₂	78
3.3.4.3 Φωτόλυση του H ₂ O ₂ χωρίς την παρουσία της σερταλίνης	79
3.3.4.4 Σύγκριση της μεταβολή της συγκέντρωσης της σερταλίνης του H ₂ O ₂ και του TOC κατά την ακτινοβολία του διαλύματος.....	81
3.4 Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΥΔΑΤΙΚΗΣ ΜΗΤΡΑΣ ΣΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΗΣ ΣΕΡΤΑΛΙΝΗΣ.....	82
3.4.1 Σύγκριση στις στοιχειομετρικές συγκεντρώσεις 0.2 και 0.5 eq H ₂ O ₂	82
3.4.2 Σύγκριση στις στοιχειομετρικές συγκεντρώσεις 0.7, 1 και 1.5 eq H ₂ O ₂	83
3.4.3 Σύγκριση στις στοιχειομετρικές συγκεντρώσεις 5 και 10 eq H ₂ O ₂	84
3.5 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΗΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΤΟΥ H ₂ O ₂ ΣΤΗ ΜΗΤΡΑ ΤΟΥ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΥΠΕΡΚΑΘΑΡΟΥ ΝΕΡΟΥ	86
3.6 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΗΣ ΦΩΤΟΛΥΣΗΣ ΤΟΥ H ₂ O ₂ ΣΤΗ ΜΗΤΡΑ ΤΟΥ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΥΠΕΡΚΑΘΑΡΟΥ ΝΕΡΟΥ ΧΩΡΙΣ ΤΗΝ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΤΗΣ ΣΕΡΤΑΛΙΝΗΣ.....	88
3.7 ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΟΥ ΟΛΙΚΟΥ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΣΤΗ ΜΗΤΡΑ ΤΟΥ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ	90
3.8 ΒΙΟ-ΑΠΟΔΟΜΗΣΗ ΤΗΣ ΣΕΡΤΑΛΙΝΗΣ	90
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	94
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	96
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	102

Εισαγωγή

Στην αρχή του 21ου αιώνα, η έλλειψη του νερού είναι ένα από τα μεγαλύτερα θέματα ανησυχίας. Η περιορισμένη ποσότητα φρέσκου, καθαρού νερού επηρεάζει περισσότερο από το 25% του παγκόσμιου πληθυσμού και σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO), κάθε χρόνο 2,2 εκατομμύρια ανθρώπων πεθαίνουν εξαιτίας αυτού του προβλήματος. Επιπλέον, και ειδικότερα στις ανεπτυγμένες χώρες, τεράστιες ποσότητες νερού ρυπαίνονται εξαιτίας της βιομηχανικής και οικιακής χρήσης. Η «αποκατάσταση» της ποιότητας των λυμάτων είναι απαραίτητη όχι μόνο για την αποφυγή της επιπλέον επιβάρυνσης του περιβάλλοντος αλλά και για την επαναχρησιμοποίηση του νερού αυτού, περιορίζοντας με τον τρόπο αυτό την κατανάλωση του καθαρού νερού. Απεικονίζοντας την νέα περιβαλλοντική συνείδηση, η Ευρωπαϊκή οδηγία 2000/60/EC, τονίζει την αναγκαιότητα αποτελεσματικής μείωσης των ρυπαντών στις εκροές με απώτερο σκοπό την αποτροπή της περαιτέρω υποβάθμισης όλων των υδάτων και την επίτευξη "καλής κατάστασης" έως το 2015 (Δρόσου, 2009).

Τα τελευταία χρόνια, η ολοένα αυξανόμενη χρήση και παραγωγή νέων φαρμακευτικών ενώσεων, έχει φέρει στο προσκήνιο μια νέα ομάδα ρυπαντών που απαντώνται κυρίως στα αστικά λύματα. Οι ενεργές φαρμακευτικές ενώσεις (phACs) είναι πολύπλοκες οργανικές ενώσεις που ανήκουν στην κατηγορία των μικρο-ρυπαντών, μιας και συνήθως ανευρίσκονται σε συγκεντρώσεις που δεν υπερβαίνουν τα $\mu\text{g/L}$. Παρόλο τις μικρές συγκεντρώσεις που απαντώνται στα λύματα, οι συμβατικές μέθοδοι επεξεργασίας (βιολογική επεξεργασία) συνήθως αδυνατούν να απομακρύνουν αποτελεσματικά τις ενώσεις αυτές. Επιπροσθέτως, η έλλειψη γνώσης σχετικά με την περιβαλλοντική τύχη και τις πιθανές αρνητικές επιδράσεις που μπορούν να προκαλέσουν στους υδάτινους οργανισμούς, καθώς, επίσης, και η ασφαλής επαναχρησιμοποίηση των επεξεργασμένων αποβλήτων, καταστεί απαραίτητη την επεξεργασία των ενώσεων αυτών με εναλλακτικές μεθόδους. Οι προχωρημένες οξειδωτικές μέθοδοι επεξεργασίας (AOPs) και ιδιαίτερα οι μέθοδοι που βασίζονται στην υπεριώδη ακτινοβολία (UV) σε συνέργια με το όζον (O_3) και το υπεροξειδίο του υδρογόνου (H_2O_2), φαίνεται ότι είναι αποτελεσματικές στην απομάκρυνση μη βιο-αποδομήσιμων ενώσεων (π.χ φαρμακευτικές ενώσεις, φυτοφάρμακα) τόσο στα λύματα όσο και στο πόσιμο νερό. Στην παρούσα εργασία εξετάστηκε η αποτελεσματικότητα της μεθόδου UV/ H_2O_2 στην απομάκρυνση της σερτραλίνη, η οποία αποτελεί την ενεργή ουσία στο αντικαταθλιπτικό Zoloft, ένα από τα πιο διαδεδομένα και ευρέως χρησιμοποιούμενα αντικαταθλιπτικά δεύτερης γενιάς (SSRIs).

Κεφάλαιο 1

1.1 Φαρμακευτικές ενώσεις στο περιβάλλον

Οι φαρμακευτικές δραστικές ενώσεις (phACs) είναι σύνθετα οργανικά μόρια με διαφορετικές λειτουργίες, φυσικο-χημικές και βιολογικές ιδιότητες. Οι περισσότεροι από αυτές είναι πολικές ενώσεις, με σχετικές μοριακές μάζες που κυμαίνονται συνήθως από 200 έως 500/1000 Da. Αποτελούν μέρος των ενώσεων που ονομάζονται "μικρο-ρυπαντές", επειδή συχνά απαντώνται σε συγκεντρώσεις μεταξύ $\mu\text{g/L}$ και ng/L στο υδάτινο περιβάλλον (Kummerow, 2009).

Οι φαρμακευτικές ουσίες αποτελούν μια μεγάλη και ποικιλόμορφη ομάδα ενώσεων που προορίζονται για ιατρική, κτηνιατρική και γεωργική χρήση και των οποίων η κατανάλωση είναι παγκοσμίως διαδεδομένη. Στις μέρες μας, υπολογίζεται ότι περισσότερες από 3000 ενεργές ουσίες διατίθενται στην ευρωπαϊκή αγορά. Ιστορικά, η πρώτη αναφορά που χαρακτηρίζει τις ουσίες αυτές ως ένα πιθανό ρυπαντή τοποθετείται τη δεκαετία του '60, έπειτα από την παρατήρηση της μη αποτελεσματικής αποδόμησής τους στους συμβατικού τύπου βιολογικούς καθαρισμούς επεξεργασίας αποβλήτων (WWTP). Το θέμα αυτό, όμως, δεν προσέλκυσε το απαιτούμενο ενδιαφέρον έως τη δεκαετία του 90', όπου ανακαλύφθηκε ότι ορισμένες από τις ουσίες αυτές έχουν την ικανότητα να επιδρούν στο περιβάλλον σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις (ppb). Παράλληλα, τη δεκαετία αυτή αναπτύχθηκαν οι πρώτες βελτιστοποιημένες αναλυτικές μέθοδοι ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης των ουσιών αυτών στο υδάτινο περιβάλλον. Από τότε ένας μεγάλος αριθμός δημοσιεύσεων υποδεικνύουν την ύπαρξη των ουσιών αυτών στο περιβάλλον, που σε συνδυασμό με την ολοένα αυξανόμενη παραγωγή και δημιουργία νέων φαρμάκων, έχουν εντείνει το επιστημονικό ενδιαφέρον (Calisto and Esteves, 2009). Στις μέρες μας, περίπου 150 φαρμακευτικές ενώσεις παρακολουθούνται, κυρίως στο υδάτινο περιβάλλον (Νικολαου et al., 2007).

Παρόλο του ολοένα αυξανόμενου ενδιαφέροντος, βασικά ερωτήματα που αφορούν την περιβαλλοντική τύχη και τις επιδράσεις των ουσιών αυτών στα οικοσυστήματα δεν έχουν αποσαφηνιστεί πλήρως. Επιπλέον, λαμβάνοντας υπόψη ότι οι φαρμακευτικές ουσίες δεν εμφανίζονται στο περιβάλλον μεμονωμένα, αλλά ως σύνθετα μίγματα (chemical cocktails), η πιθανή τοξικότητα τους μπορεί να λαμβάνει χώρα και σε μικρές συγκεντρώσεις, εξαιτίας της συνεργιστικής τους δράσης (Calisto and Esteves, 2009). Έως τώρα μια μεγάλη ποικιλία των φαρμακευτικών ουσιών έχουν ανιχνευτεί στο περιβάλλον: αναλγητικά, αντιβιοτικά, αντιεπιληπτικά, β-αναστολείς, ρυθμιστές λιπιδίων του αίματος, αντικαταθλιπτικά, αγχολυτικά, ηρεμιστικά, αντισυλληπτικά κ. α. Τα φάρμακα αυτά χρησιμοποιούνται για την πρόληψη και θεραπεία ασθενειών στους ανθρώπους και στα ζώα σε ολοένα αυξανόμενες

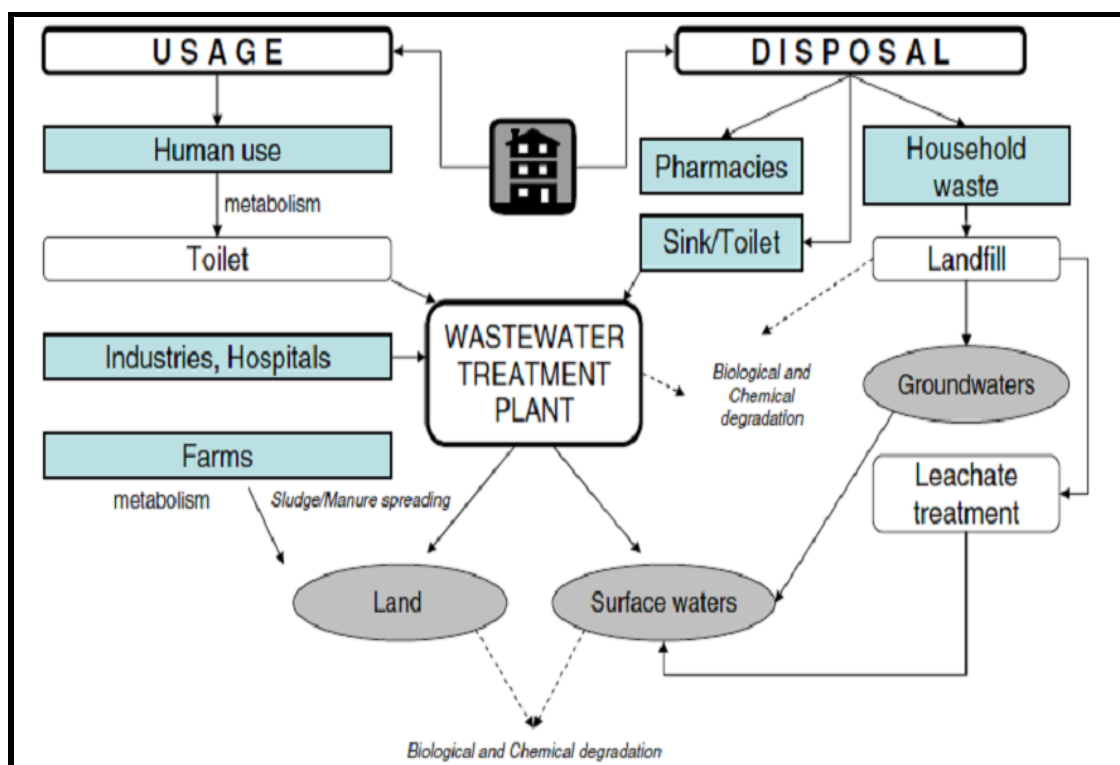
ποσότητες. Στην Αγγλία, στη Γερμανία και στην Αυστρία για παράδειγμα, κάποια φαρμακευτικά προϊόντα χρησιμοποιούνται σε ποσότητες που υπερβαίνουν τους 100 τόνους ανά έτος. Τα μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα συμπεριλαμβανομένου του ακετυλοσαλικυλικού οξέος (π.χ. 836 τόνους στη Γερμανία το 2001), της παρακεταμόλης (π.χ. 622 τόνους στη Γερμανία το 2001), της ιβουπροφαίνης (π.χ. 345 τόνους στη Γερμανία το 2001), της ναπροξένης (π.χ. 35 τόνους στην Αγγλία 2000), και της δικλοφενάκης (86 τόνους στη Γερμανία το 2001), το αντιδιαβητικό μετφορμίνη (π.χ. 517 τόνους στη Γερμανία το 2001) και τα αντιεπιληπτικά καρμπαμαζεπίνη (π.χ. 88 τόνους στη Γερμανία το 2001) είναι μερικά παραδείγματα από τα συνηθέστερα φάρμακα (Nikolaou et al., 2007).

Πίνακας 1.1: Τα πιο συχνά ανιχνευμένα φάρμακα σε λύματα και οι συγκεντρώσεις τους (Δρόσου, 2009).

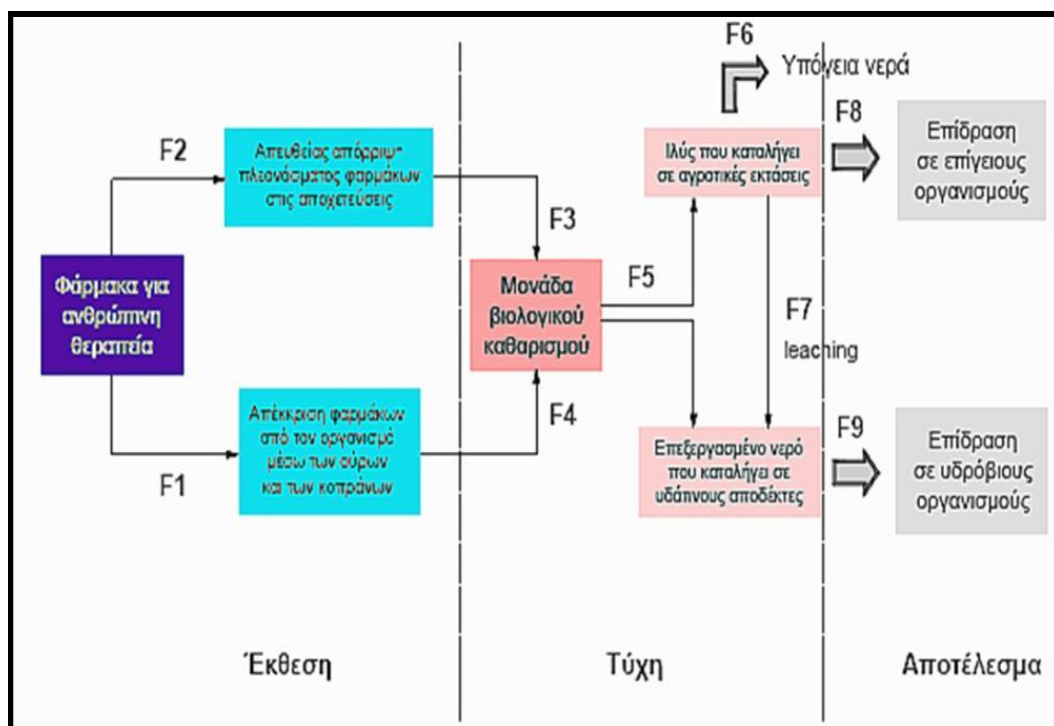
Θεραπευτική Χρήση	Τύπος & Όνομα Φαρμακευτικής Ουσίας
Αντιβιοτικά	Sulfonamides: sulfamethoxazole (0.02-0.58μg/L), fluoroquinolones: ofloxacin (6-52ng/L), ciprofloxacin (6-60ng/L) bacteriostatic: trimethoprim (0.11-0.37μg/L) Penicillin group: penicillin G (<0.025μg/L)
Αναλγητικά/Αντιπυρετικά → αναλγητικά, αντιπυρετικά	Acetaminophen (10-23.33 μg/L)
Μη-στεροειδή αντιφλογιστικά (NSAIDs)	Diclofenac (0.01-510μg/L), naproxen (0.5-7.84μg/L), ibuprofen (0.49-990 μg/L), ketoprofen (0.13-3μg/L), Carbamazepine (0.1-1.68μg/L)
CNS (φάρμ. Κεντ. νευρικ. συστήματος) → αντιεπιληπτικά	Caffeine (3.2-11.44μg/L)
CNS stimulant	
Καρδιαγγειακά → β-μπλόκερς	Propranolol (0.05μg/L), atenolol (10-730μg/L), metoprolol (10-390 ng/L)
μειωτές χοληστερόλης και τριγλυκεριδίων	Clofibric acid (0.47-170μg/L), gemfibrozil (0.3-3 μg/L), fezafibrate (0.1-7.60μg/L)
Ενδοκρινικά → στεροειδείς ορμόνες	17a-ethinylestradiol (1ng/L), estrone , 17β-estradiol , estriol (συνήθως<10 ng/L)
Diagnostic aid-adsorbable organic halogen compounds → iodinated X-ray contrast media	Iopromide (0.026-7.5 μg/L), iomeprol (1.6 μg/L)

1.2 Πηγές φαρμακευτικών ουσιών στο περιβάλλον

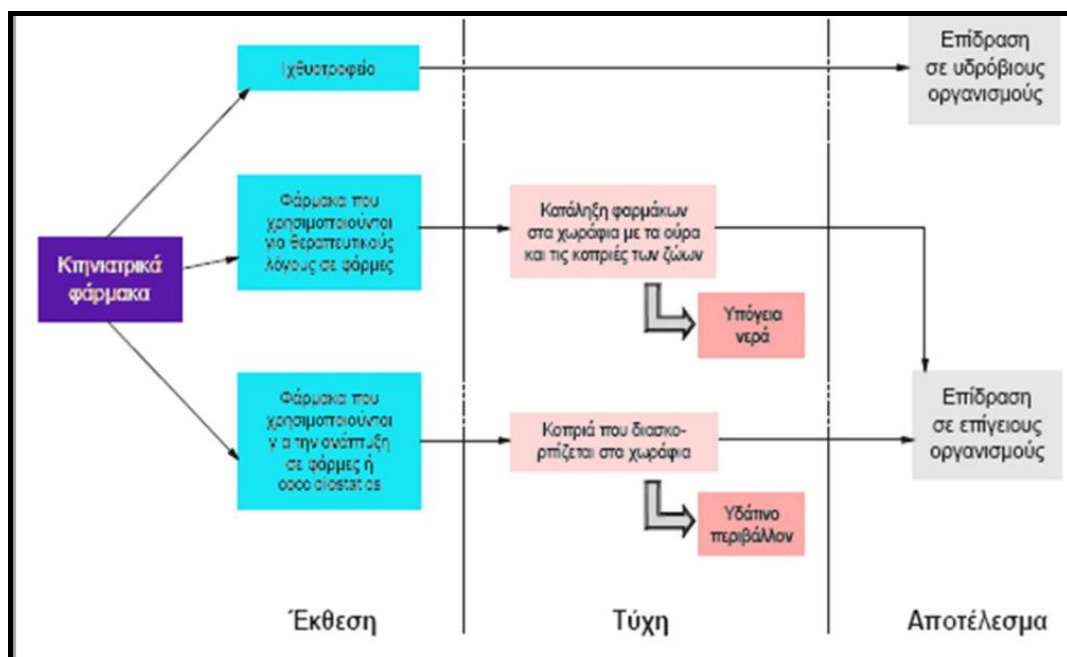
Οι φαρμακευτικές ουσίες καταλήγουν στο έδαφος, στα επιφανειακά ύδατα και περιστασιακά σε υπόγεια και πόσιμα ύδατα σε μη-μεταβολιζόμενη μορφή ή ως ενεργοί μεταβολίτες κυρίως μέσω των ούρων και των κοπράνων, λόγω της μη αποτελεσματικής απομάκρυνσης των ουσιών αυτών από τους κοινούς βιολογικούς καθαρισμούς (Δρόσου 2009; Vasskog et al., 2009). Επιπλέον, τα νοσοκομειακά λύματα και οι φαρμακοβιομηχανίες αποτελούν μια από τις σημαντικότερες πηγές ρύπανσης (σχήματα 1.1 και 1.2). Επίσης, άλλες πηγές αποτελούν οι εκροές που προέρχονται από χώρους υγιειονομικής ταφής απορριμμάτων, η απευθείας απόρριψη φαρμάκων στο περιβάλλον καθώς και οι εφαρμογές αυτών στην κτηνοτροφία (σχήμα 1.3) (Νικολαου et al., 2007, Δρόσου 2009; Vasskog et al., 2009). Ιδιαίτερα τα φάρμακα που χρησιμοποιούνται στις υδατοκαλλιέργειες οδηγούνται πιο άμεσα στο περιβάλλον, μέσω των ενισχυτών ανάπτυξης που χορηγούνται. Φαίνεται ότι οι φαρμακευτικές ενώσεις έχουν την τάση να απαντώνται συχνά στην λάσπη που παράγεται κατά τη βιολογική επεξεργασία. Συγκεντρώσεις των ουσιών αυτών έχουν αναφερθεί τόσο στην ενεργό ιλύ όσο και στην επεξεργασμένη λάσπη (Chenxi, et al., 2008). Το έδαφος μπορεί επίσης να εκτεθεί σε αυτές τις χημικές ουσίες όταν η επεξεργασμένη ιλύς από μια μονάδα βιολογικής επεξεργασίας αποβλήτων εφαρμοστεί ως εδαφοβελτιωτικό σε γεωργικές εκτάσεις ή όταν τα επεξεργασμένα λύματα χρησιμοποιηθούν για αρδευτικούς σκοπούς και μέσω της ροής να επέλθει ρύπανση των επιφανειακών και υπόγειων νερών (Vasskog et al., 2009).



Σχήμα 1.1: Πηγές και τύχη των φαρμακευτικών ενώσεων στο περιβάλλον (Νικολαου et al., 2007).



Σχήμα 1.2: Η κατάληξη των φαρμακευτικών ουσιών ιατρικής χρήσης (Δρόσου, 2009).



Σχήμα 1.3: Η κατάληξη των φαρμακευτικών ουσιών κτηνιατρικής χρήσης (Δρόσου, 2009).

1.3 Η τύχη των φαρμακευτικών ουσιών και οι επιδράσεις τους στο περιβάλλον

Η γνώση της περιβαλλοντικής τύχης των φαρμακευτικών ουσιών στο περιβάλλον είναι περιορισμένη. Η συμπεριφορά μιας φαρμακευτικής ένωσης μπορεί να εκτιμηθεί μέσω των φυσικοχημικών ιδιοτήτων της ένωσης, όπως είναι η διαλυτότητα, η σταθερά διάστασης K_a , ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης-νερού (K_{ow}), ο συντελεστής κατανομής οργανικού άνθρακα ($\log K_{oc}$), ο συντελεστής κατανομής

εδάφους-νερού (K_d) και ο χρόνος ημι-ζωής. Πολλές φαρμακευτικές ενώσεις είναι διαλυτές στο νερό και μη πτητικές, άλλες είναι πολικές και δεν είναι εύκολα προσροφούμενες, ενώ κάποιες άλλες είναι λιπόφιλες και έχουν την τάση για βιοσυσσωρεύονται στους υδάτινους οργανισμούς και να προσροφώνται σε ιζήματα. Ορισμένα φάρμακα, όπως το οξολινικό οξύ ή κυκλοφωσφαμίδη κ.α είναι γνωστά για την παραμονή τους στο υδάτινο περιβάλλον, καθώς επίσης στο έδαφος και στα ιζήματα, έχοντας παράλληλα αντοχή στη βιο-αποδόμηση. Πειράματα έχουν δείξει ότι ο χρόνος ημι-ζωής τέτοιων ενώσεων, είναι δυνατόν να υπερβαίνει τις 100 ημέρες έως και χρόνο (Bottoni et al., 2010).

Γνωρίζουμε όμως ότι η χαμηλή πτητικότητα και η υψηλή πολικότητα των ενώσεων αυτών αυξάνει τη πιθανότητα της διασποράς των ενώσεων αυτών στα επιφανειακά ύδατα, εφόσον δεν απομακρυνθούν κατά την επεξεργασία τους (Brausch et al., 2012). Παρόλο που η παραμονή των φαρμακευτικών ουσιών στο περιβάλλον μπορεί να είναι χαμηλή, η συγκέντρωσή τους είναι υψηλότερη του αναμενόμενου καθώς εισάγονται με ρυθμό μεγαλύτερο από ότι μετασχηματίζονται (Esteves and Calisto, 2009).

Η εξαφάνιση μιας ουσίας δεν υποδεικνύει απαραίτητα βιολογική ή φωτοχημική αποδόμηση. Μια σημαντική οδός για την απομάκρυνση των ενώσεων αυτών από την υγρή φάση είναι η προσρόφηση. Η προσρόφηση μπορεί να έχει αντίκτυπο στην εξάπλωση και στη βιο-διαθεσιμότητα των φαρμακευτικών προϊόντων στο περιβάλλον και στην απομάκρυνσή τους κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας των λυμάτων. Η προσρόφηση των αντιβιοτικών επηρεάζεται από την ποσότητα και τη φύση των αιωρούμενων σωματιδίων στην υδατική φάση και την οργανική ύλη του εδάφους (SOM), όπως επίσης από τα ορυκτά του εδάφους και τον συντελεστή κατανομής εδάφους νερού (K_d) (Kummerer, 2009). Τα φάρμακα που προσροφώνται ευκολότερα στα εδάφη είναι οι τετρακυκλίνες και φθοριοκινολόνες, και ακολουθούν οι μακρολίδες, οι σουλφοναμίδες, οι αμινογλυκοσίδες, και οι β-λακτάμες (Esteves and Calisto, 2009).

Όταν οι φαρμακευτικές ενώσεις βρεθούν σε μια μονάδα επεξεργασίας αποβλήτων τα ενεργά συστατικά είναι δυνατόν να μετασχηματιστούν. Ο μετασχηματισμός τους επηρεάζεται από παράγοντες όπως η σύσταση των λυμάτων, τις καιρικές συνθήκες καθώς και από το σχεδιασμό και τη λειτουργικότητα της μονάδας. Έτσι, οι ενώσεις αυτές μπορεί να ανοργανοποιηθούν σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό, να προσροφηθούν σε αιωρούμενα στερεά εάν η ένωση είναι λιπόφιλη, είτε να παραμείνουν στο απόβλητο και κατ'επέκταση στην εκροή έχοντας την αρχική του μορφή ή ως παραπροϊόν τυχόν αποδόμησης (Calisto and Esteves, 2009). Περιστασιακά, οι συζεύξεις (conjugates) των φαρμακευτικών προϊόντων μπορεί να διασπαστούν στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, με αποτέλεσμα την απελευθέρωση της αρχικής (μητρικής) ενεργής ένωσης. Μερικά φάρμακα μπορούν

να απελευθερωθούν σε μια τροποποιημένη μορφή, έχοντας υποστεί υδρόλυση ή σύζευξη (conjugation). Ως αποτέλεσμα, τα υπολείμματα των φαρμάκων ή τα παραπροϊόντα τους να ανιχνεύονται στην εκροή της μονάδας επεξεργασίας αποβλήτων. Ο τρόπος αυτός αποτελεί μία επιπλέον έμμεση πηγή απελευθέρωσης των φαρμάκων στο περιβάλλον (Calisto and Esteves, 2009). Τα όξινα φαρμακευτικά προϊόντα, όπως για παράδειγμα το ακετυλοσαλικυλικό οξύ, την ιβουπροφαίνη, με τιμές pKa 4,9 έως 4,1 εμφανίζονται ως ιόντα σε ουδέτερο pH, με αποτέλεσμα να μην προσροφώνται εύκολα στη λάσπη και να παραμένουν στην υδατική φάση. Περιορισμένη προσρόφηση μπορεί να εμφανιστεί σε χαμηλότερα pH. Βασικά φαρμακευτικά προϊόντα και τα διπολα μόρια (Zwitterions), όπως είναι για παράδειγμα ορισμένα αντιβιοτικά και η ΕΕ2, μπορούν να προσροφηθούν στην ιλύ σε σημαντικό βαθμό (Esteves and Calisto, 2009). Η αερόβια και αναερόβια βιο-αποδόμηση έχουν αναφερθεί να είναι οι πιο σημαντικές διαδικασίες για την απομάκρυνση των φαρμακευτικών προϊόντων από τη διαλυμένη φάση. Το ποσοστό απομάκρυνσης μπορεί να αυξηθεί με αύξηση του υδραυλικού χρόνου παραμονής και με την ηλικία της ενεργούς ιλύος (Calisto and Esteves, 2009).

Η αβιοτική μετατροπή των φαρμακευτικών προϊόντων στα επιφανειακά ύδατα ή στα λύματα μπορεί να προκύψει από την υδρόλυση και τη φωτόλυση. Συνήθως τα συστατικά των φαρμάκων είναι ανθεκτικά στην υδρόλυση και για το λόγο αυτό η αντίδραση μπορεί να θεωρηθεί ως αμελητέα για ένα μεγάλο αριθμό φαρμάκων. Αντιθέτως, η άμεση και έμμεση φωτόλυση διαδραματίζει πρωταρχικό ρόλο στην αβιοτική μετατροπή των φαρμακευτικών ενώσεων στα επιφανειακά ύδατα. Η άμεση φωτόλυση προκαλείται από την άμεση απορρόφηση του ηλιακού φωτός, ενώ η έμμεση μέσω φυσικών φωτοευαισθητοποιητών, όπως είναι το νιτρικά και χουμικά οξέα, τα οποία υπό την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας παράγουν ισχυρά οξειδωτικά είδη όπως τις ρίζες υδροξυλίου (Calisto and Esteves, 2009). Παρόλο που οι συγκεντρώσεις των φαρμακευτικών ουσιών είναι χαμηλές, η συνεχής «εισροή» μπορεί να απειλήσει τόσο τους υδρόβιους όσο και τους επίγειους οργανισμούς. Η αντοχή τους στην βιολογική αποδόμηση και η βιολογική δραστηριότητα τους είναι οι ιδιότητες-κλειδιά για την αντιμετώπιση αυτών των ρυπαντών. Διατηρούν την χημική δομή τους τόσο ώστε να φέρουν σε πέρας το θεραπευτικό ρόλο τους και εξαιτίας της συνεχούς εισροής τους θα μπορούσαν να παραμείνουν στο περιβάλλον για αρκετό χρονικό διάστημα και η παρουσία τους να θεωρείται επικίνδυνη τόσο σε χαμηλές όσο και υψηλές συγκεντρώσεις (Δρόσου, 2009).

Συνοψίζοντας, η πιθανή κατάληξη των φαρμακευτικών ουσιών όπως και όλων των άλλων ξеноβιοτικών ουσιών που εισάγονται στο υδατικό περιβάλλον είναι κυρίως (Δρόσου, 2009) :

(α) η πλήρης ανοργανοποίηση των συστατικών σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό,

(β) τα συστατικά να μην αποδομούνται εύκολα, επειδή είναι λιποφιλικά και εν μέρει παραμένουν στην ενεργό ιλύ και

Γ) τα συστατικά μεταβολίζονται σε πιο υδροφιλικά μόρια, τα οποία διέρχονται μέσω των μονάδων βιολογικού καθαρισμού και καταλήγουν στο επεξεργασμένο νερό (το οποίο είναι επιφανειακό νερό, κυρίως σε ποτάμια). Αυτά τα συστατικά αποτελούν και την μεγαλύτερη απειλή για το περιβάλλον. Φαρμακευτικές ουσίες έχουν ανιχνευτεί σε υπόγεια και επιφανειακά ύδατα, σε πόσιμο νερό, σε νερό ωκεανών, στην ενεργό ιλύ καθώς και στο έδαφος.

Οι φαρμακευτικές ουσίες που απελευθερώνονται στο περιβάλλον, μπορεί να έχουν τοξική επίδραση (η έκταση της οποίας εξαρτάται από το κάθε συστατικό) σε κάθε επίπεδο της βιολογικής ιεραρχίας π.χ σε κύτταρα, όργανα, οργανισμούς, πληθυσμούς, οικοσυστήματα ή το οικοσύστημα (Δρόσου, 2009). Δοκιμασίες οξείας και χρόνιας τοξικότητας των αρχικών ενώσεων αλλά και των προϊόντων που προέρχονται από τη φωτόλυση τους, δείχνουν ότι κάποια από τα παραπροϊόντα είναι σταθερά και πιο τοξικά από την αρχική ένωση (Νικολαου, 2007). Όσο αφορά τη βιοσυσσώρευση των φαρμακευτικών ουσιών στους οργανισμούς η γνώση μας είναι περιορισμένη, ενώ γνωρίζουμε ακόμη λιγότερα σχετικά με τη βιοσυσσώρευση και τοξικότητα των φαρμάκων που περιέχονται σε σύνθετα μίγματα (Νικολαου, 2007).

Στον πίνακα 1.2 που ακολουθεί καταγράφεται η τοξικότητα κάποιων κατηγοριών φαρμακευτικών στις διάφορες κατηγορίες οργανισμών (Δρόσου, 2009):

Πίνακας 1.2: Τοξικότητα κάποιων κατηγοριών φαρμακευτικών στις διάφορες κατηγορίες οργανισμών (Δρόσου, 2009).

Ουσίες	Εξαιρετικά τοξικές $EC_{50} < 0,1$ mg/L	Πολύ τοξικές $EC_{50} < 0,1 - 1$ mg/L	Τοξικές $EC_{50} < 1 - 10$ mg/L	Βλαβερές $EC_{50} < 10 - 100$ mg/L	Μη τοξικές $EC_{50} > 100$ mg/L
Αναλγητικά			A	D, E	
Αντιβιοτικά	A	B			
Αντικ/πτικά		D			
Αντιεπιληπτικά			C		D, E
Καρδιοαγγειακά		D			
Κυτοστατικά		A		D, E	A, B, D, E
	A- μικροοργανισμοί	B-Φύκη	C-Κνιδάρια	D- Κρουστάκια	E-ψάρια

EC_{50} : η συγκέντρωση που προκαλεί 50% παρεμπόδιση σε ορισμένη λειτουργία των οργανισμών

Σε αντίθεση με την τοξικότητα, κύριες ομάδες φαρμακευτικών, όπως είναι τα αντιβιοτικά, αποτελούν την αιτία μακροπρόθεσμων και συχνά μη αναστρέψιμων αλλαγών στο γενετικό υλικό μικροοργανισμών, κάνοντας τους ανθεκτικούς στην παρουσία τους ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Επίσης μεγάλης σημασίας,

αποτελεί η παρουσία των αποκαλούμενων ενδοκρινικών διαταρακτών (EDCs, δηλ. χημικές ουσίες που μπορούν να διαταράξουν την κανονική λειτουργία των ορμονών), σε υδατικά συστήματα. Η παρουσία τους μπορεί να είναι επιβλαβής ακόμα και σε εξαιρετικά χαμηλές συγκεντρώσεις (ng/L) (παρεμπόδιση της ισορροπίας των ορμονών ενός οργανισμού, επίδραση στο ενδοκρινικό σύστημα των ψαριών). Εν κατακλείδι, η παρουσία υπολειμμάτων φαρμάκων στο περιβάλλον και στα υδατικά συστήματα, αποτελεί ένα σοβαρό περιβαλλοντικό πρόβλημα, εφόσον αυτά τα συστατικά (α) είναι ιδιαιτέρως ανθεκτικά στη βιολογική επεξεργασία αποδόμησης και συνήθως διαφεύγουν άθικτα, από τις μονάδες επεξεργασίας, (β) μπορούν να προκαλέσουν σοβαρά τοξικά και άλλου είδους προβλήματα στους ανθρώπους και σε άλλους ζωντανούς οργανισμούς και γ) τέλος εντοπίζονται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις, με αποτέλεσμα να απαιτούνται πιο αποτελεσματικά εργαλεία ανάλυσης για τον ακριβή εντοπισμό τους (Δρόσου, 2009).

1.4 Τα αντικαταθλιπτικά

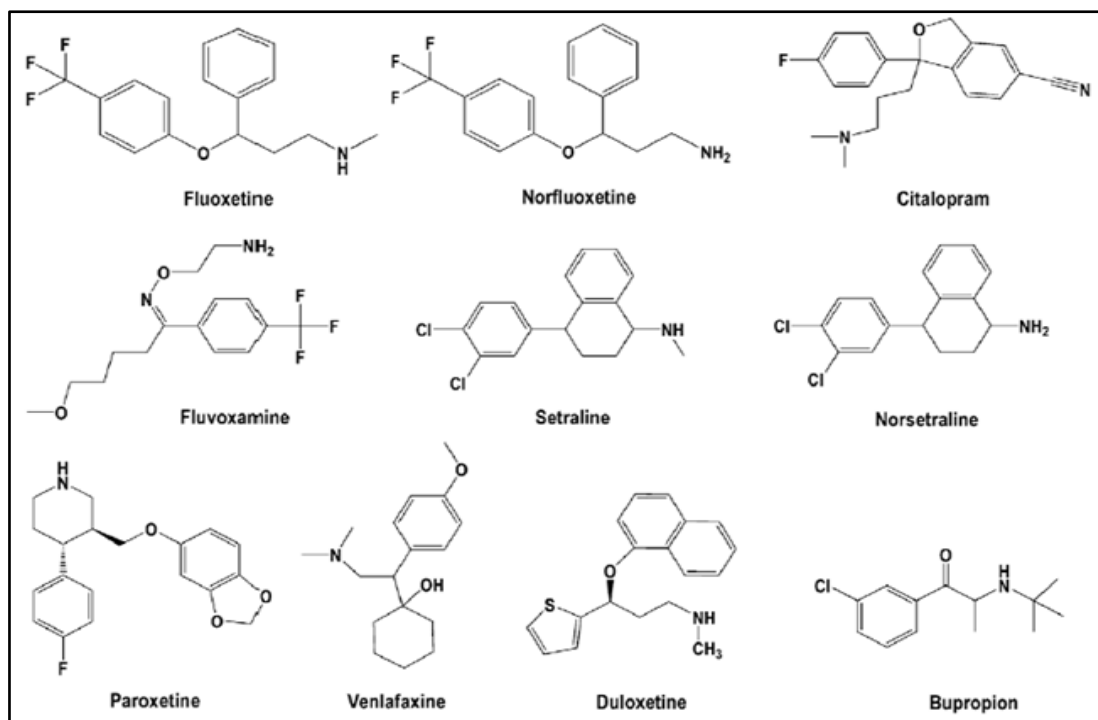
Τα αντικαταθλιπτικά είναι μια κατηγορία φαρμάκων που χρησιμοποιούνται κυρίως για την αντιμετώπιση των συμπτωμάτων της κατάθλιψης, αλλά μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν σε μια ποικιλία άλλων παθήσεων, όπως είναι οι διαταραχές ύπνου και όρεξης, η κατάχρηση αλκοόλ και ναρκωτικών ουσιών, ο πανικός, ο χρόνιος πόνος και το μετά-τραυματικού στρες. Συνήθως, συνταγογραφούνται για μακροχρόνια χρήση, γεγονός που επιφέρει αυξημένη παραγωγή σε σχέση με άλλα είδη φαρμάκων. Εκτιμάται ότι 26,2% των Αμερικανών ηλικίας 18 ετών και άνω, υποφέρουν από μια διαγνώσιμη ψυχική διαταραχή κάποια χρονική περίοδο της ζωής τους και σε συνδυασμό με τα 14,8 εκατομμύρια άτομα που πάσχουν από μείζονα καταθλιπτική διαταραχή, συμβάλλουν στην δημιουργία μιας αγοράς επωνύμων αντικαταθλιπτικών που εκτιμάται σε 14 δισεκατομμύρια δολάρια (Calisto and Esteves, 2009). Τα αντικαταθλιπτικά μπορούν να χωριστούν σε διάφορες κατηγορίες, ανάλογα με τη δομή τους και τον τρόπο δράσης (Santoke et al., 2012). Μία από τις γνωστότερες ομάδες αντικαταθλιπτικών είναι οι επιλεκτικοί αναστολείς επαναπρόσληψης της σεροτονίνης (selective serotonin re-uptake inhibitors, SSRIs). Η κατηγορία αυτή αποτελεί μια από τις περισσότερο διαδεδομένες κατηγορίες αντικαθλιπτικών δεύτερης γενιάς και η χρήση τους παρουσιάζει ραγδαία αύξηση (Minagh et al., 2009). Ο μηχανισμός δράσης τους βασίζεται στον έλεγχο των επιπέδων της σεροτονίνης.

Η σεροτονίνη είναι ένας νευροδιαβιβαστής του εγκεφάλου, όπου χαμηλά επίπεδα αυτής εμπλέκονται στην εμφάνιση κατάθλιψης. Τα φάρμακα που επιλεκτικά αναστέλλουν την επαναπρόσληψη της σεροτονίνης αυξάνουν τα επίπεδα της ελεύθερης σεροτονίνης, θεραπεύοντας έτσι την κατάθλιψη. Η σεροτονίνη κατέχει σημαντικό ρόλο σε πολλές βιολογικές λειτουργίες όπως είναι η όρεξη, η ανοσολογική απόκριση και η συμπεριφορά (Brausch et al., 2012). Η κύρια ένδειξη των SSRI

αντικαταθλιπτικών είναι η μείζων κατάθλιψη, μονοπολική ή διπολική. Εκτός από την κατάθλιψη, ορισμένα SSRI είναι αποτελεσματικά και στη διαταραχή πανικού με ή χωρίς αγοραφοβία, στην ιδεοψυχαναγκαστική διαταραχή, καθώς και σε άλλες καταστάσεις, όπως οι νυκτερινές ενουρήσεις, η βουλιμία, κ.ά. Έως το 2009, τα εμπορικά διαθέσιμα αντικαταθλιπτικά ήταν 5: η φλουοξετίνη (fluoxetine), η φλουβοξαμίνη (fluvoxamine), η παροξετίνη (paroxetine), η σεφτραλίνη και το σιταλοπράμ (citalopram) (Calisto and Esteves, 2009).

Οι επιλεκτικοί αναστολείς επαναπρόσληψης της σεροτονίνης περιέχονται στη λίστα με τα 200 φάρμακα με τις περισσότερες συνταγογραφήσεις στις Η.Π.Α, ενώ τα φάρμακα αυτά χρησιμοποιούνται από κάθε ασθενή συνήθως για μεγάλο χρονικό διάστημα. Αυξητικές τάσεις της κατανάλωσης των φαρμάκων αυτών παρουσιάζονται και σε άλλες χώρες όπως για παράδειγμα στον Καναδά και στην Σλοβενία, όπου παρατηρείται 15% αύξηση ετησίως. Λαμβάνοντας υπόψη αυτούς τους παράγοντες, είναι πιθανό στις μεγάλες μητροπολιτικές περιοχές των βιομηχανικών χωρών να υπάρξουν ανιχνεύσιμες συγκεντρώσεις των SSRIs στις υδάτινες μάζες και τις πηγές του πόσιμου νερού (Kosjek and Heath, 2010).

Μία άλλη ομάδα αντικαταθλιπτικών είναι οι επιλεκτικοί αναστολείς επαναπρόσληψης της σεροτίνης και της νορεπινεφρίνης (selective serotonin and norepinephrine re-uptake inhibitors, SSNRIs) με γνωστότερα σκευάσματα να είναι τα venlafaxine, duloxetine και bupropion. Τέλος, υπάρχουν τα λεγόμενα τρίκυκλα και τετράκυκλα αντικαταθλιπτικά, όπως το amitriptyline και το mianserin. Μερικά από αυτά και ιδιαίτερα το amitriptyline χορηγούνται επίσης και σε ζώα. Στο σχήμα 1.4 παρουσιάζονται οι χημικές δομές τυπικών ψυχιατρικών φαρμάκων (Calisto and Esteves, 2009).



Σχήμα 1.4: Χημικές δομές τυπικών ψυχιατρικών φαρμάκων που συναντώνται στο περιβάλλον (Calisto and Esteves, 2009).

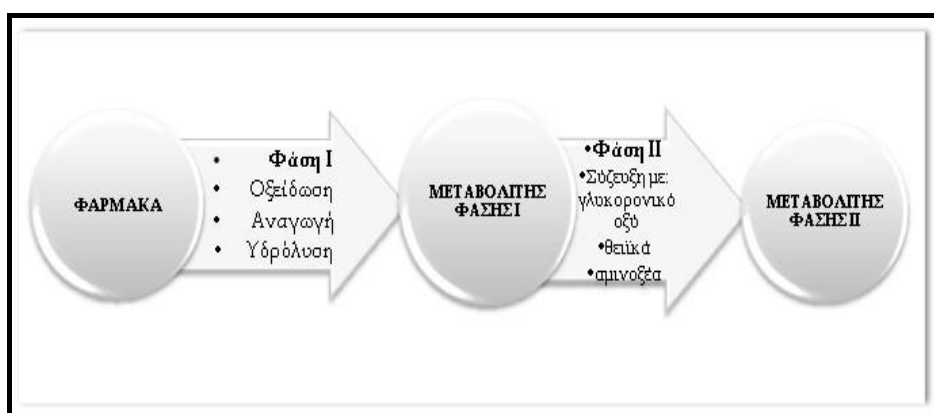
1.5 Τα αντικαταθλιπτικά στο περιβάλλον

Αντικαταθλιπτικά έχουν ανιχνευθεί στις εκροές, καθώς επίσης και στη λάσπη εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων (WWTPs) τόσο στην Ευρώπη όσο και στη Βόρεια Αμερική (Metcalf et al., 2010; Vasskog et al., 2009). Τα στοιχεία όμως σχετικά με την κατανομή αυτών των ενώσεων στα ύδατα που δέχονται τα απόβλητα από τις εγκαταστάσεις αυτές είναι ελάχιστα. Στην περίπτωση των αγχολυτικών, των ηρεμιστικών και των υπνωτικών, οι συγκεντρώσεις που απαντώνται κυμαίνονται από ng/L έως μg/L ή ng έως μg/kg. Έως τώρα, το αντικαταθλιπτικό fluoxetine και οι μεταβολίτες έχει λάβει την μεγαλύτερη επιστημονική προσοχή και έχει ερευνηθεί περισσότερο από κάθε άλλο στον κόσμο. Παρόλα αυτά, τα αντικαταθλιπτικά που έχουν βρεθεί με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση είναι τα venlafaxine, citalopram και bupropion (1000 ± 400 ng/L, 90 ± 20 ng/L, 60 ± 40 ng/L). Παράλληλα, αναλύσεις ψαριών που διαβιούν στα ύδατα αυτά έδειξαν ότι οι ενώσεις αυτές δύναται να βιοσυσσωρευτούν (ng/L) (Metcalf et al., 2010; Brausch et al., 2012). Ένας μεγάλος αριθμός αντικαταθλιπτικών έχουν ήδη ανιχνευτεί στο νερό, στη λάσπη και στους βιολογικούς ιστούς των υδάτινων οργανισμών. Ενδεικτικά, συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 0,1 – 10 ng/g των fluoxetine, sertraline και των μεταβολιτών τους έχουν εντοπιστεί στους μύες, στο συκώτι και στον εγκεφαλικό ιστό τεσσάρων ειδών ψαριών που συλλέχτηκαν από ύδατα που δέχονταν εκροές επεξεργασμένων λυμάτων στην Η.Π.Α. Επιπλέον, έχουν αναφερθεί συγκεντρώσεις του fluoxetine μεταξύ 0,14 και 1,02 μg/kg, 0,15 και 1,08 μg/kg του norfluoxetine και 0,58 μg/L του

paroxetine σε άλλα 4 είδη ψαριών. Εκτός από την παρουσία των αντικαταθλιπτικών στα επιφανειακά ύδατα, ορισμένα από αυτά όπως το amitriptyline, fluoxetine και risperidone έχουν ανιχνευθεί στο πόσιμο νερό, αποκαλύπτοντας έτσι την αναποτελεσματικότητα των συμβατικών μεθόδων επεξεργασίας να απομακρύνει τις ενώσεις αυτές (Calisto and Esteves, 2009).

1.6 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 I ή μέσω της φάσης II πριν αποβληθούν από τον οργανισμό μέσω των ούρων και καταλήξουν στο περιβάλλον (σχήμα 1.4).



Σχήμα 1.4 Συνοπτική εικόνα του μεταβολισμού των φαρμάκων στην φάση I και την φάση II (Δρόσου, 2009).

Στη φάση I 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 II 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' ό,τι οι αρχικές ουσίες. 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 (Δρόσου, 2009).

1.6.1 Μεταβολισμός των ψυχιατρικών φαρμάκων

Στις περισσότερες περιπτώσεις τα φάρμακα που καταναλώνονται από τους ανθρώπους δεν μεταβολίζονται πλήρως στον ανθρώπινο οργανισμό, με αποτέλεσμα

ένα ποσοστό της δραστηκής ένωσης, καθώς και μεταβολίτες και διάφορα παράγωγά της να εκκρίνονται από τα ούρα και τα περιττώματα. Οι μεταβολίτες αυτών είναι πιθανόν να συνεχίζουν να είναι ενεργοί ή σε ορισμένες περιπτώσεις, υπό τη μικροβιακή επίδραση σε συνθήκες περιβάλλοντος να μετατρέπονται εύκολα στην αρχική ενεργή ουσία. Συγκεκριμένα, ορισμένα ψυχιατρικά φάρμακα και ειδικότερα οι benzodiazepines μεταβολίζονται στο συκώτι σε μη δραστηκά παράγωγα με την ονομασία glucuronides. Πιστεύεται, όμως, ότι τα παράγωγα αυτά αποσυντίθεται εύκολα κατά τη βιολογική επεξεργασία των αστικών λυμάτων από τη μικροβιακή δράση του κολοβακτηριδίου *E. coli* με αποτέλεσμα τη μετατροπή τους στην αρχική ενεργή ένωση. Παρατηρείται έτσι μια αύξηση της συγκέντρωσης της αρχικής ένωσης στην εκροή και την λάσπη. Έτσι, καθώς η απέκκριση των ασθενών που λαμβάνουν θεραπευτική αγωγή θεωρείται ότι αποτελεί την κύρια οδό εισόδου των φαρμακευτικών ουσιών στο περιβάλλον, είναι πολύ σημαντικό να κατανοήσουμε τον ανθρώπινο μεταβολισμό και τον ρυθμό που τα ψυχιατρικά φάρμακα αποβάλλονται από το σώμα. Με τον τρόπο αυτό, οι συγκεντρώσεις των ψυχιατρικών ουσιών που απαντώνται στο περιβάλλον είναι δυνατόν να εκτιμηθούν σωστότερα (Calisto and Esteves, 2009).

Για την εκτίμηση της κατανομής των αντικαταθλιπτικών στο υδάτινο περιβάλλον θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη διαδικασίες όπως είναι η αβιοτική αποδόμηση, η βιο-αποδόμηση και η ρόφηση (Styrishave et al., 2011).

1.6.2 Βιοτική και αβιοτική αποδόμηση των αντικαταθλιπτικών

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες μια ένωσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την πρόβλεψη της περιβαλλοντικής τύχης και την εκτίμηση της τοξικότητας στους υδάτινους οργανισμούς. Η υδροφοβικότητα μιας ένωσης είναι μια βασική παράμετρος για την πρόβλεψη της περιβαλλοντικής επιμονής των οργανικών ενώσεων, η οποία μπορεί να εκτιμηθεί μέσω της διαλυτότητα στο νερό και του συντελεστή κατανομής οκτανόλης: νερού (K_{ow}). Οι επιλεκτικοί αναστολείς επαναπρόσληψης της σεροτονίνης (SSRIs) έχουν σχετικά υψηλή διαλυτότητα στο νερό (3,022-15,460 mg/L) και σχετικά χαμηλό συντελεστή οκτανόλης-νερού ($\log K_{ow}$ 1,12 - 1,39). Έτσι αναμένεται ότι οι ενώσεις αυτές θα έχουν χαμηλή επιμονή στο υδάτινο περιβάλλον και σε συνδυασμό με τον υψηλό συντελεστή κατανομής οργανικού άνθρακα (K_{oc}) ($\log K_{oc}$, 3,82 - 5,63) υποδεικνύουν ότι το σύνολο των SSRI έχουν μια πολύ υψηλή τάση για προσρόφηση σε εδάφη και ιζήματα. Παράλληλα, η απουσία άλλων διεργασιών αποδόμησης θα επιφέρει αύξηση του χρόνου ημι-ζωής των ενώσεων αυτών στο υδάτινο περιβάλλον μέσω της δέσμευσης αυτών στα ιζήματα ενώ η συγκέντρωσή τους το υπερκείμενο νερό θα μειωθεί σημαντικά (Marsha and Armbrust, 2006; Kwon and Armbrust, 2008). Ωστόσο, η ποσότητα των SSRIs που δεν έχει προσροφηθεί στα ιζήματα ενδέχεται να υποβληθεί σε φωτόλυση, υδρόλυση και βιο-αποδόμηση. Όσο αφορά τη διεργασία της φωτόλυσης, το αντικαταθλιπτικό

Fluoxetine φαίνεται να έχει το μεγαλύτερο χρόνο ημιζωής (πίνακας 1.3) (Marsha and Armbrust, 2006). Η παρουσία χουμικών ενώσεων καθώς και υψηλότερες τιμές pH φαίνεται να αυξάνει τη φωτόλυση αυτών των ενώσεων (Marsha and Armbrust, 2006). Επίσης, ο έλεγχος της βιο-αποδόμησης έδειξε ότι καμία από τις ενώσεις είναι άμεσα βιο-αποδομήσιμες (Marsha and Armbrust, 2006). Ακόμη, οι ενώσεις φαίνεται να είναι σταθερές στην υδρόλυση (Marsha and Armbrust, 2006).

Πίνακας 1.2: Φυσικοχημικές ιδιότητες των SSRIs (Marsha and Armbrust, 2006)

Ένωση	Log Kow	Log Koc	Χρόνος ημιζωής φωτόλυσης (days)
Citalopram	1.39	5.63	39
Fluoxetine	1.22	4.65	122
Fluvoxamine	1.21	3.82	0.57; 29
Paroxetine	1.37	4.47	0.67
Sertraline	1.37	4.17	23

Η βιοδιασπασιμότητα (μέσω αβιοτικών ή βιοτικών διεργασιών) και η επιμονή των φαρμακευτικών προϊόντων στο νερό / ίζημα έχουν μεγάλη σημασία για την εκτίμηση της χρόνιας έκθεσης των οργανισμών που ζουν σε αυτά τα περιβάλλοντα. Ωστόσο, και όσον αφορά τα ψυχιατρικά φάρμακα, λίγα στοιχεία είναι διαθέσιμα, παρά τις ισχυρές αποδείξεις της υψηλής ανθεκτικότητας και αντοχής μερικών από των ενώσεων αυτών σε βιο-αποδόμηση. Το αντικαταθλιπτικό Fluoxetine θεωρείται ως ένα από τα σταθερότερα φάρμακα που απαντώνται στο περιβάλλον, καθώς έχει αποδειχτεί ότι αντιστέκεται στις διαδικασίες της βιο-αποδόμησης, υδρόλυσης και φωτόλυσης. Το Fluoxetine προσροφάται ισχυρά στα ιζήματα όπου και παραμένει αμετάβλητο. Σε γενικές γραμμές, τα αντικαταθλιπτικά που ανήκουν στην κατηγορία των επιλεκτικών αναστολέων επαναπρόσληψης της σεροτονίνης (SSRIs) έχουν δυνατότητες προσρόφησης (sorption capacities) μεγαλύτερες από 91%. Ωστόσο η τιμή αυτή δεν μπορεί να εξηγηθεί από τις υψηλές τιμές του συντελεστή κατανομής οκτανόλης-νερού (kow). Όπως είναι γνωστό, ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης-νερού σχετίζεται με την υδροφοβικότητα μιας ένωσης. Στα ουδέτερα και υδρόφοβα φάρμακα ο οργανικός άνθρακας που περιέχεται στη βιομάζα, στο έδαφος και στα ιζήματα είναι πιθανόν να σχετίζεται με τους μηχανισμούς προσρόφησης και ως εκ τούτου εύλογα συσχετίζονται με τον συντελεστή kow. Στην ειδικότερη περίπτωση των SSRIs, οι τιμές ποικίλουν από 1.12 για το fluvoxamine και 1.39 για το citalopram. Επιπλέον, τα φάρμακα αυτά έχουν υψηλές τιμές διαλυτότητας. Ως εκ τούτου, οι υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις δεν μπορούν να δικαιολογήσουν το μηχανισμό προσρόφησης των ενώσεων αυτών και κατά συνέπεια, ο συντελεστής Kow δεν αποτελεί την κατάλληλη παράμετρο για την ορθή πρόβλεψη της τύχης τους σε

περιβαλλοντικές συνθήκες. Έτσι, ο Wells το 2006 πρότεινε μια σχέση (Dow) που συνδυάζει το K_{ow} και pK_a ως μια καταλληλότερη φυσικοχημική παράμετρο για την κατανόηση της διασποράς των φαρμάκων μεταξύ νερού και ιζήματος. Η παράμετρος αυτή λαμβάνει υπόψη την υδροφιλικότητα που παρουσιάζει μια ένωση σε μια συγκεκριμένη τιμή pH. Επίσης, διάφοροι μηχανισμοί προσρόφησης όπως είναι η ανταλλαγή κατιόντων (cation exchange) ίσως καταστούν χρήσιμοι για την περιγραφή της υψηλής ρόφησης των SSRIs σε εδάφη και ιζήματα. Όσον αφορά τα άλλα αντικαταθλιπτικά, πολύ περιορισμένα δεδομένα είναι διαθέσιμα, με αποτέλεσμα τη σημαντική έλλειψη γνώσης (Calisto and Esteves, 2009). Πάραυτα, οι πληροφορίες που συλλέγονται δείχνουν ότι οι ενώσεις αυτές δύσκολα αποδομούνται και πιθανόν να βιοσυσσωρεύονται.

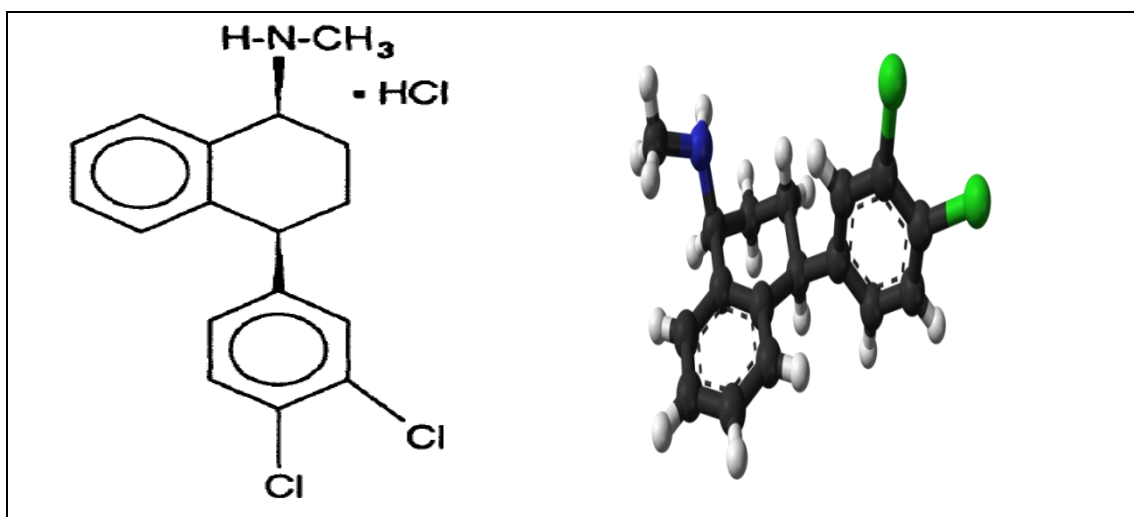
1.7 Τοξικότητα των ψυχιατρικών φαρμάκων σε οργανισμούς εκτός στόχου (non-target organisms)

Οι Εκλεκτικοί αναστολείς επαναπρόσληψης σεροτονίνης μπορεί να ασκήσουν αρνητικές επιδράσεις στη συμπεριφορά και την αναπαραγωγή των υδάτινων οργανισμών όταν απελευθερώνονται στο περιβάλλον (Styrishave et al., 2011). Η πλειοψηφία των οικοτοξικολογικών μελετών για τις φαρμακευτικές ουσίες αφορούν την οξεία τοξικότητα που πιθανόν προκαλούν. Αντίθετα, η γνώση σχετικά με τις επιπτώσεις τους στους οργανισμούς και τα οικοσυστήματα μετά από χρόνια έκθεση είναι περιορισμένη (Foster et al., 2010). Οι πιθανές περιβαλλοντικές επιδράσεις που οι φαρμακευτικές ενώσεις προκαλούν στα επιφανειακά ύδατα παραμένουν σε μεγάλο βαθμό άγνωστες, αν και υπολογίζεται ότι το 10 - 15% των ενώσεων που έχουν ανιχνευτεί στα επιφανειακά ύδατα προκαλούν οξεία ή χρόνια τοξικότητα για ορισμένες παραμέτρους, όταν δοκιμάζονται σε τυποποιημένα μοντέλα τοξικότητας (Brauch et al., 2012). Παρόλο που τα ψυχιατρικά φάρμακα απαντώνται στο περιβάλλον σε συγκεντρώσεις χαμηλότερες (μεταξύ ng/L και µg/L) από τα προβλεπόμενα όρια που προκαλούν βλάβες στον άνθρωπο, καθώς και οξεία τοξικότητα στους εκτός στόχου οργανισμούς, παρόλα αυτά δεν μπορούμε να αποκλείσουμε τις χρόνιες επιδράσεις που πιθανόν προκαλούν στους υδάτινους οργανισμούς (Lajeunesse et al., 2011). Επιπροσθέτως, είναι σκόπιμο να λάβουμε υπόψη μας ότι οι ενώσεις αυτές δεν εμφανίζονται μεμονωμένα στο περιβάλλον αλλά ως σύνθετα μίγματα, που μπορούν να επιφέρουν συνεργιστικές επιδράσεις. Έτσι οι επιστήμονες δεν μπορούν να κατανοήσουν πλήρως τις πιθανές επιπτώσεις των αντικαταθλιπτικών στους υδρόβιους οργανισμούς. Οι ενώσεις αυτές λόγω της εγγενούς βιολογικής δραστηριότητας που έχουν, θα μπορούσαν να επηρεάσουν το νευρικό και ενδοκρινικό σύστημα προκαλώντας διαταραχές στην αναπαραγωγική συμπεριφορά και στην ανάπτυξη. Όπως έχουμε προαναφέρει η σεροτονίνη διαδραματίζει βασικό ρόλο στις φυσιολογικές λειτουργίες των οργανισμών. Η έκθεση σε SSRIs κατά την ανάπτυξη μπορεί να προκαλέσει αναπτυξιακές επιπλοκές

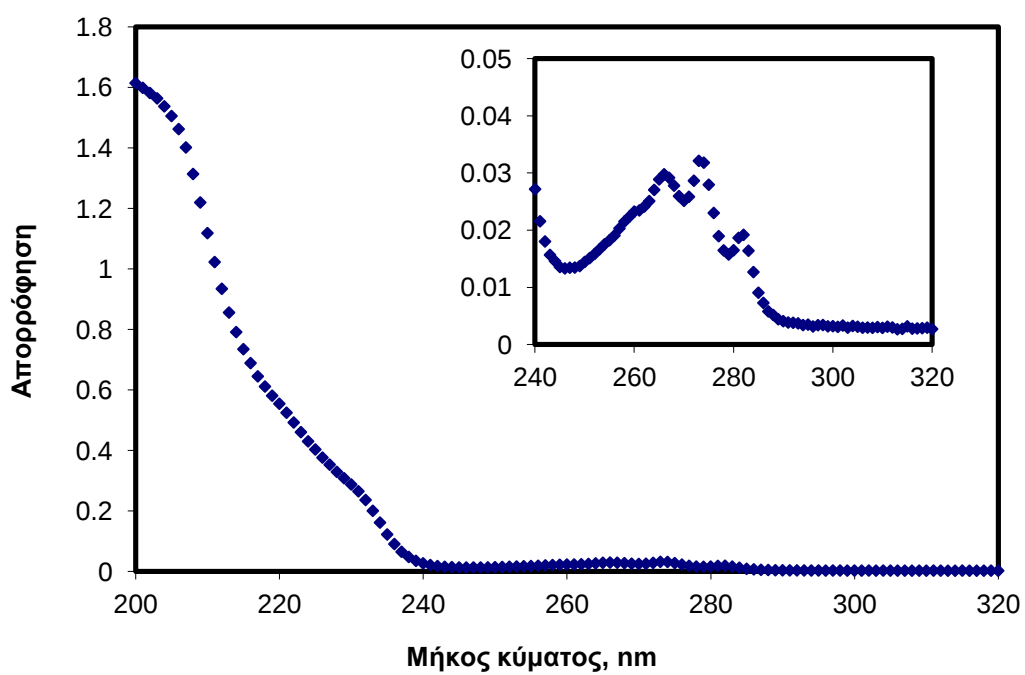
σε μια ποικιλία οργανισμών, αλλά λίγα είναι γνωστά σχετικά με το βαθμό της έκθεσης που απαιτείται για να προκαλέσουν επιβλαβείς επιδράσεις (Foster et al., 2010). Το αντικαταθλιπτικό Fluoxetine είναι ένα παράδειγμα πιθανής ορμονικής δράσεις στους οργανισμούς. Όπως αναφέρουν οι Henry et al., (2004) τα αντικαταθλιπτικά που ανήκουν στην κατηγορία των SSRIs, φαίνεται να έχουν την ικανότητα να προκαλούν μείωση του αριθμού των νεογνών στον υδρόβιο οργανισμό *Ceriodaphnia dubia*. Έχει επίσης αναφερθεί ότι σε ορισμένους οργανισμούς, όπως στα μύδια *Dreissena polymorpha*, οι ενώσεις αυτές προκαλούν επαγωγή της ωοτοκίας και τοκετό σε λάθος εποχή του χρόνου, γεγονός που μπορεί να αυξήσει το ποσοστό πρόωρης θνησιμότητας, λόγω της πιθανής έλλειψης ανεύρεσης τροφής. Μια άλλη έρευνα σχετικά με την οξεία και χρόνια τοξικότητα των citalopram, fluvoxamine, fluoxetine, sertraline και paroxetine στον οργανισμό *C. Dubia*, προκάλεσε την αύξηση της θνησιμότητας του *C. Dubia* με αύξηση της συγκέντρωσης των SSRIs (Calisto and Esteves, 2009). Τα άλη φαίνεται να είναι οι τροφική ομάδα που είναι περισσότερο ευαίσθητη στα SSRIs και στα τρικυκλικά αντικαταθλιπτικά. Οι τιμές οξείας τοξικότητας που παρατηρήθηκαν κυμαίνονται στα mg/L. Παρόλα αυτά οι πραγματικές περιβαλλοντικές συγκεντρώσεις έκθεσης είναι πολύ χαμηλές για να προκαλέσουν οξεία τοξικότητα. Η χρόνια τοξικότητα των αντικαταθλιπτικών είναι εξαιρετικά μεταβλητή, αλλά γενικά είναι μικρότερη από ότι στις πραγματικές περιβαλλοντικές συγκεντρώσεις. Αν και όλα τα SSRIs έχουν παρόμοιο τρόπο δράσης, η χρόνια τοξικότητα ποικίλλει σημαντικά μεταξύ διαφορετικών παρασκευασμάτων.

1.8 Η σερτραλίνη

Η σερτραλίνη (Sertraline hydrochloride) αποτελεί τη δραστική ουσία του αντικαταθλιπτικού Zoloft το οποίο ανήκει στην κατηγορία των Επιλεκτικών Αναστολέων Επαναπρόσληψης Σεροτονίνης (SSRIs). Ενδείκνυται για την αντιμετώπιση καταθλιπτικών επεισοδίων, της ιδεοψυχαναγκαστικής διαταραχής, της κοινωνικής φοβίας και της μετατραυματικής ανχώδους διαταραχής. Η ημερήσια δόση της σερτραλίνης κυμαίνεται από 5 έως 200 mg (Bosch et al., 2008). Στις Η.Π.Α είναι ένα από τα δημοφιλέστερα αντικαταθλιπτικά και κατείχε την 17^η θέση ανάμεσα στα φάρμακα με τις περισσότερες συνταγογραφήσεις το 2011 (37,2 εκατομμύρια συνταγογραφήσεις). Το μόριο της σερτραλίνης είναι ένα παράγωγο τετραϋδρονάφθαλεναμίνης, που περιέχει μία δευτεροταγή αμινομάδα ως βασική περιοχή και η οποία μπορεί εύκολα να οξειδωθεί (Walash et al., 2010). Στο σχήματα 1.5 και 1.6 παρουσιάζονται η χημική δομή και το φάσμα απορρόφησης της σερτραλίνης, ενώ στον πίνακα 1.4 οι φυσικο-χημικές της ιδιότητες.



Σχήμα 1.5: Χημική δομή της σερτραλίνη (Johnson and Chang, (1996); <http://en.wikipedia.org/wiki/Sertraline>)



Σχήμα 1.6: Φάσμα απορρόφησης της σερτραλίνης

Πίνακας 1.4: Φυσικοχημικές ιδιότητες της σερτραλίνης

Χημική ονομασία	Sertraline Hydrochloride	
Χημικός τύπος	$C_{17}H_{18}NCl_3$	
Ονομασία κατά (IUPAC)	(1 S-cis)-4-(3,4-dichlorophenyl)-1,2,3,4-tetrahydro-Nmethyl-1-naphthalenamine hydrochloride	
Cas No	79559-97-0	
Σχετική μοριακή μάζα	342,69 g/mol	
Εμπορική ονομασία	Zoloft®; Lustral®; Apo-Sertral®; Asentra®; Gladem®	
Σημείο τήξεως	246 - 249 °C	Johnson and Chang, (1996)
Φυσική κατάσταση	Λευκή έως υπόλευκη, κρυσταλλική σκόνη	
pKa	9,48 ± 0,04	Johnson and Chang, (1996)
Διαλυτότητα στο νερό	3,8 mg/mL στους 25 °C με pH= 5,3	Johnson and Chang, (1996)
Πυκνότητα (g/cm ³)	1,37	Johnson and Chang, (1996)
Συντελεστής κατανομής οκτανόλης- νερού (logK _{ow})	1,37 ± 0,1	Know and Armbrust, 2008
Συντελεστής κατανομής οργανικού άνθρακα (Log K _{oc})	4,17	(Styrishave et al., 2011)
Παράγοντας βιοσυσσώρευσης (Log BCF)	3,37	(Styrishave et al., 2011)
Συντελεστής κατανομής εδάφους -νερού (K _d)	4437	(Styrishave et al., 2011)

1.8.1 Συγκεντρώσεις της σερτραλίνης στο υδάτινο περιβάλλον

Οι πληροφορίες σχετικά με τη παρουσία της σερτραλίνης είναι περιορισμένες. Λιγότερο από το 0,2% της σερτραλίνης απεκκρίνεται αμετάβλητο στα ούρα, καθώς υφίσταται εκτεταμένο μεταβολισμό στο σώμα. Η -N-desmethylertraline (norsertraline) είναι ένας φαρμακευτικά ενεργός μεταβολίτης της σερτραλίνης ο οποίος εξαλείφεται πιο αργά από ότι η σερτραλίνη (Calisto and Esteves, 2009). Οι Vasskog et al. 2008 αναφέρουν την ανίχνευση της σε μονάδες επεξεργασίας αποβλήτων στη Νορβηγία σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 0,9 έως 6,3 ng/L.

Επίσης, η σερτραλίνη έχει εντοπιστεί στις εκροές μονάδας επεξεργασίας αποβλήτων (WWTP) στις Η.Π.Α σε συγκεντρώσεις από 33 - 80 ng/L. Ακόμη, έχει ανιχνευτεί σε μονάδα επεξεργασίας αποβλήτων (WWTP) στον Καναδά και σε ποτάμι σε συγκεντρώσεις από 0,8 έως 6 ng/L (Styrishave et al., 2011). Επιπλέον, η ανίχνευση της σερτραλίνης και του μεταβολίτη desmethylertraline έχει αναφερθεί σε νοσοκομειακά απόβλητα σε συγκεντρώσεις 129 ng/L και 93 ng/L αντίστοιχα (Nagarhaik et al., 2011). Οι Brooks et al. 2005 αναφέρουν την ανίχνευση της στον εγκέφαλο και στο συκώτι ψαριών σε συγκεντρώσεις που κυμάνθηκαν από 0,11 έως 4,27 ng/L. Σύμφωνα με τους Calisto και Esteves 2009, η σερτραλίνη και ο μεταβολίτης desmethylertraline έχουν εντοπιστεί στους μύες, στο ήπαρ και στους εγκεφαλικό ιστούς 4 ειδών ψαριών σε ύδατα κοντά στην εκροή μονάδας επεξεργασίας αστικών αποβλήτων της Η.Π.Α (Τέξας), υποδηλώνοντας έτσι τη δυνατότητα της σερτραλίνης να βιοσυσσωρεύεται στους οργανισμούς (πίνακας 1.5). Επίσης, συγκεντρώσεις της σερτραλίνης έχουν ανιχνευτεί μεταξύ 0,14-17,1 mg/L σε μη επεξεργασμένα απόβλητα που πιθανόν θα μπορούσαν προκαλέσουν επιπτώσεις στους υδάτινους οργανισμούς (Styrishave et al., 2011).

Πίνακας 1.5: Εμφάνιση της σερτραλίνης και του μεταβολίτη Norsertraline στο περιβάλλον (Calisto and Esteves, 2009).

Φαρμακευτική Ουσία	Συγκεντρώσεις που ανιχνεύθηκαν στο περιβάλλον	Δείγμα
Sertraline	0,1 - 10 ng/g	Ιστούς (μυς, εγκέφαλος, ήπαρ) ψαριών
	36 ± 5; 49 ± 9; 8 ng/L	5-1762 m κατάντη απόσταση από Pecan Creek Water Reclamation Plant; USA
Norsertraline	0,1 - 10 ng/g	Ιστούς (μυς, εγκέφαλος, ήπαρ) ψαριών
	5 ± 3; 7 ± 3; 3 ± 1 ng/L	5-1762 m κατάντη απόσταση από Pecan Creek Water Reclamation Plant; USA

1.8.2 Επίδραση της σερτραλίνης στους εκτός στόχου οργανισμούς

Πολλές μελέτες δείχνουν ότι οι Επιλεκτικοί αναστολείς επαναπρόσληψης της σεροτονίνης προκαλούν αρνητικές επιπτώσεις στους εκτός στόχου οργανισμούς, ακόμη και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις, καθώς φαίνεται να επιδρούν στο κεντρικό νευρικό σύστημα, ενώ μπορεί άμεσα να επηρεάσουν το ανοσοποιητικό σύστημα, να

προκαλέσουν αλλαγές στην όρεξη και να επηρεάσουν τη συμπεριφορά και τη σεξουαλική λειτουργία (Minagh et al., 2009). Οκτώ διαφορετικά αντικαταθλιπτικά έχουν δοκιμαστεί για τις επιδράσεις τους στους υδρόβιους οργανισμούς (οξεία τοξικότητα), κατατάσσοντας τη σερτραλίνη ως το τοξικότερο αντικαταθλιπτικό σε όλες τις τροφικές ομάδες (φύκια, ασπόνδυλα, ψάρια και αμφίβια). Η οξεία θανατηφόρος συγκέντρωση της σερτραλίνης (LC_{50}) στα φύκια εμφανίζεται σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 0,01 mg/L, στα ασπόνδυλα άνω του 0,1 mg/L και στα ψάρια σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 0,3 mg/L (Brausch et al., 2012). Στον πίνακα 1.6 παρουσιάζονται στοιχεία από διάφορα τεστ οξείας τοξικότητας.

Πίνακας 1.6: Στοιχεία δοκιμασιών οξείας τοξικότητας για το αντικαταθλιπτικό σερτραλίνη (Brausch et al. 2012)

Είδος οργανισμού	Τροφική ομάδα	Παράμετροι/Διάρκεια	Τιμή (mg/L)
D. magna	Ασπόνδυλο	48-h EC_{50}	0,92
D. magna	Ασπόνδυλο	24-h EC_{50}	3,1
D. magna	Ασπόνδυλο	48-h EC_{50} , LOEC, NOEC	1,3, 0,18, 0,10
C. dubia	Ασπόνδυλο	48-h LC_{50}	0,12
T. platyurus	Ασπόνδυλο	24-h LC_{50} , LOEC, NOEC	>0,6, 0,6, 0,4
O. mykiss	Ψάρι	96-h LC_{50} , LOEC, NOEC	0,38, 0,32, 0,1
X. laevis	Αμφίβιο	96-h LC_{10}	3,6
X. laevis	Αμφίβιο	96-h EC_{10}	3
P. subcapitata	Άλγη	48-h EC_{50}	0,04
P. subcapitata	Άλγη	72-h EC_{50} , LOEC, NOEC	0,14, 0,075, 0,05
P. subcapitata	Άλγη	96-h EC_{50}	0,012
S. acutus	Άλγη	96-h EC_{50}	0.099
S. quadricauda	Άλγη	96-h EC_{50}	0,317
C. vulgaris	Άλγη	96-h EC_{50}	0.764

LC_{xx} : Η μέση θανατηφόρα συγκέντρωση εκφράζει τη συγκέντρωση της ουσίας που προκαλεί το θάνατο στο xx των ελεγχόμενων πειραματόζων. EC_{xx} : Η συγκέντρωση πρόκλησης αποτελέσματος σε xx% των οργανισμών (για επιδράσεις πλην του θανάτου) (Η επίδραση για τη Daphnia αναφέρεται στην ακινητοποίηση και στα άλγη σχετίζεται με επιδράσεις στην ανάπτυξη). **LOEC**: είναι η χαμηλότερη συγκέντρωση της ουσίας που δείχνει μια μετρήσιμη επίδραση **NOEC**: Η συγκέντρωση στην οποία δεν παρατηρείται κάποια μετρήσιμη επίδραση.

Πέρα από τα τεστ οξείας τοξικότητας έχουν μελετηθεί, σε λιγότερο βαθμό, οι πιθανές χρόνιες επιδράσεις στους υδάτινους οργανισμούς. Συγκεκριμένα, φαίνεται ότι στα υδρόβια φυτά, η φλουοξετίνη και η σερτραλίνη δεν επιφέρουν χρόνιες τοξικές επιπτώσεις (ανάπτυξη) στα είδη *L. gibba* και *L. minor* στις συγκεντρώσεις

που έχουν δοκιμαστεί μέχρι στιγμής (1 mg/L). Ωστόσο, ανάμεσα σε μια ποικιλία τυποποιημένων παραμέτρων που εξετάστηκαν σε πράσινα φύκη, κλαδοκεραιωτά, αμφίποδα, έντομα και ψάρια, η ανάπτυξη των φυκών ήταν η πλέον ευαίσθητη (Brausch et al., 2012). Έχει παρατηρηθεί ότι παρουσία της σερτραλίνης, το αμφίβιο *X. laevis* ολοκλήρωσε τη διαδικασία της μεταμόρφωσης σε μικρότερο χρόνο από το προβλεπόμενο με αποτέλεσμα την εμφάνιση μειωμένης μάζα σώματος (Brausch et al. 2012). Στον πίνακα 1.7 παρουσιάζονται στοιχεία από τις δοκιμασίες χρόνιες τοξικότητας. Οι Styrishave et al. 2011 αναφέρουν ότι η χαμηλότερη συγκέντρωση στην οποία δεν παρατηρείται αρνητική επίδραση (lowest-no-observed effect concentration, NOEC) στη *Daphnia magna* είναι τα 32 µg/L, ενώ για το *Oncorhynchus mykiss* τα 100 µg/L. Παρόλα αυτά, η συγκέντρωση στην οποία η σερτραλίνη μπορεί να προκαλέσει χρόνιες επιδράσεις στο ενδοκρινικό σύστημα είναι πιθανόν να είναι πολύ χαμηλότερο από το όριο των 100 µg/L. Οι Minagh et al. αναφέρουν ότι η χρόνια έκθεση στη σερτραλίνη οδήγησε στη μείωση του μέσου αριθμού των απογόνων που παράγονται σε περίοδο 21 ημερών. Επίσης, βρέθηκε ότι το άλγος *P. subcapitata* ήταν ιδιαίτερο ευαίσθητο στη σερτραλίνη, καθώς παρατηρήθηκε μια αναστολή του πολλαπλασιασμού αναλογικά με τη συγκέντρωση της σερτραλίνης (Minagh et al., 2009). Επίσης, διερευνήθηκαν οι επιδράσεις της σερτραλίνης χρησιμοποιώντας τέσσερα υδρόβια συστήματα ελέγχου. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το θαλάσσιο βακτήριο *Vibrio fischeri* ήταν το λιγότερο ευαίσθητο (Minagh et al., 2009).

Πίνακας 1.7: Στοιχεία δοκιμασιών χρόνιας τοξικότητας για το αντικαταθλιπτικό σερτραλίνη (Brausch et al. 2012)

Είδος οργανισμού	Τροφική ομάδα	Παράμετροι/Διάρκεια	LOEC (µg/L)	NOEC (µg/L)
D. magna	Ασπόνδυλο	21-ημέρα θνησιμότητα 21-ημέρα αναπαραγωγή	100 (LOEC)	32 (NOEC)
C. dubia	Ασπόνδυλο	7-ημέρα αναπαραγωγή	45 (LOEC)	
I. gibba	Φυτό	7-ημέρα αναπαραγωγή	>1000 (EC ₁₀)	

Η σερτραλίνη και ο μεταβολίτης desmethyl-sertraline, έχουν ανιχνευθεί σε δείγματα ψαριών στις Η.Π.Α και ως εκ τούτου αντανakλούν ένα δυναμικό βιοσυσώρευσης. Παρόλα αυτά θα πρέπει να ερευνηθεί περαιτέρω εάν το ποσοστό της βιοσυσώρευσης που ανιχνεύτηκε (4,3 ng/L) επιδρά στο νευρικό σύστημα των ψαριών (Minagh et al., 2009). Τα αποτελέσματα των Styrishave et al. έδειξαν ότι η

σερτραλίνη είναι πιο τοξική από τα Citalopram και Fluoxetine, εμφανίζοντας επίσης, τον υψηλότερο παράγοντα βιοσυσσώρευσης (BCF).

1.8.3 Αβιοτική αποδόμηση της σερτραλίνης

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία η σερτραλίνη αντιστέκεται στην αποδόμηση (Shen et al., 2011). Σύμφωνα με την EPA, η σερταλίνη παρουσιάζει ενδιάμεση φωτολυτική σταθερότητα, έχοντας χρόνος ημι-ζωής 23 ημέρες (Marsha and Armbrust, 2006). Σε πειράματα που πραγματοποιήθηκαν από τους Styris have et al., φαίνεται ότι σερτραλίνη δεν απομακρύνεται ιδιαίτερα μέσω της διαδικασίας της φωτόλυσης και της υδρόλυσης (Marsha and Armbrust, 2006). Συγκεκριμένα, σε χρονικό διάστημα 1440 ωρών η σερτραλίνη υδrolύθηκε κατά 1,82, 0,41 και 0,70% σε θερμοκρασία 5, 20 και 40 °C. Αντίστοιχα, η σερτραλίνη απομάκρυνθηκε κατά 2,05%, 3,62% 5,76% κατά τη διαδικασία της φωτόλυσης στις ίδιες θερμοκρασίες.

1.8.4 Βιο-αποδόμηση της σερτραλίνης

Σε πειράματα που πραγματοποιήθηκαν από τους Styris have et al. 2011; Marsha and Armbrust, 2006 η σερτραλίνη δεν είναι άμεσα βιο-αποδομήσιμη. Αντιθέτως, παρουσιάζει υψηλή προσρόφησης στη εδάφη και στα ιζήματα (Styris have et al., 2011; Marsha and Armbrust, 2006; Know και Armbrust 2008). Η τάση αυτή οφείλεται στο χαμηλό συντελεστή νερού - οκτανόλης και στον υψηλό συντελεστή κατανομής οργανικού άνθρακα (K_{oc}). Συγκεκριμένα σε συγκέντρωση λάσπης 1 g/L η σερτραλίνη απομακρύνθηκε κατά 1,4% σε 8 ώρες ενώ σε συγκέντρωση λάσπης 0,25 και 4 g/L δεν παρατηρήθηκε βιο-αποδόμηση. Η υψηλή τιμή του συντελεστή κατανομής εδάφους - νερού K_d υποδηλώνει την μεγάλη τάση για ρόφηση της ουσίας στο απόβλητο. Οι Styris have et al. 2011 υπολόγισαν ότι η σερτραλίνη μπορεί να προσροφηθεί στο απόβλητο έως 57%. Συνολικά υπολογίστηκε ότι η απομάκρυνση της σερτραλίνης μέσω αβιοτικών και βιοτικών διαδικασιών συμπεριλαμβανομένου και της προσρόφησης, μπορεί να φτάσει ως το 62% (Styris have et al., 2011). Επομένως το ποσοστό της σερτραλίνης που απομακρύνεται έπειτα από επεξεργασία σε έναν τυπικό βιολογικό καθορισμό κυμαίνεται γύρω στα 60% (Styris have et al., 2011).

1.9 Προηγμένες διεργασίες οξειδωσης (AOPs)

Οι Προηγμένες Διεργασίες Οξειδωσης (AOPs) ορίζονται ως οι μέθοδοι οξειδωσης σε υδατίνη φάση, που βασίζονται στην μεσολάβηση ισχυρά οξειδωτικών ειδών όπως είναι (κυρίως αλλά όχι αποκλειστικά) οι ρίζες υδροξυλίου, με τέτοιους μηχανισμούς που οδηγούν στην καταστροφή του εκάστοτε ρύπου. Τα τελευταία τριάντα χρόνια, η έρευνα και γενικότερα η ανάπτυξη πάνω στον τομέα των AOPs, έχει επεκταθεί σε μεγάλο βαθμό κυρίως για τους εξής δύο λόγους, (α) την ποικιλία των τεχνολογιών που εμπλέκονται και (β) το εύρος των εφαρμογών τους. Ένας μεγάλος αριθμός των μεθόδων ταξινομούνται υπό την ευρεία έννοια του AOPs (Πίνακας 1.8). Οι περισσότεροι από αυτούς χρησιμοποιούν ένα συνδυασμό ισχυρά οξειδωτικών μέσων

(π.χ. H_2O_2 , O_3) με καταλύτες και ακτινοβολία (π.χ. υπεριώδη, ορατή). Όπως φαίνεται από τον μεγάλο αριθμό των διαθέσιμων δεδομένων στη βιβλιογραφία, οι διεργασίες διοξειδίου του τιτανίου / υπεριώδης ακτινοβολία, H_2O_2 /UV και η αντιδράση Fenton είναι μερικές από τις πιο δημοφιλείς τεχνολογίες για την επεξεργασία λυμάτων (Stasinakis, 2008a).

Πίνακας 3.8: Μέθοδοι AOPs (Stasinakis, 2008a)

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

Παρόλο που οι διεργασίες αυτές έχουν ως πεδίο εφαρμογής κυρίως την επεξεργασία του νερού και των λυμάτων, έχουν χρησιμοποιηθεί και σε άλλους τομείς όπως στην επεξεργασία του υπόγειου ύδατος, της λυματολάσπης, στην αποκατάσταση εδαφών, στην παραγωγή υπερκάθαρου νερού, στην επεξεργασία πτητικών οργανικών συστατικών καθώς και στον έλεγχο οσμών. Μπορούν, επίσης, να εφαρμοστούν είτε μεμονωμένα είτε σε συνδυασμό με άλλες φυσικοχημικές και βιολογικές διεργασίες. Οι συνδυασμένες τεχνικές είναι πιο αποτελεσματικές και συνήθως οδηγούν σε αποτελεσματικότερη επεξεργασία. Οι AOPs μπορούν να χρησιμοποιηθούν στο στάδιο της προ-επεξεργασίας για την μετατροπή αρχικά βιοανθεκτικών συστατικών σε πιο εύκολα βιοαποδομήσιμα ενδιάμεσα, ακολουθούμενες από επιπλέον βιολογική επεξεργασία. Στην περίπτωση εκροών που περιέχουν βιοαποδομήσιμα κλάσματα, η βιολογική προ- επεξεργασία, ακολουθείται από χημική επεξεργασία η οποία μπορεί να είναι αποτελεσματική εφόσον τα βιοαποδομήσιμα συστατικά έχουν ήδη απομακρυνθεί και επομένως δεν συναγωνίζονται για το χημικό οξειδωτικό μέσο. Η οξείδωση ορισμένων ενώσεων μπορεί να χαρακτηριστεί από το βαθμό της αποδόμησης των τελικών προϊόντων οξείδωσης ως εξής (Δρόσου, 2009):

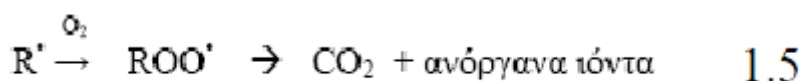
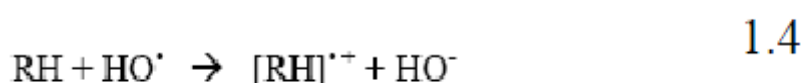
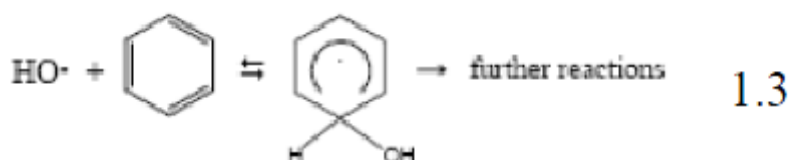
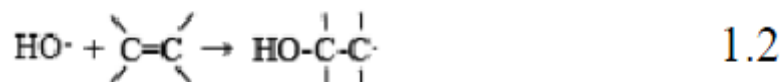
1. *Πρωτογενής αποδόμηση* (Μεταβολή στη δομή της αρχικής ένωσης)
2. *Αποδεκτή αποδόμηση* (defusing) (Μεταβολή στη δομή της αρχικής ένωσης στο βαθμό εκείνο που μειώνεται η τοξικότητα)
3. *Μέγιστη αποδόμηση* (ανοργανοποίηση, mineralization) (Μετατροπή του οργανικού άνθρακα σε ανόργανο CO_2)
4. *Μη αποδεκτή αποδόμηση* (fusing) (Μεταβολή στη δομή της αρχικής ένωσης που έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της τοξικότητας)

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω οι Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι βασίζονται στην παραγωγή ισχυρών οξειδωτικών μέσων και συγκεκριμένα ελεύθερων ριζών, με κυριότερες τις ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου ($\text{HO}\cdot$). Οι ρίζες υδροξυλίου έχοντας δυναμικό οξείδωσης 2.80 V είναι το ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο μετά το φθόριο (3.03 V) (πίνακας 1.9). Οι ρίζες αυτές έχουν τη δυνατότητα να οξειδώσουν ένα ευρύ φάσμα οργανικών ενώσεων κατά 10^9 γρηγορότερα από ότι το όζον (Parsons and Williams, 2004). Μια σημαντική ιδιότητα που το κάνει να ξεχωρίζει σε σχέση με τα υπόλοιπα οξειδωτικά είναι η τάση του να αντιδρά, μη εκλεκτικά, με όλους σχεδόν τους οργανικά ρύπους, ακόμη και αυτούς που είναι αρκετά σταθεροί στη χημική οξείδωση. Οι περισσότερες αντιδράσεις σε υδατικά διαλύματα που συμμετέχουν ρίζες υδροξυλίου έχουν σταθερά αντίδρασης της τάξης των 10^6 έως $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Κατσώνη, 2010). Όταν μια αντίδραση ελεύθερων ριζών έχει ξεκινήσει από την επίδραση ακτινοβολίας, όζοντος, υπεροξειδίου του υδρογόνου, θερμότητα κ.α, τότε λαμβάνουν χώρα μια σειρά από απλές αντιδράσεις. Ο μεγάλος αριθμός των αντιδράσεων που είναι πιθανόν να πραγματοποιηθούν συμβάλλουν στην πολυπλοκότητα της χημείας των συστημάτων αυτών, με αποτέλεσμα η πρόβλεψη όλων των προϊόντων της οξείδωσης να είναι πολύ δύσκολη. Επίσης, το ποσοστό της οξείδωσης εξαρτάται από τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις των δραστικών ριζών, του οξυγόνου και του ρύπου. Οι συγκέντρωση των ριζών επηρεάζεται από το pH, τη θερμοκρασία, την παρουσία ιόντων, τον τύπο του ρύπου, καθώς και από την παρουσία αναστολέων (scavengers) όπως είναι τα διττανθρακικά ιόντα και τα οποία έχουν ιδιότητα να παγιδεύουν τις ρίζες. Ο απώτερος σκοπός της οξείδωσης των ρύπων στο νερό είναι η ανοργανοποίηση τους, δηλαδή, η μετατροπή των συστατικών ενός οργανικού ρύπου σε απλούστερα, σχετικά αβλαβή και ανόργανα μόρια (Parsons and Williams, 2004):

- Ο άνθρακας σε διοξείδιο του άνθρακα
- Το υδρογόνο σε νερό
- Ο φώσφορος σε φωσφορικά ή φωσφορικό οξύ
- Το θείο σε θειικά άλατα
- Τα αλογόνα σε οξέα αλογόνων

Ειδικότερα, η ρίζα υδροξυλίου αντιδρά με τα διαλυτά συστατικά, εκκινώντας μία σειρά αντιδράσεων οξείδωσης. Έτσι, στην περίπτωση των αλκανίων και αλκοολών, οξείδωση λαμβάνει χώρα με την αφαίρεση ενός ατόμου υδρογόνου με ταυτόχρονο σχηματισμό νερού (Εξ. (1.1)). Στην περίπτωση των ολεφινών και των αρωματικών ενώσεων γίνεται ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη της ρίζας στον διπλό δεσμό (Εξ. (1.2) & (1.3), ενώ δύναται επίσης να γίνει άμεση μεταφορά ηλεκτρονίων (Εξ. (1.4)). Με την προσθήκη της ρίζας υδροξυλίου, δημιουργούνται ελεύθερες οργανικές ρίζες ($\text{R}\cdot$) οι οποίες αντιδρούν με τη σειρά τους με μοριακό οξυγόνο O_2 παράγοντας περοξειδικές ρίζες ($\text{ROO}\cdot$) (Εξ. (1.5)). Κατ'αυτό τον τρόπο ενεργοποιείται ένα σύστημα

αλυσιδωτών αντιδράσεων που καταλήγει στην πλήρη ανοργανοποίηση του ρύπου και την παραγωγή CO_2 , H_2O και ανόργανων αλάτων (Κατσώνη, 2010).



Πίνακας 1.9: Δυναμικό οξείδωσης διαφόρων οξειδωτικών μέσων (Ξεκουκουλωτάκης, 2009).

Οξειδωτικό Μέσο	Δυναμικό οξείδωσης (Volt)
Φθόριο, F_2	3,053
Ρίζες υδροξυλίου, $\text{HO}^\bullet$	2,80
Όζον, O_3	2,076
Υπεροξειδίο του υδρογόνου, H_2O_2	1,776
Ρίζες υπεροξειδίου $\text{HO}_2^\bullet$	1,70
Υπερμαγγανικά ιόντα, MnO_4^-	1,507
Υποχλωριώδες οξύ, HClO	1,482
Χλώριο, Cl_2	1,36
Οξυγόνο, O_2	1,229

Η ευρεία χρήση των AOPs τα τελευταία χρόνια οφείλεται στους παρακάτω λόγους (Δρόσου, 2009):

(α) Προκαλούν την καταστροφή οργανικών μικρο-ρύπων στο νερό και στα υγρά απόβλητα (π.χ. υπολείμματα φυτοφαρμάκων, φαρμακευτικές ενώσεις)

- (β) Ικανές στην απομάκρυνση μη βιο-διασπώμενων οργανικών ενώσεων που περιέχονται συνήθως σε βιομηχανικά απόβλητα (π.χ. απόβλητα ελαιοτριβείων, βαφείων, χαρτοβιομηχανίας, φαρμακοβιομηχανίας, διυλιστηρίων)
- (γ) Προκαλούν την αδρανοποίηση παθογόνων μικροοργανισμών, αποφεύγοντας έτσι την χρήση χλωρίου και τέλος
- (δ) Προκαλούν την οξείδωση ή την αναγωγή τοξικών βαρέων μετάλλων ή μεταλλοειδών σε λιγότερο τοξικά ιόντα [π.χ. Cr(VI) → Cr(III)]

1.9.1 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των AOPs

Τα πλεονεκτήματα των προηγμένων διεργασιών οξείδωσης είναι τα ακόλουθα (Δρόσου, 2009):

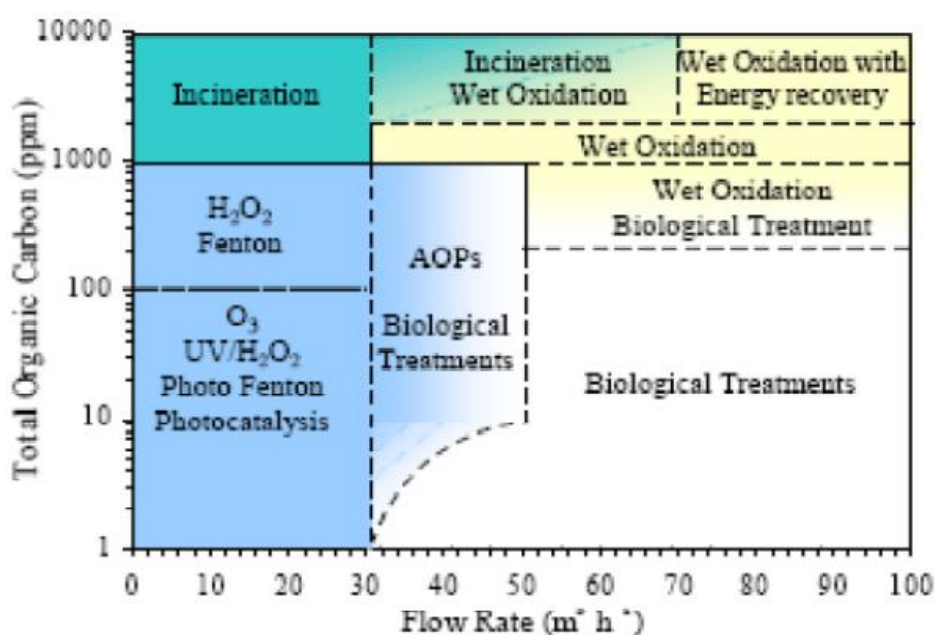
- ✚ Συντελούν στην επίλυση και όχι στην μεταφορά του προβλήματος
- ✚ Η μη επιλεκτική προσβολή των διαφόρων οργανικών ρύπων από τις ρίζες υδροξυλίου, επιτρέποντας την εφαρμογή των AOPs σε όλα σχεδόν τα είδη αποβλήτων που περιέχουν οργανικούς ρύπους.
- ✚ Η προ-επεξεργασία των λυμάτων με κάποιες από τις προηγμένες τεχνολογίες οξείδωσης διευκολύνει την βιολογική επεξεργασία που ακολουθεί, λόγω της δημιουργίας βιο- αποδομήσιμων προϊόντων, αλλά και εξαιτίας της μείωσης σε πολλές περιπτώσεις της τοξικότητας των λυμάτων.
- ✚ Η προ-επεξεργασία των λυμάτων, καθιστά μεθόδους όπως η αντίστροφη ώσμωση και ιοντοανταλλαγή κατά πολύ οικονομικότερες, λόγω της αποτροπής δημιουργίας συσσωματωμάτων οργανικής ύλης.
- ✚ Χρησιμοποιούν αντιδραστήρια φιλικότερα προς το περιβάλλον
- ✚ Συντελούν στην δραστική μείωση της παραγόμενης λάσπης στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων.
- ✚ Δυνατότητα χρήσης της ηλιακής ακτινοβολίας.

Τα μειονεκτήματα των AOPs είναι (Δρόσου, 2009):

- ✚ Η χρήση ακριβών αντιδραστηρίων
- ✚ Υψηλό κόστος λόγω της χρήσης πηγών φωτός για παραγωγή υπεριώδους ακτινοβολίας.
- ✚ Ο σχηματισμός άγνωστων ενδιάμεσων τα οποία σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί να είναι πιο τοξικά από τις μητρικές ενώσεις (Stasinakis, 2008a).
- ✚ Οι ρίζες υδροξυλίου μπορεί να καταναλωθούν από εκτός στόχου ουσίες (scavenger) (Stasinakis, 2008a).
- ✚ Δεν είναι κατάλληλες για ορισμένες κατηγορίες τοξικών ενώσεων οι οποίες αντιστέκονται στη δράση των ριζών υδροξυλίου (Stasinakis, 2008a).

Κάθε προηγμένη οξειδωτική μέθοδος επεξεργασίας βρίσκεται σε διαφορετικό επίπεδο ανάπτυξης και εμπορευματοποίησης. Στο σχήμα 1.7 παρουσιάζεται ένας

τεχνολογικός χάρτης όπου φαίνεται το εύρος εφαρμογής κάποιων τεχνολογιών επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, σε συνάρτηση με το περιεχόμενο οργανικό φορτίο και την παροχή του αποβλήτου. Ο χάρτης παραθέτει τις περιοχές όπου οι συγκεκριμένες τεχνολογίες είναι πιο αποτελεσματικές, ωστόσο, θα πρέπει να χρησιμοποιείται ως ενδεικτικός οδηγός (Κατσώνη, 2010). Παρατηρούμε ότι οι μέθοδοι που βασίζονται στην υπεριώδη ακτινοβολία ενδείκνυται να εφαρμόζεται όταν η συγκέντρωση του ολικού οργανικού άνθρακα και η ροή του υπό επεξεργασία υγρού αποβλήτου δεν υπερβαίνει τα 100 ppm και 30 m³/h αντίστοιχα.



Σχήμα 1.7: Εύρος εφαρμογής διαφορετικών τεχνολογιών οξείδωσης (Κατσώνη, 2010)

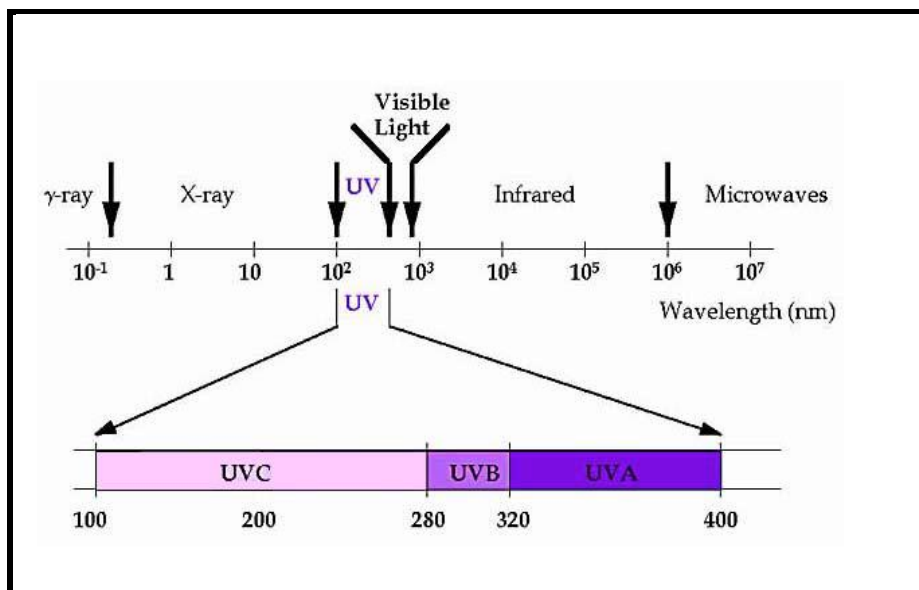
1.10 Υπεριώδης ακτινοβολία

Η υπεριώδης ακτινοβολία συχνά ορίζεται ως την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μήκους κύματος μεταξύ 100 και 400 nm που καλύπτει το κενό μεταξύ της X-ray και της ορατής ακτινοβολίας και χωρίζεται σε 4 υπο-περιοχές (Stefan, 2004):

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

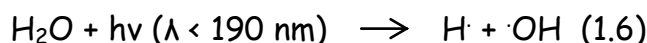
Το σχήμα 1.8 απεικονίζει το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα από τα 100 έως τα 1000 nm. Η περιοχή του φάσματος που συνήθως εξετάζεται στη φωτοχημεία κυμαίνεται μεταξύ 200 - 800 nm και αντιστοιχεί σε ενέργειες μεταξύ 600 kJ/mol και 170 kJ/mol. Συχνά, οι εφαρμογές της φωτόλυσης εκμεταλλεύονται τη UV-C φασματική περιοχή (200-280 nm), καθώς οι ρύποι και τα συστατικά του νερού (διαλυμένα

οργανικά και ανόργανα) απορροφούν στα συγκεκριμένα μήκη κύματος (Stefan, 2004).



Σχήμα 1.8: Φάσμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας

Η περιοχή ακτινοβολίας μεταξύ 380 και 780 nm αποτελεί το ορατό φάσμα απορρόφησης. Η περιοχή από τα 100-200 nm ονομάζεται υπεριώδης ακτινοβολία κενού (vacuum UV) και έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον στις εφαρμογές των προχωρημένων οξειδωτικών μεθόδων, καθώς στα συγκεκριμένα μήκη κύματος απορροφά το νερό παράγοντας τις πολύ δραστικές ρίζες υδροξυλίου (Stefan, 2004).



Η φωτόλυση στην VUV περιοχή χρησιμοποιείται κυρίως στην απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα στο υπερκάθαρο νερό. Γενικά, ακτινοβολίες στην περιοχή του υπερύθρου δεν είναι ικανές να δημιουργήσουν ηλεκτρονικά διεγερμένες καταστάσεις, ενώ πολύ ισχυρές ενεργειακά ακτινοβολίες κάτω από τα 200 nm είναι πρακτικά πολύ δύσκολο να χρησιμοποιηθούν.

1.11 Βασικές αρχές της φωτόλυσης

Όπως είναι γνωστό το φως συμπεριφέρεται είτε ως κύμα είτε ως σωματίδιο. Η σχέση μεταξύ του μήκους κύματος λ (m) και της συχνότητας δίνεται από τον παρακάτω τύπο (1.7):

$$\lambda = c/\nu \quad (1.7)$$

όπου c είναι η ταχύτητα του φωτός στο κενό και ισούται με $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$. Σύμφωνα με τη κβαντική θεωρία της ακτινοβολίας του Planck, το φως απορροφάται ή εκπέμπεται σε διακριτές μονάδες ενέργειας E που ονομάζονται κβάντα φωτός ή φωτόνια ($h\nu$) σύμφωνα με τη σχέση (1.2):

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad (1.8)$$

όπου $h = 6,6256 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$ σταθερά του Planck

1 mole ($6,02 \cdot 10^{23}$) φωτονίων (κβάντα) ονομάζεται 1 einstein και άρα η ενέργεια 1 einstein μήκους κύματος λ (nm) ισούται με:

$$E = 6,02 \cdot 10^{23} hc/\lambda = 1,19626 \cdot 10^5 / \lambda \text{ kJ einstein}^{-1} \quad (1.9)$$

Μια φωτοχημική αντίδραση προϋποθέτει απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας κατάλληλου μήκους κύματος από το μόριο ώστε να δημιουργηθεί μια ηλεκτρονικά διεγερμένη κατάσταση, η οποία μπορεί να εκκινήσει χημικές αντιδράσεις. Η ενέργεια διέγερσης ενός μορίου εκφράζεται συνήθως σε kJ ή kcal ανά einstein, όπου 1 einstein αντιστοιχεί στην ενέργεια 1 mol (No) φωτονίων του ίδιου μήκους κύματος και η αντίστοιχη ενέργεια που απορροφάται από το μόριο δίνεται σε μονάδες kJ/mol ή kcal/mol του αντιδρώντος (Stefan, 2004).

Η απορρόφηση των φωτονίων από τα μόρια και οι φυσικοχημικές διεργασίες που ακολουθούν κατατάσσονται σε τρία διαδοχικά στάδια ως εξής (Κωνσταντίνου, 2006)

- a) Απορρόφηση του φωτός που οδηγεί στη δημιουργία μιας διεγερμένης κατάστασης.
- b) Πρωτογενείς φωτοχημικές διεργασίες στις διεγερμένες καταστάσεις οι οποίες περιλαμβάνουν διάφορες διεργασίες απενεργοποίησης (επαναδιευθέτηση, ισομερίωση, ιοντισμός, σχηματισμός ριζών κ.α)
- c) Δευτερογενείς ή θερμικές ή σκοτεινές αντιδράσεις τις οποίες υφίστανται τα διάφορα μόρια και ενδιάμεσα που δημιουργούνται σαν αποτέλεσμα της πρωτογενούς διεργασίας.

Από τη στιγμή που θα σχηματιστούν οι διεγερμένες καταστάσεις μπορούν να συμβούν τα ακόλουθα (Κωνσταντίνου, 2006):

- I. Να αντιδράσουν φωτοχημικά (chemical reaction)
- II. Να χάσουν την ακτινοβολία τους με παράλληλη εκπομπή ακτινοβολίας (ακτινοβόλος διέγερση, radiative deactivation). Αυτό στην περίπτωση της απλής ηλεκτρονικής κατάστασης ονομάζεται φθορισμός (fluorescence) και στην περίπτωση της τριπλής φωσφορισμός (phosphorescence).
- III. Να χάσουν την ενέργειά τους με μια μη ακτινοβόλο διαδικασία (non-radiative process). Οι μη ακτινοβόλες διαδικασίες είναι δύο: η εσωτερική μετατροπή (internal conversion) και η διασυστημική διασταύρωση (intersystem crossing).

1.12 Αλληλεπιδράσεις του φωτός με τα μόρια του διαλύματος

Σύμφωνα με τον πρώτο νόμο της φωτοχημείας (νόμος Grotthus - Draper), μόνο το φως που απορροφάται από ένα μόριο είναι ικανό να προκαλέσει φωτοχημική μετατροπή. Κατά συνέπεια είναι απολύτως αναγκαίο να γνωρίζουμε ποσοτικά την απορρόφηση φωτός μιας ένωσης στα διάφορα μήκη κύματος. Τα ποσοτικά χαρακτηριστικά της απορρόφησης του φωτός στο διάλυμα από ένα συγκεκριμένο συστατικό εκφράζεται από το νόμο του Beer - Lambert. Σύμφωνα με αυτόν, η ακτινοβολία που απορροφάται από το σύστημα είναι ανεξάρτητη της φασματικής ισχύος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας P_λ (Wm^{-1}), αλλά η ποσότητα ακτινοβολίας που απορροφάται είναι ανάλογη του αριθμού των μορίων που απορροφούν την ακτινοβολία (Stefan, 2004). Ο νόμος Beer - Lambert δίνεται από τη σχέση (1.10):

$$P_\lambda = P_\lambda^0 * 10^{-(\alpha_\lambda + \epsilon_\lambda C)l} \quad (1.10)$$

όπου P_λ : η ισχύς της ακτινοβολίας μετά τη διέλευση στο διάλυμα

P_λ^0 : η ισχύς της προσπίπτουσας ακτινοβολίας

C : η συγκέντρωση της ένωσης σε mol/L

l : το μήκος της οπτικής διαδρομής, cm

α_λ : ο δεκαδικός συντελεστής απόσβεσης του μέσου (cm^{-1})

ϵ_λ : ο δεκαδικός μοριακός συντελεστής απορρόφησης του συστατικού ($M^{-1} cm^{-1}$) και είναι χαρακτηριστικό μέγεθος μιας ουσίας για ορισμένο μήκος κύματος λ και διαλύτη. Οι συνηθισμένες τιμές ϵ των οργανικών ενώσεων κυμαίνονται από 1000-10000 L/mol cm. Σε μερικές περιπτώσεις ανέρχεται στις 100000 L/mol cm ή και παραπάνω.

Το άθροισμα $\alpha_\lambda + \epsilon_\lambda C$ ονομάζεται συντελεστής απορρόφησης a (cm^{-1}) του μέσου

Με βάση τον νόμο Beer-Lambert προκύπτει η σχέση της απορρόφησης A και της διαπερατότητας T :

$$A_\lambda = \log P_\lambda^0 / P_\lambda = (\alpha_\lambda + \epsilon_\lambda C)l \quad (1.11)$$

Η απορρόφηση είναι προσθετική ιδιότητα, έτσι όταν διάφορες ουσίες στο διάλυμα απορροφούν την προσπίπτουσα ακτινοβολία, ο νόμος Beer - Lambert γράφεται:

$$A_\lambda = \sum \epsilon_{\lambda,i} C_i l \quad (1.12)$$

$$T_\lambda = P_\lambda / P_\lambda^0 = 10^{-A_\lambda} \quad \text{ή} \quad A_\lambda = -\log T_\lambda \quad (1.13)$$

Ο νόμος του Beer - Lambert δεν ισχύει για πυκνά διαλύματα ($C > 0,01 \text{ M}$), διότι σε αυτά οι αποστάσεις μεταξύ των σωματιδίων που απορροφούν γίνονται τόσο μικρές ώστε καθένα από αυτά να επηρεάζει την κατανομή φορτίου στα γειτονικά σωματίδια και συνεπώς και την ικανότητα τους να απορροφούν ακτινοβολία ορισμένου μήκους κύματος. Στην περίπτωση αυτή η γραμμική σχέση μεταξύ απορρόφησης και συγκέντρωσης παύει να ισχύει (Stefan, 2004). Το φάσμα απορρόφησης ενός οποιαδήποτε μορίου χαρακτηρίζεται από το μέγιστο μήκος κύματος απορρόφησης $\lambda_{\max}$ στο οποίο αντιστοιχεί ο μεγαλύτερος μοριακός συντελεστής απορρόφησης ($\epsilon_{\max}$). Αν και οι απορροφήσεις της υπεριώδους ακτινοβολίας προκαλούνται από τη διέγερση των ηλεκτρονίων από τη θεμελιώδη σε διεγερμένες καταστάσεις, οι πυρήνες που συγκρατούν τα ηλεκτρόνια των δεσμών παίζουν σημαντικό ρόλο στον προσδιορισμό του μήκους κύματος της ακτινοβολίας που απορροφάται. Η ποσότητα ενέργειας μιας μετάβασης και το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που απορροφάται είναι χαρακτηριστική ιδιότητα των ατόμων μιας ομάδας και όχι μόνο των ηλεκτρονίων των δεσμών. Μια δραστική ομάδα ή ένα μέρος του μορίου που απορροφά φως σε μια συγκεκριμένη περιοχή φάσματος (ορατό - υπεριώδες) καλείται χρωμοφόρο. Απλές χρωμοφόρες ομάδες με διπλούς και τριπλούς δεσμούς, όπως $C=C$, $-C\equiv C-$, $-C\equiv N-$, $C=O$, $-N=N-$ κ.λπ, υπόκεινται σε ενεργειακές μεταβάσεις $\pi \rightarrow \pi^*$ που απορροφούν σε μικρά μήκη κύματος της UV περιοχής. Άλλες ομάδες, όπως $-OH$, $-OR$ ($R=\text{αλκύλιο}$), $-NH_2$, $-SH$ και τα αλογόνα, έχουν ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια αυτά (μη δεσμικά) συγκρατούνται χαλαρά από τους πυρήνες και μπορούν να υποστούν μεταβάσεις σε μεγαλύτερα μήκη κύματος, δηλαδή άνω των 190 nm. Τέτοιες ομάδες καλούνται αυξόχρωμες (auxochromes) και με την παρουσία τους στις οργανικές ενώσεις επιδρούν στην απορρόφηση της κύριας χρωμοφόρου ομάδας, αυξάνοντας την ένταση και συχνά το μήκος κύματος της απορρόφησης. Οι περιβαλλοντικοί ρύποι συχνά περιέχουν χρωμοφόρες ομάδες που περιέχουν αλκένια, αρωματικές και ετεροκυκλικές ενώσεις, αλδεύδες, κατόνες, καρβοξυλικά οξέα, κ.α. Κορεσμένες ενώσεις που περιέχουν τα ίδια άτομα δεν απορροφούν ακτινοβολία με μήκος κύματος μεγαλύτερο από τα 210 nm, γεγονός που τα καθιστά μη οικονομικά αποδοτική μέσω της φωτόλυσης UV. Όταν τα χρωμοφόρα αλληλεπιδρούν με άλλες χρωμοφόρες ή δραστικές ομάδες του ίδιου μορίου ή του διαλύτη τότε παρατηρείται μετατόπιση της περιοχής απορρόφησης σε μικρότερα ή μεγαλύτερα μήκη κύματος και το φαινόμενο καλείται αντίστοιχα βαθυχρωμία ή υποχρωμία. Ανάλογα υπερχρωμία ή υποχρωμία καλείται το φαινόμενο στο οποίο παρατηρείται αύξηση ή μείωση αντίστοιχα του μοριακού συντελεστή απορρόφησης (Κωνσταντίνου, 2006).

1.13 Κβαντική απόδοση (quantum yield)

Η κβαντική απόδοση μιας φωτοχημικής αντίδρασης είναι μια από τις πιο σημαντικές παραμέτρους στον καθορισμό της αποδοτικότητας μια φωτοχημικής διεργασίας. Η

κβαντική απόδοση ενός ρυπαντή P που υποβάλλεται σε φωτόλυση UV σε μονοχρωματική ακτινοβολία συγκεκριμένου μήκους κύματος ορίζεται ως:

Φ_r = mole της ένωσης P που υφίστανται μια μεταβολή / mole φωτονίων που απορροφούνται από το διάλυμα

Η κβαντική απόδοση μιας αντίδρασης μπορεί να γραφεί επίσης με κινητικούς όρους σύμφωνα με την εξίσωση (1.14):

$$\Phi_r = \frac{-d[P]/dt(\text{mol/Ls})}{I_a(\lambda)(\text{mol/Ls})}$$

όπου $I_a(\lambda)$ (mol/L s) είναι ο αριθμός των φωτονίων που απορροφήθηκαν στη μονάδα του χρόνου σε ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος ή αλλιώς το απορροφούμενο "κύμα" φωτονίων σε photons sec⁻¹. Η κβαντική απόδοση ορίζεται για μονοχρωματική ακτινοβολία και μονοχρωματική απορρόφηση. Μπορεί να εξαρτάται από το μήκος κύματος, το pH, τη θερμοκρασία, τον διαλύτη και τη συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου. Στην περίπτωση της πολυχρωματικής ακτινοβολίας είναι αναγκαίο να υπολογίζεται η κβαντική απόδοση στα διάφορα μήκη κύματος.

Λόγω του 2ου νόμου της φωτοχημείας η κβαντική απόδοση συνήθως δεν ξεπερνάει την τιμή 1. Οι περισσότερες φωτοχημικές αντιδράσεις έχουν κβαντική απόδοση μικρότερης της μονάδας, ενώ τιμές μεγαλύτερες από 1 έχουν οι φωτοχημικές αντιδράσεις που περιλαμβάνουν αλυσιδωτές αντιδράσεις μεταξύ ελευθέρων ριζών. Όσο αφορά την κβαντική απόδοση της διαδικασίας UV/H₂O₂, είναι κοντά στη μονάδα και έτσι θεωρείται μια αποδοτική μέθοδος επεξεργασίας μεταξύ των AOPs. Η κβαντική απόδοση υπολογίζεται πειραματικά με άμεσο τρόπο χρησιμοποιώντας την εξίσωση (1.14), είτε έμμεσα παίρνοντας υπόψη την κβαντική απόδοση μιας πρότυπης ένωσης που προστίθεται στο ακτινοβολούμενο διάλυμα. Στον άμεσο προσδιορισμό, ο αριθμός των μορίων που υφίστανται μεταβολή μπορεί να μετρηθεί με μια αναλυτική τεχνική (π.χ χρωματογραφία, φασματογραφία) ενώ ο αριθμός των φωτονίων που απορροφήθηκαν μετρίεται με ένα ακτινόμετρο το οποίο μπορεί να είναι είτε ένα χημικό σύστημα είτε ένα ηλεκτρονικό όργανο (φωτοπολλαπλασιαστής) κατάλληλο για τη μέτρηση των φωτονίων (Stefan, 2004; Κωνσταντίνου, 2006).

1.14 Φωτόλυση

Η μέθοδος αυτή έχει να κάνει με την αλληλεπίδραση του τεχνητού ή φυσικού φωτός με το μόριο-στόχο και την επαγωγή φωτοχημικών αντιδράσεων οι οποίες μπορούν να οδηγήσουν στην άμεση αποδόμηση του σε ενδιάμεσα προϊόντα των οποίων η επιπλέον αποσύνθεση επιτυγχάνει ανόργανα τελικά προϊόντα. Ωστόσο, πρόσφατες μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί με σκοπό την κατανόηση της υδατικής φωτοχημείας των

φαρμακευτικών συστατικών. Η αποτελεσματικότητα της φωτολυτικής αποδόμησης εξαρτάται από αρκετούς παράγοντες, όπως είναι το φάσμα απορρόφησης των φαρμακευτικών ουσιών, η κβαντική απόδοση στην φωτόλυση, η συγκέντρωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου και το είδος του νερού. Ο τελευταίος παράγοντας φαίνεται να παίζει σημαντικό ρόλο, αφού η παρουσία των φυσικών οργανικών ενώσεων (NOM) στο νερό, μπορεί να επηρεάσουν τις ελεύθερες ρίζες, με αποτέλεσμα την μείωση της αποδόμησης. Παρόλα αυτά, έχει αναφερθεί ότι οι φυσικές οργανικές ενώσεις (NOM), δρουν ως «πρόδρομοι» των οξειδωτικών ειδών (π.χ. ρίζες υδροξυλίου) και επομένως η παρουσία τους οδηγεί σε ταχύτερη αποδόμηση λόγω της παραγωγής φωτοχημικά ενεργές οξειδωτικές ρίζες (Δρόσου, 2009). Η αποδόμηση των οργανικών ενώσεων μπορεί να λάβει χώρα είτε μέσω της άμεσης φωτόλυσης είτε μέσω της έμμεσης. Η έμμεση φωτόλυση βασίζεται κυρίως στον σχηματισμών ριζών υδροξυλίων ($\cdot\text{OH}$) 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. Παρόλα αυτά, υπάρχουν αρκετές περιπτώσεις όπου ο ρύπος απορροφά ισχυρά την προσπίπτουσα ακτινοβολία, με αποτέλεσμα η άμεση φωτόλυση να συμμετέχει εξίσου αποδοτικά με την έμμεση φωτόλυση.

Κατά τη πρωτογενή φωτοχημική αντίδραση (άμεση φωτόλυση) η χημική ένωση απορροφά απ' ευθείας την ηλιακή ακτινοβολία. Η UV ενέργεια απορροφάται από πηλεκτρόνια (π.χ. χρωμοφόρο) και οδηγεί στη διάσπαση δεσμών (ισομερείωση, απόσπαση υδρογόνου ή άλλων μορίων).

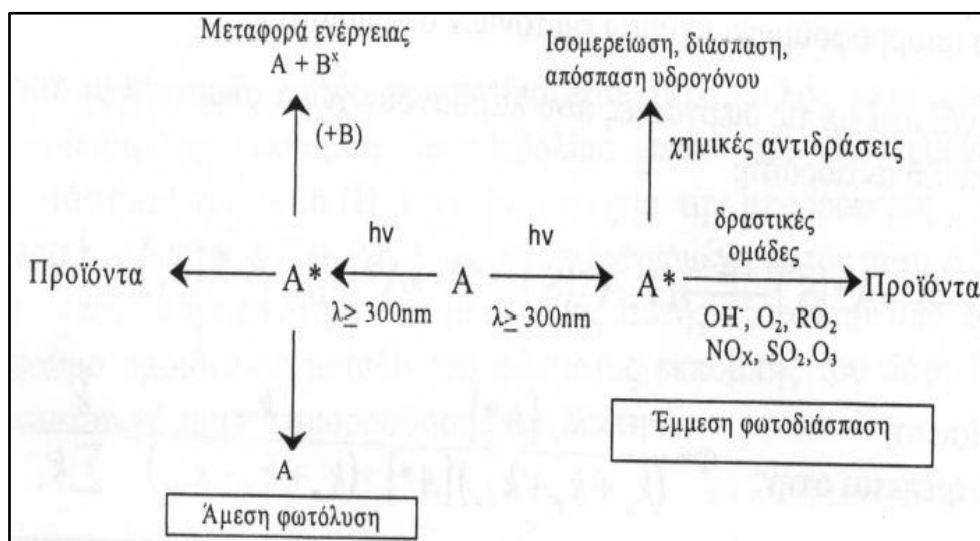
Στις δευτερογενείς φωτοχημικές διεργασίες (έμμεση φωτόλυση), η απορρόφηση του φωτός γίνεται από χρωμοφόρα διαφορετικά του εξεταζόμενου υποστρώματος και εν συνεχεία η αλληλεπίδρασή του με τα παραγόμενα ενδιάμεσα αποτελεί την έμμεση διαδικασία φωτόλυσης στα φυσικά νερά. Αν το χρωμοφόρο που απορροφά την ενέργεια παραμένει αναλλοίωτο στο τέλος της διεργασίας όπως συμβαίνει στη διαδικασία μεταφοράς ενέργειας και σε κυκλικές οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις τότε παίζει το ρόλο του φωτοκαταλύτη. Στην περίπτωση που το χρωμοφόρο μεταβάλλεται μη αντιστρεπτά τότε υφίσταται άμεση φωτόλυση και τα δραστικά ενδιάμεσα που παράγονται προκαλούν εν συνέχεια την έμμεση φωτόλυση άλλων ενώσεων που βρίσκονται στα φυσικά νερά. Και στις δύο προαναφερθείσες περιπτώσεις τα

χρωμοφόρα ονομάζονται φωτοευαιθητές (photosensitizers). Τρία είναι τα είδη των δευτερογενών φωτοχημικών διεργασιών στην υδατική χημεία (Κωνσταντίνου, 2006):

1. Επαγόμενη φωτόλυση. Κατά τη διεργασία αυτή η διέγερση του χρωμοφόρου ακολουθείται από μεταφορά ηλεκτρονίου, ατόμου υδρογόνου, ή πρωτονίου σε άλλα είδη (π.χ $O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$).
2. Ευαισθητοποιημένη φωτόλυση. Στην διεργασία αυτή παρατηρείται:
 - a) Η μεταφορά ενέργειας από ένα φωτοχημικά διεγερμένο μόριο σε ένα δέκτη,
 - b) Η μεταφορά ενέργειας συχνά οξυγόνο, για να σχηματίσει δραστικά είδη όπως 1O_2 .
3. Αντιδράσεις σχηματισμού ριζών

1.15 Φωτοχημεία σε περιβαλλοντικά συστήματα

Η φωτοδιάσπαση των ρύπων στα φυσικά υποστρώματα μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε με απ' ευθείας απορρόφηση του φωτός από την ένωση (άμεση φωτόλυση), είτε με αλληλεπίδρασή τους με άλλα συστατικά που βρίσκονται σε διεγερμένη κατάσταση (έμμεση φωτοδιάσπαση) (Κωνσταντίνου, 2006). Η διάκριση αυτή δίνεται σχηματικά στο σχήμα 1.7.

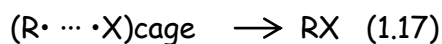
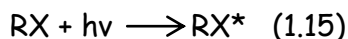


Σχήμα 1.7: Φωτοχημεία σε περιβαλλοντικά συστήματα (Κωνσταντίνου, 2006).

1.16 Μηχανισμοί αντίδρασης στη φωτόλυση μέσω UV - Κύρια μονοπάτια αντιδράσεων

Η ηλεκτρονικά διεγερμένη κατάσταση RX^* που παράγεται μέσω της απορρόφησης φωτός είναι πολύ ενεργητική και είναι πιθανόν είτε να επιστρέψει στη θεμελιώδη κατάσταση του μορίου μέσω φυσικών διαδικασιών (όπως φθορισμός, φωσφορισμός ή non-radiative deactivation), είτε να υποστεί σκοτεινές (θερμές) χημικές αντιδράσεις. Παρακάτω συνοψίζονται οι πιο συνηθισμένες χημικές αντιδράσεις που

πραγματοποιούνται όταν μια ένωση βρεθεί στη διεγερμένη κατάσταση (Stefan, 2004).



Το σχίσιμο του ομολυτικού δεσμού (εξ. 1.16) είναι το επικρατέστερο χημικό μονοπάτι και λαμβάνει χώρα στον κλουβό του διαλύτη (solvent cage). Οι ρίζες έχοντας δραπετεύσει από τον κλουβό του διαλύτη υποβάλλονται σε περαιτέρω αντιδράσεις οξειδοαναγωγής ανάλογα με τη δομή του μορίου. Για παράδειγμα το carbon-centred radicals ($R\cdot$) αντιδρά με το διαλυμένο οξυγόνο σχηματίζοντας peroxy ($R - O_2\cdot$) και ρίζες oxy ($R - O\cdot$). Οι οργανικοί ρυπαντές είναι δυνατόν να υποβληθούν σε διαφορετικούς μηχανισμούς αντίδρασης ανάλογα με την παρουσία ή όχι διαλυμένου οξυγόνου, με αποτέλεσμα να παράγονται διαφορετικά τελικά προϊόντα (Stefan, 2004).

Ο ρυθμός της άμεσης φωτόλυσης μια χημικής ένωσης με συγκέντρωση $[C]$ δίνεται από την εξίσωση (1.21), η οποία είναι συνδυασμός του νόμου Grotthus-Draper και του νόμου Stark-Einstein:

$$-\frac{d[C]}{dt} = I_0 \Phi_c f_c (1 - \exp(-A_+)) \quad (1.21)$$

όπου Φ_c είναι η κβαντική απόδοση της ένωσης C , I_0 είναι η προσπίπτουσα ροή πυκνότητας ακτινοβολία (στα 254 nm). Ο παράγοντας f_c είναι το ποσοστό της ακτινοβολίας που απορροφάται από την ένωση σε σχέση με την ακτινοβολία που απορροφάται από τα συστατικά του διαλύματος και A_+ είναι η συνολική απορροφητικότητα του διαλύματος πολλαπλασιασμένη με τον παράγοντα 2.3.

$$f_c = \frac{\varepsilon[C]}{\sum \varepsilon_i [C_i]}$$

$$A_+ = 2.3 L \sum \varepsilon_i [C_i] \quad (1.23)$$

όπου i είναι οποιοδήποτε είδος που υπάρχει στο διάλυμα και απορροφά ακτινοβολία στο συγκεκριμένο μήκος κύματος, L είναι το μήκος διαδρομής του αντιδραστήρα και

ϵ_i είναι ο μοριακός συντελεστής απορρόφησης των διαφόρων ειδών i του διαλύματος που απορροφούν ακτινοβολία. Όταν η συγκέντρωση των ενώσεων που απορροφούν είναι πολύ μεγάλη τότε ο όρος $\exp(-A_+)$ πλησιάζει το μηδέν και η εξίσωση (1.21) απλοποιείται στην ακόλουθη εξίσωση:

$$-\frac{d[C]}{dt} = I_0 \Phi_c f_c \quad (1.24)$$

Όταν η ένωση C δεν απορροφά ισχυρά τότε η αποδόμηση θα ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης. Όταν η ένωση C απορροφά ισχυρά, είναι δηλαδή ο κύριος απορροφητής, η αποδόμηση θα ακολουθεί κινητική μηδενικής τάξης. Όταν η συγκέντρωση των ενώσεων που απορροφούν είναι μικρή, ο όρος $(1-\exp(-A_+))$ μπορεί να επεκταθεί σε σειρές Maclaurin δίνοντας τη γνώριμη έκφραση κινητικής πρώτης τάξης:

$$-\frac{d[C]}{dt} = 2.3L\Phi_c I_0 \epsilon_c [C] \quad (1.25)$$

Υπό αυτές τις συνθήκες, η φωτόλυση των δύο υποστρωμάτων που απορροφούν θα είναι ανεξάρτητα μεταξύ τους.

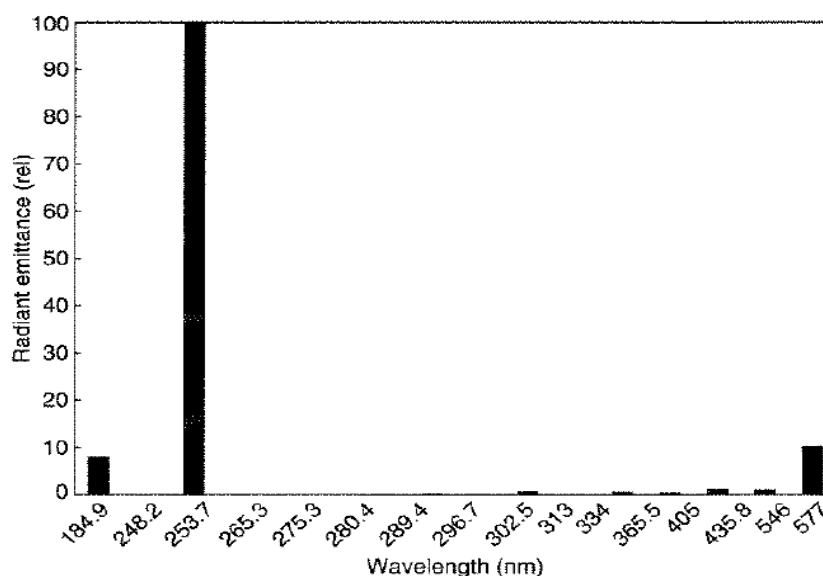
1.17 Πηγές ακτινοβολίας

Η σωστή επιλογή του κατάλληλου λαμπτήρα είναι ιδιαίτερης σημασίας. Θα πρέπει, λοιπόν, να λαμβάνονται υπόψη οι εξής παράγοντες (Stefan, 2004):

- a) Το φάσμα εκπομπής της λάμπας θα πρέπει να καλύπτει όσο το δυνατόν περισσότερο το φάσμα απορρόφησης του ρύπου που πρόκειται να υποβληθεί σε επεξεργασία.
- b) Το φάσμα απορρόφησης των συστατικών του νερού. Το διαλυμένο οργανικό υλικό που υπάρχει στο νερό, καθώς και άλλα ανόργανα συστατικά του νερού, παρουσιάζουν ισχυρή απορρόφηση σε μήκη κύματος $\lambda < 230$ nm. Έτσι, η απόδοση της διεργασίας μπορεί να μειωθεί καθώς τα συστατικά αυτά απορροφούν μέρος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (π.χ χουμικές ενώσεις).
- c) Η ισχύς και η απόδοση της λάμπας. Ο ρυθμός της φωτοχημικής αποδόμησης είναι ανάλογος της φασματικής πυκνότητας της ακτινοβολίας και επομένως του ρυθμού εκπομπής φωτονίων από τον λαμπτήρα.
- d) Η γεωμετρία της λάμπας. Το σχήμα και οι διαστάσεις της λάμπας θα πρέπει να ταιριάζουν στον αντιδραστήρα, έτσι ώστε να επιτυγχάνεται η μέγιστη απόδοση του αντιδραστήρα.
- e) Το λειτουργικό κόστος.

1.17.1 Λάμπες υδραργύρου χαμηλής πίεσης (low pressure mercury lamps)

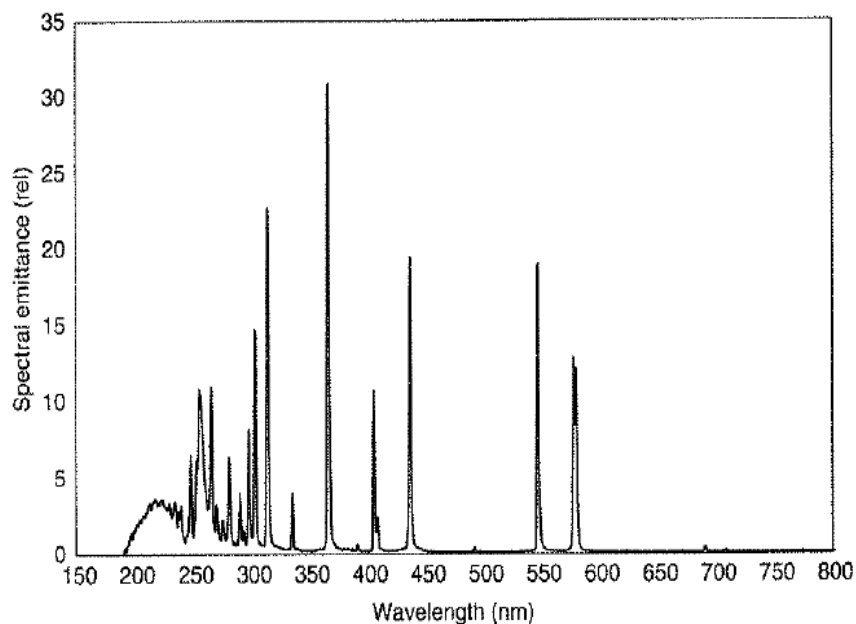
Οι λάμπες υδραργύρου χαμηλής πίεσης περιέχουν μίγμα αερίου, που αποτελείται από αδρανές αέριο, συνήθως αργό Ar, και υδράργυρο σε χαμηλές πίεσης που κυμαίνονται μεταξύ 0,001-13 mbar. Εκπέμπουν σχεδόν μονοχρωματική ακτινοβολία στην UV-C περιοχή, κυρίως στα 253,7 nm σε ποσοστό 85-90% και στα 184,9 nm σε ποσοστό 7-10%. Η ακτινοβολία με μήκος κύματος 184,7 nm δεν διαπερνά τον συνηθισμένο χαλαζία, αλλά μονάχα όταν αυτός είναι υψηλής ποιότητας. Η άμεση φωτόλυση του ρύπου στα 184,9 nm μπορεί να λάβει χώρα, όμως η ακτινοβολία αυτή απορροφάται κυρίως από το νερό, με αποτέλεσμα να παράγονται οι δραστικές ρίζες υδροξυλίου $\cdot\text{OH}$, συνεισφέροντας έτσι στην αποδόμηση του ρύπου. Η απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα από το υπερκάθαρο νερό είναι μία από τις εμπορικές εφαρμογές της φωτόλυσης του νερού. Η ακτινοβολία που εκπέμπεται στα 253,7 nm έχει αποδειχτεί αποδοτική στην επεξεργασία 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 λειτουργίας κυμαίνεται μεταξύ 40-50 °C. 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. Έτσι, η μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας είναι γύρω στους 40 °C. 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; Stefan 2004).



Σχήμα 1.8: Φάσμα εκπομπής λάμπας υδραργύρου χαμηλής πίεσης (Stefan, 2004).

1.17.2 Λάμπες υδραργύρου μεσαίας πίεσης (medium pressure mercury lamps)

Οι λάμπες υδραργύρου μεσαίας πίεσης περιέχουν αδρανές αέριο και υδράργυρο σε πίεση περίπου 1,33 bar. Εκπέμπουν ένα ευρύ φάσμα πολυχρωματικής ακτινοβολίας από την υπεριώδη ακτινοβολία κενού (VUV) έως την υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος (σχήμα 1.9). Κατά τη λειτουργία τους αναπτύσσονται πολύ υψηλές θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 650 έως 950 °C και απαιτείται ψύξη για την αποφυγή της υπερθέρμανσης. Οι υψηλές θερμοκρασίες συντελούν στη σχετικά χαμηλό χρόνο ζωής, που κυμαίνεται από 1500 έως 10.000 ώρες λειτουργίας. Η ισχύς τους κυμαίνεται από 1 έως 30 kW, ενώ η απόδοση ισχύος σε ακτινοβολία UV-C είναι 14%. Επίσης, η ισχύς σε ακτινοβολία UV-C δεν είναι ανάλογη της ηλεκτρικής ισχύος. Έτσι οι λάμπες μεσαίας πίεσης έχουν περιορισμένη χρήση στην επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων. Σύμφωνα με τους Giri et al. (2010) οι μελέτες δείχνουν ότι λάμπες μεσαίας πίεσης είναι αποτελεσματικότερες για την αποδόμηση φαρμακευτικών ενώσεων μέσω της φωτόλυσης και των διεργασιών UV/H₂O₂/O₃ (Ξεκουκουλωτάκης 2009; Stefan 2004).



Σχήμα 1.9: Φάσμα εκπομπής λάμπας υδραργύρου μεσαίας πίεσης (Stefan, 2004).

1.18 Χρήσεις της ακτινοβολίας UV

Από τα διάφορα είδη της ακτινοβολίας UV αυτή που χρησιμοποιείται σχεδόν αποκλειστικά στην επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων είναι η ακτινοβολία UV-C. Οι κύριες εφαρμογές αυτής είναι στην απολύμανση του νερού και η απομάκρυνση οργανικών και ανόργανων ρύπων που περιέχονται στα υγρά απόβλητα.

Η απολύμανση με χρήση UV-C ακτινοβολίας χρησιμοποιείται από τις αρχές του αιώνα (1917, ΗΠΑ) στο πόσιμο νερό και στα υγρά απόβλητα. Τις τελευταίες δύο

δεκαετίες, οι φωτοχημικές διαδικασίες έχουν γίνει αρκετά ελκυστικές, καθώς είναι απλές και καθαρές, σχετικά αποδοτικές και συχνά παρέχουν στον χρήστη διπλό όφελος, μιας και απομακρύνουν τον ρύπο με ταυτόχρονη απολύμανση του αποβλήτου. Στην Ευρώπη υπάρχουν περισσότερες από 3000 εφαρμογές ως τεχνολογίας απολύμανσης, ενώ στις USA χρησιμοποιείται κυρίως στην επεξεργασία ρύπων (όπως είναι οι MTBE και NDMA) σε υπόγεια ύδατα (Stefan, 2004). Στις μέρες μας η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται ολοένα και περισσότερο, ιδίως μετά την ανακάλυψη στα τέλη της δεκαετίας του 90 ότι είναι αποτελεσματική για την καταστροφή παθογόνων μικροοργανισμών ανθεκτικών στην χλωρίωση. Ο μηχανισμός απολύμανσης βασίζεται στην καταστροφή των μικροοργανισμών λόγω της απορρόφησης της ακτινοβολίας από το γενετικό υλικό των κυττάρων (DNA, RNA) που προκαλεί παρεμπόδιση της αντιγραφής του γενετικού υλικού (διμερισμός θυμίνης). Η μέγιστη καταστροφική ικανότητα της υπεριώδους ακτινοβολίας επιτυγχάνεται σε μήκος κύματος περίπου 265 nm, όπου αναφέρεται η μέγιστη απορρόφηση της από τα νουκλεϊκά οξέα.

Τα κύρια πλεονεκτήματα της απολύμανσης UV-C είναι (Ξεκουκουλωτάκης, 2009):

- ✚ Είναι αποτελεσματική στην αδρανοποίηση ενός μεγάλου εύρους μικροοργανισμών που απαντώνται στο νερό και στα υγρά απόβλητα, συμπεριλαμβανομένων μικροοργανισμών ανθεκτικών στην απολύμανση με χλωρίωση (*C. parvum*, *G. lambia*).
- ✚ Δεν απαιτείται η προσθήκη χημικών οξειδωτικών αντιδραστηρίων.
- ✚ Μειώνεται ο κίνδυνος από την παραγωγή, μεταφορά, αποθήκευση και χειρισμό τοξικών χημικών αντιδραστηρίων (π.χ Cl_2 , O_3).
- ✚ Πολύ μικροί χρόνοι επαφής (της τάξης των λίγων sec).
- ✚ Δεν σχηματίζονται επικίνδυνα και τοξικά παραπροϊόντα απολύμανσης.
- ✚ Απαιτεί μικρό χώρο εγκατάστασης.
- ✚ Δεν προκαλούνται γεύσεις και οσμές στο επεξεργασμένο νερό.
- ✚ Ευκολία στον χειρισμό: εύκολη αυτοματοποίηση και έλεγχος της διεργασίας.

Από την άλλη πλευρά, τα μειονεκτήματα της μεθόδου είναι (Ξεκουκουλωτάκης, 2009):

- ✚ Δεν υπάρχει υπολειμματική συγκέντρωση του απολυμαντικού για την προστασία του νερού στο δίκτυο παροχής και κατανάλωσης.
- ✚ Σε μερικές περιπτώσεις μικροοργανισμών παρατηρείται αναγέννησή τους στο σκοτάδι.
- ✚ Επηρεάζεται σημαντικά από την ύπαρξη αιωρούμενων στερεών και θολότητας.

Όσο αφορά την επεξεργασία υγρών αποβλήτων, η ακτινοβολία UV-C έχει χρησιμοποιηθεί για την φωτόλυση οργανικών και ανόργανων ρύπων όπως (Ξεκουκουλωτάκης, 2009):

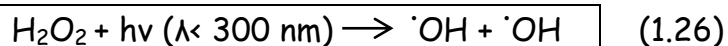
- ✚ Αλογονωμένων υδρογονανθράκων (π.χ 1,2-διχλωροαιθένιο, χλωροβενζόλιο)
- ✚ Αρωματικών υδρογονανθράκων (ΡΑΗ)
- ✚ Φαινολών
- ✚ Διοξινών, φουρανίων και νιτροαρωματικών ενώσεων.
- ✚ Υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων.
- ✚ Ν- νίτροζοαμινών (Ν-νίτροζοδιμεθυλαμίνη, NDMA)

1.19 Η διεργασία UV/H₂O₂

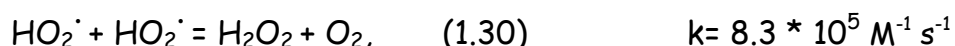
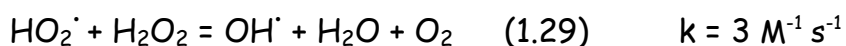
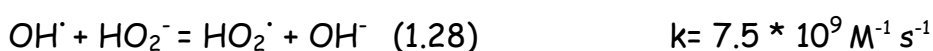
Η αποτελεσματικότητα της άμεσης φωτόλυσης συχνά ενισχύεται όταν η ακτινοβολία συνδυάζεται με την παρουσία ριζών υδροξυλίου. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία η αποδόμηση των ουσιών στόχων μπορεί να επιτευχθεί κατά 8 φορές αποτελεσματικότερα συγκριτικά με την άμεση φωτόλυση (Matilainen and Sillanpää, 2010). Η παραγωγή των ριζών μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω της φωτόλυσης του H₂O₂ και του O₃. Παρόλα αυτά, η διεργασία UV/O₃ μειονεκτεί διότι το όζον είναι ασταθές αέριο και πρέπει να παράγεται επί τόπου (in situ). Αντίθετα, το H₂O₂ μπορεί να μεταφερθεί και να αποθηκευτεί με ασφάλεια, ενώ οι οξειδωτικές του ιδιότητες είναι ισοδύναμες με εκείνες του όζοντος. Επιπλέον, η μεγάλη διαλυτότητα του H₂O₂ στο νερό, τα χαμηλά κόστη εγκατάστασης (installation cost), κεφαλαίου (capital cost) και λειτουργίας (operation cost), καθώς επίσης και η μη παραγωγή αλογονωμένων ενώσεων, καταστούν τη μέθοδο αυτή ελκυστικότερη (Lee et al., 2003). Παράλληλα, μια σειρά πλεονεκτημάτων όπως είναι η μη παραγωγή λάσπης, ο πιθανός σχηματισμός οξυγονωμένων παραπροϊόντων χαμηλού μοριακού που είναι εύκολα βιοαποδομήσιμα, η ελάττωση του COD σε σχετικά σύντομο χρόνο, η λειτουργία σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ατμοσφαιρικής πίεσης και ο εύκολος χειρισμός, καταστούν τη διεργασία UV/H₂O₂ μια από τις συχνότερα εφαρμόσιμες μεθόδους επεξεργασίας του νερού και των αποβλήτων ανάμεσα στις προχωρημένες οξειδωτικές μεθόδους (Alaton et al., 2002; Aleboyeh 2008; AlHamed et al., 2009). Εκτός από εργαστηριακής κλίμακας εφαρμογές των μεθόδων αυτών, διατίθενται στο εμπόριο μεγάλης κλίμακας εφαρμογές, καθώς επίσης και συνδυαστικές εφαρμογές (O₃/H₂O₂/UV). Λόγω του υψηλού κόστους του H₂O₂ η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται συνήθως ως στάδιο προ-επεξεργασίας πριν τη βιολογική επεξεργασία (Pouloroulos et al., 2006). Επίσης, η μέθοδος αυτή δεν μπορεί να αξιοποιήσει ηλιακό φως ως πηγή του υπεριώδους φωτός καθώς η UV-C ακτινοβολία του ηλιακού φάσματος απορροφάται από το στρατοσφαιρικό όζον. Επιπλέον, λόγω της χαμηλής απορρόφησης της UV-C ακτινοβολίας που παρουσιάζει το H₂O₂ σε συνδυασμό με την πιθανή υψηλή απορρόφηση της ακτινοβολίας από τα συστατικά της μήτρας (π.χ χουμικές ενώσεις), τότε μεγάλο μέρος της ακτινοβολίας χάνεται με αποτέλεσμα η απόδοση της διεργασίας να ελαττώνεται. Τέλος, απαιτείται

ειδικός σχεδιασμός των αντιδραστήρων καθώς επίσης και αντιμετώπιση του υπολειμματικού H_2O_2 (Stasinakis, 2008a).

Η ακτινοβόληση διαλύματος που περιέχει H_2O_2 έχει ως αποτέλεσμα τη φωτόλυση του υπεροξυ-δεσμού ($O-O$) και τον σχηματισμό ελεύθερων ριζών υδροξυλίου $\cdot OH$ σύμφωνα με την αντίδραση:



Σύμφωνα με την αντίδραση (1.26), 2 ρίζες υδροξυλίου σχηματίζονται για κάθε φωτόνιο που απορροφάται σε ακτινοβολία μήκους κύματος 254 nm. Γενικά, το H_2O_2 απορροφά φως (ανάλογα με τη συγκέντρωσή του) στην περιοχή από 185 έως 300 nm, με τη μέγιστη απόδοση να εμφανίζεται στην UV-C περιοχή (200-280 nm). Η μέγιστη απορρόφηση του H_2O_2 εμφανίζεται στα 220 nm. Έτσι οι λάμπες χαμηλής πίεσης έχοντας μήκος κύματος εκπομπής στα 253,7 nm είναι πολύ αποτελεσματικές για την απομάκρυνση των οργανικών ρύπων και χρησιμοποιούνται συνήθως στα συστήματα UV/ H_2O_2 (Lopez et al., 2003). Το H_2O_2 έχει σχετικά μικρό μοριακό συντελεστή απορρόφησης ϵ ($\epsilon = 19,6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ σε μήκος κύματος 253,7 nm. Συνηθισμένες τιμές ϵ οργανικών ενώσεων: 1000-10000 $\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Αυτό σημαίνει ότι για να σχηματιστεί επαρκή ποσότητα ριζών υδροξυλίου σε διάλυμα το οποίο ακτινοβολείται με λάμπα χαμηλής πίεσης και ενδεχομένως περιέχει ενώσεις που απορροφούν ισχυρά απαιτείται σχετικά υψηλή συγκέντρωση H_2O_2 (Tuhkanen, T.A., 2004). Ωστόσο, υψηλή συγκέντρωση H_2O_2 προκαλεί παρεμπόδιση στο σχηματισμό ελεύθερων ριζών υδροξυλίου, με αποτέλεσμα η απόδοση της διεργασίας να μειώνεται, καθώς οι ρίζες υπεροξειδίου ($HO_2\cdot$) που σχηματίζονται δεν είναι τόσο ενεργές όσο είναι οι ρίζες $OH\cdot$ (Abramovic et al., 2010; Tuhkanen, T.A., 2004):



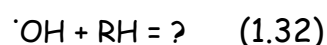
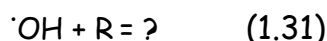
Για να αντιμετωπιστούν οι παραπάνω δυσκολίες σε μερικές περιπτώσεις χρησιμοποιούνται λάμπες υδραργύρου μεσαίας πίεσης και υψηλής ισχύος, ή λάμπες ξενου (Xe) (xenon flashlamp) των οποίων το φάσμα εκπομπής ταιριάζει με το φάσμα απορρόφησης του H_2O_2 (Tuhkanen, 2004). Η κβαντική απόδοση της φωτόλυσης του H_2O_2 με ακτινοβολία μήκους κύματος 253,7 nm σε διάλυμα 0,1 N $HClO_4$ είναι 1

στους 25 °C και είναι ανεξάρτητη της συγκέντρωσης και της έντασης του φωτός στις τιμές μεταξύ $2 \cdot 10^{-5}$ έως 0,1 M και από $4,5 \cdot 10^{-7}$ έως $5 \cdot 10^{-4}$ einstein L⁻¹ min⁻¹. Στους 4 °C η κβαντική απόδοση μειώνεται στο 0,8, ενώ η προσθήκη οργανικών οξέων μειώνει την κβαντική απόδοση στο 0,5 (Tuhkanen, 2004). Επίσης, στο ίδιο μήκος κύματος ο ρυθμός φωτόλυσης του H₂O₂ σε υδατικά διαλύματα αυξάνεται με αύξηση του pH, λόγω του υψηλότερου μοριακού συντελεστή απορρόφησης του ανιόντος υπεροξειδίου (O₂²⁻) ($240 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ αρχίζοντας σε pH 11.63) σε σύγκριση με το τον μοριακό συντελεστή του αδιάστατου H₂O₂ (Lopez et al., 2003). Οι δραστικές και μη εκλεκτικές ρίζες υδροξυλίου που παράγονται μπορούν να αντιδράσουν με τους περισσότερους οργανικούς ρύπους με πολύ υψηλές κινητικές σταθερές k που κυμαίνονται μεταξύ 10^6 έως $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Poulouropoulos et al., 2006). Η διεργασία UV/H₂O₂ έχει αποδειχθεί αποτελεσματική στην απομάκρυνση διαφόρων ρυπαντών στο νερό, όπως είναι οι αρωματικές ενώσεις (βενζόλιο, τολουόλιο), οι χλωριωμένες αλειφατικές και αρωματικές ενώσεις (τριχλωροαιθέριο, χλωροβενζόλιο), φαινόλες και χλωριωμένες φαινόλες, το MTBE, νιτρο-αρωματικές ενώσεις (νιτρο-βενζόλιο, νιτρο-τολουόλιο, δινιτρο-τολουόλιο) φυτοφάρμακα, διαταρακτές της ενδοκρινικής δράσης (EDCs) (Ξεκουκουλωτάκης 2008; Lopez et al., 2003). Επίσης, έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για την απομάκρυνση βαφών (Stasinakis, 2008a). Επίσης, μερικές εφαρμογές στην επεξεργασία νερού (Ξεκουκουλωτάκης 2008) είναι:

- ✚ Μελέτες απομάκρυνσης φυσικών οργανικών ενώσεων (natural organic matter, NOM, χουμικά οξέα) από πόσιμο νερό με τη χρήση UV/H₂O₂.
- ✚ Απόβλητα κλωστοϋφαντουργείων: αποχρωματισμός, απομάκρυνση της τοξικότητας, βελτίωση της βιο-διάσπασης. Υψηλή απομάκρυνση COD, μικροί χρόνοι αντίδρασης.
- ✚ Απόβλητα χαρτοβιομηχανιών
- ✚ Απόβλητα ελαιοτριβείων, κατεργασίας ελιάς και διαλυμάτων φαινολικών ενώσεων. Βελτίωση αναερόβιας βιολογικής επεξεργασίας.

1.19.1 Μηχανισμοί οξειδωσης στη διεργασία UV/H₂O₂

Μόλις σχηματιστούν οι δραστικές και μη εκλεκτικές ρίζες υδροξυλίου από τη φωτόλυση του H₂O₂ τότε αυτές αντιδρούν με τις οργανικές ενώσεις που περιέχονται στο διάλυμα με πολύ υψηλές σταθερές αντίδρασης k ($10^6 - 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (Poulouropoulos et al., 2006) σύμφωνα με την εξίσωση:



όπου R είναι οργανικός ρύπος που περιέχεται στο διάλυμα και ο οποίος μπορεί να είναι είτε στην πρωτονιωμένη του μορφή R₁H είτε στην ιονισμένη R₁⁻.

Με την προσθήκη του H_2O_2 ο ρύπος υφίσταται ταυτόχρονη οξείδωση μέσω της άμεσης φωτόλυσης και μέσω των δραστικών ριζών υδροξυλίου. Έτσι η συγκέντρωση του ρύπου μειώνεται σύμφωνα με τη σχέση (Tuhkanen, T.A., 2004):

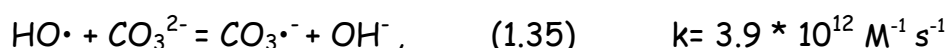
$$-\frac{d[C]}{dt} = I_0 \Phi_c f_c (1 - \exp(-A_t)) + k_{OH,C} [OH][C] \quad (1.33)$$

όπου $k_{OH,C}$ είναι η 2^{ης} τάξης σταθερά κινητικής αντίδρασης k των ριζών υδροξυλίου με την ένωση C . Ψεύδο-κινητική πρώτης τάξης αντίδραση μπορεί να χρησιμοποιηθεί καθώς η συγκέντρωση των ριζών υδροξυλίου μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι σταθερή καθώς προχωρά η αντίδραση και έτσι μπορεί να ενσωματωθεί στη σταθερά κινητικής (Tuhkanen, T.A., 2004):

$$-\ln \frac{C}{C_0} = k' t \quad (1.34)$$

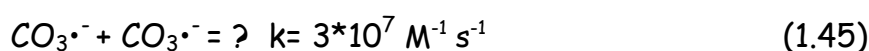
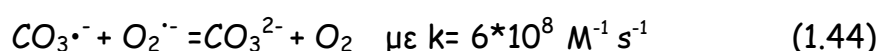
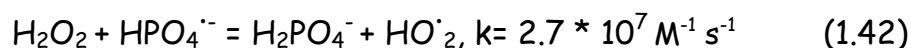
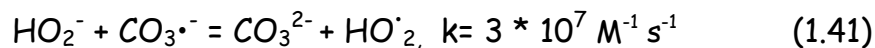
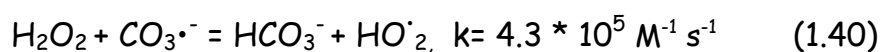
Όπου k' = σταθερά κινητικής ψευδο-πρώτης τάξης (sec^{-1}).

Στα φυσικά ύδατα και στα απόβλητα υπάρχουν διάφορες ανόργανες ενώσεις και οργανικό υλικό (NOM) τα οποία συνήθως μειώνουν την απόδοση της διεργασίας, καθώς καταναλώνουν σημαντικές ποσότητες ριζών υδροξυλίου. Οι ενώσεις αυτές ονομάζονται παγίδες των ριζών $HO\cdot$ (hydroxyl radical scavengers), διότι στις περισσότερες περιπτώσεις οι αντιδράσεις τους με τις ρίζες υδροξυλίου δεν δίδουν είδη που διαδίδουν την αλυσίδα αντίδρασης. Τα ανθρακικά, τα διττανθρακικά και τα φωσφορικά ιόντα είναι οι σημαντικότερες ανόργανες παγίδες των $HO\cdot$, ενώ οι χουμικές ενώσεις (S) αποτελούν τις οργανικές παγίδες (αντίδραση 1.39). Αναλυτικότερα, τα ανθρακικά και διττανθρακικά ιόντα (CO_3^{2-} , HCO_3^-) αντιδρούν με τις ρίζες $HO\cdot$ σχηματίζοντας ανθρακικές ρίζες $CO_3^{\cdot-}$ και $HCO_3^{\cdot}$ (αντιδράσεις 1.35, 1.36). Λόγω της όμοιας συμπεριφοράς των ριζών αυτών, συχνά αναφέρονται με κοινή ονομασία ως $CO_3^{\cdot-}$. Γενικά, η σημαντικότερη αντίδραση των $CO_3^{\cdot-}$ είναι η αντίδραση με το H_2O_2 που έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό ριζών υπεροξειδίου ($HO_2^{\cdot}$) (αντιδράσεις 1.40, 1.41). Επίσης, οι $CO_3^{\cdot-}$ μπορούν να αντιδράσουν με τις ρίζες υδροξυλίου και με άλλες ελεύθερες ρίζες (αντιδράσεις 1.43, 1.44, 1.45) (Crittenden et al., 1999).

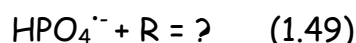
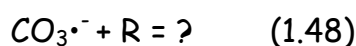
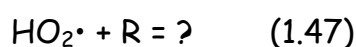
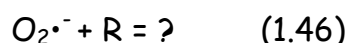




Όπου S είναι χουμικές ενώσεις.



Εκτός από την οξειδωση που υφίστανται ο ρύπος από τη φωτόλυση και από τη δράση των ριζών υδροξυλίου, είναι δυνατόν να οξειδωθεί από τις ρίζες υπεροξειδίου ($\text{HO}_2\cdot$), καθώς επίσης και από τις ανθρακικές και φωσφορικές ρίζες, σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



Οι ανθρακικές και φωσφορικές ρίζες θεωρούνται ασθενή και πιο επιλεκτικά οξειδωτικά από τις ρίζες υδροξυλίου, ενώ παρουσιάζουν χαμηλότερες σταθερές κινητικής αντίδρασης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι αντιδράσεις τους με τους ρύπους να μην θεωρούνται σημαντικές και συχνά να μην λαμβάνονται υπόψη. Παράλληλα, οι χουμικές ενώσεις εκτός από παγίδα των ριζών υδροξυλίου, απορροφούν την προσπίπτουσα ακτινοβολία με αποτέλεσμα η απόδοση της φωτόλυσης να μειώνεται (Crittenden et al., 1999).

Λαμβάνοντας υπόψη το νόμο Beer-Lambert και τον ορισμό της κβαντικής απόδοσης, το H_2O_2 που περιέχεται σε καθαρό διάλυμα φωτολύεται υπό την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας σύμφωνα με την σχέση (1.50) (Crittenden et al., 1999):

$$r_{\text{H}_2\text{O}_2} = -\Phi_T I_0 (1 - e^{-D}) \quad (1.50):$$

$$\mu\epsilon \quad D = 2,303 \epsilon b [\text{H}_2\text{O}_2]$$

όπου Φ_T : η κβαντική απόδοση του H_2O_2 ,
 I_0 : η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (einsteins $l^{-1} s^{-1}$),
 ϵ : ο μοριακός συντελεστής απορρόφησης του H_2O_2 στο συγκεκριμένο μήκος κύματος ($M^{-1} cm^{-1}$),
 b : το οπτικό μήκος διαδρομής του συστήματος
 $[H_2O_2]$: η συγκέντρωση του H_2O_2

D : η οπτική πυκνότητα του συστήματος, η οποία εξαρτάται κυρίως από τη συγκέντρωση του H_2O_2 .

Όταν η οπτική πυκνότητα είναι χαμηλή, η αποδόμηση του H_2O_2 ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης:

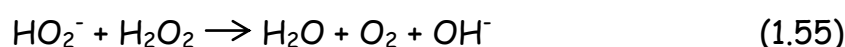
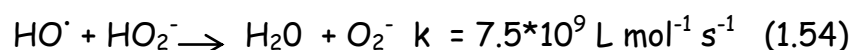
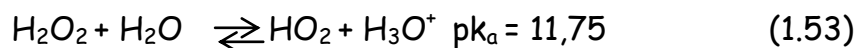
$$r_{H_2O_2} = -\Phi_T I_0 (1 - e^{-D}) \approx -\Phi_T I_0 D = 2,303 \epsilon b \Phi_T I_0 [H_2O_2] \quad (1.51):$$

Όταν η οπτική πυκνότητα είναι μεγάλη, η αποδόμηση του H_2O_2 ακολουθεί κινητική μηδενικής τάξης:

$$r_{H_2O_2} = -\Phi_T I_0 (1 - e^{-D}) \approx -\Phi_T I_0 \quad (1.52):$$

1.19.2 Επίδραση του pH

Η μεταβολή του pH του διαλύματος επηρεάζει την απόδοση της διεργασίας λόγω της αλλαγής της κατανομής των ανθρακικών / διττανθρακικών ιόντων. Αύξηση του pH του διαλύματος επιφέρει αύξηση της συγκέντρωσης των ανθρακικών ιόντων (CO_3^{2-}) με αποτέλεσμα η απόδοση της διεργασίας να μειώνεται, μιας και τα CO_3^{2-} είναι ισχυρότερη παγίδα των ριζών υδροξυλίου (scavenger) σε σύγκριση με τα ιόντα HCO_3^- (Crittenden et al., 1999). Επιπλέον, σε αλκαλικό μέσο το H_2O_2 διίσταται (αντίδραση 1.53) με αποτέλεσμα να σχηματιστεί το υδροϋπεροξειδίο ανιόν (HO_2^- , $\Phi=1$) το οποίο αντιδρά και παγιδεύει τις ρίζες $HO^\bullet$ (αντίδραση 1.54) (Hessler et al., 1993) κατά δύο τάξεις μεγέθους ταχύτερα από ότι οι ρίζες $HO^\bullet$ αντιδρούν με το H_2O_2 (Crittenden et al., 1999). Ακόμη, τα HO_2^- μπορούν να προκαλέσουν την αποδόμηση του H_2O_2 (αντίδραση 1.55) (Abramovic et al., 2010). Επίσης, το ποσοστό της αυτοδιάσπασης του H_2O_2 εμφανίζει ιδιαίτερη αύξηση με αύξηση του pH του διαλύματος (αντίδραση 1.56) (Abramovic et al., 2010).



Κεφάλαιο 2 Πειραματικό μέρος

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται οι χημικές ενώσεις-αντιδραστήρια και ο εργαστηριακός εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε. Επιπλέον περιγράφονται οι πειραματικές διαδικασίες, καθώς επίσης και οι αναλυτικές μέθοδοι μέτρησης που εφαρμόστηκαν.

2.1 Χημικές ενώσεις - Αντιδραστήρια

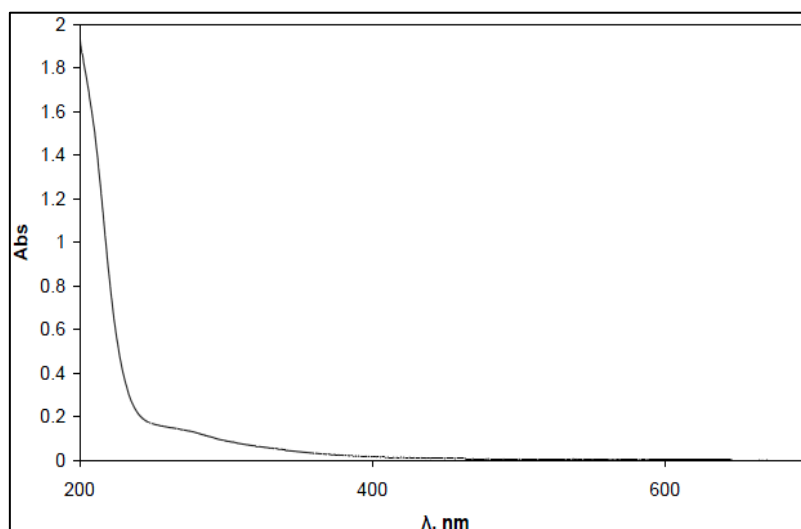
Τα χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία είναι:

- ✚ Sertraline hydrochloride ($C_{17}H_{17}Cl_2N \cdot HCl$, >98%, Tokyo Chemical Industry, Tokyo, Japan, CAS No: 79559-97-0)
- ✚ Υπεροξείδιο του υδρογόνου (Perdrogen, H_2O_2 , 30%, SIGMA-ALDRICH, Germany, CAS No: 7722-84-1)
- ✚ Titanium(IV) oxysulfate-sulfuric acid solution ($Ti(IV)OSO_4 \cdot H_2SO_4$, Sigma Aldrich, France)
- ✚ Ακετονιτρίλιο (C_2H_3N , ≥99,9%, CHROMASOLV for HPLC, Sigma-Aldrich, France, CAS No: 75-05-8)
- ✚ Μεθανόλη (CH_4O , ≥99,9%, CHROMASOLV for HPLC, Sigma-Aldrich, Spain, CAS No: 67-56-1)
- ✚ Sodium phosphate monobasic monohydrate ($NaH_2PO_4 \cdot H_2O$, Sigma-Aldrich, Germany, Cas No: 10049-21-5)
- ✚ Di-Sodium hydrogen phosphate dihydrate ($Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$, Merck, Germany, Cas No: 10028-24-7)
- ✚ Calcium chloride dihydrate ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$, Merck, Germany, Cas No: 10035-04-8)
- ✚ Potassium dihydrogen phosphate (KH_2PO_4 , Merck, Germany, Cas No: 7778-77-0)
- ✚ Potassium dihydrogen orthophosphate (K_2HPO_4 , Sigma-Aldrich, Cas No: 7758-11-4)
- ✚ Iron (III) Chloride hexahydrate pure ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$, Merck, Germany, Cas No: 10025-77-1)
- ✚ Magnesium sulfate Heptahydrate ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$, Fluka Biochemika, Germany, Cas No: 10034-99-8)
- ✚ Ammonium chloride, (NH_4Cl , Sigma-Aldrich, Germany, Cas No: 12125-02-9)
- ✚ N-Allylthiourea ($H_2C=CHCH_2NHCSNH_2$, 98%, Sigma - Aldrich, Cas No 109-57-9)

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 EASY pure II RF/UV Ultrapure Water SYstem της εταιρίας Barnstead International. Επίσης όλα τα γυάλινα και πλαστικά σκεύη ξεπλένονταν αρκετές φορές με απιονισμένο νερό πριν από την χρήση τους.

2.2 Παρασκευή διαλυμάτων

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων παρασκευάστηκαν διαλύματα της σερτραλίνης σε υπερκάθαρο νερό και σε βιολογικά επεξεργασμένα υγρά απόβλητα, τα οποία λήφθηκαν πριν το στάδιο της χλωρίωσης από το βιολογικό καθαρισμό της πόλης των Χανίων. Τα λύματα φιλτραρίστηκαν με φίλτρα υάλου 0.45 μm και στη συνέχεια αποστειρώθηκαν στο αυτόκαυστο. Στον πίνακα 2.1 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά των επεξεργασμένων αστικών λυμάτων και στο σχήμα 2.1 φαίνεται το φάσμα απορρόφησης του αποβλήτου. Η ανάλυση του δείγματος του αποβλήτου περιγράφεται στην ενότητα 2.5. Για την παρασκευή των διαλυμάτων επιθυμητή ποσότητα σερτραλίνη ζυγίστηκε και αραιώθηκε με υπερκάθαρο νερό ή απόβλητο. Έπειτα το διάλυμα τοποθετήθηκε σε λουτρό υπερήχων για περίπου 40 min και εν συνεχεία σε παρατεταμένη ανάδευση, συνήθως για 24 ώρες, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και στο σκοτάδι, καθώς διαπιστώθηκε ότι η σερτραλίνη δεν διαλυτοποιείται εύκολα. Η μέτρηση της αρχικής συγκέντρωσης γινόταν πριν από κάθε πείραμα με υγρή χρωματογραφία (ενότητα 2.5).



Σχήμα 2.1: Φάσμα απορρόφησης του αποβλήτου

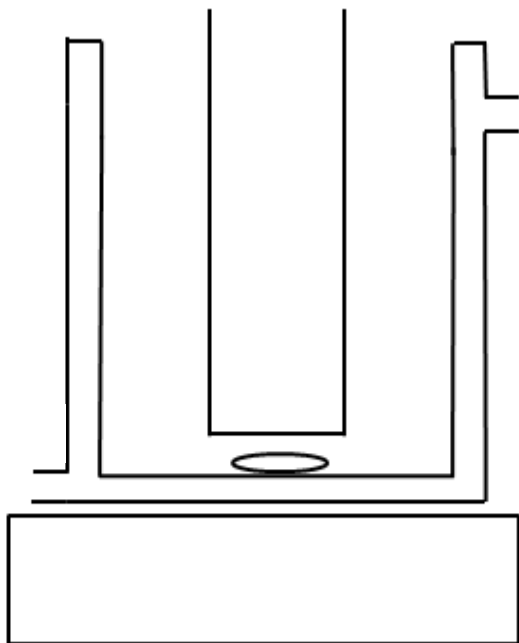
Πίνακας 2.1: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά δευτεροβάθμιας εκροής επεξεργασμένων αστικών λυμάτων (βιολογικού καθαρισμού Χανίων) που χρησιμοποιήθηκε ως μήτρα αποβλήτου.

Παράμετρος	Τιμές
COD	11 mg/L
NPOC	6,2 mg/L
pH	8,11
Αγωγιμότητα	832 $\mu\text{S}/\text{cm}$
Αλκαλικότητα	77,5 mg CaCO_3/L
Cl^-	146,48 mg/L
Na^+	119,86 mg/L
SO_4^{2-}	90,15 mg/L
K^+	18,11 mg/L
N-NO_3^-	5,62 mg/L
Ca^{2+}	43,21 mg/L
P-PO_4^{3-}	0,06 mg/L
Mg^{2+}	17,46 mg/L
HCO_3^-	207,98 mg/L
N-NH_3	< Detection Limit
CH_3COOH	< Detection Limit

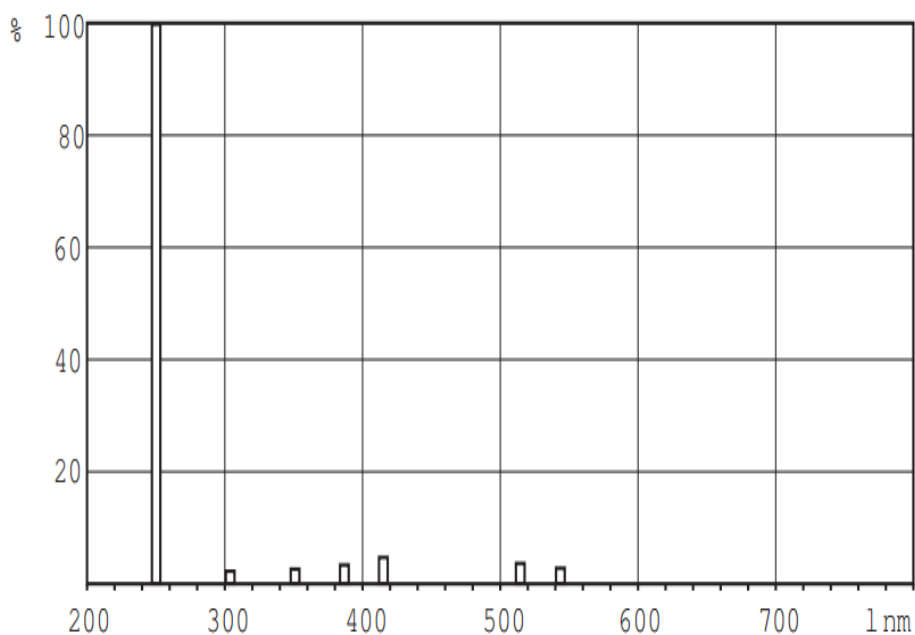
2.3 Αντιδραστήρας φωτόλυσης

Η πειραματική διαδικασία πραγματοποιήθηκε σε ένα κυλινδρικό φωτο-αντιδραστήρα διαλείποντος έργου (batch reactor) εργαστηριακής 450 mL με διαστάσεις 23 cm ύψος και 6.3 cm εσωτερική διάμετρο. Ο αντιδραστήρας αποτελείται από διπλό τοίχωμα μέσα στο οποίο κυκλοφορεί ρεύμα νερού βρύσης προκειμένου το μίγμα να διατηρηθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (20-25 °C) κατά τη διάρκεια των πειραμάτων. Η λάμπα UV-C εσωκλείεται σε κυλινδρικό σωλήνα χαλαζία, υλικό που είναι διαπερατό στην ακτινοβολία UV-C (ύψους 25 cm και εσωτερικής διαμέτρου 3.4 cm) και το οποίο στη συνέχεια βυθίζεται στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, έτσι ώστε να περικλείεται από το αντιδρών μίγμα (σχήμα 2.2). Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων ο αντιδραστήρας παραμένει ανοικτός την ατμόσφαιρα. Τα εξωτερικά τοιχώματα του αντιδραστήρα καλύπτονται από αλουμινόχαρτο έτσι ώστε η εξερχόμενη ακτινοβολία να ανακλάται πίσω στο διάλυμα, αλλά και για μέτρο προστασίας έναντι των επικίνδυνες UV-C ακτινοβολίας. Ο αντιδραστήρας τοποθετούνταν πάνω σε μαγνητικό αναδευτήρα έτσι ώστε να πραγματοποιείται πλήρης ανάδευση καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος. Ως πηγή ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκε λάμπα υδραργύρου χαμηλής πίεσης (low pressure mercury lamp) ισχύος 11 W (UV-C radiation 3.2 W, ωφέλιμος χρόνος ζωής 9000 hr) (Philips TUV PL-S, G23, Poland), η οποία εκπέμπει μονοχρωματική υπεριώδη ακτινοβολία στην

UV-C περιοχή και συγκεκριμένα στα 254 nm (σχήμα 2.3). Στο σχήμα 2.2 απεικονίζεται η πειραματική διάταξη.



Σχήμα 2.2: Πειραματική διάταξη αποτελούμενη από: (1). Αντιδραστήρα διαλείποντος έργου (batch reactor) εργαστηριακής κλίμακας τύπου πυρέξ, (2). Κυλινδρικός σωλήνας χαλαζία, (3). Μαγνητικός αναδευτήρας, (4). Είσοδος νερού βρύσης, (5). Έξοδος νερού βρύσης.



Σχήμα 2.3: Φάσμα εκπομπής λάμπας UV-C, (Philips TUV PL-S, G23, Poland).

Πραγματοποιήθηκαν, επίσης, πειράματα φωτόλυσης δίχως την παρουσία H_2O_2 υπό την επίδραση προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε προσομοιωτής ηλιακής ακτινοβολίας (solar reactor) του οίκου Newport, ο οποίος φέρει λάμπα ατμών Ξένου ισχύος 150 W. Ο αντιδραστήρας ήταν ένα κυλινδρικό διπλότοιχο ποτήρι ζέσεως Ace Glass (Vineland, NJ, USA) (σχήμα), ενώ ο όγκος του διαλύματος ήταν 300 mL. Μεταξύ των τοιχωμάτων κυκλοφορούσε νερό μέσω ενός ψυγείου -κυκλοφορητή για την ψύξη του μίγματος σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (Φροντιστής, 2011).

2.4 Πειραματική Διαδικασία φωτόλυσης

Σε ένα τυπικό πείραμα φωτόλυσης με την παρουσία ή μη H_2O_2 , 450 mL διαλύματος που έχει παρασκευαστεί σύμφωνα με τη §2.2 και στο οποίο έχει προστεθεί η επιθυμητή στοιχειομετρική ποσότητα H_2O_2 , οδηγείται προς επεξεργασία στον αντιδραστήρα UV-C. Πριν την έναρξη κάθε πειράματος λαμβάνονταν δείγμα για μέτρηση της αρχικής συγκέντρωσης της σεραλίνης, του H_2O_2 , του ολικού οργανικού άνθρακα, καθώς και του αρχικού pH. Οι μετρήσεις αυτές γινόντουσαν σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα, μεριμνώντας ώστε ο συνολικός όγκος των δειγμάτων που λαμβάνονταν καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων, να μην υπερβαίνει το 10 % του συνολικού αρχικού όγκου του διαλύματος. Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία που κυμαίνονταν μεταξύ 20-25 °C και το διάλυμα αναδεύονταν συνεχώς ώστε να υπάρχει ομοιογένεια. Κατά κανόνα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στο φυσικό pH της υδατικής μήτρας, το οποίο ισούται με 8 περίπου στην περίπτωση των επεξεργασμένων αποβλήτων και 5.5 - στην περίπτωση των πειραμάτων σε υπερκάθαρο νερό. Για τη βέλτιστη απόδοση της λάμπας γινόταν προθέρμανση της για 10 min.

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε πείραμα σε προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας (solar), καθώς και πείραμα σε διαφορετικό σωλήνα τοποθέτησης της λάμπας UV-C. Επίσης, πραγματοποιήθηκαν πειράματα με τη διοχέτευση σταθερής παροχής N_2 και O_2 στο διάλυμα. Στα πειράματα αυτά ακολουθήθηκε η ίδια ακριβώς πειραματική διαδικασία που αναφέρθηκε στην αρχή της παραγράφου.

Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στην προστασία του δειγματολήπτη για την αποφυγή επαφής του δέρματος και των ματιών με την ακτινοβολία UV-C. Ο αντιδραστήρας τοποθετήθηκε σε επαγωγό εστία, ενώ λαμβάναμε όλες τα απαραίτητα μέτρα προστασίας (προστατευτικά γάντια, ποδιά εργαστηρίου, μάσκα προσώπου, γυαλιά ηλίου).

2.5 Μέθοδοι μέτρησης

Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (High Performance Liquid Chromatography - HPLC)

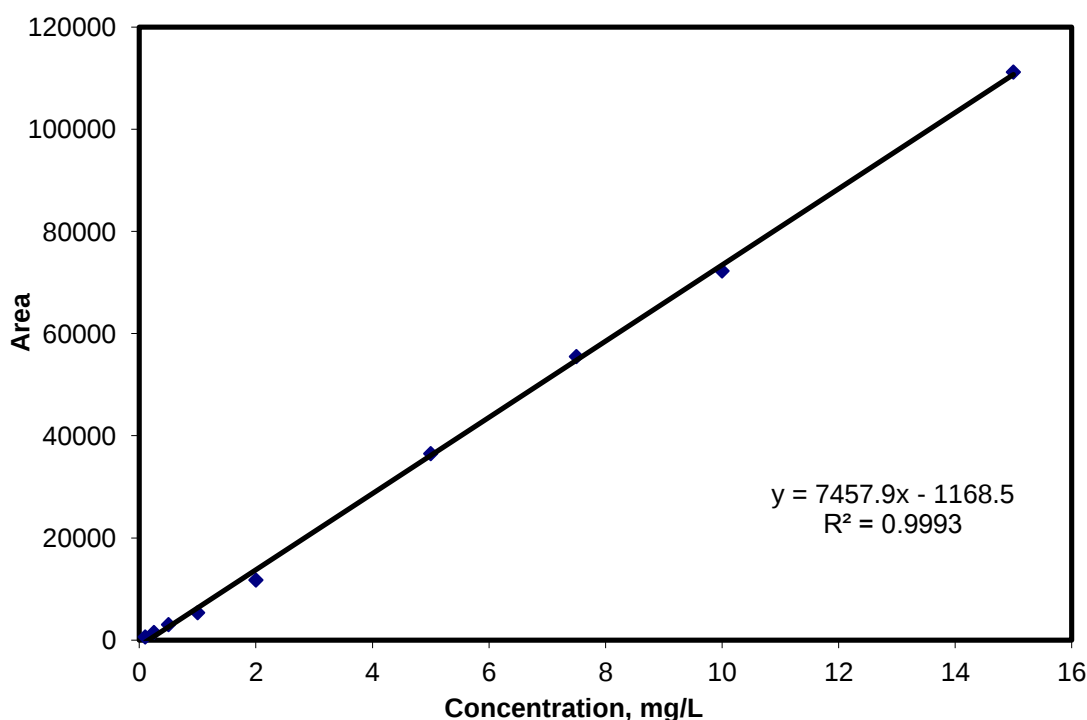
Η ανίχνευση και ποσοτικοποίηση της σερτραλίνης έγινε με τη χρήση Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Πίεσης (HPLC). Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε ο χρωματογράφος τύπου Alliance 2695 του οίκου Waters, ο οποίος φέρει ανιχνευτή υπεριώδους-ορατού (UV-VIS) σειράς φωτοδιοδίων (Photodiode Array Detector) Waters 996. Ο διαχωρισμός των συστατικών του μίγματος πραγματοποιήθηκε στην αναλυτική στήλη Zorbax Bonus-RP της Agilent (USA) με διαστάσεις 4,6 * 150 mm και μέγεθος σωματιδίων 5 μm, στην οποία είχε συνδεθεί η προ- στήλη (Security guard) διαστάσεων 4,0 x 3,0 mm του οίκου Phenomenex. Η σύσταση της κινητής φάσης δεν μεταβαλλόταν κατά τη διάρκεια της ανάλυσης (ισοκρατική έκλυση) και αποτελούνταν από μίγμα 65% κατ' όγκο φωσφορικού ρυθμιστικού διαλύματος (buffer solution) συγκέντρωσης 0,02 M, pH= 4,5 και από 35% ακετονιτρίλιου. Η στήλη θερμοστατήθηκε στους 30 °C, ενώ ο όγκος του δείγματος προς ανάλυση ήταν 100 μL. Η ροή ήταν 1 mL/min και η διάρκεια της εκάστοτε ανάλυσης καθορίστηκε στα 10 min, καθώς ο χρόνος κατακράτησης ή έκλυσης (retention time) της σερτραλίνης ήταν περίπου στα 5,5 min. Τέλος, το μήκος κύματος του ανιχνευτή ήταν στα 220 nm, μήκος κύματος που αντιστοιχεί στο μέγιστο της απορρόφησης της σερτραλίνης. Οι χρωματογραφικές συνθήκες συνοψίζονται στον πίνακα 2.2.

Πίνακας 4.2: Χρωματογραφικές συνθήκες.

Ανιχνευτής	PDA στα 220 nm
Κινητή φάση	35% ACN - 65% phosphate buffer
Θερμοκρασία αναλυτικής στήλης	30 °C
Ροή	1 mL/min
Χρόνος κατακράτησης (t_R)	≈ 5,5 min

Για την κατασκευή της πρότυπης καμπύλης βαθμονόμησης ή αναφοράς της σερτραλίνης, παρασκευάστηκε πρότυπο διάλυμα σερτραλίνη συγκέντρωσης 50 mg/L σε μεθανόλη έπειτα από ζύγιση και τοποθέτηση του διαλύματος σε λουτρό υπερήχων για περίπου 10 λεπτά. Στη συνέχεια, καθορισμένες ποσότητες διαλύματος σερτραλίνης μεταφέρθηκαν σε ογκομετρικές φιάλες συγκεκριμένου όγκου όπου και έγινε αραίωση με υπερκάθαρο νερό. Με τον τρόπο αυτό παρασκευάστηκαν πρότυπα διαλύματα σερτραλίνης σε συγκεκριμένες συγκεντρώσεις που κυμάνθηκαν από 0,05 έως 15 mg/L. Στη συνέχεια, αφότου όλα τα διαλύματα αναλύθηκαν στον υγρό χρωματογράφο υψηλής απόδοσης 3 φορές και λήφθηκε ο μέσος όρος των τιμών

αυτών, κατασκευάστηκε διάγραμμα συγκέντρωσης σερτραλίνης - εμβαδό χρωματογραφημάτων. Στο γράφημα που ακολουθεί φαίνεται η καμπύλη βαθμονόμησης της σερτραλίνης και η γραμμική σχέση μεταξύ της συγκέντρωσης και των αντίστοιχων χρωματογραφικών τιμών. Επίσης, υπολογίστηκαν το όριο ανίχνευσης της μεθόδου (limit of detection, LOD) και το όριο ποσοτικοποίησης (limit of Quantification, LOQ) σε 260,19 µg/L και σε 867,64 µg/L αντίστοιχα.



Σχήμα 2.4: Πρότυπη καμπύλη αναφοράς της σερτραλίνης.

Μέτρηση ολικού οργανικού άνθρακα (TOC)

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 εκχύνεται 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).

Στη μήτρα του υπερκάθολου νερού μετρήθηκε ο ολικός άνθρακας (TC) λόγω της αμελητέας ποσότητας ανόργανου που περιείχε η συγκεκριμένη μήτρα. Αντίθετα, στη μήτρα του αποβλήτου μετρήθηκε ο μη πτητικός οργανικός άνθρακας (Non Purgeable

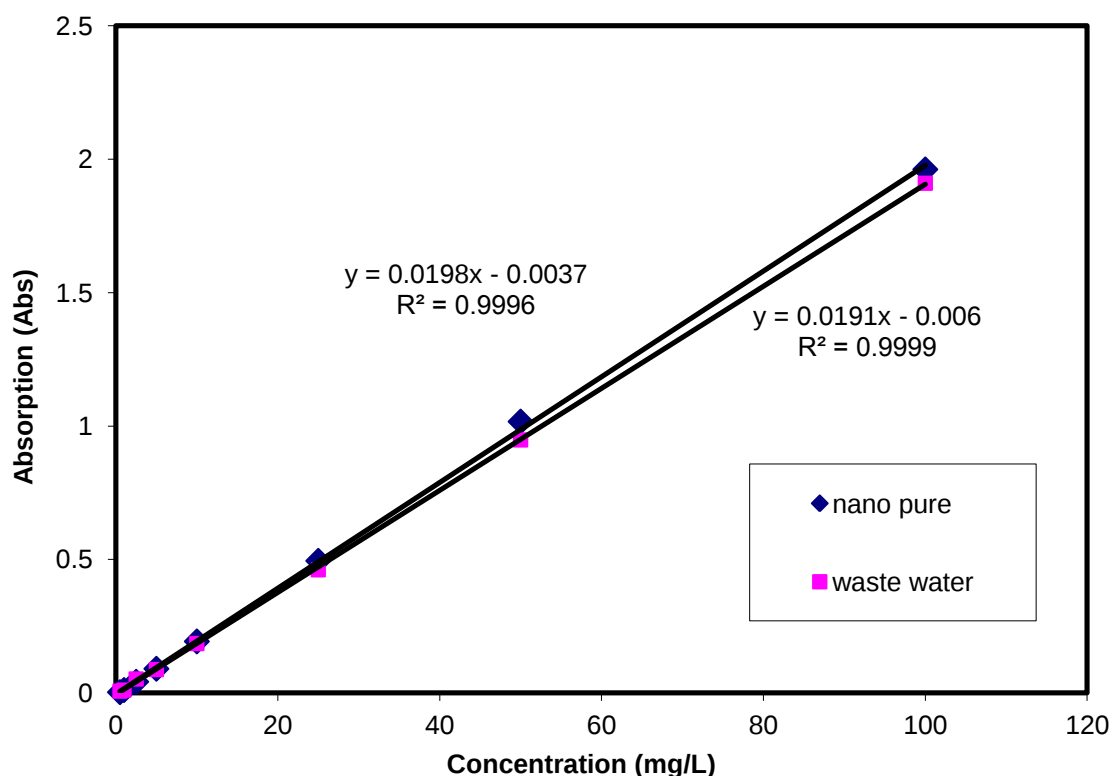
Organic Carbon - NPOC), αφού προηγουμένως απομακρύνθηκε ο ανόργανος άνθρακας με την οξίνιση του δείγματος (προσθήκη HCl 2 N) και τη διαβίβαση αέρα. Έτσι ο μη πτητικός οργανικός άνθρακας προέρχεται από τις οργανικές ουσίες που δεν απομακρύνονται από τη διαβίβαση αέρα στο δείγμα.

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 και στις δύο υδατικές μήτρες που χρησιμοποιήθηκαν (υπερκάθαρο νερό και απόβλητο). Για τον σκοπό αυτό παρασκευάστηκαν πρότυπα διαλύματα H_2O_2 γνωστών συγκεντρώσεων (0, 0.5, 1, 2.5, 5, 10, 25, 50 και 100 mg/L) στα οποία στη συνέχεια μετρήθηκε η απορρόφηση τους. Θέτοντας τις τιμές της απορρόφησης σε διάγραμμα ως προς τη συγκέντρωση, κατασκευάζουμε την καμπύλη αναφοράς του υπεροξειδίου του υδρογόνου. Παρατηρούμε ότι η απορρόφηση είναι γραμμική σε συγκεντρώσεις H_2O_2 που κυμαίνονται από 0-100 mg/L (σχήμα 2.5).

Για την πρακτικότερη μέτρηση του H_2O_2 χρησιμοποιήθηκαν πλαστικές κυψελίδες του 1 mL με μήκος διαδρομής 1 cm και στις οποίες γινόταν προσθήκη 100 μ L του αντιδραστηρίου $Ti(IV)OSO_4 \cdot H_2SO_4$. Τέλος, χρησιμοποιήθηκε το φασματοφωτόμετρο διπλής δέσμης Lambda 25 UV/VIS της εταιρείας Perkin Elmer.



Σχήμα 2.5: Πρότυπη καμπύλη αναφοράς του H_2O_2 σε υδατικές μήτρες υπερκάθαρου νερού (UPW) και αποβλήτου (WW).

Μέτρηση pH, αγωγιμότητας

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.

Χημικώς Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD)

Για τον χαρακτηρισμό του λύματος υπολογίστηκε το αρχικό COD του λύματος. Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε με την χρωματομετρική μέθοδο των διχρωμικών. Σε αντιδραστήρια low range της Hach (Germany, 0 - 150 ppm) που εμπεριέχουν τα κατάλληλα αντιδραστήρια χώνευσης προσθέτουμε 2 mL του υπό μέτρηση δείγματος και 2 mL απιονισμένου νερού το οποίο χρησιμεύει ως blank δείγμα. Αφότου τα δείγματα αναδευτούν αφήνονται να θερμανθούν στον COD reactor της Hach στους 150 °C για 2 ώρες. Έπειτα την χώνευση του μίγματος και την ψύξη των δειγμάτων σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, γίνεται προσδιορισμός της περιέσεως των διχρωμικών ιόντων με φωτομέτρηση στο φασματοφωτόμετρο της εταιρείας Hach, DR/2010, σε μήκος κύματος 620 nm και στο κατάλληλο πρόγραμμα (430). Η ένδειξη του φωτομέτρου δίνει απευθείας την τιμή του COD σε mg/L.

Αλκαλικότητα

Η ικανότητα του φυσικού νερού να εξουδετερώνει μια ορισμένη ποσότητα υδρογονοκατιόντων ονομάζεται αλκαλικότητα και σε σχεδόν όλα τα φυσικά νερά προέρχεται από την παρουσία των Ανθρακικών (CO_3^{2-}), Όξινων Ανθρακικών (HCO_3^-), Υδροξυλικών (OH^-) αλλά και Φωσφορικών (PO_4^{3-}). Έτσι, από τον προσδιορισμό της ολικής αλκαλικότητας μπορούμε να βγάλουμε ορισμένα συμπεράσματα για τη σύσταση του δείγματος ως προς την παρουσία ορισμένων ιόντων (π.χ υδροξυλιόντα, ανθρακικά) ή απουσία άλλων ιόντων (π.χ φωσφορικά, πυριτικά, βορικά). Μεγάλες τιμές ολικής αλκαλικότητας προσδίδουν στο νερό αυξημένη τάση απόθεσης αλάτων και αυξημένη ρυθμιστική χωρητικότητα pH (Οικονομόπουλος και Οικονομοπούλου, 2005).

Η μέτρηση της ολικής αλκαλικότητας του αποβλήτου έγινε ποτενσιομετρικά για το ισοδύναμο σημείο ($\text{pH} = 4.5$). 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. 2.1):

$$\text{Αλκαλικότητα σε mg CaCO}_3/\text{L} = A \cdot N \cdot 50000 / \text{όγκος δείγματος σε mL} \quad (\text{εξ. 2.1})$$

Όπου A: mL οξέος που χρησιμοποιήθηκαν

N: κανονικότητα του οξέος

Προσδιορισμός ιόντων αποβλήτου

Ο προσδιορισμός των ιόντων αποβλήτου (Cl^- , Na^+ , SO_4^{2-} , K^+ , N-NO_3^- , Ca^{2+} , P-PO_4^{3-} , Mg^{2+} , HCO_3^- , N-NH_3 , CH_3COOH) πραγματοποιήθηκε μέσω της τριχοειδούς ηλεκτροφόρησης (Capillary Electrophoresis) του οίκου Agilent (G1601BA).

2.6 Έλεγχος βιο-αποδομησιμότητας (ready biodegradability)

Ο έλεγχος της πιθανής βιο-αποδομησιμότητας της σεραλίνη πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο OECD 301 F (manometric respirometry test), μια ευρεία χρησιμοποιούμενη μέθοδος που χρησιμοποιεί ενεργό ιλύ και παρέχει επαναληψιμότητα και ακρίβεια. Το test πραγματοποιείται σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου (batch) που περιέχουν θρεπτικό μέσο (mineral medium), την υπό έλεγχο ουσία ως μοναδική πηγή άνθρακα και μια χαμηλής συγκέντρωσης βιομάζα (microbial inoculum). Η βιο-αποδομησιμότητα υπολογίζεται μέσω της μέτρησης του BOD. Τιμές BOD μεγαλύτερες ή ίσες από το 60% του θεωρητικού απαιτούμενου οξυγόνου (ThOD) σε χρονικό διάστημα 28 ημερών, λαμβάνεται ως

απόδειξη άμεσης βιο-αποδομησιμότητας. Το κατώτατο αυτό κατώφλι πρέπει να επιτυγχάνεται σε ένα χρονικό παράθυρο 10 ημερών εντός των 28 ημερών που διαρκεί το test. Το παράθυρο αυτό ξεκινά όταν το ποσοστό της βιο-αποδόμησης φτάσει στο 10% του θεωρητικού απαιτούμενου οξυγόνου και πρέπει να τελειώνει πριν ή ακριβώς την 28^η ημέρα του test. Η μέθοδος αυτή πλεονεκτεί σε σύγκριση με άλλες μεθόδους διότι, η μέτρηση του BOD αποτελεί άμεση βιολογική παράμετρο της αερόβιας αποδόμησης, σε αντίθεση με μεθόδους που βασίζονται στην απομάκρυνση του διαλυμένου οργανικού άνθρακα (DOC) και δίνουν την δυνατότητα μόνο έμμεσων συμπερασμάτων για τη βιο-αποδόμηση, καθώς η μείωση της οργανικής ένωσης μπορεί να οφείλεται και σε άλλους μηχανισμούς όπως είναι η προσρόφηση. Επίσης, παρέχεται η δυνατότητα συλλογής επαρκούς αριθμού δεδομένων, τα οποία δίνουν την δυνατότητα ακριβούς υπολογισμού της σταθεράς της κινητικής, του χρόνου ημι-ζωής και του χρόνου υστέρησης (lag phase) (Stasinakis et al., 2008b).

Για το test χρησιμοποιήθηκαν φιάλες BOD του οίκου WTW OxīTor και οι μετρήσεις βασίστηκαν στην βαρομετρική μέθοδο. Οι φιάλες πωματίζονται αεροστεγώς με ειδικό πώμα "OxīTor" που είναι εφοδιασμένο με ηλεκτρονικό σύστημα μέτρησης της υποπίεσης στη φιάλη και απ' ευθείας ηλεκτρονικής ένδειξης του καταναλωθέντος οξυγόνου σε mg/L. Το πώμα φέρει στο κάτω μέρος ειδικό υποδοχέα στον οποίο έχουν προηγουμένως τοποθετηθεί κόκκοι NaOH για τη δέσμευση του εκλυόμενου CO₂ και αποφυγή αντιστάθμισης της πτώσης πίεσης στο εσωτερικό της φιάλης. Οι φιάλες στη συνέχεια τοποθετούνται σε σύστημα μαγνητικού αναδευτήρα για να εμποδιστεί η ανάπτυξη αναερόβιων διαδικασιών στον πυθμένα του μπουκαλιού και να διατηρηθεί το διάλυμα κορεσμένο σε οξυγόνο. Το όλο σύστημα αναδευτήρα και φιαλών τοποθετείται σε θερμοστατούμενο επωαστικό κλίβανο που διατηρείται σε σταθερή θερμοκρασία 20 °C. Η κατανάλωση οξυγόνου από τη διάσπαση της οργανικής ύλης μειώνει το διαλυμένο οξυγόνο του διαλύματος. Με τη συνεχή ανάδευση όμως το έλλειμμα συμπληρώνεται από το οξυγόνο που εμπεριέχεται στον ελεύθερο χώρο της φιάλης που μεταφέρεται στο διάλυμα. Η αφαίρεση του οξυγόνου από τον εγκλωβισμένο αέρα στη φιάλη δημιουργεί υποπίεση που μετριέται και συσχετίζεται με το οξυγόνο που καταναλώθηκε (Οικονομόπουλος και Οικονομοπούλου, 2005). Το ποσοστό της βιο-αποδόμησης υπολογίζεται στο τέλος της 28^{ης} ημέρας από τη σχέση (2.2) (Stasinakis et al., 2008b):

$$\text{Βιο-αποδόμηση (\%)} = 100 * \frac{BOD - BOD_{\text{blank}}}{ThOD} \quad (\text{εξ. 2.2})$$

όπου BOD είναι το βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο της ουσία στόχου σε mg/L (test suspension), BOD_{blank} είναι το βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο του biotic control (δες 2.6.1 Πειραματική πορεία) σε mg/L και ThOD είναι το θεωρητικά απαιτούμενο

οξυγόνο που χρειάζεται η ουσία στόχος για να οξειδωθεί πλήρως (mg/L). Επίσης, κινητικής αντίδρασης 1^{ης} τάξης μπορεί να εφαρμοστεί κατά τη φάση της αποδόμησης της ουσίας στόχου και να υπολογιστεί ο χρόνος ημι-ζωής της:

$$BOD_r = BOD_{ult} * e^{-k t} \quad (\text{εξ. 2.3})$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (\text{εξ. 2.4})$$

όπου BOD_{ult} είναι το ολικό BOD (mg ThOD / L), BOD_r είναι το BOD που παραμένει σε χρόνο t ($BOD_{ult} - BOD$, mg/L), k_1 είναι η σταθερά κινητικής της αντίδρασης (day^{-1}) και $t_{1/2}$ είναι ο χρόνος ημι-ζωής (days).

Η σταθερά κινητική k_1 υπολογίζεται τοποθετώντας τα δεδομένα σε ημιλογαριθμικό διάγραμμα ως προς το χρόνο $\ln (BOD_r / BOD_{ult})$ ως προς το χρόνο t ($R^2 > 0,95$).

2.6.1 Πειραματική πορεία

Για βιομάζα (microbial inoculum) χρησιμοποιήσαμε ενεργό ιλύ από τη δεξαμενή αερισμού του βιολογικού καθαρισμού της πόλης των Χανίων, με συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών (SS) περίπου στα 7 g/L). Η βιομάζα προετοιμάστηκε ώστε να φτάσει στον ενδογενή ρυθμού αναπνοής. Αυτό έγινε για να αποδομηθούν οι άλλες οργανικές ενώσεις που περιέχονται στη βιομάζα, με στόχο όταν ξεκινήσει το πείραμα στη φιάλη να υπάρχει (θεωρητικά) διαθέσιμη μόνο η ουσία-στόχος. Για το σκοπό αυτό 600 mL λάσπης φυγοκεντρήθηκαν για 5 λεπτά, πετώντας στη συνέχεια το υπερκείμενο και ξεπλένοντας τη λάσπη με νερό βρύσης και φυγοκεντρώντας τη λάσπη ξανά. Με το πέρας τη διαδικασίας η καθαρή λάσπη προστέθηκε σε 1 L θρεπτικού μέσου, έτσι ώστε η τελική συγκέντρωση της βιομάζας να είναι περίπου 3 g/L ξηράς ουσίας. Το μίγμα τοποθετήθηκε στον αερισμός για 5 ημέρες. Πραγματοποιήθηκαν 2 πειράματα βιο-αποδόμησης. Στο πρώτο πείραμα διερευνήθηκε η πιθανή βιο-αποδόμηση της σετραλίνης σε μήτρα υπερκάθαρου νερού (UPW) και σε μήτρα επεξεργασμένου αποβλήτου δευτεροβάθμιας εκροής βιολογικού καθαρισμού (WW). Στο δεύτερο πείραμα εξετάστηκε η πιθανή βιο-αποδόμηση διαλύματος σετραλίνης σε μήτρα υπερκάθαρου νερού (UPW) πριν και μετά την επεξεργασία του διαλύματος με τη διεργασία UV/H₂O₂ και UV.

2.6.2 Προετοιμασία διαλυμάτων θρεπτικού μέσου (mineral medium)

Παρασκευάστηκαν 4 πρότυπα διαλύματα θρεπτικού μέσου, το καθένα αποτελούμενο από (OECD method 301 F):

- 1) Σε 1 L υπερκάθαρου νερού διαλύθηκαν 8,50 g KH₂PO₄, 21,75 g K₂HPO₄, 33,40 g Na₂HPO₄·2H₂O και 0,50 g NH₄Cl. Το pH του προκύπτοντος διαλύματος ήταν 7,4

2) Σε 1 L νερού διαλύθηκε 36,40 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

3) Σε 1 L νερού διαλύθηκε 22,5 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

4) Σε 1 L νερού διαλύθηκε 0,25 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Στη συνέχεια, 10 mL από το διάλυμα (1) προστέθηκε σε 800 mL H_2O και μαζί με 1 mL από τα διαλύματα (2), (3), (4) αναμιχτήκαν σε 1 L H_2O .

2.6.3 Πείραμα 1

Στο πείραμα αυτό εξετάστηκε η πιθανή βιο-αποδόμηση διαλύματος σερτραλίνης αρχικής συγκέντρωσης 10 mg/L σε μήτρα υπερκάθαρου (UPW) και αποβλήτου δευτεροβάθμιας εκροής βιολογικού καθαρισμού (WW). Σε κάθε φιάλη BOD προστέθηκε 428 mL θρεπτικού μέσου και 4,3 mL λάσπης έτσι ώστε η τελική συγκέντρωση της βιομάζας να είναι 30 mg/L. Έπειτα, παρασκευάστηκαν οι εξής φιάλες:

1. Για τον έλεγχο της κατανάλωσης οξυγόνου λόγω της ενδογενούς αναπνοής η φιάλη περιείχε μόνο θρεπτικό μέσο και βιομάζα. Η φιάλη αυτή αποτελούσε το blank BOD (Biotic control).
2. Παράλληλα, ο έλεγχος της βιωσιμότητας και ενεργότητας της βιομάζας πραγματοποιήθηκε θέτοντας ένα θετικό control (positive control), που περιείχε οξικό νάτριο συγκέντρωσης 27 mg/L. Ο έλεγχος πραγματοποιήθηκε σε φιάλες που περιείχαν υπερκάθαρο νερό και σε φιάλες που περιείχαν δευτεροβάθμια εκροή βιολογικού καθαρισμού.
3. Για τον έλεγχο της βιο-αποδόμησης της σερτραλίνης σε φιάλη προστέθηκε 10 mg/L σερτραλίνης σε υπερκάθαρο νερό και σε δευτεροβάθμια εκροή βιολογικού καθαρισμού (test suspension).
4. Για τον έλεγχο της βιο-αποδόμησης της σερτραλίνης με την παρουσία μιας άμεσα βιο-αποδομήσιμης ένωσης (toxicity control) προστέθηκε σε φιάλη υπερκάθαρο νερό, οξικό νάτριο συγκέντρωσης 27 mg/L και σερτραλίνη συγκέντρωσης 10 mg/L.

2.6.4 Πείραμα 2

Στο πείραμα 2 διερευνήθηκε η πιθανή βιο-αποδόμηση επεξεργασμένων διαλυμάτων σερτραλίνης σε μήτρα υπερκάθαρου νερού (UPW). Η επεξεργασία πραγματοποιήθηκε με τη διεργασία $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ και UV. Συγκεκριμένα, ελέγχθηκε η βιο-αποδόμηση ανεπεξέργαστου διαλύματος σερτραλίνης, διάλυμα σερτραλίνης που είχε φωτολυθεί χωρίς την παρουσία H_2O_2 και διαλύματα σερτραλίνης που επεξεργάστηκαν με την συνεργιστική δράση $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$. Σε κάθε φιάλη BOD προστέθηκε 250 mL θρεπτικού

μέσου και 2,5 mL λάσπης έτσι ώστε η τελική συγκέντρωση της βιομάζας να είναι περίπου 30 mg/L. Έπειτα, παρασκευάστηκαν οι εξής φιάλες:

1. Για τον έλεγχο της κατανάλωσης οξυγόνου λόγω της ενδογενούς αναπνοής των μικροοργανισμών, στη φιάλη προσθέσαμε υπερκάρθρο νερό και θρεπτικό μέσο. Η φιάλη αυτή αποτελούσε το blank BOD (Biotic control).
2. Ο έλεγχος της βιωσιμότητας και ενεργότητας της βιομάζας πραγματοποιήθηκε θέτοντας ένα θετικό control (positive control), που οξικό νάτριο συγκέντρωσης 135 mg/L.
3. Διάλυμα που περιείχε 50 mg/L σερτραλίνης για τον έλεγχο της βιο-αποδομησης της σερτραλίνης (test suspension 1).
4. Διάλυμα σερτραλίνης αρχικής συγκέντρωσης 50 mg/L το οποίο είχε φωτολυθεί για 140 min, με αποτέλεσμα την απομάκρυνση της σερτραλίνης κατά 90% και του ολικού οργανικού άνθρακα κατά προσέγγιση περίπου 15% (test suspension 2).
5. Διάλυμα σερτραλίνης αρχικής συγκέντρωσης 50 mg/L το οποίο είχε φωτολυθεί με την παρουσία H_2O_2 σε στοιχειομετρική συγκέντρωση σερτραλίνης : H_2O_2 1:0,5, με αποτέλεσμα την πλήρη απομάκρυνση της σερτραλίνης και του ολικού οργανικού άνθρακα κατά περίπου 30% (suspension 3).
6. Διάλυμα σερτραλίνης αρχικής συγκέντρωσης 50 mg/L το οποίο είχε φωτολυθεί με την παρουσία H_2O_2 σε στοιχειομετρική συγκέντρωση σερτραλίνης : H_2O_2 1:1, με αποτέλεσμα την πλήρη απομάκρυνση της σερτραλίνης και του ολικού οργανικού άνθρακα κατά περίπου 37% (test suspension 4)
7. Διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου συγκέντρωσης 223 mg/L (1:1 στοιχειομετρία σερτραλίνης H_2O_2) και 20 μ L καταλάσης (Blank).

Για να αποφευχθεί η νιτροποίηση σε κάθε φιάλη προστέθηκε 10 mg/L αλληλ-θειουρία. Ο κάθε έλεγχος πραγματοποιήθηκε σε διπλές φιάλες (εκτός της φιάλης (7) και λαμβάνονταν ο μέσος όρος των τιμών. Επίσης στα διαλύματα σερτραλίνης που επεξεργάστηκαν με την παρουσία H_2O_2 , προστέθηκαν 20 μ L καταλάσης με το πέρας της επεξεργασίας UV/ H_2O_2 .

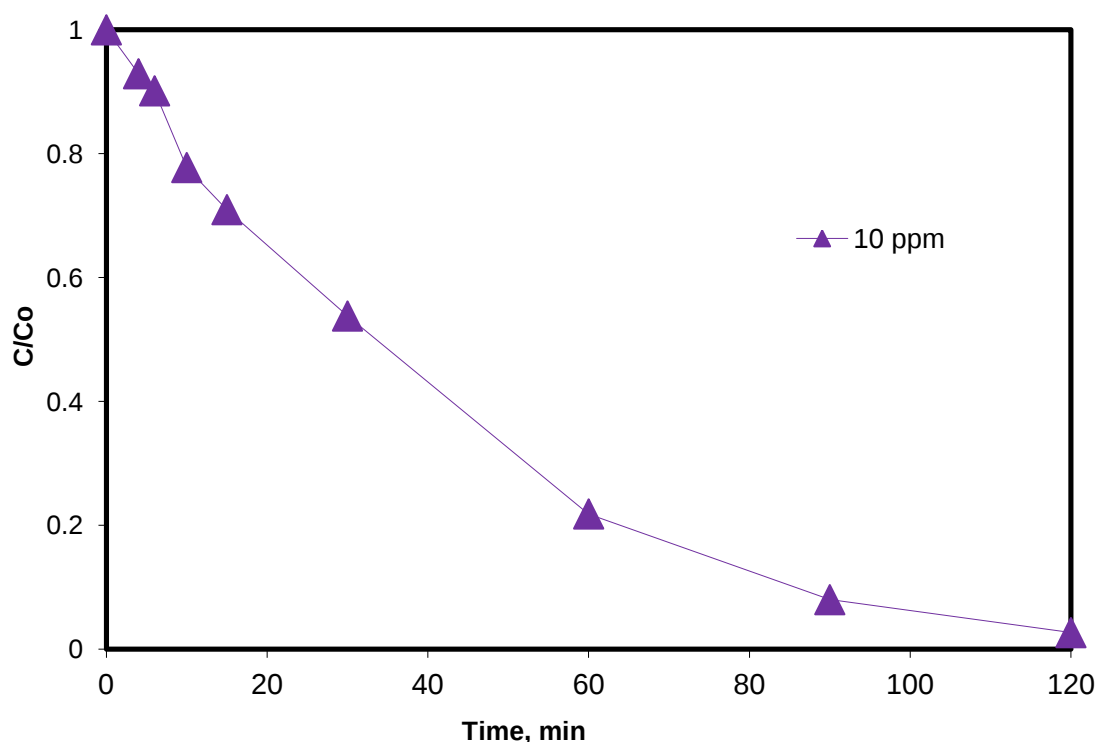
Κεφάλαιο 3 Πειραματικά αποτελέσματα & συζήτηση

3.1 Έλεγχος σταθερότητας της σερτραλίνης στο σκοτάδι

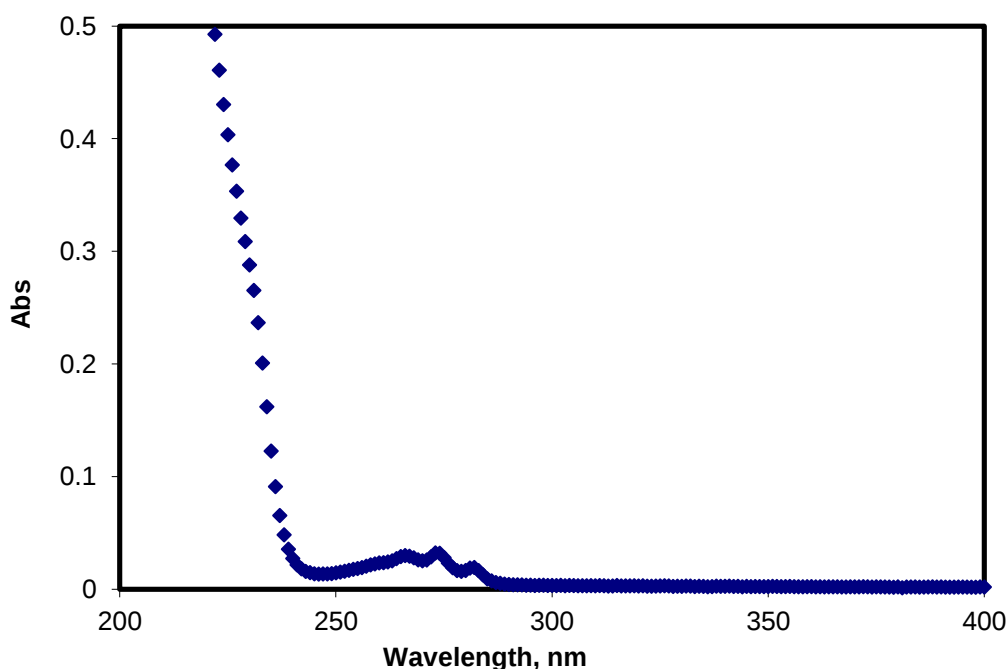
Για την εξέταση της σταθερότητας της σερτραλίνης στο σκοτάδι και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, παρασκευάστηκε διάλυμα σερτραλίνης αρχικής συγκέντρωσης $C = 600 \mu\text{g/L}$ και όγκο διαλύματος $V = 1 \text{ L}$ σε υπερκάρθρο νερό και αφέθηκε σε ανάδευση στο σκοτάδι για χρονικό διάστημα 96 ωρών. Βρέθηκε ότι η συγκέντρωση της σερτραλίνης παρέμεινε αμετάβλητη καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος.

3.2 Φωτόλυση σερτραλίνης

Όπως αναφέρθηκε στο πειραματικό μέρος, αρχικά, πραγματοποιήθηκαν πειράματα με σκοπό να αποκλείσουμε την επίδραση διαφόρων παραγόντων όπως της ηλιακής ακτινοβολίας και του οξυγόνου ή άλλων πηγών ακτινοβολίας κατά την φωτόλυση της σερτραλίνης μέσω της λάμπας UV-C. Ο έλεγχος αυτός κρίθηκε αναγκαίος καθώς από το φάσμα απορρόφησης της σερτραλίνης (διάγραμμα 3.2) παρατηρήσαμε ότι η σερτραλίνη απορροφά στο μήκος κύματος εκπομπής της λάμπας (254 nm). Αν και η απορρόφηση της ακτινοβολίας UV-C δεν είναι υψηλή παρόλα αυτά η ακτινοβολία που απορροφάται είναι ικανή να φωτολύσει την σερτραλίνη. Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 3.1 η σερτραλίνη απομακρύνθηκε κατά περίπου 97% σε 120 min ακτινοβολήσης.

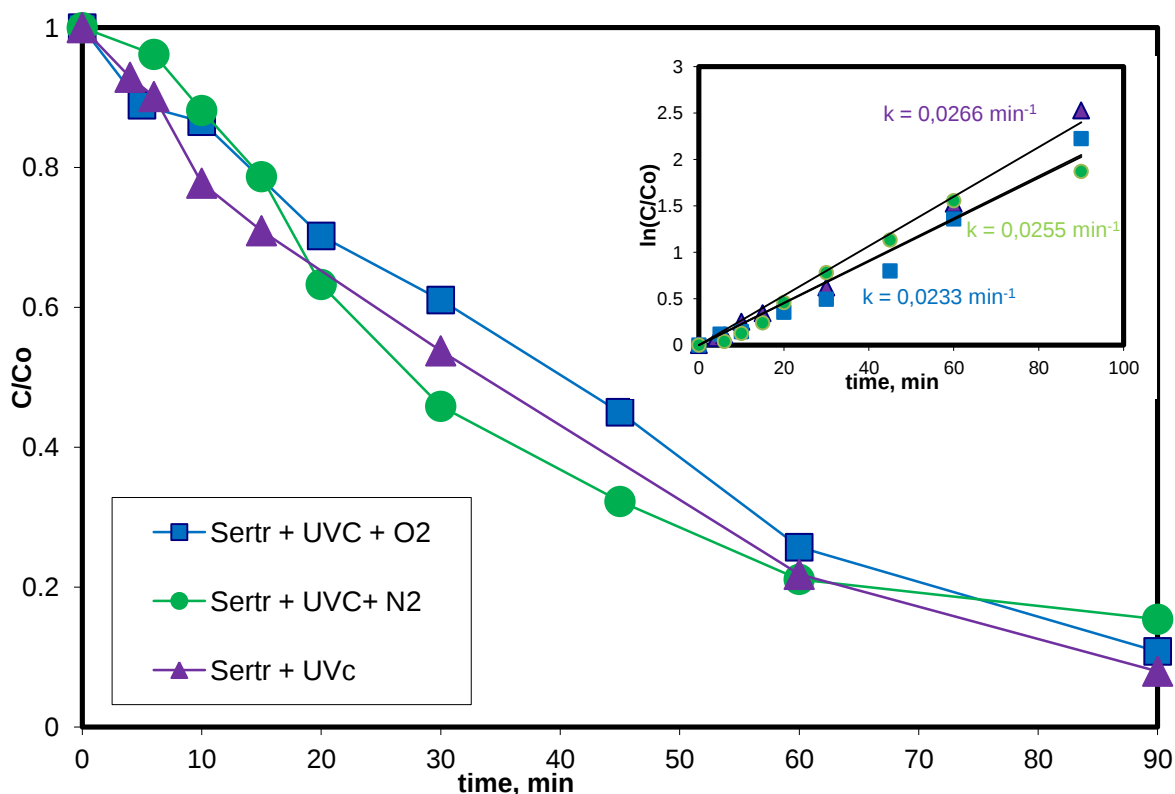


Διάγραμμα 3.1: Φωτόλυση διαλύματος σερτραλίνης αρχικής συγκέντρωσης 10 mg/L και όγκου $V = 450 \text{ mL}$ σε υπερκάρθρο νερό υπό την επίδραση της ακτινοβολίας UV-C.



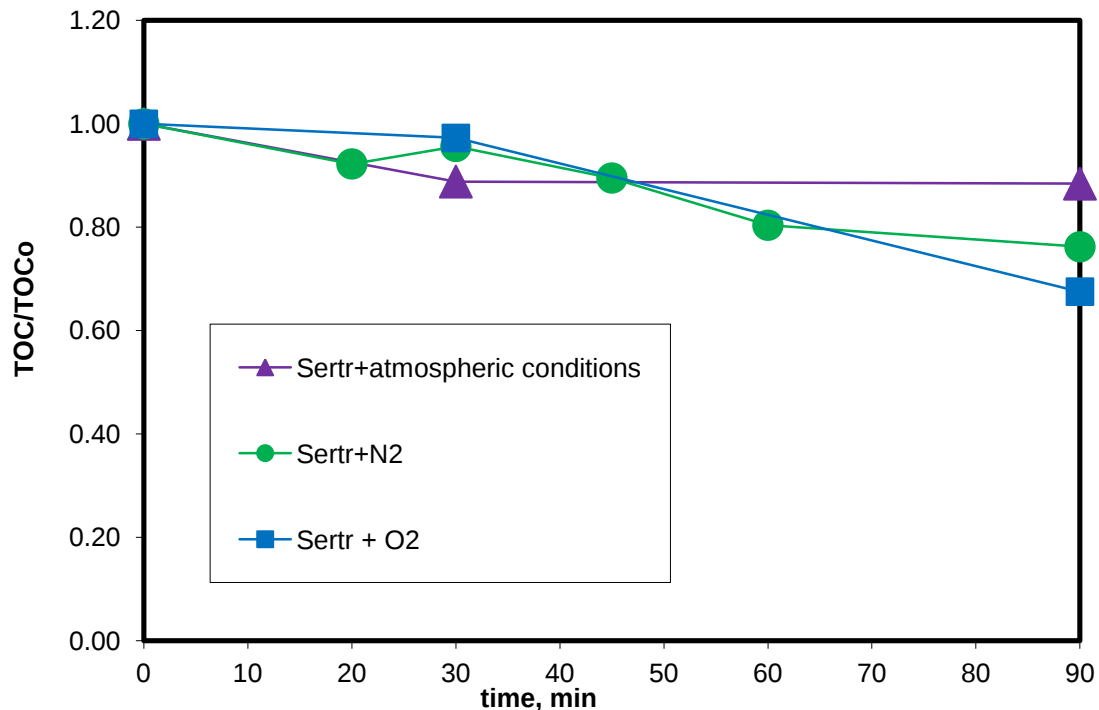
Διάγραμμα 3.2: Φάσμα απορρόφησης της σετραλίνης σε υπερκάθαρο νερό.

Στη συνέχεια, λαμβάνοντας υπόψη ότι το διαλυμένο οξυγόνο (D.O) του διαλύματος μπορεί να συμμετέχει στην απομάκρυνση της σετραλίνης μέσω της διεργασίας της οξειδωσης από τις ελεύθερες ρίζες του οξυγόνου, διερευνήθηκε η επίδραση του στην φωτόλυση της σετραλίνης. Συγκεκριμένα, σε διάλυμα σετραλίνης αρχικής συγκέντρωσης $C_0 = 10 \text{ mg/L}$ και όγκου $V_0 = 420 \text{ mL}$ διαβιβάστηκε οξυγόνο με σταθερή παροχή για περίπου μισή ώρα πριν της έναρξη της φωτόλυσης, έτσι ώστε να επέλθει κορεσμός σε οξυγόνο. Οξυγόνο διοχετεύονταν καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος και δείγματα λαμβάνονταν σε τακτά χρονικά διαστήματα. Επιπλέον, για να διερευνηθεί η επίδραση της απουσίας οξυγόνου στην απομάκρυνση της σετραλίνης, σε υδατικό διάλυμα σετραλίνης συγκέντρωσης 10 mg/L και όγκου $V = 420 \text{ mL}$ διαβιβάστηκε άζωτο με σταθερή παροχή, έτσι ώστε το διάλυμα να περιέχει όσο το δυνατόν μικρότερη ποσότητα διαλυμένου οξυγόνου. Άζωτο διοχετεύονταν καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος και δείγματα λαμβάνονταν σε τακτά χρονικά διαστήματα. Στο διάγραμμα 3.3 φαίνεται η απομάκρυνση της σετραλίνης σε διάλυμα κορεσμένο σε οξυγόνο και σε διάλυμα χωρίς οξυγόνο συγκριτικά με την απομάκρυνση της σετραλίνης σε ατμοσφαιρικές συνθήκες. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε μήτρα υπερκάθαρου νερού.



Διάγραμμα 3.3: Φωτόλυση διαλύματος σετραλίνης αρχικής συγκέντρωσης 10 mg/L σε μήτρα υπερκάθαρου νερού, σε ατμοσφαιρικές συνθήκες ($V = 450$ mL) καθώς και με την παρουσία και απουσία διαλυμένου οξυγόνου ($V = 420$ mL).

Σύμφωνα με το διάγραμμα 3.3 το διαλυμένο οξυγόνο φαίνεται να μην συμμετέχει στην απομάκρυνση της σετραλίνης από το διάλυμα. Πιο συγκεκριμένα στο διάλυμα χωρίς το οξυγόνο και κορεσμένο με N_2 η σετραλίνη απομακρύνθηκε σε 90 min επεξεργασίας περίπου κατά 85%, ενώ στο διάλυμα που είναι κορεσμένο σε οξυγόνο απομακρύνθηκε κατά 89% στο ίδιο χρονικό διάστημα. Παράλληλα, η σετραλίνη απομακρύνθηκε κατά 92% υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες. Από τα δεδομένα του διαγράμματος 3.3, η απομάκρυνση της σετραλίνης φαίνεται να ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης με σταθερά κινητικής $k = 0,0255 \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,9973$) για το διάλυμα που δεν περιέχει οξυγόνο, $k = 0,0255 \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,9973$) για το διάλυμα που είναι κορεσμένο σε οξυγόνο και $k = 0,0266 \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,9889$) για το πείραμα που πραγματοποιήθηκε σε ατμοσφαιρικές συνθήκες. Όσο αφορά την απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα που περιέχεται στο διάλυμα (διάγραμμα 3.4), παρατηρήθηκε μια σχετικά μέτρια απομάκρυνση κατά 33 % στο διάλυμα με το οξυγόνο σε 90 min επεξεργασίας και κατά 24% στο διάλυμα που δεν περιείχε οξυγόνο. Αντίθετα, στο διάλυμα υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες ο ολικός οργανικός άνθρακας απομακρύνθηκε κατά περίπου 12%. Η μείωση αυτή ενδεχομένως οφείλεται στην φωτοχημική αποκαρβοξυλίωση των ενδιάμεσων καρβοξυλικών οξέων τα οποία σχηματίζονται κατά τη διάσπαση της σετραλίνης.



Διάγραμμα 3.4: Απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα που περιέχεται σε διάλυμα σερτραλίνης αρχικής συγκέντρωσης 10 mg/L (σε μήτρα υπερκάθαρου νερού) παρουσία και απουσίας οξυγόνου, καθώς και σε ατμοσφαιρικές συνθήκες.

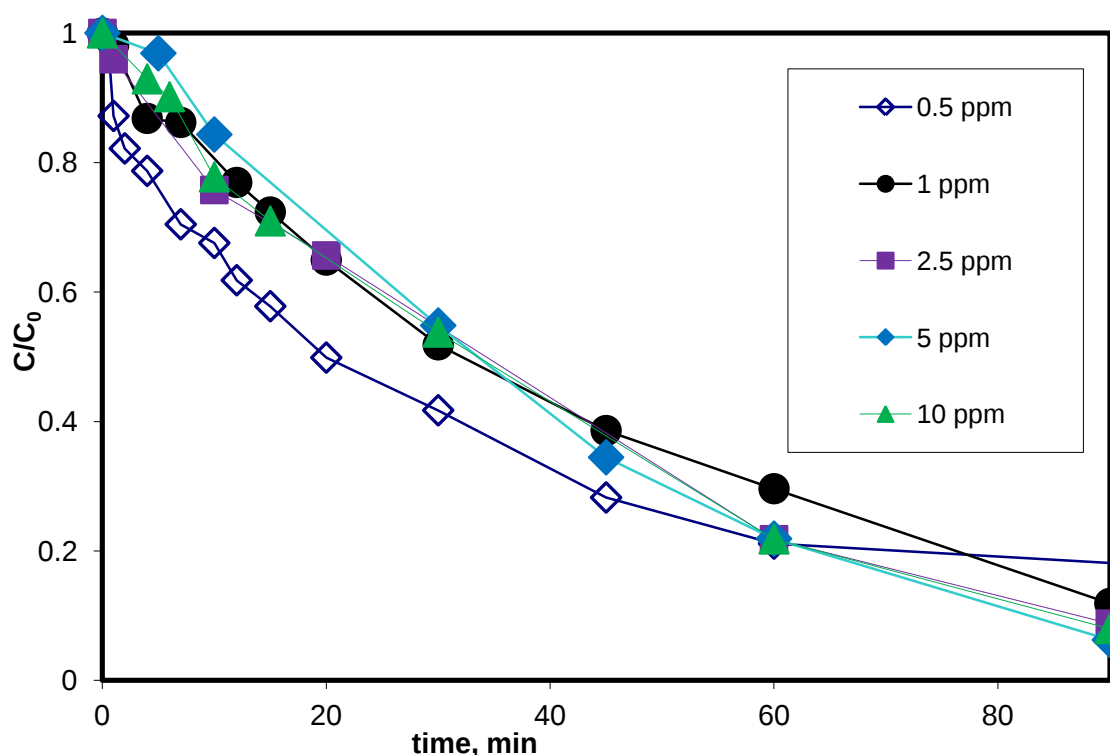
Παράλληλα, για να διαπιστωθεί η τυχόν επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας στην απομάκρυνση της σερτραλίνης, διάλυμα σερτραλίνης αρχικής συγκέντρωσης $C_0 = 10$ mg/L και όγκου $V = 300$ mL τοποθετήθηκε σε προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας (solar reactor) για χρονικό διάστημα 220 min. Επίσης, πραγματοποιήθηκε έλεγχος της πιθανής αποδόμησης της σερτραλίνης σε μήκη κύματος μεγαλύτερα από την UV-C περιοχή. Για τον σκοπό αυτό ο σωλήνας χαλαζίας που τοποθετείται η λάμπα UV-C αντικαταστάθηκε από σωλήνα τύπου pyrex. Και στις δύο περιπτώσεις, τόσο η συγκέντρωση της σερτραλίνης όσο και ο ολικός οργανικός άνθρακας παρέμειναν αμετάβλητα, καθώς η σερτραλίνη δεν απορροφά στα συγκεκριμένα μήκη κύματος, με αποτέλεσμα να μην πραγματοποιούνται φωτοχημικές αντιδράσεις. Συμπερασματικά, αφού αποκλείστηκαν οι πιθανοί παράγοντες απομάκρυνσης της σερτραλίνης, πέρα από την ακτινοβολία UV-C, φαίνεται ότι η μικρή απορρόφηση που παρατηρείται κοντά στα 254 nm προκαλεί φωτοχημικές αντιδράσεις που συντελούν στη φωτόλυση και στην απομάκρυνση της σερτραλίνης.

3.2.1 Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης στη φωτόλυση της σερτραλίνης.

Για τη διερεύνηση της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης της σερτραλίνης κατά τη διεργασία της φωτόλυσης, πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε 5 διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις: 0.5, 1, 2.5, 5 και 10 mg/L σε μήτρα υπερκάθαρου νερού. Ο όγκος των διαλυμάτων ήταν 450 mL και η θερμοκρασία παρέμενε σταθερή καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων. Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 3.5 η σερταλίνη

απομακρύνθηκε κατά περίπου 90% σε χρόνο ακτινοβολήσης 90 min. Από τα παραπάνω συμπεραίνουμε ότι η απομάκρυνση της σερτραλίνης είναι ανεξάρτητη της αρχικής συγκέντρωσης και επομένως η αντίδραση ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης με μέση κινητική σταθερά $k_{\text{average}} = 0,0263 \text{ min}^{-1}$ (RSD= 9%) (πίνακας 3.1).

Στο διάλυμα σερτραλίνης αρχικής συγκέντρωσης 10 mg/L, ο ολικός οργανικός άνθρακας απομακρύνθηκε κατά περίπου 12% σε 90 min επεξεργασίας.



Διάγραμμα 3.5: Φωτόλυση της σερτραλίνης σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις (0.5, 1, 2.5, 5, 10 mg/L), σε όγκο διαλύματος $V = 450 \text{ mL}$ και μήτρα υπερκάθαρου νερού.

Πίνακας 3.5: Σταθερά κινητικής k της φωτόλυσης της σερτραλίνης σε αρχικές συγκεντρώσεις 0,5, 1, 2,5, 5 και 10 mg/L.

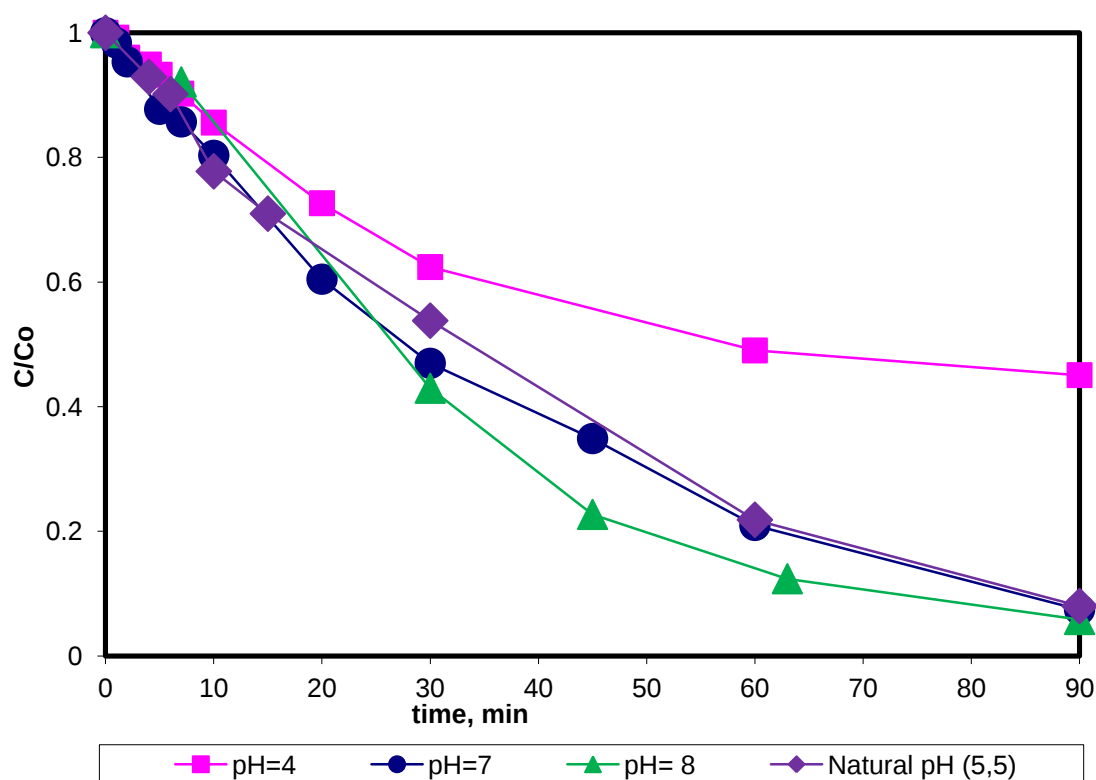
Συγκέντρωση σερτραλίνη (mg/L)	Σταθερά κινητικής αντίδρασης k (min^{-1})	Συντελεστής Συσχέτισης R^2
0,5	0,0284	0,9416
1	0,0223	0,9915
2,5	0,0264	0,9961
5	0,0277	0,9962
10	0,0266	0,9889

Επίσης, κατά τη διάρκεια της φωτόλυσης της σερτραλίνης παρατηρούμε ότι το pH του διαλύματος έχοντας αρχική τιμή 5 - 5,5 μειώθηκε σε περίπου 3,5 με 4. Η

μείωση αυτή ίσως οφείλεται στο σχηματισμό ανόργανων οξέων, H_2CO_3 ή όξινων παραπροϊόντων.

3.2.2 Η Επίδραση του pH του διαλύματος στη φωτόλυση

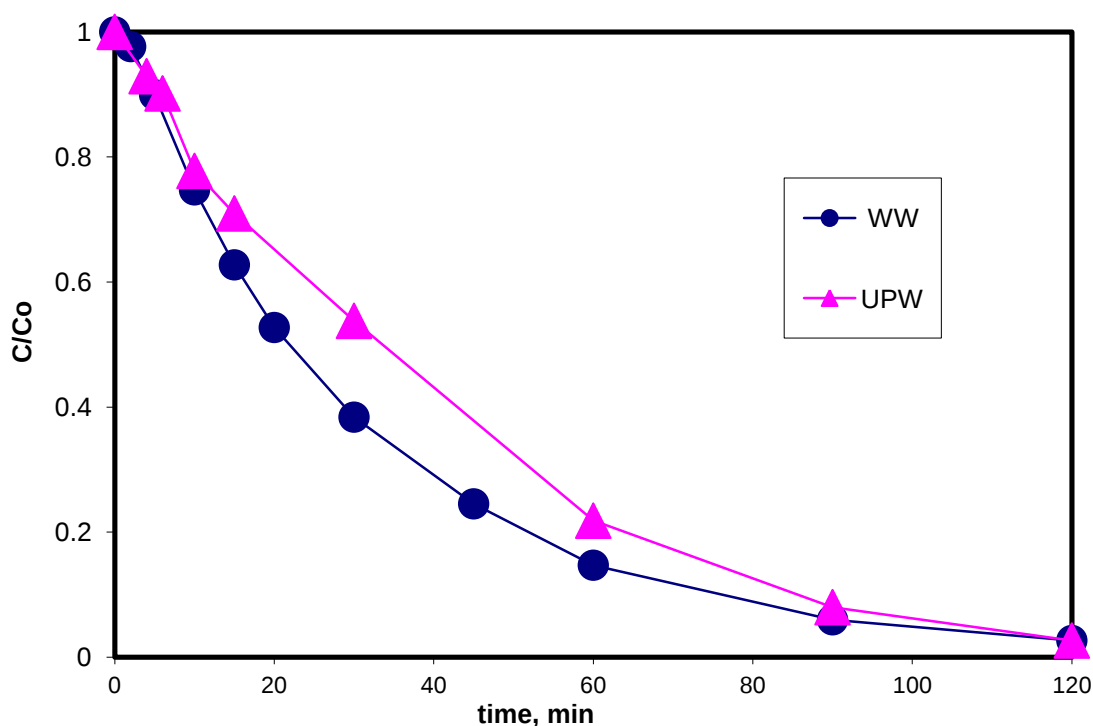
Για τη διερεύνηση της επίδρασης του pH του διαλύματος στην φωτόλυση της σερτραλίνης, πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε pH=4, pH=7 και pH=8. Για το σκοπό αυτό παρασκευάστηκαν διαλύματα αρχικής συγκέντρωσης σερτραλίνης 10 mg/L σε ρυθμιστικό φωσφορικό διάλυμα pH=4 και όγκου V=450 mL προσθέτοντας την απαιτούμενη ποσότητα NaOH. Όπως διακρίνεται στο διάγραμμα 3.6, η ταχύτητα απομάκρυνσης της σερτραλίνης αυξάνεται σημαντικά σε pH μεγαλύτερα του 4. Συγκεκριμένα, σε pH=4 η ταχύτητα απομάκρυνσης της σερτραλίνης ελαττώθηκε αισθητά, καθώς σε 90 min επεξεργασίας επιτεύχθηκε απομάκρυνση κατά 55% ($k = 0,013 \text{ min}^{-1}$) έναντι 92% ($k = 0,0266 \text{ min}^{-1}$), 93% ($k = 0,0271 \text{ min}^{-1}$) και 94% ($k = 0,0319 \text{ min}^{-1}$), σε pH 5,5 (φυσικό pH), pH=7 και pH=8 αντίστοιχα. Η αλλαγή του pH ίσως να επηρεάζει την σταθερά του ρυθμού αντίδρασης k και επομένως και την ταχύτητα απομάκρυνσης της σερτραλίνης, καθώς σε pH= 7 και pH= 8 η σταθερά κινητικής ήταν $k = 0,0251 \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,9957$) και $k = 0,0318 \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,992$) αντίστοιχα, ενώ σε pH = 4 η σταθερά $k = 0,013 \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,9687$). Όσο αφορά την απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα, δεν σημειώθηκε σημαντική μεταβολή σε σύγκριση με το φυσικό pH.



Διάγραμμα 3.6: Επίδραση του pH στην φωτόλυση της σερτραλίνης αρχικής συγκέντρωσης 10 mg/L και V= 450 mL σε μήτρα υπερκάθαρου νερού.

3.2.3 Επίδραση της υδατικής μήτρας στη φωτόλυση

Για την εξέταση της επίδρασης της υδατικής μήτρας στην φωτόλυση της σερτραλίνης χρησιμοποιήθηκε μήτρα από την εκροή της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας του βιολογικού καθαρισμού του Δ. Χανίων. Διάλυμα σερτραλίνης αρχικής συγκέντρωσης 10 mg/L και όγκου 450 mL ακτινοβολήθηκε για 120 min, με αποτέλεσμα η σερτραλίνη να απομακρυνθεί σχεδόν πλήρως (διάγραμμα 3.7). Παρατηρούμε, ότι παρά την ύπαρξη του φυσικού οργανικού υλικού (EfOM) στο απόβλητο, το οποίο θεωρητικά μπορεί να απορροφήσει μέρος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας μειώνοντας την απόδοση της διεργασίας ή μπορεί να την ενισχύσει παράγοντας ρίζες υδροξυλίου, η φωτόλυση της σερτραλίνης στην μήτρα του αποβλήτου είναι ελαφρά γρηγορότερη στο χρονικό διάστημα μεταξύ 15 έως 90 min με κινητική σταθερά $k = 0,0315 \text{ min}^{-1}$, σε σύγκριση με την φωτόλυση της σερτραλίνης στο υπερκάρθαρo νερό με $k = 0,0266 \text{ min}^{-1}$. Παρόλα αυτά, χωρίς σημαντικές διαφορές, η συνολική απομάκρυνση της σερτραλίνης σε 120 min επεξεργασίας και στις δύο μήτρες που χρησιμοποιήθηκαν πλησιάζει το 98%.

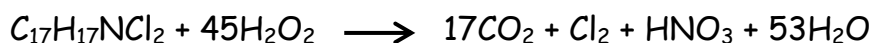


Διάγραμμα 3.7: Φωτόλυση διαλύματος σερτραλίνης αρχικής συγκέντρωσης 10 mg/L σε υδατική μήτρα υπερκάρθαρo νερού (UPW) και επεξεργασμένου αποβλήτου (WW) (V= 450 mL).

3.3 Πειράματα υπερίωδους ακτινοβολίας UV-C με την παρουσία H_2O_2

Η ενότητα αυτή αποτελεί τον κύριο μέρος των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν, καθώς ο συνδυασμός της ακτινοβολίας UV-C και του H_2O_2 έχει σαν αποτέλεσμα τον σχηματισμό των δραστικών και μη εκλεκτικών ριζών υδροξυλίου. Στα πειράματα που

πραγματοποιήθηκαν εξετάστηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του H_2O_2 στην απομάκρυνση της σερτραλίνης και του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) σε υδατικές μήτρες υπερκάθαρου νερού και λύματος δευτεροβάθμιας εκροής βιολογικού καθαρισμού. Ο υπολογισμός του στοιχειομετρικού απαιτούμενου H_2O_2 που απαιτείται για την οξειδωση της σερτραλίνης προσδιορίστηκε από την αντίδραση:



Με βάση την στοιχειομετρία της αντίδρασης υπολογίστηκε ότι 1 mg/L σερτραλίνης απαιτούν 4,46 mg/L H_2O_2 . Έχοντας υπόψη την παραπάνω στοιχειομετρική αναλογία πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε συγκεντρώσεις μικρότερης, ίσης και μεγαλύτερης της στοιχειομετρικής συγκέντρωσης σερτραλίνης : H_2O_2 (1:4,46).

3.3.1 Επίδραση της παρουσίας H_2O_2 δίχως την παρουσία ακτινοβολίας UV-C.

Αρχικά, πριν από την τέλεση των πειραμάτων UV/ H_2O_2 έγινε έλεγχος της πιθανής οξειδωσης της σερτραλίνης παρουσία H_2O_2 και απουσία της υπεριώδους ακτινοβολίας UV-C. Σε διαλύματα αρχικής συγκέντρωσης σερτραλίνης $C_0 = 0,5 \text{ mg/L}$ προστέθηκαν οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις H_2O_2 : $C_1 = 3 \text{ mg/L}$ (0,27 eq H_2O_2), $C_2 = 30 \text{ mg/L}$ (2,6 eq H_2O_2) και $C_3 = 100 \text{ mg/L}$ (8,7 eq H_2O_2) και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν στο σκοτάδι σε ανάδευση για χρονικό διάστημα περίπου 250 min. Η συγκέντρωση της σερτραλίνης παρέμεινε πρακτικά αμετάβλητη, γεγονός που υποδεικνύει ότι το H_2O_2 δεν μπορεί να οξειδώσει τη σερτραλίνη. Στα μετέπειτα πειράματα που ακολούθησαν, 50 mL διαλύματος σερτραλίνης με την αντίστοιχη κάθε φορά συγκέντρωση H_2O_2 αφήνονταν στο σκοτάδι για όσο διάστημα διαρκούσε η επεξεργασία στον αντιδραστήρα και στο τέλος μετρούνταν η συγκέντρωση της σερτραλίνης. Λειτουργούσε, δηλαδή, ως τυφλό δείγμα για να διαπιστωθεί τυχόν αποδόμηση της σερτραλίνης υπό την επίδραση του H_2O_2 χωρίς την παρουσία ακτινοβολίας. Αξίζει να τονιστεί ότι η σερτραλίνη παρέμεινε σταθερή σε όλες τις συγκεντρώσεις H_2O_2 που χρησιμοποιήθηκαν.

3.3.2 Επίδραση της συγκέντρωσης του H_2O_2 κατά τη φωτόλυση της σερτραλίνης.

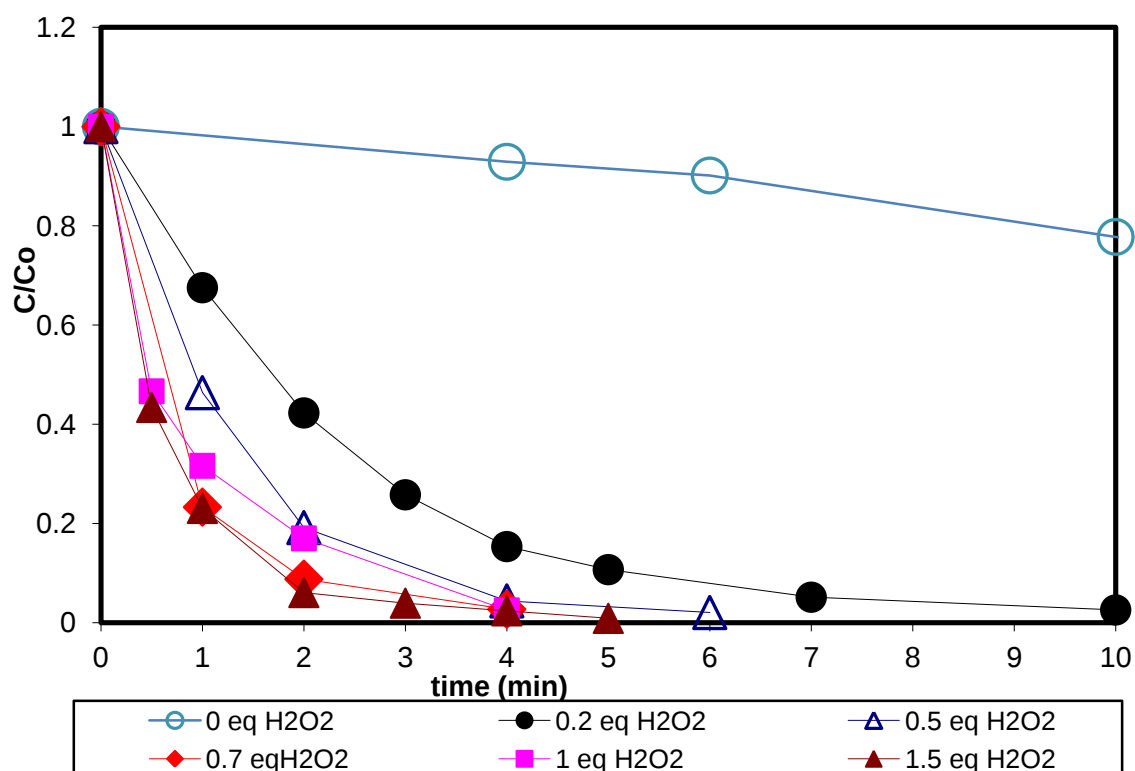
Στα πειράματα αυτά μελετήθηκε η επίδραση του H_2O_2 κατά την επεξεργασία της σερτραλίνης σε μήτρα υπερκάθαρου νερού (UPW) με τη χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας UV-C. Οι συγκεντρώσεις του H_2O_2 κυμάνθηκαν από 9 mg/L (0,2 eq H_2O_2) έως 1800 mg/L (40 eq H_2O_2). Στον πίνακα 3.2 παρουσιάζονται αναλυτικά οι συγκεντρώσεις του H_2O_2 που χρησιμοποιήθηκαν.

Πίνακας 3.6: Συγκεντρώσεις H_2O_2 που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα.

Στοιχειομετρική αναλογία σερτραλίνη : H_2O_2 (eq)	Συγκέντρωση H_2O_2 (mg/L)
0,2	8,9
0,5	22,3
0,7	31,2
1	44,6
1,5	66,9
5	223
10	446
20	822
30	1338
40	1784

Αρχικά, εξετάστηκαν συγκεντρώσεις H_2O_2 πλησίον της στοιχειομετρικής αναλογίας σερτραλίνης : H_2O_2 (1 : 4,46). Συγκεκριμένα σε διάλυμα σερτραλίνης αρχικής συγκέντρωσης 10 mg/L και όγκου $V = 450$ mL τοποθετήθηκαν οι παρακάτω στοιχειομετρικές αναλογίες H_2O_2 : 0,2 eq (8,9 mg/L H_2O_2), 0,5 eq (22 mg/L), 0,7 eq (31 mg/L), 1 eq (44,6 mg/L) και 1,5 eq (67 mg/L). Όπως παρατηρούμε στο διάγραμμα 3.8 η προσθήκη του H_2O_2 συντελεί στη ταχύτερη απομάκρυνση της σερτραλίνης συγκριτικά με τη φωτόλυση της χωρίς την παρουσία H_2O_2 , λόγω του σχηματισμού των πολύ δραστικών ριζών υδροξυλίου που συμβάλλουν στην οξείδωση του ρύπου. Η αύξηση της συγκέντρωσης του H_2O_2 επιφέρει αύξηση της ταχύτητας απομάκρυνσης της σερτραλίνης. Συγκεκριμένα, στην αναλογία 0,2 eq H_2O_2 η σερτραλίνη απομακρύνεται κατά περίπου 97% σε 10 min έναντι 22% χωρίς την παρουσία H_2O_2 . Αυξάνοντας τη συγκέντρωση του H_2O_2 σε 0,5 eq H_2O_2 η σερτραλίνη απομακρύνεται κατά περίπου 98% σε 6 min επεξεργασίας και κατά 97% και 96% σε 4 min επεξεργασίας στις στοιχειομετρικές συγκεντρώσεις των 0,7 και 1 eq H_2O_2 αντίστοιχα. Τέλος στη στοιχειομετρική συγκέντρωση 1,5 eq η σερτραλίνη απομακρύνθηκε κατά 98% σε 4 min ακτινοβολήσης. Η αύξηση της ταχύτητας απομάκρυνσης της σερτραλίνης οφείλεται στην παρουσία υψηλότερης συγκέντρωσης των ριζών υδροξυλίου. Επιπρόσθετα, η αύξηση της ταχύτητας απομάκρυνσης της σερτραλίνης με αύξηση της συγκέντρωσης του H_2O_2 διαπιστώνεται αν συγκρίνουμε τη σταθερά κινητικής k κάθε αντίδρασης. Τοποθετώντας τα δεδομένα κάθε πειράματος σε ημι-λογαριθμικό διάγραμμα ως προς τον χρόνο (διάγραμμα 3.8) προκύπτει ευθεία γραμμή, που υποδηλώνει ότι η αντίδραση απομάκρυνσης της σερτραλίνης ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης (ψεύδο-πρώτης τάξης καθώς η συγκέντρωση των $OH^\bullet$ παραμένει πρακτικά σταθερή και η οποία συγκέντρωση εξαρτάται από το ρυθμό φωτόλυσης του H_2O_2). Στον πίνακα 3.3 παρουσιάζονται η

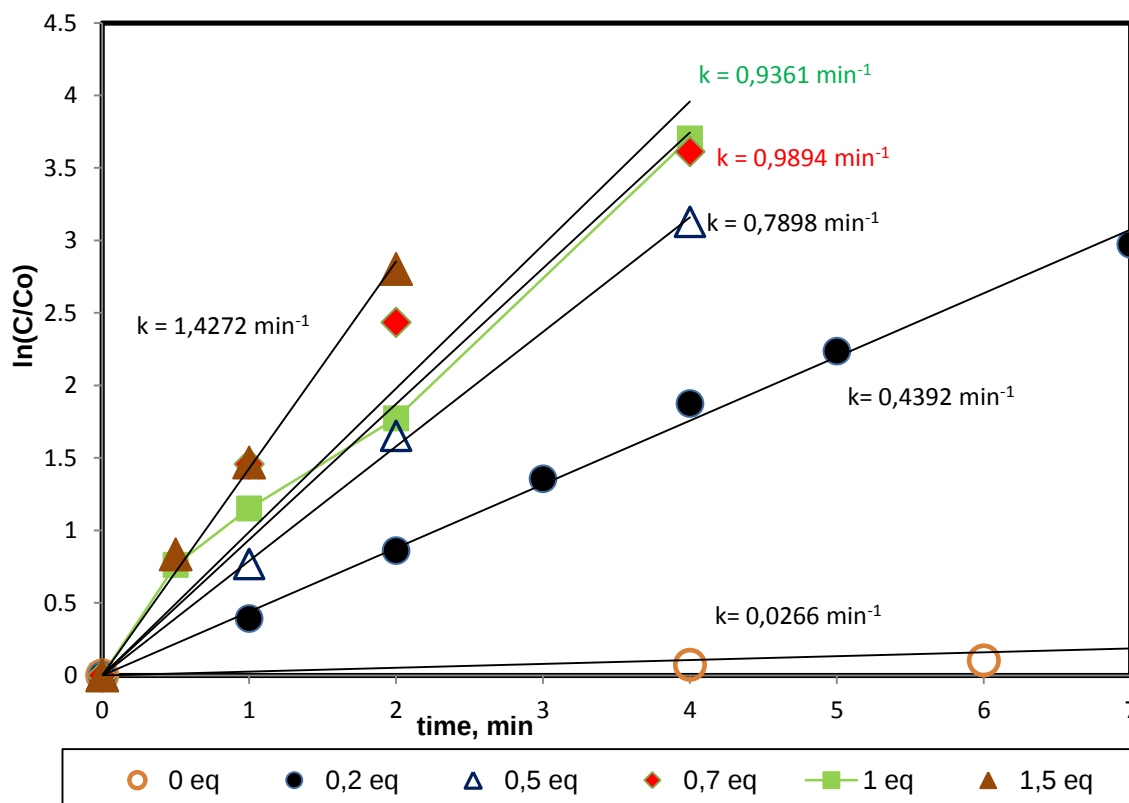
σταθερά αντίδρασης k για κάθε πείραμα. Παρατηρούμε ότι η σταθερά κινητικής αυξάνεται με την προσθήκη H_2O_2 .



Διάγραμμα 3.8: Επίδραση της στοιχειομετρικής συγκέντρωσης H_2O_2 στην απομάκρυνση σερτραλίνης αρχικής συγκέντρωσης 10 mg/L σε μήτρα υπερκάθαρου νερού ($V= 450$ mL).

Πίνακας 3.3: Σταθερά κινητικής της αντίδρασης της σερτραλίνης σε διαφορετικές στοιχειομετρικές συγκεντρώσεις H_2O_2 .

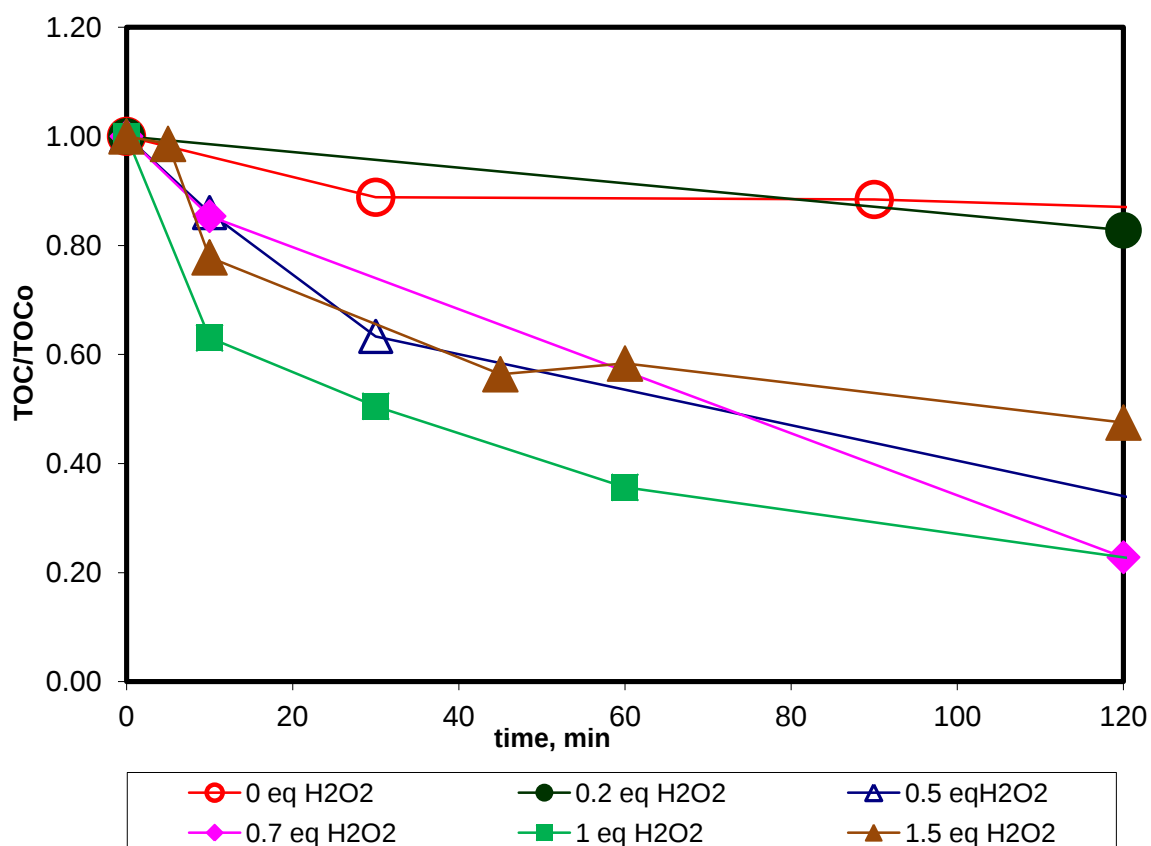
Στοιχειομετρική συγκέντρωση H_2O_2 (eq)	Σταθερά κινητικής αντίδρασης K (min^{-1})	Συντελεστής Συσχέτισης R^2
0	0,0266	0,9889
0,2	0,4392	0,9955
0,5	0,7898	0,9988
0,7	0,9894	0,9222
1	0,9361	0,9815
1,5	1,4272	0,9955



Διάγραμμα 3.8: Εύρεση σταθεράς κινητικής k κατά τη φωτόλυση διαλυμάτων σεφτραλίνης αρχικής συγκέντρωσης 0,2, 0,5, 0,7, 1 και 1,5 mg/L σε μήτρα υπερκαθάρου νερού ($V=450$ mL).

3.3.2.1 Απομάκρυνση ολικού οργανικού άνθρακα (TOC)

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις TOC για να διαπιστωθεί ο ρυθμός απομάκρυνσης του ολικού οργανικού άνθρακα. Η προσθήκη μικρής ποσότητας H_2O_2 (0,2 eq H_2O_2) φαίνεται να μην συμβάλλει ιδιαίτερα στην αποτελεσματικότερη απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα. Στην περίπτωση αυτή ο άνθρακας απομακρύνθηκε κατά 17% σε 120 min επεξεργασίας, συγκριτικά με τη φωτόλυση της σεφτραλίνης δίχως την παρουσία H_2O_2 , όπου η απομάκρυνση ήταν 12%. Παρατηρείται, όμως, σημαντική αύξηση της απομάκρυνσης του άνθρακα σε συγκεντρώσεις H_2O_2 μεγαλύτερες του 0,2 eq, με την υψηλότερη συγκριτικά απομάκρυνση να παρατηρείται στη στοιχειομετρική συγκέντρωση 1 eq H_2O_2 . Συγκεκριμένα στις στοιχειομετρικές συγκεντρώσεις 0,5, και 0,7 H_2O_2 ο συνολικός οργανικός άνθρακας απομακρύνθηκε κατά 66% και 77% αντίστοιχα σε 120 min επεξεργασίας, ενώ στις στοιχειομετρικές συγκεντρώσεις 1 και 1,5 eq H_2O_2 ο άνθρακας απομακρύνθηκε κατά 77% και 52% αντίστοιχα σε 120 επεξεργασίας (διάγραμμα 3.9).



Διάγραμμα 3.9: Απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα κατά την επεξεργασία διαλύματος σεφτραλίνης αρχικής συγκέντρωσης 10 mg/L, $TOC_0=6$ mg/L σε μήτρα υπερκάθαρου νερού ($V_0=450$ mL) σε διαφορετικές στοιχειομετρικές συγκεντρώσεις H_2O_2 (0,2, 0,5, 0,7, 1, 1,5 mg/L)

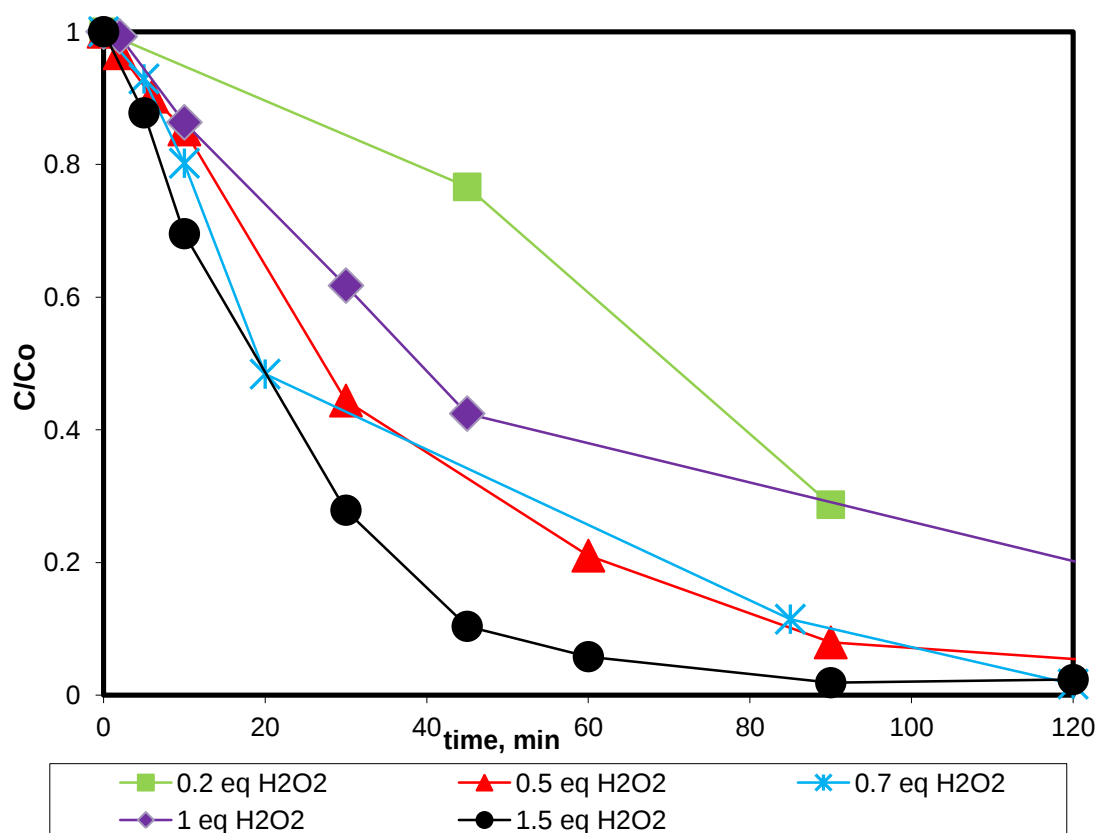
Επίσης, κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας της σεφτραλίνης το pH έχοντας αρχική τιμή γύρω στο 5 μειώνεται σε τιμές μεταξύ 3,5 έως 4, γεγονός που πιθανόν δηλώνει την παραγωγή οργανικών ή ανόργανων οξέων ή CO_2 (H_2CO_3).

3.3.2.2 Προσδιορισμός υπολειμματικού H_2O_2

Παράλληλα με τις μετρήσεις της συγκέντρωσης της σεφτραλίνης και του ολικού οργανικού άνθρακα, έγιναν μετρήσεις για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του H_2O_2 κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας. Από την επεξεργασία των δεδομένων της μεταβολής της συγκέντρωσης του H_2O_2 κατά τη διάρκεια των πειραμάτων (διάγραμμα 3.10) παρατηρούμε ότι η μεταβολή του H_2O_2 ακολουθεί κινητική ψεύδο-πρώτης τάξης. Στον πίνακα 3.4 παρουσιάζονται οι σταθερές κινητικής k .

Πίνακας 3.4: Σταθερά κινητικής k της διάσπασης του H_2O_2 κατά την επεξεργασία της σερταλίνης.

Στοιχειομετρική συγκέντρωση Sertraline : H_2O_2 (eq)	Σταθερά κινητικής αντίδρασης K (min^{-1})	Συντελεστής Συσχέτισης R^2
0,2	0,0123	0,8815
0,5	0,0273	0,9949
0,7	0,026	0,985
1	0,018	0,9848
1,5	0,0457	0,9928



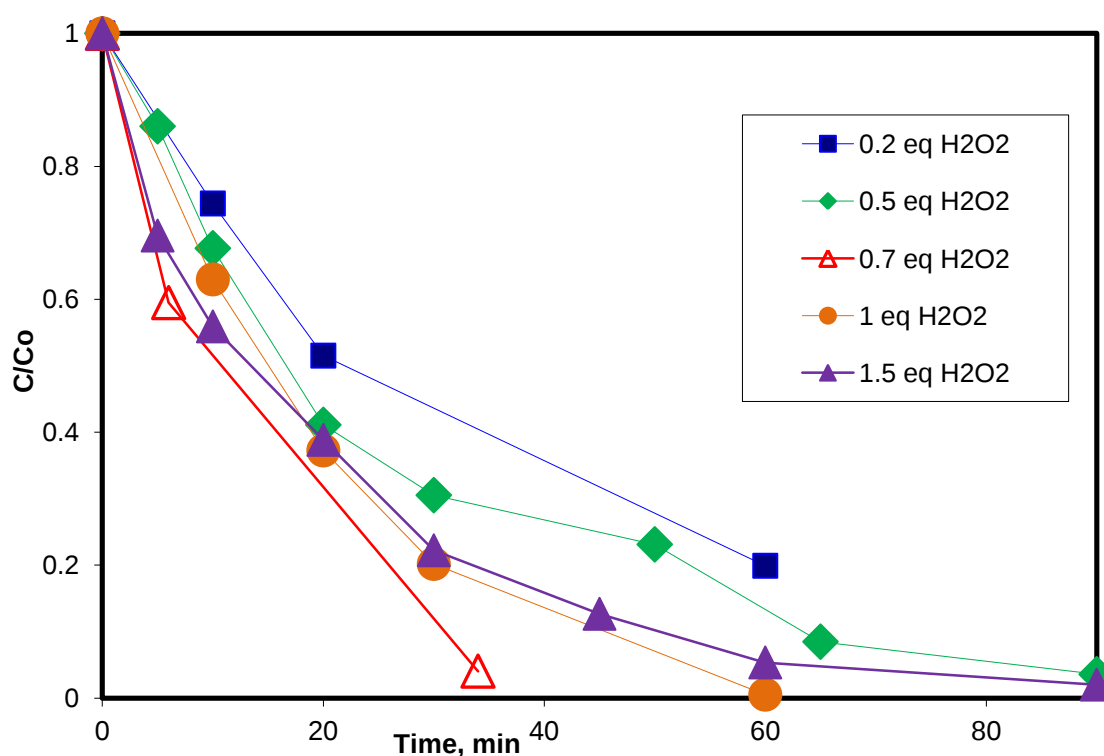
Διάγραμμα 3.10: Μεταβολή της συγκέντρωσης H_2O_2 κατά την επεξεργασία της σερταλίνης στις στοιχειομετρικές συγκεντρώσεις 0,2, 0,5, 0,7, 1 και 1,5 eq H_2O_2 .

3.3.2.3 Φωτόλυση του H_2O_2 χωρίς την παρουσία της σερταλίνης

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν πειράματα φωτόλυσης του H_2O_2 στις αντίστοιχες στοιχειομετρικές συγκεντρώσεις, δίχως την παρουσία της σερταλίνης. Από την επεξεργασία των δεδομένων του διαγράμματος 3.11 παρατηρούμε ότι τα αποτελέσματα μπορούν να συσχετιστούν με κινητική πρώτης τάξης. Για την κινητική πρώτης τάξης η σταθερά κινητικής υπολογίστηκε σε (πίνακας 3.5):

Πίνακας 3.5: Σταθερά κινητικής k της φωτόλυσης του H_2O_2 χωρίς την παρουσία σερτραλίνης.

Στοιχειομετρική συγκέντρωση H_2O_2 (eq)	Σταθερά κινητικής αντίδρασης K (min^{-1})	Συντελεστής Συσχέτισης R^2
0,2	0,0276	0,9902
0,5	0,0364	0,9815
0,7	0,094	0,9996
1	0,0517	0,9947
1,5	0,0483	0,9937

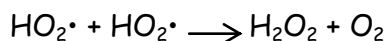
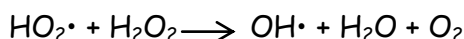
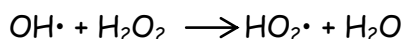


Διάγραμμα 3.11: Φωτόλυση του H_2O_2 σε διάφορες στοιχειομετρικές συγκεντρώσεις (0,2, 0,5, 0,7, 1, 1,5 eq H_2O_2) χωρίς την παρουσία σερτραλίνης σε μήτρα υπερκάθαρου νερού ($V_0 = 450$ mL).

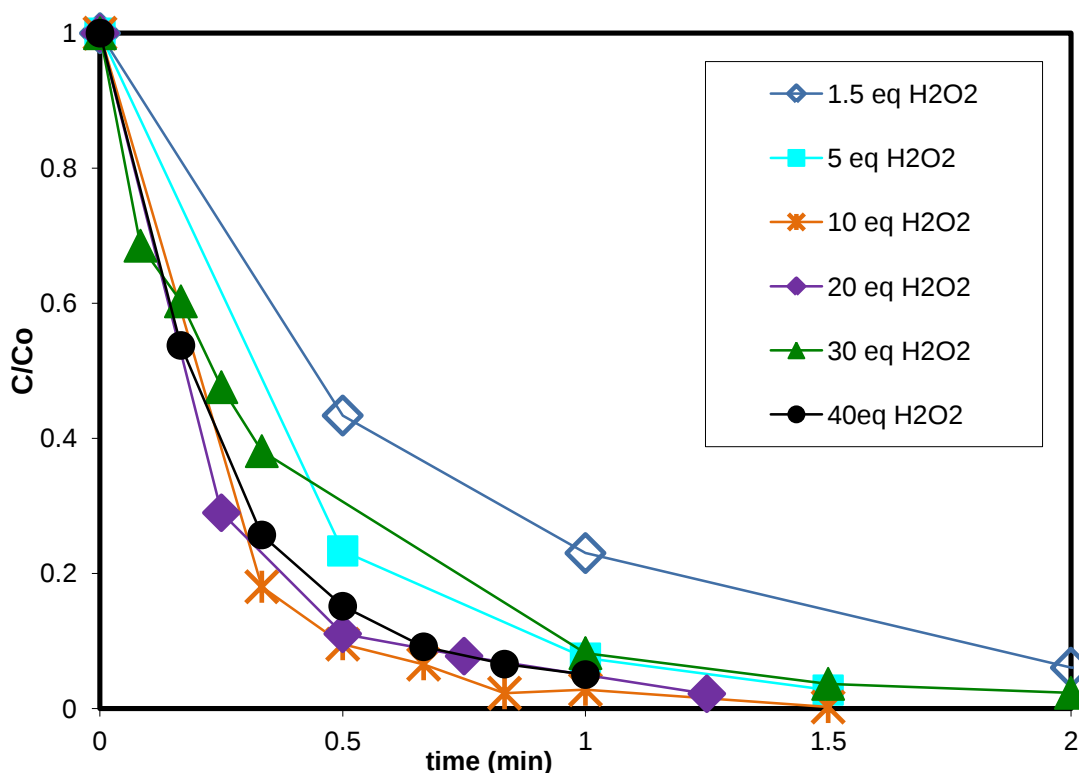
Εάν συγκρίνουμε τη διάσπαση του H_2O_2 τόσο με την παρουσία της σερτραλίνης όσο και κατά τη φωτόλυση του σε διάλυμα χωρίς την παρουσία της σερτραλίνης, καθώς επίσης και τις κινητικές σταθερές κάθε αντίδρασης, παρατηρούμε ότι η παρουσία της σερτραλίνης φαίνεται να επιβραδύνει ελαφρώς τη φωτόλυση του H_2O_2 και τη μετατροπή του σε ρίζες υδροξυλίου. Αυτό ίσως οφείλεται στο ότι η σερτραλίνη απορροφά μέρος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας με αποτέλεσμα το H_2O_2 να φωτολύεται με χαμηλότερο ρυθμό.

3.3.4 Επίδραση του H_2O_2 σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερης της στοιχειομετρικής

Στη συνέχεια ακολούθησαν πειράματα σε στοιχειομετρική αναλογία σερτραλίνη : H_2O_2 μεγαλύτερη της αναλογίας 1 : 1,5. Συγκεκριμένα εξετάστηκε η επίδραση της αύξησης της συγκέντρωσης του H_2O_2 στην απομάκρυνση της σερτραλίνης αρχικής συγκέντρωσης 10 mg/L και όγκου $V = 450$ mL, καθώς επίσης και του ολικού οργανικού άνθρακα. Χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω συγκεντρώσεις H_2O_2 : 5 eq (223 mg/L H_2O_2), 10 eq (446 mg/L H_2O_2), 20 eq (892 mg/L H_2O_2), 30 eq (1338 mg/L H_2O_2), 40 eq (1784 mg/L H_2O_2). Παρατηρώντας το διάγραμμα 3.12 διακρίνουμε μια βαθμιαία αύξηση της ταχύτητας απομάκρυνσης της σερτραλίνης στις στοιχειομετρικές συγκεντρώσεις 1,5 eq H_2O_2 , 5 eq H_2O_2 και 10 eq H_2O_2 . Συγκρίνοντας την στοιχειομετρική συγκέντρωση 5 eq H_2O_2 με την 1,5 eq, παρατηρούμε ότι η σερτραλίνη απομακρύνθηκε κατά 93% στην στοιχειομετρική συγκέντρωση 5 eq έναντι 77% σε χρονικό διάστημα 1 min, ενώ η σταθερά αντίδρασης k αυξήθηκε από $k = 1,4272 \text{ min}^{-1}$ σε $k = 2,4908 \text{ min}^{-1}$. Η προσθήκη στοιχειομετρικής συγκέντρωσης H_2O_2 στα 10 eq παρουσίασε τον ταχύτερο ρυθμό απομάκρυνσης της σερτραλίνης, με απομάκρυνση σχεδόν 100% σε 1,5 min επεξεργασίας εμφανίζοντας σταθερά αντίδρασης $k = 4,4763 \text{ min}^{-1}$. Το γεγονός αυτό οφείλεται στη μεγαλύτερη ποσότητα ριζών υδροξυλίου που παράγονται κατά τη φωτόλυση μεγαλύτερης συγκέντρωσης H_2O_2 . Από την άλλη πλευρά, με περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του H_2O_2 δεν παρατηρήθηκε αύξηση της ταχύτητας απομάκρυνσης της σερτραλίνης, αλλά παρέμεινε πρακτικά αμετάβλητη. Με την προσθήκη 20 eq H_2O_2 η σερτραλίνη απομακρύνεται κατά 98% σε 1,25 min, κατά 96% σε 1,5 min με την προσθήκη 30 eq H_2O_2 και κατά 95% σε 1 min επεξεργασίας με την προσθήκη 40 eq H_2O_2 . Η μη περαιτέρω αύξηση της ταχύτητας απομάκρυνσης της σερτραλίνης ίσως οφείλεται στο γεγονός ότι η υψηλή συγκέντρωση H_2O_2 λειτουργεί ως 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):



Επομένως, οι ρίζες υδροξυλίου αντιδρούν με τη περίσσεια ποσότητα H_2O_2 με αποτέλεσμα να παράγονται ρίζες $\text{OH}_2\cdot$ οι οποίες ουσιαστικά μπλοκάρουν την παραγωγή των ριζών υδροξυλίου.



Διάγραμμα 3.12: Επίδραση της στοιχειομετρικής συγκέντρωσης H_2O_2 στην απομάκρυνση της σεφτραλίνης αρχικής συγκέντρωσης 10 mg/L και όγκου $V = 450 \text{ mL}$.

Η επεξεργασία των δεδομένων του διαγράμματος 3.12 έδειξε ότι η αντίδραση της απομάκρυνσης της σεφτραλίνης ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης. Στον πίνακα 3.6 παρουσιάζονται οι κινητικές σταθερές της απομάκρυνσης της σεφτραλίνης.

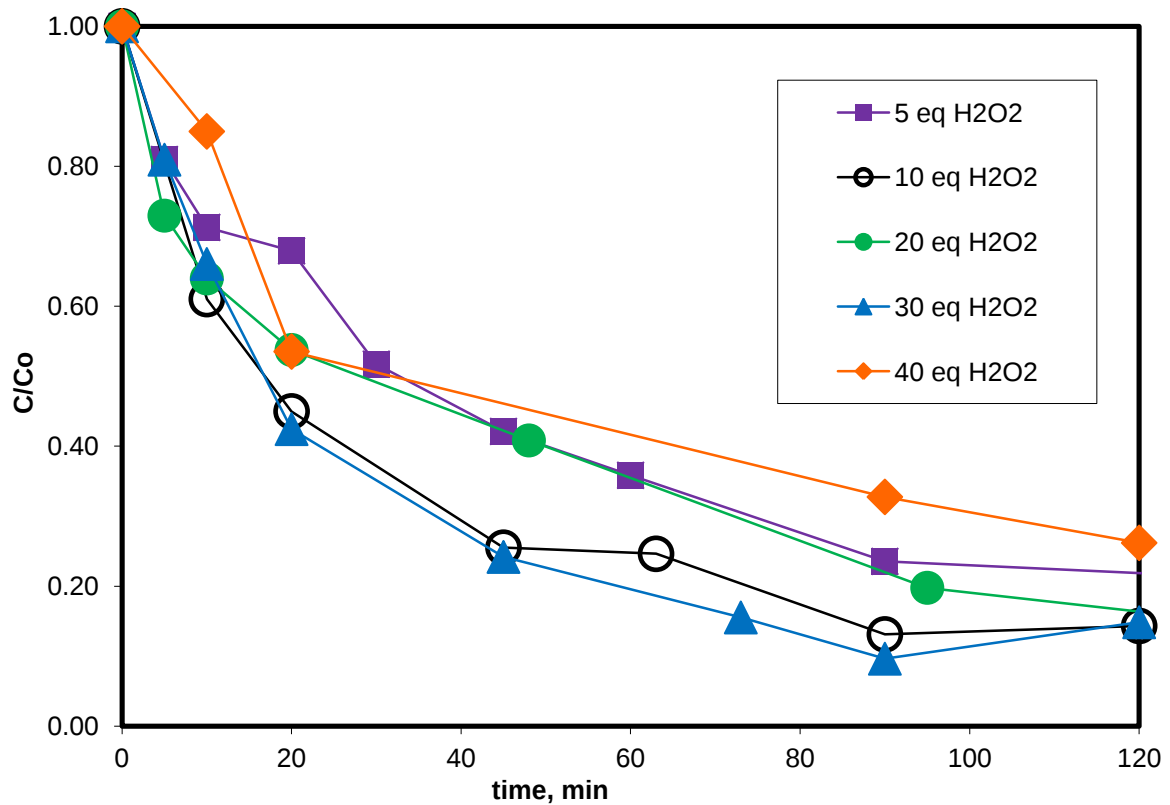
Πίνακας 3.6: Σταθερά κινητικής k της απομάκρυνσης της σεφτραλίνης σε διαφορετικές συγκεντρώσεις H_2O_2 .

Στοιχειομετρική συγκέντρωση H_2O_2 (eq)	Σταθερά κινητικής αντίδρασης K (min^{-1})	Συντελεστής Συσχέτισης R^2
5	2,4908	0,9897
10	4,4763	0,9831
20	3,8015	0,9336
30	2,3366	0,9808
40	3,7128	0,9939

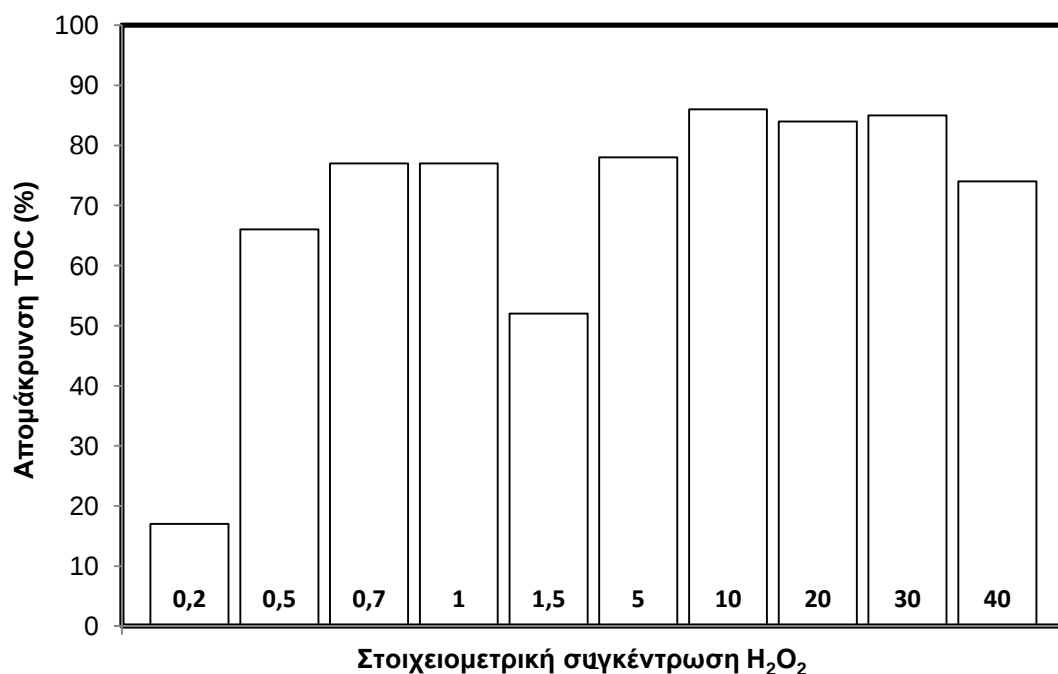
Επιπλέον, από την μέτρηση του pH, παρατηρήθηκε μια σχετικά μεγαλύτερη πτώση σε σύγκριση με τις τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στις χαμηλότερες στοιχειομετρικές συγκεντρώσεις H_2O_2 , πιθανότατα λόγω της μεγαλύτερης παραγωγής οργανικών ή ανόργανων οξέων ή CO_2 (H_2CO_3). Το τελικό pH του διαλύματος κυμάνθηκε σε περίπου 3 με 3,5.

3.3.4.1 Απομάκρυνση ολικού οργανικού άνθρακα (TOC)

Παράλληλα, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις του ολικού οργανικού άνθρακα με σκοπό να διερευνηθεί η επίδραση της συγκέντρωσης του H_2O_2 στην απομάκρυνση του κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας ($TOC_0 = 6 \text{ mg/L}$). Και στην περίπτωση αυτή φαίνεται ότι η προσθήκη συγκέντρωσης H_2O_2 έως 10 φορές της στοιχειομετρικής αναλογίας, επιφέρουν αύξηση της ταχύτητας απομάκρυνσης του οργανικού άνθρακα από το διάλυμα. Συγκεκριμένα, με την προσθήκη 5 eq και 10 eq H_2O_2 , ο άνθρακας απομακρύνθηκε κατά 78% σε 120 min επεξεργασίας και κατά 86% σε 120 στο ίδιο χρονικό διάστημα. Αντίθετα, φαίνεται ότι μεγαλύτερη συγκέντρωση H_2O_2 προκαλεί στασιμότητα ή και μια ελαφρά ελάττωση στην ταχύτητα απομάκρυνσης της σεραλίνης, καθώς η υψηλή συγκέντρωση του H_2O_2 , όπως προαναφέραμε προκαλεί παγίδευση των ριζών υδροξυλίου. Αναλυτικότερα, φαίνεται ότι η προσθήκη στοιχειομετρικής ποσότητας 20 eq H_2O_2 επιφέρει μια μικρή ελάττωση της ταχύτητας απομάκρυνσης του οργανικού άνθρακα συγκριτικά με την προσθήκη 10 eq H_2O_2 με συνολική απομάκρυνση 84% σε 120 min επεξεργασίας. Επιπλέον, στη στοιχειομετρική συγκέντρωση 30 eq H_2O_2 η ταχύτητα απομάκρυνσης του άνθρακα είναι περίπου στο ίδιο επίπεδο με εκείνη στα 10 eq H_2O_2 , με την συνολική απομάκρυνση άνθρακα να κυμαίνεται στα 85% σε 120 min επεξεργασίας. Τέλος, στη στοιχειομετρική αναλογία 40 eq H_2O_2 το φαινόμενο παγίδευσης των ριζών υδροξυλίου (scavenger) είναι εντονότερο, με αποτέλεσμα η ταχύτητα απομάκρυνσης του άνθρακα να έχει μειωθεί αισθητά, παρουσιάζοντας συνολική απομάκρυνση 74% σε 120 min επεξεργασίας (διάγραμμα 3.13). Στο διάγραμμα 3.14 παρουσιάζεται συνοπτικά η επίδραση του H_2O_2 στην απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα. Συμπερασματικά, η στοιχειομετρική συγκέντρωση 10 eq H_2O παρουσίασε την γρηγορότερη απομάκρυνση της σεραλίνης και του ολικού οργανικού άνθρακα. Η μείωση της απομάκρυνσης στην στοιχειομετρική συγκέντρωση 1.5 eq οφείλεται κατά πάσα πιθανότητα σε πειραματικό σφάλμα κατά τη μέτρηση.



Διάγραμμα 3.13: Επίδραση της στοιχειομετρικής συγκέντρωσης H_2O_2 στην απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα από διάλυμα σετραλίνης αρχικής συγκέντρωσης 10 mg/L, $TOC_0 = 6$ mg/L και όγκου $V = 450$ mL σε μήτρα υπερκάθαρου νερού.



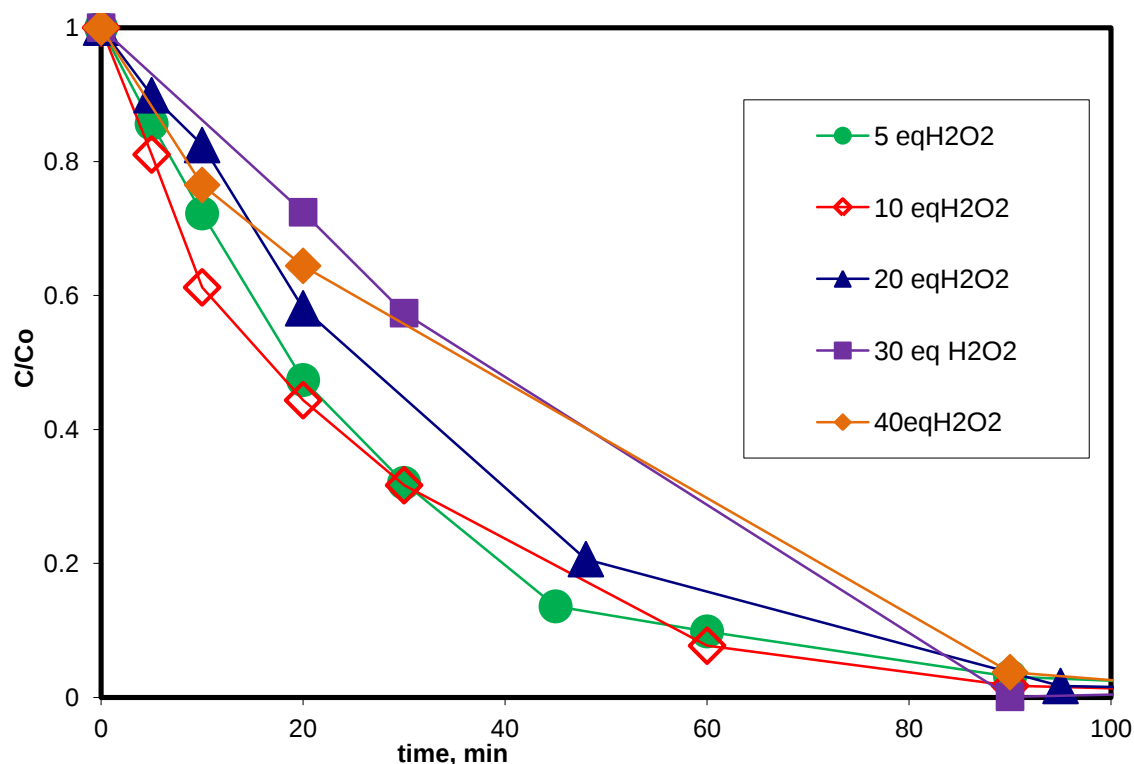
Διάγραμμα 3.14: Επίδραση της στοιχειομετρικής συγκέντρωσης H_2O_2 (0.2, 0.5, 0.7, 1, 1.5, 5, 10, 20, 30, 40 eq) στην απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα από διάλυμα σετραλίνης αρχικής συγκέντρωσης 10 mg/L, $TOC_0 = 6$ mg/L, $V_0 = 450$ mL, χρόνο ακτινοβολήσης 120 min σε μήτρα υπερκάθαρου νερού.

3.3.4.2 Προσδιορισμός υπολειμματικού H_2O_2

Παράλληλα, σε τακτά χρονικά διαστήματα κατά τη διάρκεια των πειραμάτων πραγματοποιούνταν μετρήσεις για τον υπολογισμό του υπολειμματικού H_2O_2 . Από το διάγραμμα 3.15 παρατηρούμε ότι η αρχική ταχύτητα της μεταβολής του H_2O_2 είναι γρηγορότερη στις χαμηλότερες συγκεντρώσεις H_2O_2 . Αν επεξεργαστούμε τα δεδομένα του διαγράμματος 3.15 διαπιστώνουμε ότι η μεταβολή του H_2O_2 ακολουθεί κινητική ψεύδο-πρώτης τάξης μέχρι τη στοιχειομετρική συγκέντρωση 20 eq H_2O_2 και μηδενικής στα 30 και 40 eq H_2O_2 (πίνακας 3.7). Φαίνεται, επομένως, ότι οι συγκεντρώσεις 30 και 40 eq H_2O_2 αποτελούν το σημείο αλλαγής τη κινητικής. Έτσι, η διάσπαση του H_2O_2 στις συγκεντρώσεις αυτές και σε μεγαλύτερες είναι ανεξάρτητη της συγκέντρωσης του.

Πίνακας 3.7: Σταθερά αντίδρασης της μεταβολής του H_2O_2 κατά τη διάρκεια επεξεργασίας διαλύματος σερτραλίνης σε μήτρα υπερκάθαρου νερού.

Στοιχειομετρική συγκέντρωση H_2O_2 (eq)	Σταθερά κινητικής αντίδρασης K (min^{-1})	Συντελεστής Συσχέτισης R^2
5	0,0392	0,9936
10	0,0438	0,9961
20	0,0401	0,9752
30	13,367 mol/min	0,9891
40	15,205 mol/min	0,97



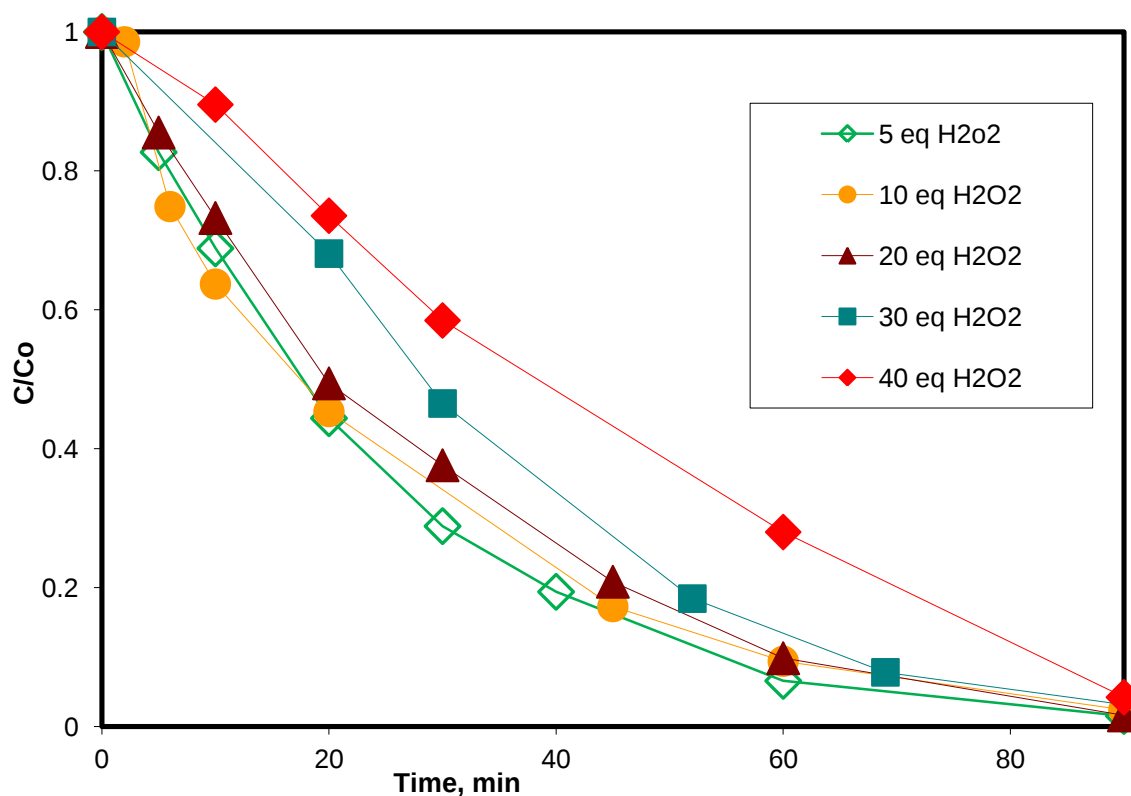
Διάγραμμα 3.15: Μεταβολή της συγκέντρωσης H_2O_2 κατά την επεξεργασία διαλύματος σερτραλίνης αρχικής συγκέντρωσης 10 mg/L σε όγκο $V = 450$ mL στις στοιχειομετρικές συγκεντρώσεις 1.5, 5, 10, 20, 30, 40 eq H_2O_2 (σε μήτρα υπεκάθαρου νερού).

3.3.4.3 Φωτόλυση του H_2O_2 χωρίς την παρουσία της σερτραλίνης

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν πειράματα φωτόλυσης του H_2O_2 στις αντίστοιχες στοιχειομετρικές συγκεντρώσεις, δίχως την παρουσία της σερταλίνης. Από την επεξεργασία των δεδομένων του διαγράμματος 3.16 διαπιστώνουμε ότι τα αποτελέσματα μπορούν να συσχετιστούν με κινητική πρώτης τάξης για τις στοιχειομετρικές συγκεντρώσεις H_2O_2 έως 20 eq και με κινητική μηδενικής τάξης για τις συγκεντρώσεις 30 και 40 eq H_2O_2 . Στον πίνακα 3.8 παρουσιάζονται οι τιμές της σταθεράς κινητική k :

Πίνακας 3.8: Σταθερά κινητικής της αντίδρασης k κατά τη φωτόλυση διαφορετικών συγκεντρώσεων H_2O_2 χωρίς την παρουσία σερτραλίνης.

Στοιχειομετρική συγκέντρωση H_2O_2 (eq)	Σταθερά κινητικής αντίδρασης K (min^{-1})	Συντελεστής Συσχέτισης R^2
5	0,0433	0,9938
10	0,0394	0,9979
20	0,0365	0,9905
30	16,582 (mol/min)	0,9711
40	18,229 (mol/min)	0,9855

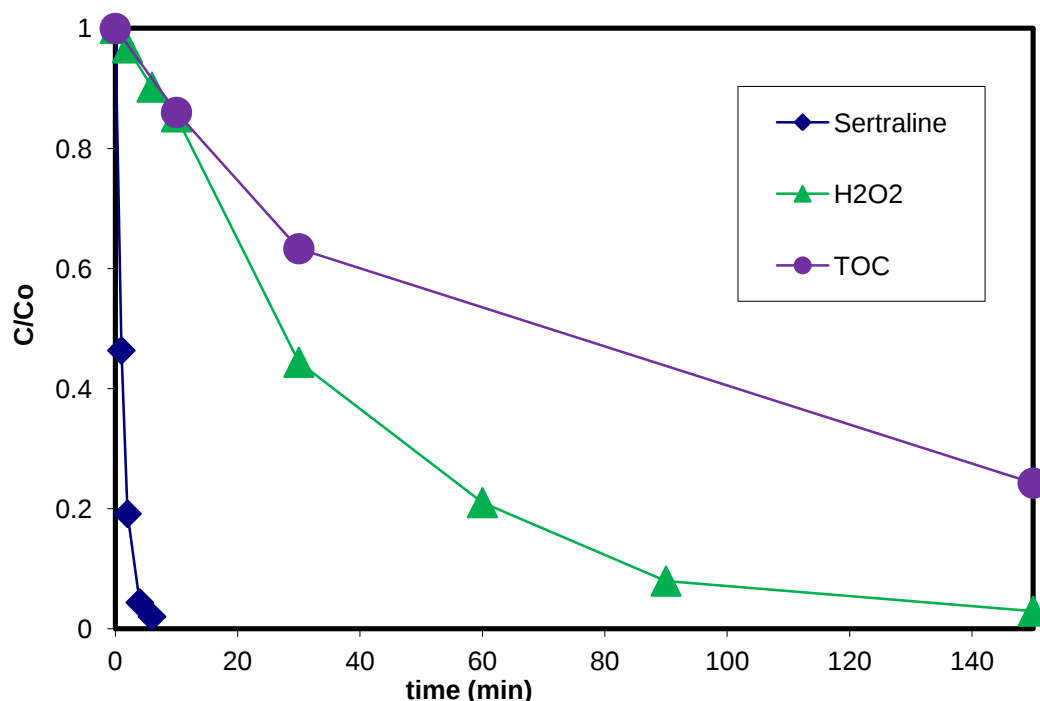


Διάγραμμα 3.16: Φωτόλυση του H_2O_2 σε υπερκάθαρο νερό χωρίς την παρουσία σερτραλίνης στις στοιχειομετρικές συγκεντρώσεις 1,5, 5, 10, 20, 30, 40 eq H_2O_2 .

Συγκρίνοντας τα διαγράμματα 3.15 και 3.16 της φωτόλυση του H_2O_2 χωρίς την παρουσία της σερτραλίνης με τα αντίστοιχα πειράματα παρουσία της, καθώς επίσης και τις σταθερές κινητικής k , σε γενικές γραμμές φαίνεται ότι το H_2O_2 διασπάται ελαφρώς γρηγορότερα όταν η σερτραλίνη απουσιάζει από το διάλυμα. Αυτό ίσως οφείλεται στο ότι η σερτραλίνη απορροφά μέρος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας με αποτέλεσμα το H_2O_2 να φωτολύεται με χαμηλότερο ρυθμό.

3.3.4.4 Σύγκριση της μεταβολή της συγκέντρωσης της σερτραλίνης του H_2O_2 και του TOC κατά την ακτινοβόληση του διαλύματος.

Σε όλες τις στοιχειομετρικές συγκεντρώσεις H_2O_2 που χρησιμοποιήθηκαν παρατηρούμε ότι τη χρονική στιγμή της απομάκρυνσης της σερτραλίνης, στο διάλυμα υπάρχει αρκετά μεγάλη ποσότητα H_2O_2 . Για παράδειγμα κατά την επεξεργασία του διαλύματος σερτραλίνης στη στοιχειομετρική συγκέντρωση 0,5 eq H_2O_2 , παρατηρούμε ότι τη χρονική στιγμή κατά την οποία η συγκέντρωση της σερτραλίνης έχει ελαττωθεί κατά 98% σε χρονικό διάστημα 6 min επεξεργασίας, η ποσότητα του H_2O_2 έχει μειωθεί κατά 10% (διάγραμμα 3.17). Η σχετικά αργή φωτόλυση του H_2O_2 οφείλεται στο χαμηλό συντελεστή μοριακής απορρόφησης ($19,6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ σε μήκος κύματος 254 nm). Για το λόγο αυτό απαιτείται σχετικά υψηλή συγκέντρωση H_2O_2 για το σχηματισμό επαρκούς ποσότητας ριζών υδροξυλίου (Tuhkanen, 2004). Επίσης, διαπιστώνουμε ότι όταν η συγκέντρωση του H_2O_2 μειωθεί η αντίδραση επιβραδύνεται αισθητά καθώς δεν σχηματίζονται ρίζες υδροξυλίου. Για παράδειγμα κατά την επεξεργασία στη στοιχειομετρική συγκέντρωση 0,5 eq H_2O_2 ο ολικός οργανικός άνθρακας δεν απομακρύνεται περεταίρω καθώς το H_2O_2 καταναλώθηκε κατά 97% σε 150 min επεξεργασίας (διάγραμμα 3.11). Η σχέση αυτή μεταξύ του H_2O_2 και του TOC παρατηρήθηκε και στη μήτρα του αποβλήτου. Στο παράρτημα 3.1 παρουσιάζονται και τα υπόλοιπα πειράματα σε διαφορετικές στοιχειομετρικές συγκεντρώσεις H_2O_2 και στις 2 υδατικές μήτρες που χρησιμοποιήθηκαν.



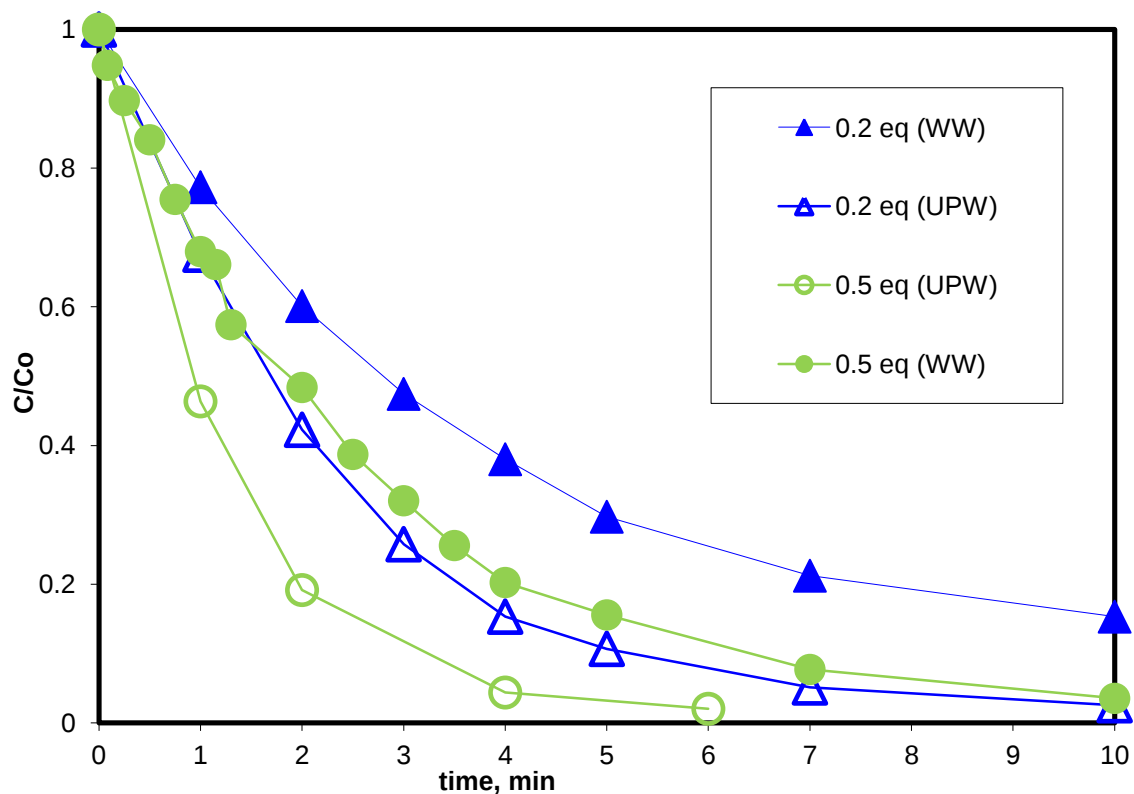
Διάγραμμα 3.17: Μεταβολή των συγκεντρώσεων του H_2O_2 , της σερτραλίνης και του TOC κατά την επεξεργασία διαλύματος σερτραλίνης αρχικής συγκέντρωσης 10 mg/L στην στοιχειομετρική συγκέντρωση 0,5 eq H_2O_2 .

3.4 Η Επίδραση της υδατικής μήτρας στην απομάκρυνση της σερτραλίνης.

Για την εξέταση της επίδρασης της υδατικής μήτρας στην απομάκρυνση της σερταλίνης και του ολικού οργανικού άνθρακα πραγματοποιήθηκαν πειράματα στις ίδιες πειραματικές συνθήκες, χρησιμοποιώντας την ίδια αρχική συγκέντρωση σερταλίνης (10 mg/L), H_2O_2 (0.2, 0.5, 0.7, 1, 1.5, 5 και 10 eq) και όγκου ($V= 450$ mL). Ως μήτρα χρησιμοποιήθηκε δευτεροβάθμια εκροή βιολογικού καθαρισμού (WW).

3.4.1 Σύγκριση στις στοιχειομετρικές συγκεντρώσεις 0.2 και 0.5 eq H_2O_2

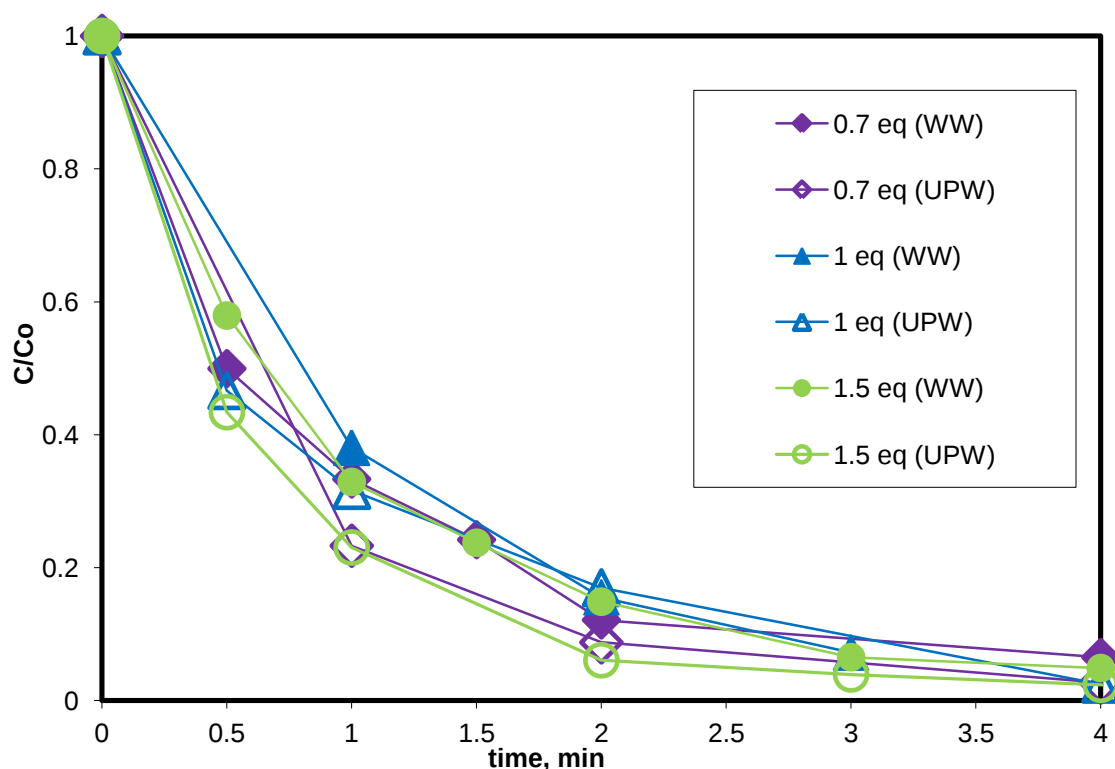
Στο διάγραμμα 3.18 παρατηρούμε ότι στη μήτρα του αποβλήτου (WW) η σερταλίνη απομακρύνεται με μειωμένο ρυθμό σε σύγκριση με την μήτρα του υπερκάθαρου νερού (UPW). Συγκεκριμένα όσο αφορά τη στοιχειομετρική συγκέντρωση 0,2 eq H_2O_2 , η σερταλίνη απομακρύνθηκε κατά 85% στη μήτρα του αποβλήτου έναντι 98% στη μήτρα του υπερκάθαρου νερού σε 10 min επεξεργασίας. Η σταθερά κινητικής της αντίδρασης εμφανίζεται να είναι μειωμένη με $k= 0,2336 \text{ min}^{-1}$ έναντι $k= 0,4392 \text{ min}^{-1}$ για τη μήτρα του υπερκάθαρου νερού. Επιπλέον, στη στοιχειομετρική συγκέντρωση 0,5 eq H_2O_2 , η σερταλίνη απομακρύνθηκε κατά 88% σε 6 min επεξεργασίας στη μήτρα του αποβλήτου ($k= 0,3826 \text{ min}^{-1}$) έναντι 98% ($k= 0,7898 \text{ min}^{-1}$) στη μήτρα του υπερκάθαρου νερού. Το γεγονός οφείλεται πιθανότατα στο ότι το φυσικό οργανικό υλικό που περιέχεται στο απόβλητο (efOM) μπορεί να απορροφήσει μέρος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, μειώνοντας έτσι τη φωτόλυση του H_2O_2 και επομένως και την απόδοση της διεργασίας (Crittenden et al., 1999). Επίσης, οργανικές, καθώς και ανόργανες ενώσεις (ανθρακικά, διττανθρακικά ιόντα κ.α) που περιέχονται στο απόβλητο πιθανότατα δρουν ως παγίδες των ριζών υδροξυλίου (scavenger) ελαττώνοντας επίσης την απόδοση της διεργασίας (Crittenden et al., 1999).



Διάγραμμα 3.18: Σύγκριση της απομάκρυνσης της σεφτραλίνης ($C_0 = 10 \text{ mg/L}$, $V_0 = 450 \text{ mL}$) σε μήτρα αποβλήτου (WW) και υπερκάθαρου νερού (UPW) στις στοιχειομετρικές συγκεντρώσεις 0,2 και 0,5 eq H_2O_2 .

3.4.2 Σύγκριση στις στοιχειομετρικές συγκεντρώσεις 0,7, 1 και 1,5 eq H_2O_2

Και στις περιπτώσεις αυτές παρατηρούμε ότι η ταχύτητα απομάκρυνσης της σεφτραλίνης είναι ελάχιστα γρηγορότερη στη μήτρα του υπερκάθαρου νερού έναντι της μήτρας του αποβλήτου (διάγραμμα 3.19). Αναλυτικότερα, στην στοιχειομετρική συγκέντρωση 0,7 eq H_2O_2 η σεφτραλίνη απομακρύνθηκε κατά 97% σε 4 min επεξεργασίας έναντι 94% στην μήτρα του αποβλήτου στο ίδιο χρονικό διάστημα. Οι αντίστοιχες τιμές της σταθεράς κινητικής είναι $k = 0,9894 \text{ min}^{-1}$ για τη μήτρα του υπερκάθαρου και $k = 0,7074 \text{ min}^{-1}$ για τη μήτρα του αποβλήτου. Στην στοιχειομετρική συγκέντρωση 1 eq H_2O_2 η σεφτραλίνη απομακρύνθηκε εξίσου κατά 93% σε 2 min επεξεργασίας με κινητική σταθερά $k = 0,9361$ και $k = 0,8982$ στη μήτρες του υπερκάθαρου νερού και του αποβλήτου αντίστοιχα. Τέλος, στη στοιχειομετρική συγκέντρωση 1,5 eq H_2O_2 η σεφτραλίνη απομακρύνθηκε κατά 98% στη μήτρα του υπερκάθαρου νερού ($k = 1,4272 \text{ min}^{-1}$), ενώ στη μήτρα του αποβλήτου κατά 95% ($k = 0,9419 \text{ min}^{-1}$) στο ίδιο χρονικό διάστημα.

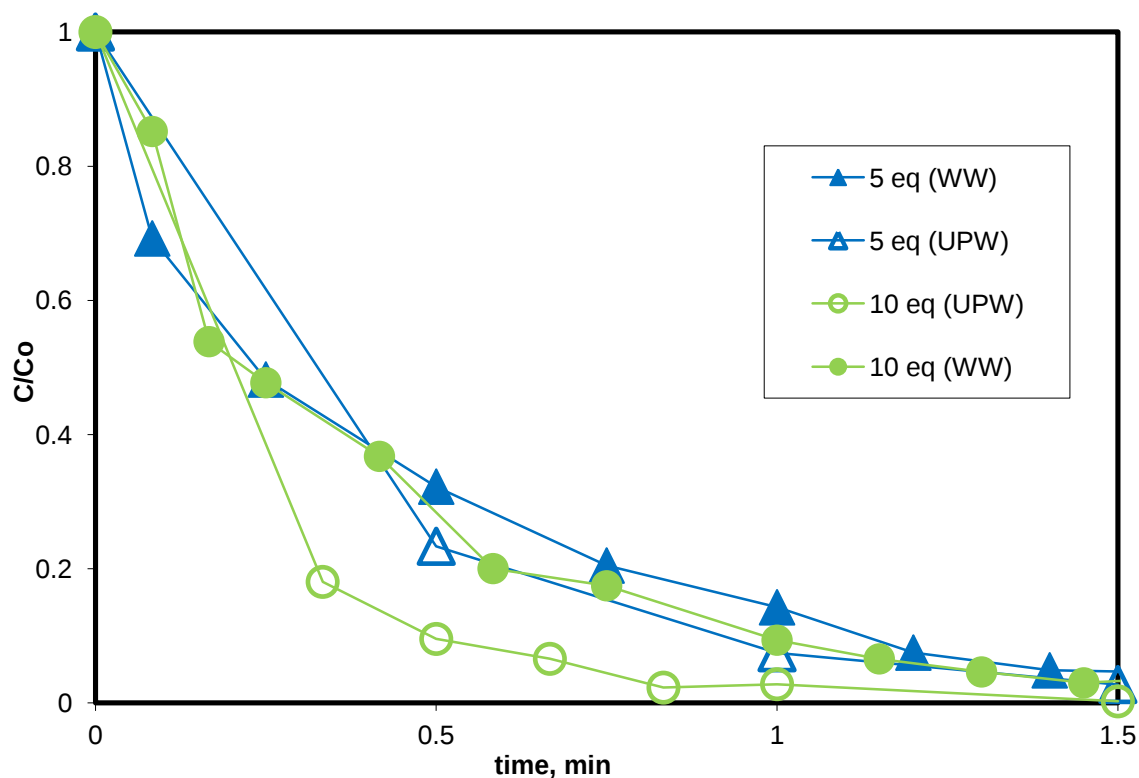


Διάγραμμα 3.19: Σύγκριση της απομάκρυνση της σετραλίνης ($C_0 = 10 \text{ mg/L}$, $V_0 = 450 \text{ mL}$) σε μήτρα αποβλήτου (WW) και υπερκάθαρου νερού (UPW) στις στοιχειομετρικές συγκεντρώσεις 0.7, 1 και 1.5 eq H_2O_2 .

3.4.3 Σύγκριση στις στοιχειομετρικές συγκεντρώσεις 5 και 10 eq H_2O_2

Από το διάγραμμα 3.20 παρατηρούμε ότι στη στοιχειομετρική συγκέντρωση H_2O_2 η σετραλίνη απομακρύνθηκε κατά 97% σε 1,5 min επεξεργασίας στη μήτρα του υπερκάθαρου νερού ($k = 2,4908 \text{ min}^{-1}$), ενώ στη μήτρα του αποβλήτου κατά 95% σε 1,4 min ακτινοβολήσης ($k = 2,1316 \text{ min}^{-1}$). Στη στοιχειομετρική συγκέντρωση 10 eq H_2O_2 η σετραλίνη απομακρύνθηκε κατά 100% στη μήτρα του υπερκάθαρου νερού ($k = 4,4763 \text{ min}^{-1}$) και κατά 99% στη μήτρα του αποβλήτου ($k = 2,4089 \text{ min}^{-1}$) σε 1,5 min επεξεργασίας.

Συμπερασματικά, φαίνεται ότι η σχετικά μικρότερη ταχύτητα απομάκρυνσης στη μήτρα του αποβλήτου πιθανόν οφείλεται στη κατανάλωση των ριζών υδροξυλίου από το χουμικό υλικό που περιέχεται στο απόβλητο ή ακόμη στην απορρόφηση μέρους της προσπίπτουσας ακτινοβολίας από αυτά, με αποτέλεσμα την ελάττωση της απόδοσης της διεργασίας.



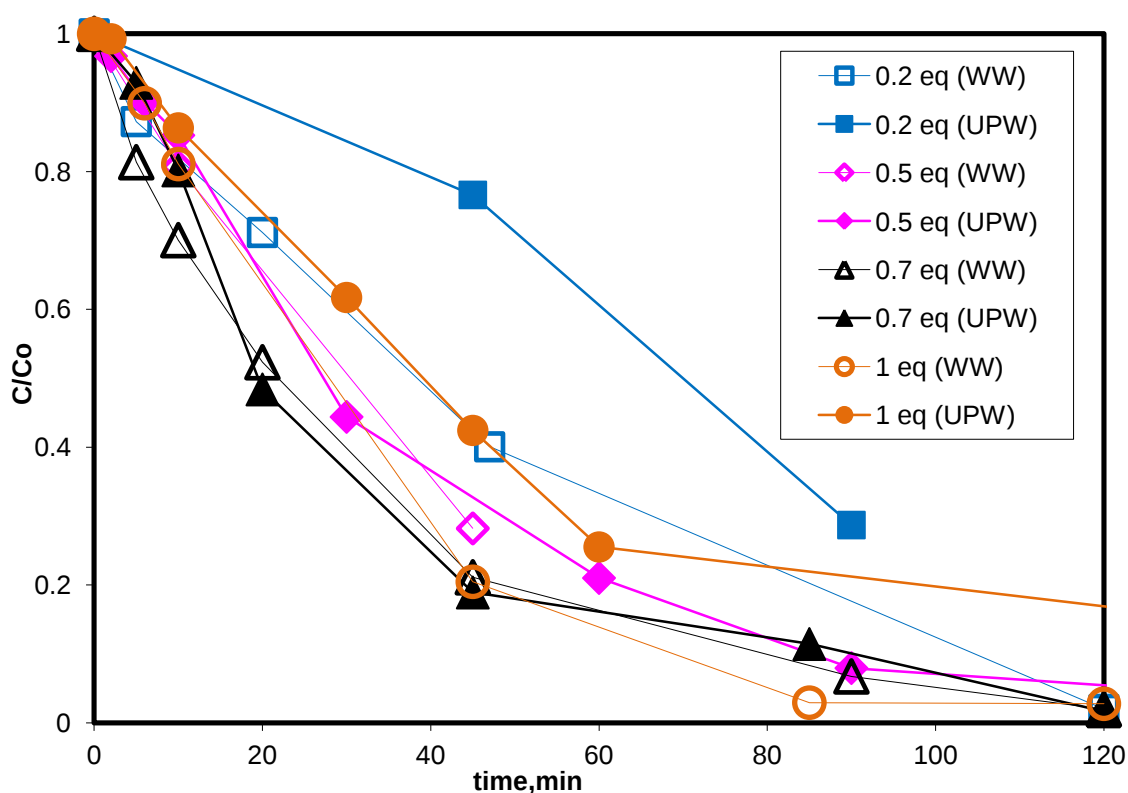
Διάγραμμα 3.20: Σύγκριση της απομάκρυνση της σερτραλίνης ($C_0 = 10 \text{ mg/L}$, $V_0 = 450 \text{ mL}$) σε μήτρα αποβλήτου (WW) και υπερκάθαρου νερού (UPW) στις στοιχειομετρικές συγκεντρώσεις 5 και 10 eq H_2O_2 .

Πίνακας 3.9: Συνοπτικός πίνακας της σταθεράς αντίδρασης απομάκρυνσης της σερτραλίνης k στη μήτρα υπερκάθαρου νερού (UPW) και στη μήτρα του αποβλήτου (WW).

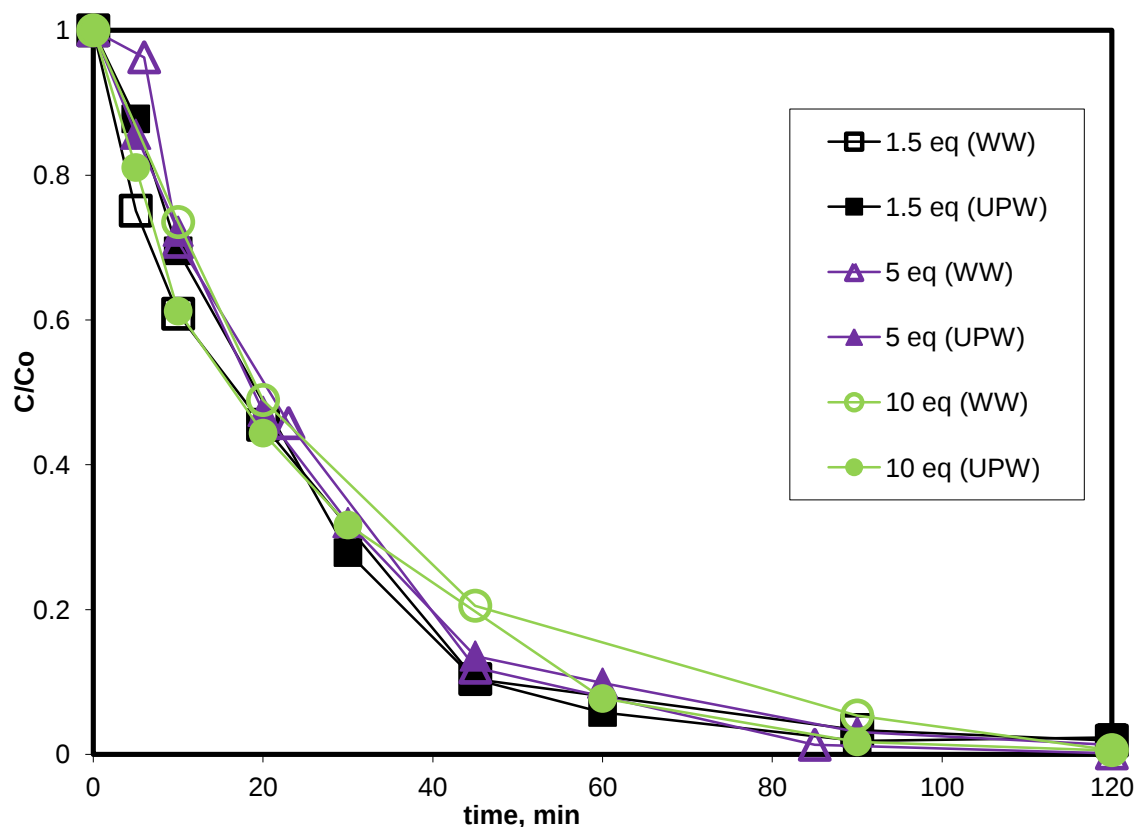
Στοιχειομετρική συγκέντρωση H_2O_2 (eq)	Σταθερά κινητικής αντίδρασης K (min^{-1}) (UPW)	Συντελεστής Συσχέτισης R^2 (UPW)	Σταθερά κινητικής αντίδρασης K (min^{-1}) (WW)	Συντελεστής Συσχέτισης R^2 (WW)
0,2	0,4392	0,9955	0,2336	0,9917
0,5	0,7898	0,9988	0,3826	0,997
0,7	0,9894	0,9222	0,7074	0,8578
1	0,9361	0,9815	0,8982	0,9966
1,5	1,4272	0,9955	0,9419	0,9905
5	2,4908	0,9897	2,1316	0,9854
10	4,4763	0,9831	2,4089	0,9917

3.5 Σύγκριση της μεταβολής του H_2O_2 στη μήτρα του αποβλήτου και του υπερκάθαρου νερού

Σε γενικές γραμμές παρουσιάστηκε μια όμοια μεταβολή της συγκέντρωσης του H_2O_2 κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας της σερτραλίνης ($C_0 = 10 \text{ mg/L}$, $V_0 = 450 \text{ mL}$) τόσο στη μήτρα του αποβλήτου όσο και στη μήτρα του υπερκάθαρου νερού. Η μόνη διαφορά στη ταχύτητα διάσπασης του H_2O_2 εμφανίστηκε στα πειράματα με στοιχειομετρικές συγκεντρώσεις 0,2 και 1 eq H_2O_2 , στα οποία το H_2O_2 καταναλώθηκε γρηγορότερα στη μήτρα του αποβλήτου από ότι στη μήτρα του υπερκάθαρου νερού. Στα διαγράμματα 3.21 και 3.22 απεικονίζεται η μεταβολή του H_2O_2 τις 2 μήτρες που χρησιμοποιήθηκαν, ενώ στον πίνακα 3.10 γίνεται σύγκριση της σταθεράς της αντίδρασης k της μεταβολής του H_2O_2 .



Διάγραμμα 3.21: Σύγκριση της μεταβολής του H_2O_2 κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας της σερτραλίνης ($C_0 = 10 \text{ mg/L}$, $V_0 = 450 \text{ mL}$) στη μήτρα του αποβλήτου (WW) και υπερκάθαρου νερού (UPW), στις στοιχειομετρικές συγκεντρώσεις 0,2, 0,5, 0,7 και 1 eq H_2O_2 .



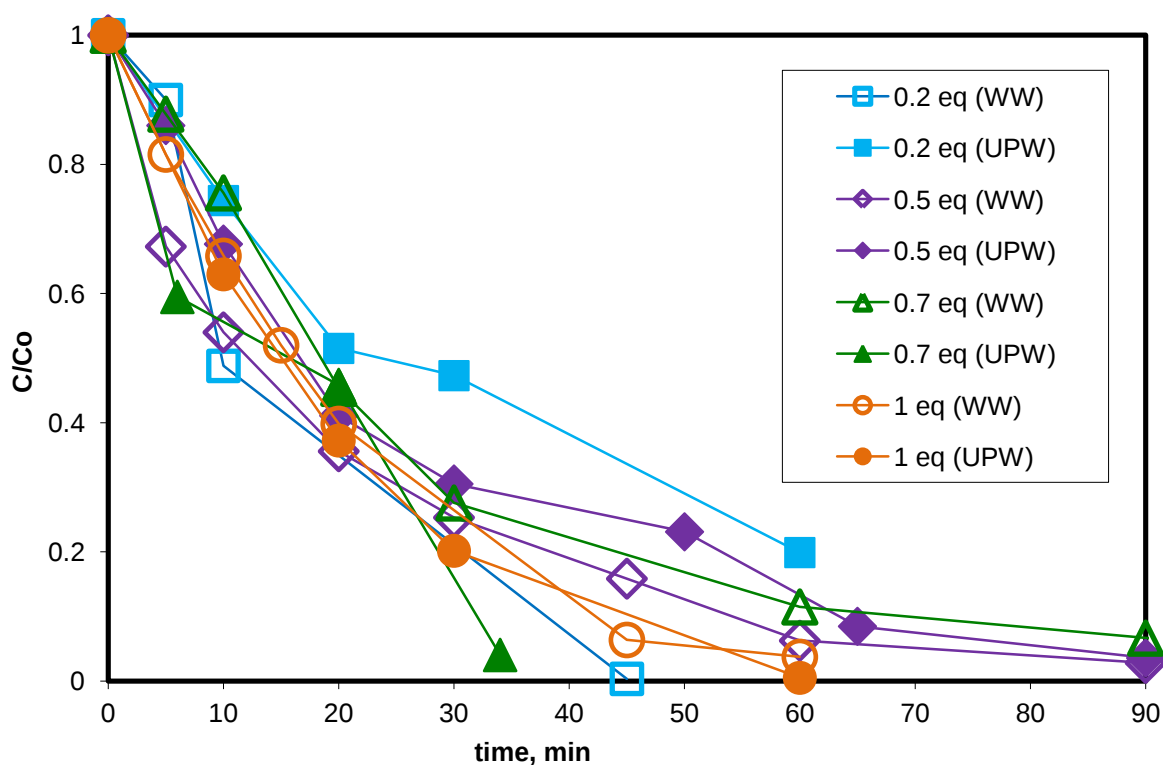
Διάγραμμα 3.22: Σύγκριση της μεταβολής του H_2O_2 κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας της σεφτραλίνης ($C_0 = 10 \text{ mg/L}$, $V_0 = 450 \text{ mL}$) στη μήτρα του αποβλήτου (WW) και υπερκάθαρου νερού (UPW), στις στοιχειομετρικές συγκεντρώσεις 1,5, 5 και 10 eq H_2O_2 .

Πίνακας 3.10: Σύγκριση της σταθεράς αντίδρασης μεταβολής του H_2O_2 k στη μήτρα του υπερκάθαρου νερού (UPW) και στη μήτρα του αποβλήτου (WW) κατά τη διάρκεια επεξεργασίας της σεφτραλίνης ($C_0 = 10 \text{ mg/L}$, $V_0 = 450 \text{ mL}$).

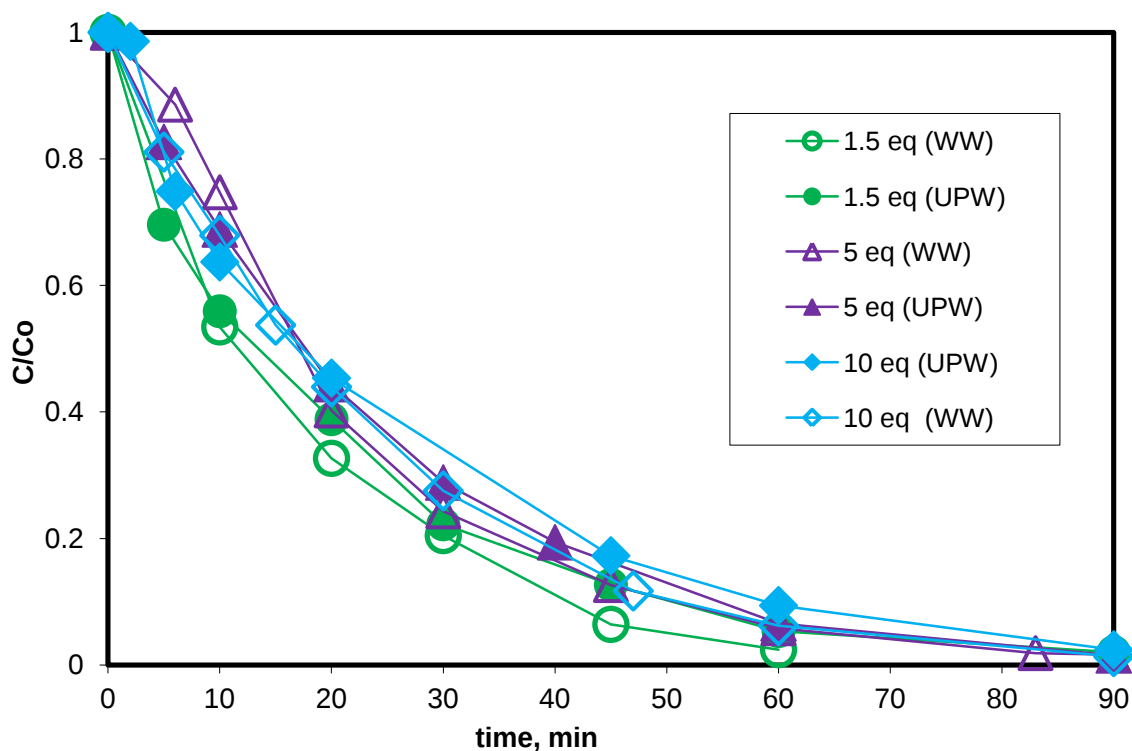
Στοιχειομετρική συγκέντρωση H_2O_2 (eq)	Σταθερά κινητικής αντίδρασης $K \text{ (min}^{-1}\text{)}$ (UPW)	Συντελεστής Συσχέτισης R^2 (UPW)	Σταθερά κινητικής αντίδρασης $K \text{ (min}^{-1}\text{)}$ (WW)	Συντελεστής Συσχέτισης R^2 (WW)
0,2	0,0123	0,8815	0,0307	0,9613
0,5	0,0273	0,9949	0,0278	0,9954
0,7	0,026	0,985	0,031	0,9925
1	0,018	0,9862	0,0399	0,9872
1,5	0,0457	0,9928	0,0403	0,969
5	0,0392	0,9936	0,0489	0,9834
10	0,0438	0,9961	0,0331	0,9973

3.6 Σύγκριση της φωτόλυσης του H_2O_2 στη μήτρα του αποβλήτου και του υπερκάθαρου νερού χωρίς την παρουσία της σερτραλίνης

Αν συγκρίνουμε τη φωτόλυση του H_2O_2 δίχως την παρουσία της σερτραλίνης στη μήτρα του υπερκάθαρου νερού και στη μήτρα του αποβλήτου (διαγράμματα 3.23, 3.24), παρατηρούμε ότι σε γενικές γραμμές το H_2O_2 φωτολύεται με τον ίδιο ρυθμό και στις 2 μήτρες έχοντας παραπλήσιες τιμές σταθεράς κινητικής k (πίνακας 3.11). Οι τυχόν παρεκκλίσεις ιδιαίτερα στις χαμηλές συγκεντρώσεις του H_2O_2 (0.2, 0.5, 0.7 eq H_2O_2) ίσως οφείλονται στην περιορισμένη δυνατότητα της μεθόδου μέτρησης του H_2O_2 στις χαμηλές συγκεντρώσεις. Επομένως, η μήτρα του αποβλήτου δεν φαίνεται να επηρεάζει την ταχύτητα φωτόλυσης του H_2O_2 .



Διάγραμμα 3.23: Σύγκριση της φωτόλυσης του H_2O_2 χωρίς την παρουσία της σερτραλίνης στη μήτρα του αποβλήτου (WW) και υπερκάθαρου νερού (UPW), στις στοιχειομετρικές συγκεντρώσεις 0,2, 0,5, 0,7 και 1 eq H_2O_2 .



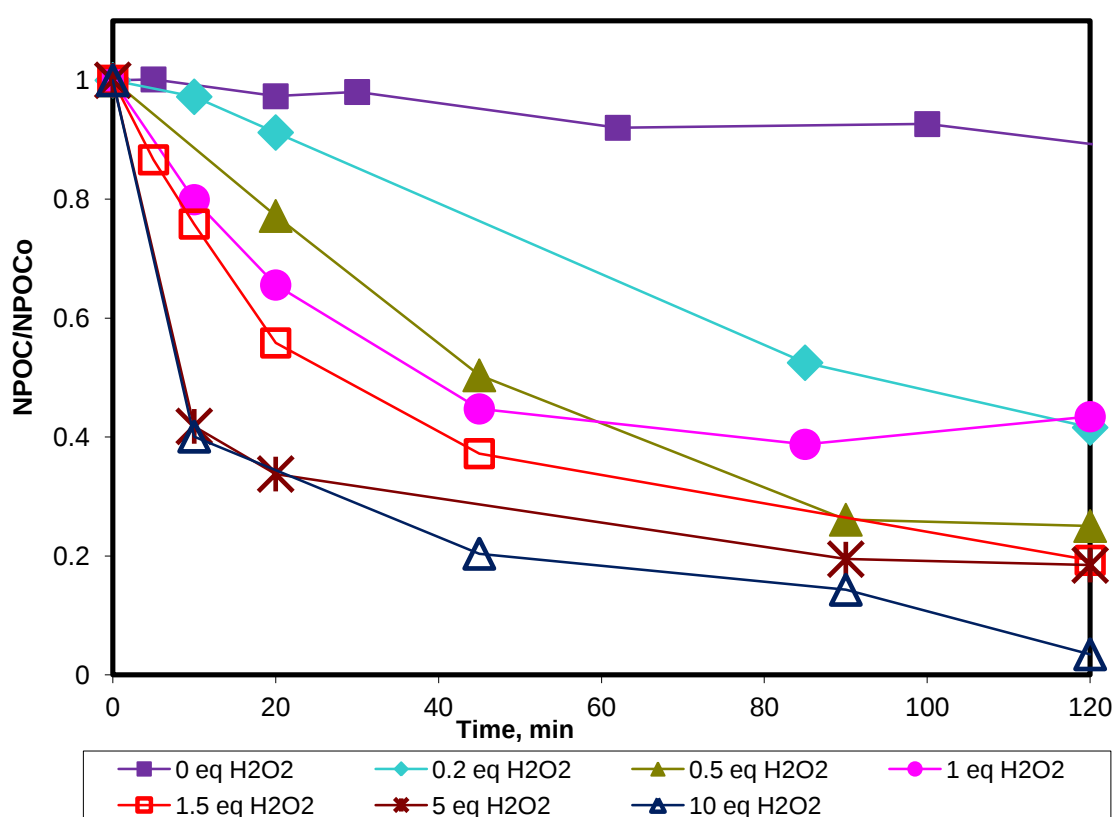
Διάγραμμα 3.24: Σύγκριση της φωτόλυσης του H_2O_2 χωρίς την παρουσία της σερετραλίνης στη μήτρα του αποβλήτου (WW) και υπερκάθαρου νερού (UPW), στις στοιχειομετρικές συγκεντρώσεις 1,5, 5 και 10 eq H_2O_2 .

Πίνακας 3.11: Σύγκριση της σταθεράς αντίδρασης k κατά τη φωτόλυση του H_2O_2 χωρίς την παρουσία της σερετραλίνης στη μήτρα υπερκάθαρου νερού (UPW) και μήτρα αποβλήτου (WW).

Στοιχειομετρική συγκέντρωση H_2O_2 (eq)	Σταθερά κινητικής αντίδρασης K (min^{-1}) (UPW)	Συντελεστής Συσχέτισης R^2 (UPW)	Σταθερά κινητικής αντίδρασης K (min^{-1}) (WW)	Συντελεστής Συσχέτισης R^2 (WW)
0,2	0,0276	0,9902	0,1217	0,9758
0,5	0,0364	0,9815	0,0453	0,9788
0,7	0,094	0,9996	0,0374	0,9861
1	0,0517	0,9947	0,0567	0,9693
1,5	0,0483	0,9937	0,0602	0,9928
5	0,0433	0,9938	0,0472	0,9953
10	0,0394	0,9979	0,0466	0,9967

3.7 Απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα στη μήτρα του αποβλήτου

Παράλληλα με τις μετρήσεις της απομάκρυνσης της σερτραλίνης αρχικής συγκέντρωσης 10 mg/L στη μήτρα του αποβλήτου, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις του ολικού οργανικού άνθρακα (NPOC) ($\text{NPOC}_0 = 12 \text{ mg/L}$). Από το διάγραμμα 3.25 παρατηρούμε ότι αύξηση της συγκέντρωσης του H_2O_2 επιφέρει αύξηση της ταχύτητας απομάκρυνσης του ολικού οργανικού άνθρακα από το διάλυμα. Συγκεκριμένα, η προσθήκη μικρής ποσότητας H_2O_2 (0,2 eq) επιφέρει αύξηση της ταχύτητας απομάκρυνσης κατά 48%. Στην στοιχειομετρική συγκέντρωση 0,5, 1 και 1,5 eq H_2O_2 ο άνθρακας απομακρύνθηκε κατά 75%, 57% και 81%. Τέλος, στις συγκεντρώσεις 5 και 10 eq H_2O_2 ο άνθρακας απομακρύνθηκε κατά 82% και 97% αντίστοιχα.



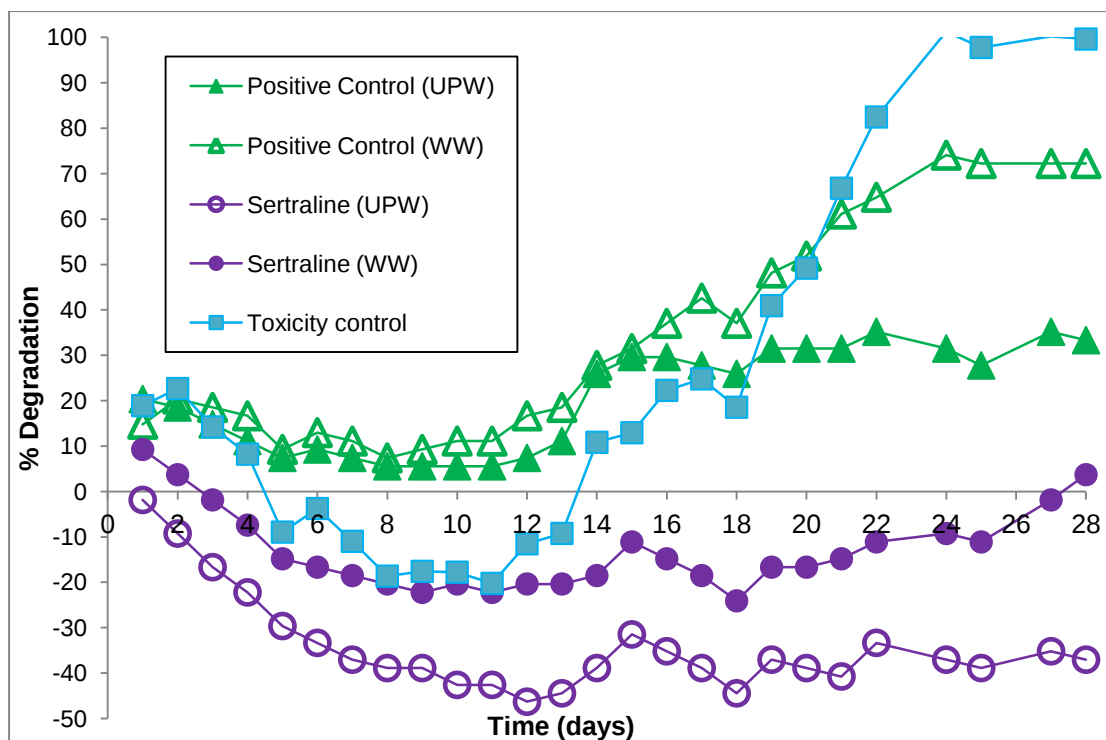
Διάγραμμα 3.25: Απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα (NPOC) που περιέχεται σε διάλυμα σερτραλίνης αρχικής συγκεντρώσεως 10 mg/L ($\text{NPOC}_0 = 12 \text{ mg/L}$) και όγκου $V = 450 \text{ mL}$.

3.8 Βιο-αποδόμηση της σερτραλίνης

Πείραμα 1

Όπως αναφέραμε στο πειραματικό μέρος (ενότητα 2.6), η πιθανή βιο-αποδομησιμότητα της σερτραλίνης ελέγχθηκε μέσω της μεθόδου OECD 301 F. Στο πείραμα αυτό ελέγχθηκε η βιο-αποδόμηση διαλύματος σερτραλίνης αρχικής συγκέντρωσης 10 mg/L σε μέτρα υπερκάθαρου νερού και αποβλήτου. Από το

διάγραμμα 3.26 παρατηρούμε ότι το οξικό νάτριο που αποτελούσε το "positive control" βιο-αποδομήθηκε στη μήτρα του αποβλήτου (WW), με το "χρονικό παράθυρο" να εμφανίζεται την 12^η ημέρα εμφανίζοντας συνολική αποδόμηση 72% στις 28 ημέρες. Επομένως, η βιομάζα που χρησιμοποιήθηκε στο τεστ ήταν βιώσιμη και ενεργή. Αντίθετα, το οξικό νάτριο στη μήτρα του υπερκάθαρου νερού βιο-αποδομήθηκε μερικώς κατά περίπου 35%, με αποτέλεσμα να μην εκπληρώνεται το κριτήριο της μεθόδου για άμεση βιο-αποδόμηση (60% βιο-αποδόμηση σε χρονικό παράθυρο 10 ημερών). Το γεγονός αυτός οφείλεται κατά πάσα πιθανότητα σε σφάλματα μέτρησης λόγω έλλειψης επαναληψιμότητας των μετρήσεων στις 2 φιάλες BOD. Παρόλα αυτά, οι μικροοργανισμοί δεν κατόρθωσαν να βιο-αποδομήσουν τη σερτραλίνη σε καμία από τις 2 μήτρες που χρησιμοποιήθηκαν. Όπως παρατηρούμε στο διάγραμμα 3.26 η ποσότητα του διαλυμένου οξυγόνου που καταναλώθηκε στις φιάλες που περιείχαν τη σερτραλίνη (test suspension) ήταν μικρότερη από το οξυγόνο που καταναλώθηκε λόγω της ενδογενούς αναπνοής, με αποτέλεσμα να προκύπτουν αρνητικές τιμές βιο-αποδόμησης της σερτραλίνης. Άρα, είναι φανερό ότι η σερτραλίνη δεν βιο-αποδομήθηκε. Ο χρόνος ημι-ζωής της σερτραλίνης στο υπερκάθαρο νερό υπολογίστηκε σε περίπου 20 ημέρες. Η αδυναμία των μικροοργανισμών να αποδομήσουν τη σερτραλίνη οφείλεται στην πιθανή τοξικότητα της σερτραλίνης ή στην απουσία κατάλληλων ενζύμων. Τέλος, με τον έλεγχο τοξικότητας (Toxicity control) ερευνήθηκε η βιο-αποδόμηση της σερτραλίνης παρουσία του οξικού νατρίου, μιας εύκολα βιο-αποδομήσιμης ένωσης. Από το διάγραμμα παρατηρούμε ότι το μίγμα σερτραλίνης - οξικού νατρίου βιο-αποδομήθηκε (100% του ThOD), ποσοστό εμφανώς υψηλότερο από το άθροισμα της αποδόμησης της σερτραλίνης και του οξικού νατρίου (positive control και test suspension). Επομένως, η σερτραλίνη δεν αποτέλεσε ανασταλτικό παράγοντα στους μικροοργανισμούς να βιο-αποδομήσουν το οξικό νάτριο. Αντιθέτως, φαίνεται να επέδρασε θετικά ωθώντας την βιο-αποδόμηση της σερτραλίνης μέσω άλλων μεταβολικών μονοπατιών, δίχως όμως, να επιτευχθεί η άμεση βιο-αποδομήσή της στο χρονικό διάστημα των 28 ημερών.

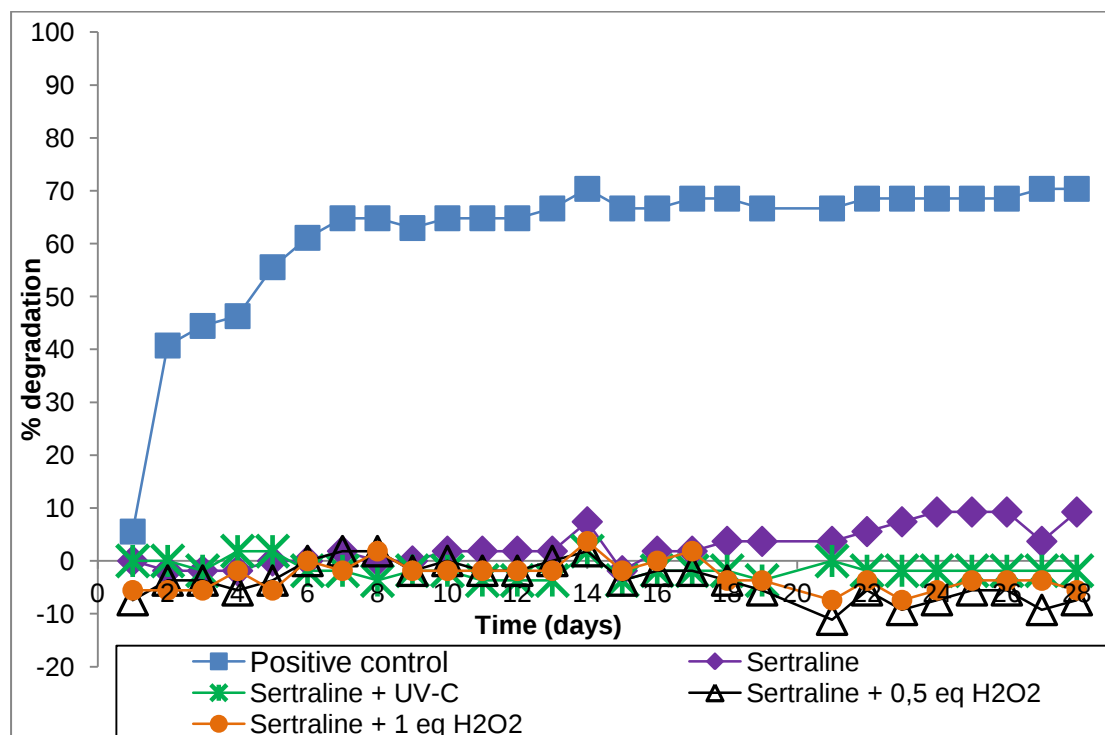


Διάγραμμα 3.26: Αερόβια βιο-αποδόμηση της σερτραλίνης χρησιμοποιώντας τη μέθοδο OECD 301 F. Έλεγχος: (Α) Ενεργότητας βιομάζας (Positive Control, CH_3COONa UPW, WW). (Β) βιο-αποδόμησης διαλύματος σερτραλίνης αρχικής συγκέντρωσης 10 mg/L σε μήτρα υπερκάθαρου νερού και αποβλήτου (Test suspension, Sertraline, UPW, WW). (Γ) έλεγχος τοξικότητας (Toxicity control, CH_3COONa + Sertraline).

Πείραμα 2

Στη συνέχεια μελετήθηκε η πιθανή βιο-αποδόμηση της σερτραλίνης ($C_0 = 50 \text{ mg/L}$) αφού προηγουμένως είχε υποβληθεί σε επεξεργασία φωτόλυσης χωρίς την παρουσία H_2O_2 , επεξεργασία παρουσία H_2O_2 στοιχειομετρικής συγκέντρωσης 0,5 eq και επεξεργασία στην στοιχειομετρική συγκέντρωσης 1 eq H_2O_2 . Όπως παρατηρούμε στο διάγραμμα 3.27 η επεξεργασία του διαλύματος σερτραλίνης δεν δημιουργήσε προϋποθέσεις βιο-αποδόμησης. Το γεγονός αυτό ίσως οφείλεται στον μη σχηματισμό απλούστερων παραπροϊόντων σε σύγκριση με την ένωση της σερτραλίνης, με αποτέλεσμα οι μικροοργανισμοί να μην διαθέτουν τα κατάλληλα ένζυμα για την αποδόμησή τους. Παράλληλα, τα παραπροϊόντα που σχηματίστηκαν ενδέχεται να έχουν τοξικότερη επίδραση στους μικροοργανισμούς από ότι η σερτραλίνη, καθώς στο ανεπεξέργαστο διάλυμα σερτραλίνης παρατηρήθηκε μια μικρή βιο-αποδόμηση της τάξης του 9% ενώ στα επεξεργασμένα διαλύματα σχεδόν μηδενική. Πιθανότατα θα ήταν αναγκαίο το διάλυμα της σερτραλίνης να επεξεργαστεί για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα με σκοπό να δημιουργηθούν εύκολα βιο-αποδομήσιμες ενώσεις. Τέλος, θα ήταν ενδιαφέρον να μελετηθεί η βιο-αποδόμηση παρουσία του οξικού νατρίου, το οποίο ίσως να εντείνει την αποδόμηση μέσω άλλων μεταβολικών μονοπατιών. Ο

χρόνος ημι-ζωής της σερτραλίνης στο αναπεξέργαστο διαλύμα (test suspension 1) υπολογίστηκε σε περίπου 90 ημέρες. Η μη άμεση βιο-αποδόμηση της σερτραλίνης συμπίπτει με τις αναφορές της βιβλιογραφίας (Marsha and Armbrust, 2006; Styrihave et al., 2011).



Διάγραμμα 3.27: Αερόβια βιο-αποδόμηση της σερτραλίνης χρησιμοποιώντας τη μέθοδο OECD 301 F. Έλεγχος: (Α) Ενεργότητας βιομάζας (Positive Control, CH₃COONa). (Β) βιο-αποδόμησης διαλύματος σερτραλίνης αρχικής συγκέντρωσης 50 mg/L (Test suspension 1). (Γ) βιο-αποδόμησης σερτραλίνης + UV-C (Test suspension 2). (Δ) βιο-αποδόμησης σερτραλίνης + 0,5 eq H₂O₂ (Test suspension 3). (Ε) βιο-αποδόμησης σερτραλίνης + 1 eq H₂O₂ (Test suspension 4).

Κεφάλαιο 4 Συμπεράσματα

- Η σερτραλίνη δεν αποδομήθηκε όταν το H_2O_2 χρησιμοποιήθηκε χωρίς την παρουσία της ακτινοβολίας UV-C. Από την άλλη πλευρά, οι διεργασίες UV και UV/ H_2O_2 αποδείχτηκαν αποτελεσματικές στην απομάκρυνση της σερτραλίνης.
- Η απομάκρυνση της σερτραλίνης μέσω της διεργασίας UV/ H_2O_2 ήταν αποτελεσματικότερη από τη διεργασία UV.
- Η απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα μέσω της διεργασίας UV δεν ήταν σημαντική (12%). Αντίθετα, ο συνδυασμός UV/ H_2O_2 ήταν αποτελεσματικότερος, καθώς παρατηρήθηκε απομάκρυνση έως 86%.
- Η φωτόλυση της σερτραλίνης (χωρίς την παρουσία του H_2O_2) σε pH=4 προκάλεσε ελάττωση της ταχύτητας απομάκρυνσης της σερτραλίνης, έναντι σε φυσικό pH (5,5), pH= 7 και pH= 8.
- Η διάσπαση της σερτραλίνης σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις απουσία του H_2O_2 ακολούθησε κινητική 1^{ης} τάξης με $k_{average}= 0,0263 \text{ min}^{-1}$, ενώ η διάσπαση της σερτραλίνης ($C_0= 10 \text{ mg/L}$) με την παρουσία του H_2O_2 ακολούθησε κινητική ψεύδο-πρώτης τάξης (με k μεταξύ 0,4392 - 4,4763 min^{-1})
- Αύξηση της συγκέντρωσης του H_2O_2 προκάλεσε αύξηση της ταχύτητας απομάκρυνσης της σερτραλίνης και του ολικού οργανικού άνθρακα.
- Η γρηγορότερη απομάκρυνση της σερτραλίνης στη μήτρα του υπερκάθαρου παρουσιάστηκε στη δεκαπλάσια στοιχειομετρική συγκέντρωση σερτραλίνης - H_2O_2 (446 $\text{mg/L } H_2O_2$). Υψηλότερες συγκεντρώσεις H_2O_2 δεν επέφεραν αύξησης της ταχύτητας απομάκρυνσης της σερτραλίνης και του ολικού οργανικού άνθρακα λόγω της παρεμπόδισης σχηματισμού ριζών υδροξυλίου (scavenger).
- Από τις μετρήσεις του ολικού οργανικού άνθρακα παρατηρούμε ότι δεν επιτεύχθηκε η πλήρης ανοργανοποίηση του ρύπου, γεγονός που ίσως να οφείλεται κυρίως στην αργή διάσπαση του H_2O_2 λόγω του χαμηλού συντελεστή μοριακής απορρόφησης του H_2O_2 .
- Η φωτόλυση της σερτραλίνης (χωρίς την παρουσία του H_2O_2) στη μήτρα του αποβλήτου ήταν ελαφρώς γρηγορότερη απ' ό,τι στη μήτρα του υπερκάθαρου νερού. Φαίνεται, δηλαδή, ότι η ύπαρξη του efOM δεν μειώνει την απόδοση της διεργασίας, αντιθέτως την ενισχύει μέσω της παραγωγής δραστικών ριζών.
- Η απομάκρυνση της σερτραλίνης με παρουσία του H_2O_2 ήταν ελαφρώς γρηγορότερη στη μήτρα του υπερκάθαρου έναντι της μήτρας του αποβλήτου,

γεγονός που πιθανόν οφείλεται στην κατανάλωση των ριζών υδροξυλίου από το χουμικό υλικό που περιέχεται στο απόβλητο.

- Η διάσπαση του H_2O_2 κατά την επεξεργασία της σετραλίνης ακολούθησε κινητική ψεύδο-πρώτης τάξης, ενώ η φωτόλυση του H_2O_2 δίχως την παρουσία της σετραλίνης ακολούθησε κινητική πρώτης τάξης. Στις συγκεντρώσεις 30 και 40 eq η μεταβολή του H_2O_2 ακολούθησε κινητική μηδενικής τάξης.
- Το H_2O_2 διασπάστηκε σχετικά γρηγορότερα χωρίς την παρουσία της σετραλίνης και στις 2 μήτρες που χρησιμοποιήθηκαν.
- Η υδατική μήτρα δεν φαίνεται να επηρεάζει την ταχύτητα διάσπασης του H_2O_2 .
- Πειράματα άμεσης βιο-αποδόμησης έδειξαν ότι η σετραλίνη δεν βιο-αποδομείται άμεσα, ενώ ο χρόνος ημι-ζώης υπολογίστηκε σε περίπου 90 ημέρες.
- Η προ-επεξεργασία της σετραλίνης μέσω των διεργασιών UV και UV/ H_2O_2 δεν συνέβαλε στην βιο-αποδόμησή της.

Βιβλιογραφία

Ελληνική:

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

Κατσώνη, Α., 2010. Μηχανιστική μελέτη της καταλυτικής υγρής οξειδωσης του βενζοϊκού οξέος με ιόντα χαλκού. Μεταπτυχιακή Διατριβή, διατριβή, Γενικό τμήμα επιστημών, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

Κωνσταντίνου., Ι., 2006. Προηγμένες Τεχνολογίες Προστασίας Περιβάλλοντος. Πανεπιστημιακές σημειώσεις. Τμήμα Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων, Αγρίνιο 2006.

Ξεκουκουλωτάκης, Ν., 2008. Προηγμένες Διεργασίες Οξειδωσης 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.

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

Ξένη:

Abramovic, B.F., Banic', N.D., Šojic, D.V., 2010. Degradation of thiacloprid in aqueous solution by UV and UV/H₂O₂ treatments. *Chemosphere* 81, 114-119.

Alaton, I.A., Balcioglu, I.A., Bahnemann, D.W., 2002. Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes. *Water Research* 36, 1143-1154.

Aleboyeh, A., Kasiri, M.B., Olya, M.E., Aleboyeh, H., 2008. Prediction of azo dye decolorization by UV/H₂O₂ using artificial neural networks. *Dyes and Pigments* 77, 288-294.

AlHamed, F.H., Rauf, M.A., Ashraf, S.S., 2009. Degradation studies of Rhodamine B in the presence of UV/H₂O₂. *Desalination* 239, 159-166.

Bosch, M.E., Ruiz Sanchez, A.J., Rojas, F.S., Ojeda, C.B., 2008. Analytical methodologies for the determination of sertraline. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 48, 1290-1302.

Bottoni, P., Caroli, S., Caracciolo, A.B., 2010. Pharmaceuticals as priority water Contaminants. *Toxicological & Environmental Chemistry* Vol. 92, No. 3, 549-565.

Brausch, J.M., Connors, K.A., Brooks, B.W., Rand, G.M., 2012. Human Pharmaceuticals in the Aquatic Environment: A Review of Recent Toxicological Studies and Considerations for Toxicity Testing. In: *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 218, D.M. Whitacre (ed.), Springer Science+Business Media, USA.

Brooks, B.W., Chambliss, C.K., Stanley, J.K., Ramirez, A., 2005. Determination of select antidepressants in fish from an effluent-dominated stream. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 24, No. 2, pp. 464-469.

Calisto, V., Esteves, V.I., 2009. Psychiatric pharmaceuticals in the environment. *Chemosphere* 77, 1257-1274.

Chenxi, W., Spongberg, A.L., Witter, J.D., 2008. Determination of the persistence of pharmaceuticals in biosolids using liquid-chromatography tandem mass spectrometry. *Chemosphere* 73, 511-518.

Crittenden, J.C., Hu, S., Hand, D.W., Green, S.A., 1999. A kinetic model for H₂O₂/UV process in a completely mixed batch reactor. *Wat. Res.* Vol. 33, No. 10, 2315-2328.

Foster, H.R., Burton, A.G., Basu, N., Werner, E.E., 2010. Chronic exposure to fluoxetine (Prozac) causes developmental delays in *Rana pipiens* larvae. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 29, No. 12, pp. 2845-2850.

Johnson, B.M., Chang, Pei-Tei L., 1996. Sertraline Hydrochloride. *Analytical profiles of drug substances and excipients*, Vol 24.

Henry, T., Kwon, J.W., Armbrust, K.L., Black, M.C., 2004. Acute and chronic toxicity of five selective serotonin reuptake inhibitors in *Ceriodaphnia dubia*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 23, No. 9, pp. 2229-2233.

Hessler, D. P., Gorenflo, V., Frimmel F.H., 1993. Degradation of Aqueous Atrazine and Metazachlor Solutions by UV and UV/H₂O₂ - Influence of pH and Herbicide Concentration. *Acta hydrochim. hydrobiol.* 21, 209-214.

Kasiri, M.B., Khataee, A.R., 2011. Photooxidative decolorization of two organic dyes with different chemical structures by UV/H₂O₂ process: Experimental design. *Desalination* 270, 151-159.

Kosjek, T., Heath, E., 2010. Tools for evaluating selective serotonin re-uptake inhibitor residues as environmental contaminants. *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 29, No. 8.

Kummerer, K., 2009. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use - present knowledge and future challenges. *Journal of Environmental Management* 90, 2354-2366.

Kwon, J.W., Armbrust, K.L., 2008. Aqueous solubility, n-octanol-water partition coefficient, and sorption of five selective serotonin reuptake inhibitors to sediments and soils. *Bull Environ Contam Toxicol* 8, 128-135.

Lajeunesse, A., Gagnon, C., Gagne, F., Louis, S., Cejka, P., Sauve, S., 2011. Distribution of antidepressants and their metabolites in brook trout exposed to municipal wastewaters before and after ozone treatment - Evidence of biological effects. *Chemosphere* 83, 564-571.

Lee, H.J., Kang, D.W., Chi, J., Lee, D.H., 2003. Degradation Kinetics of Recalcitrant Organic Compounds in a Decontamination Process with UV/H₂O₂ and UV/H₂O₂/TiO₂ Processes. *Korean J. Chem. Eng.*, 20(3), 503-508.

Lopez, A., Bozzi, A., Mascolo, G., Kiwi, J., 2003. Kinetic investigation on UV and UV/H₂O₂ degradations of pharmaceutical intermediates in aqueous solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 156, 121-126.

Marsha, B., Armbrust, K., 2006. Final Report: The Environmental Occurrence, Fate, and Ecotoxicity of Selective Serotonin Reuptake Inhibitors (SSRIs) in Aquatic Environments, EPA Grant Number: R829006.

- Matilainen, A., Sillanpaa, M., 2010. Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes. *Chemosphere* 80, 351-365.
- Metcalf, C.D., Chu, S., Judt, C., Li, H., Andrews, D., 2010. Antidepressants and their metabolites in municipal wastewater and downstream exposure in an urban watershed. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 29, No. 1, pp. 79-89.
- Minagh, E., Hernan, R., O'Rourke, K., Lyng F.M., Davoren M., 2009. Aquatic ecotoxicity of the selective serotonin reuptake inhibitor sertraline hydrochloride in a battery of freshwater test species. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 72, 434- 440.
- Nagarnaik, P., Batt, A., Boulanger., B., 2011. Source characterization of nervous system active pharmaceutical ingredients in healthcare facility wastewaters. *Journal of Environmental Management* 92, 872-877.
- Nikolaou, A., Meric, S., Fatta, D., 2007. Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments. *Anal. Bioanal. Chem.* 387, 1225-1234.
- OECD Guidelines, 1993. OECD Guidelines for testing of chemicals, Paris. OECD 301A: DOC Die-away-test; OECD 301B: CO₂ Evolution test; OECD 301C: Modified MITI test (I); OECD 301D: Closed bottle test; OECD 301E: Modified OECD screening test; OECD 301F: Manometric respirometry test.
- Parsons, S.A., Williams, M., 2004. Introduction. In: *Advanced Oxidation Processes for Waste and Wastewater Treatment*, Simon Parsons (eds), IWA Publishing.
- Poulopoulos, S.G., Arvanitakis, F., Philippopoulos, C.J., 2006. Photochemical treatment of phenol aqueous solutions using ultraviolet radiation and hydrogen peroxide. *Journal of Hazardous Materials B* 129, 64-68.
- Santoke, H., Song, W., Cooper, W.J., Peake, B.M., 2012. Advanced oxidation treatment and photochemical fate of selected antidepressant pharmaceuticals in solutions of Suwannee River humic acid. *Journal of Hazardous Materials* 217-218, 382- 390.
- Sellers, R.M., 1980. Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide using Potassium Titanium (IV) Oxalate. *Analyst*, 105, 950-954.

Shen, L.Q., Beach, E.S., Xiang, Y., Tshudy, D.J., Khanina, N., Horwitz, C.P., Bier, M.E., Collins, T.J., 2011. Rapid, Biomimetic Degradation in Water of the Persistent Drug Sertraline by TAML Catalysts and Hydrogen Peroxide. *Environ. Sci. Technol.* 45, 7882-7887.

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.

Stasinakis, A.S., Petalas, A.V., Mamais, D., Thomaidis, N.S., 2008b. Application of the OECD 301F respirometric test for the biodegradability assessment of various potential endocrine disrupting chemicals. *Bioresource Technology* 99, 3458-3467.

Stefan, M.I., 2004. UV photolysis: background. In: *Advanced Oxidation Processes for Waste and Wastewater Treatment*, Simon Parsons (ed), IWA Publishing.

Styrishave, B., Halling-Sorensen, B., Ingerslev, F., 2011. Environmental risk assessment of three selective serotonin reuptake inhibitors in the aquatic environment: A case study including a cocktail scenario. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 30, No. 1, pp. 254-261.

Tuhkanen, T.A., 2004. UV/H₂O₂ processes. In: *Advanced Oxidation Processes for Waste and Wastewater Treatment*, Simon Parsons (eds), IWA Publishing.

Vasskog, T., Anderssen, T., Pedersen-Bjergaard, S., Kallenborn, R., Jensen, E., 2008. Occurrence of selective serotonin reuptake inhibitors in sewage and receiving waters at Spitsbergen and in Norway. *Journal of Chromatography A*, 1185, 194-205.

Vasskog, T., Bergersen, O., Anderssen, T., Jensen, E., Eggen, T., 2009. Depletion of selective serotonin reuptake inhibitors during sewage sludge composting. *Waste Management* 29, 2808-2815.

Walash, M.I., El-Brashy, A., El-Enany, N., and Wahba, M.E., 2010. High Performance Liquid Chromatographic Determination of Sertraline in Presence of Its Degradation Product. *Analytical Letters* 43, 1434-1447.

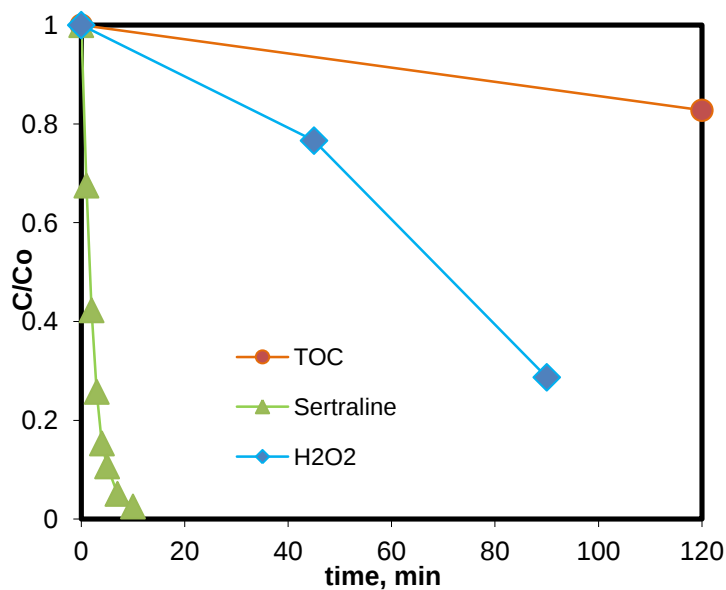
Ηλεκτρονικές διευθύνσεις

<http://en.wikipedia.org/wiki/Sertraline>

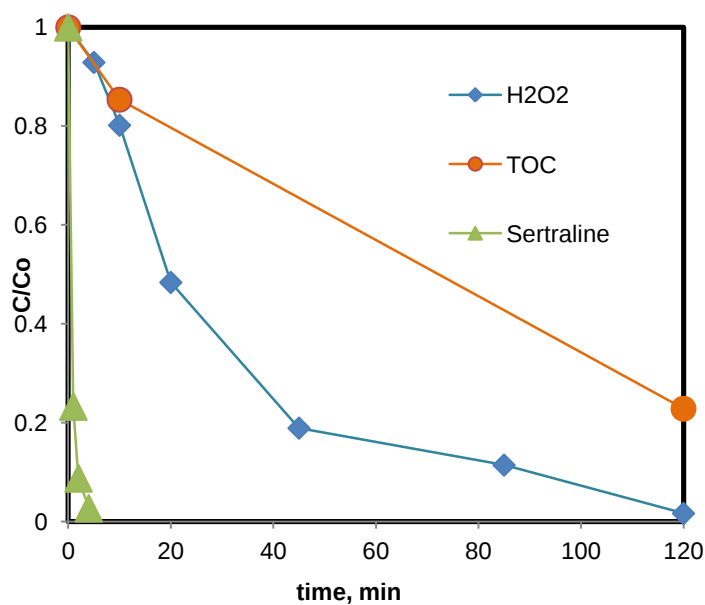
http://www.imshealth.com/ims/Global/Content/Corporate/Press%20Room/Top-Line%20Market%20Data%20&%20Trends/2011%20Top-line%20Market%20Data/Top_Products_by_RX.pdf

Παράρτημα

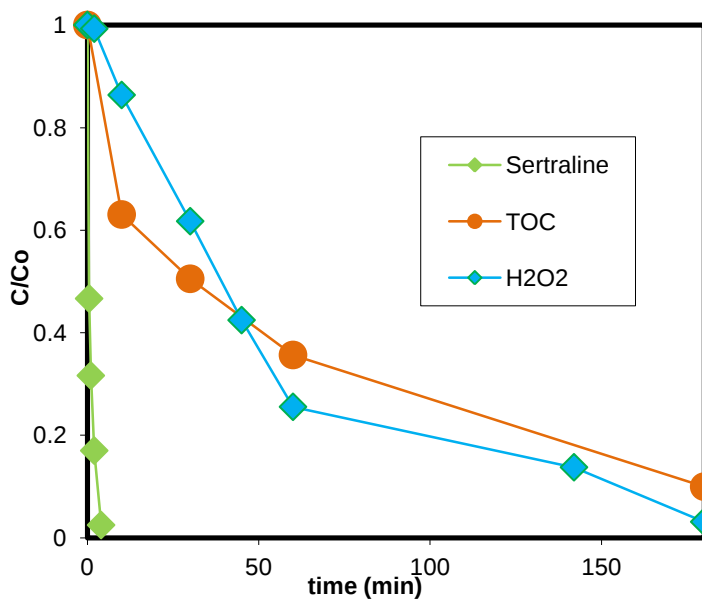
Μεταβολή της συγκέντρωσης της σερτραλίνης, του ολικού οργανικού άνθρακα και του H_2O_2 κατά την επεξεργασία διαλύματος σερτραλίνης αρχικής συγκέντρωσης 10 mg/L, όγκου $V = 450$ mL σε μήτρα υπερκάθαρου νερού (UPW) και στοιχειομετρικές συγκεντρώσεις 0,2, 0,5, 0,7, 1, 1,5, 5 και 10 eq H_2O_2 .



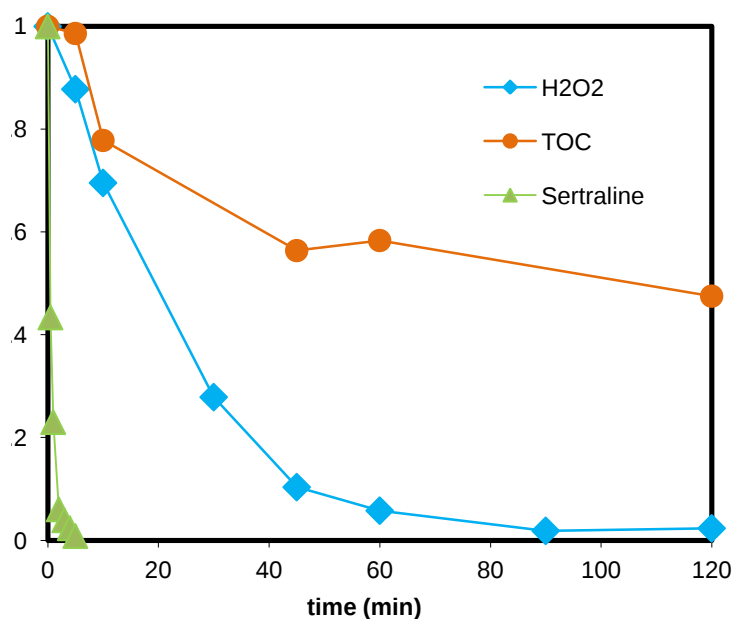
Διάγραμμα 1: 0,2 eq H_2O_2



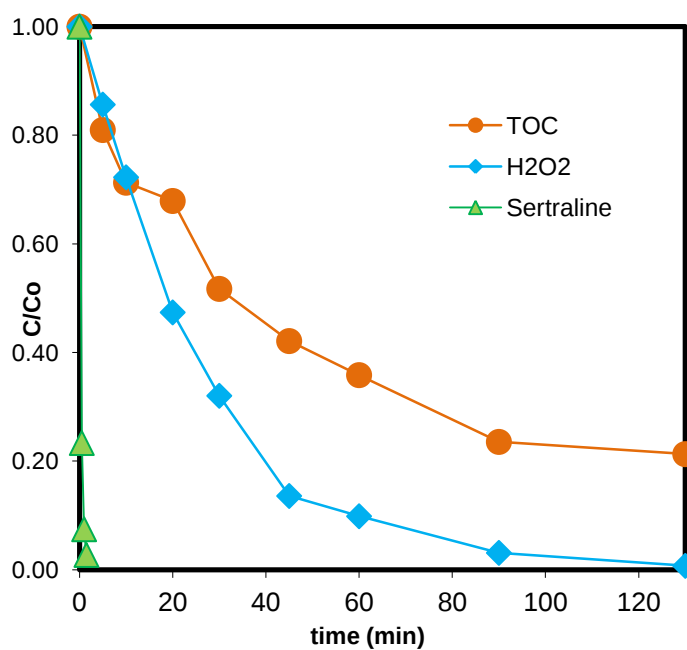
Διάγραμμα 2: 0,7 eq H_2O_2



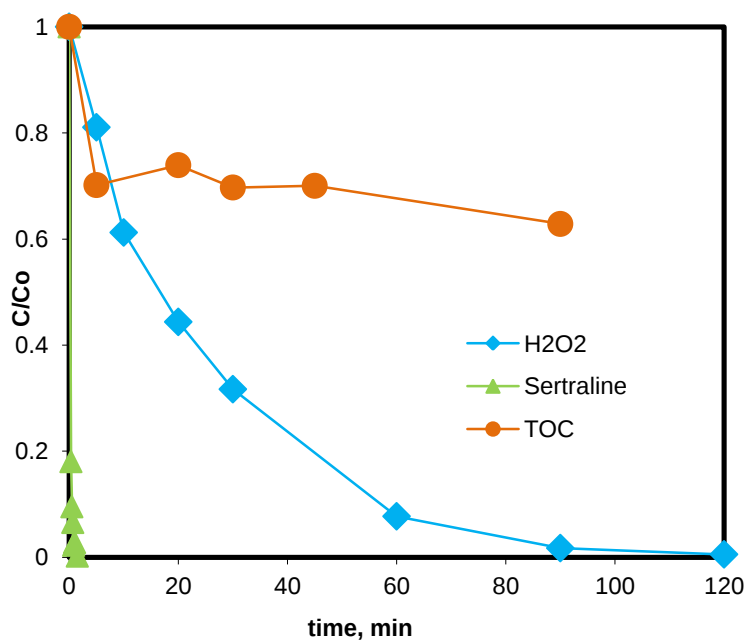
Διάγραμμα 3: 1 eq H_2O_2



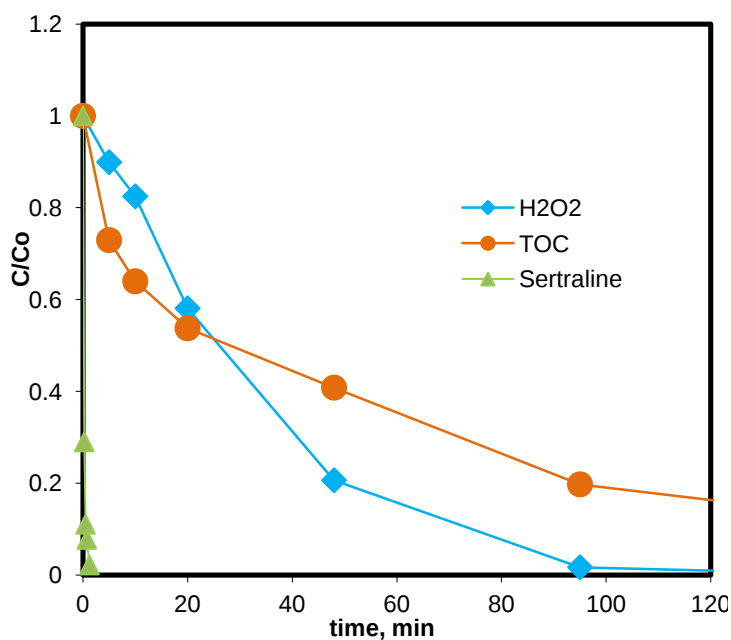
Διάγραμμα 4: 1,5 eq H_2O_2



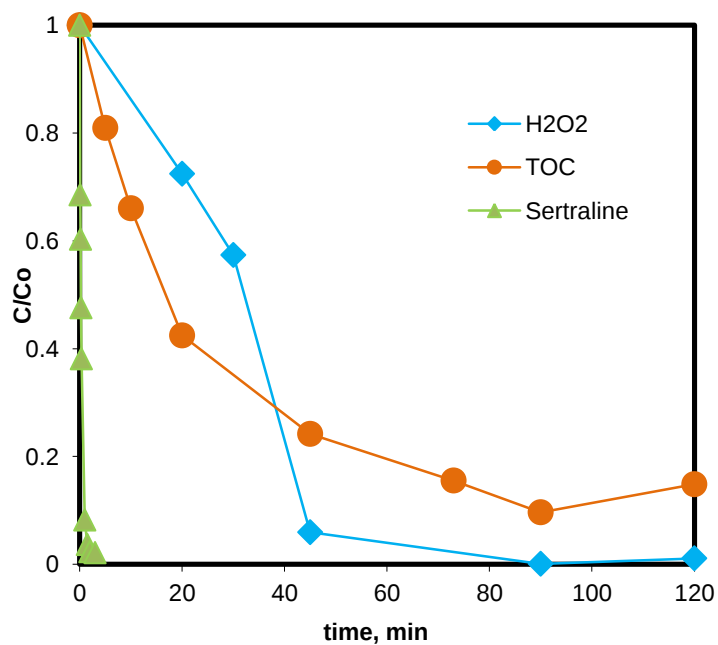
Διάγραμμα 4: 5 eq H_2O_2



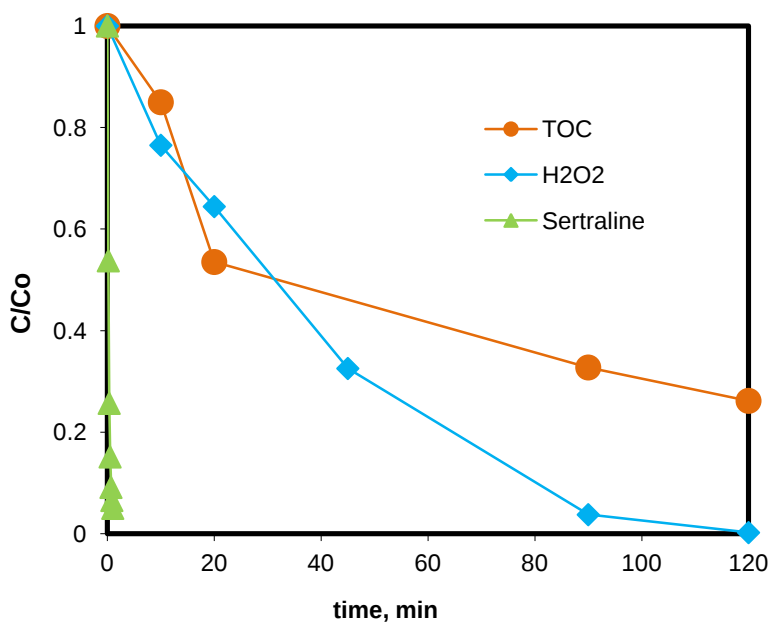
Διάγραμμα 3: 10 eq H_2O_2



Διάγραμμα 4: 20 eq H_2O_2

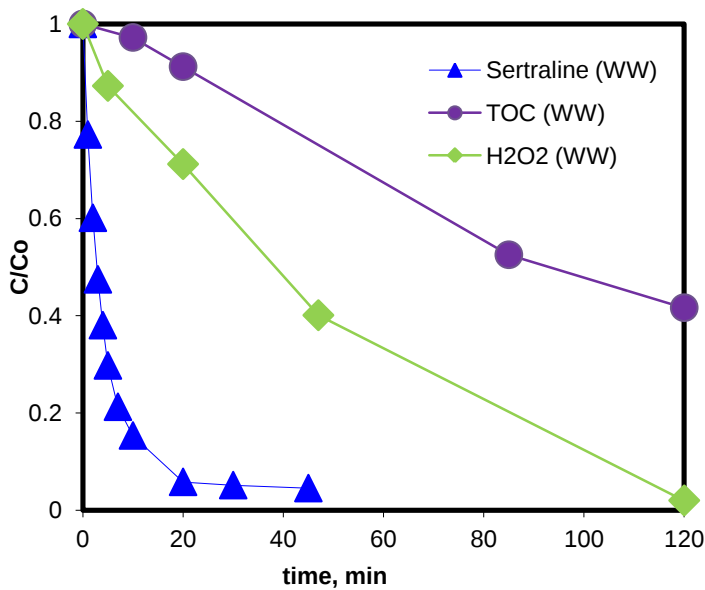


Διάγραμμα 5: 30 eq H_2O_2

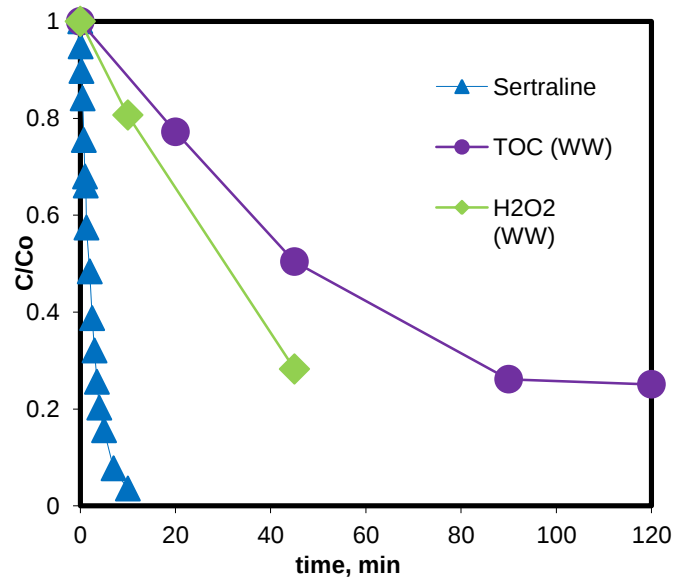


Διάγραμμα 6: 40 eq H₂O₂

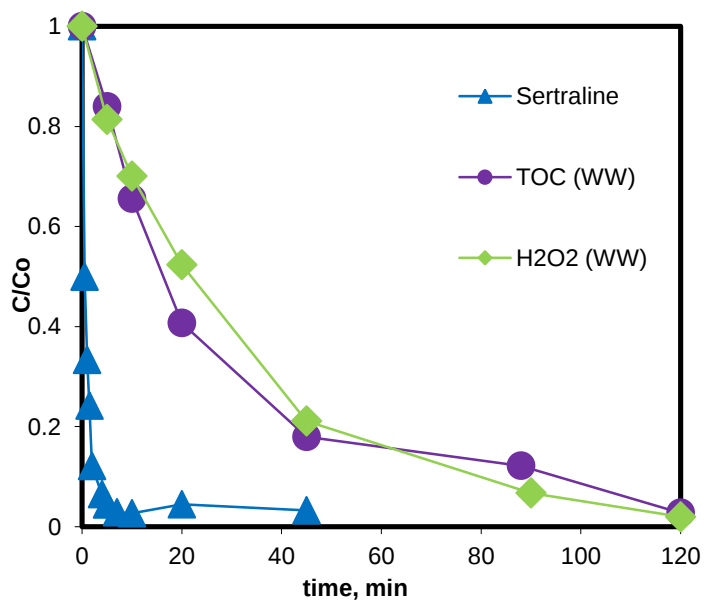
Μεταβολή της συγκέντρωσης της σερτραλίνης, του ολικού οργανικού άνθρακα (NPOC) και του H₂O₂ κατά την επεξεργασία διαλύματος σερτραλίνης αρχικής συγκέντρωσης 10 mg/L, όγκου V= 450 mL σε μήτρα αποβλήτου (WW) και στοιχειομετρικές συγκεντρώσεις 0,2, 0,5, 0,7, 1, 1,5, 5 και 10 eq H₂O₂.



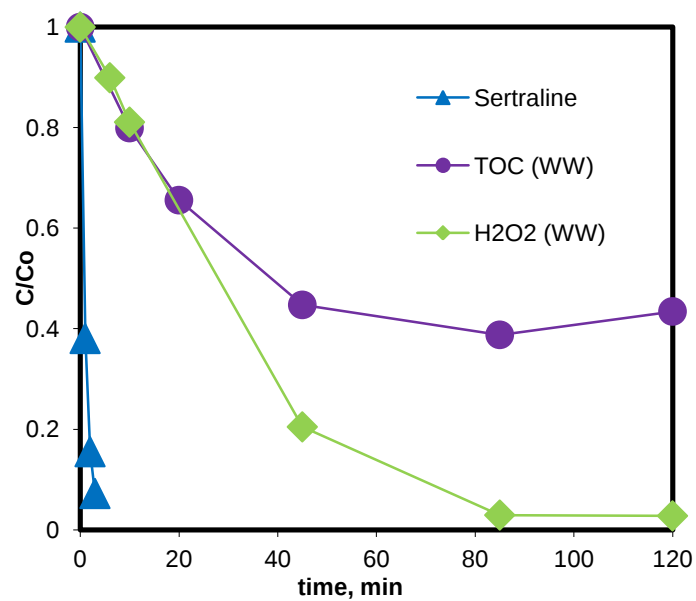
Διάγραμμα 7: 0,2 eq H₂O₂



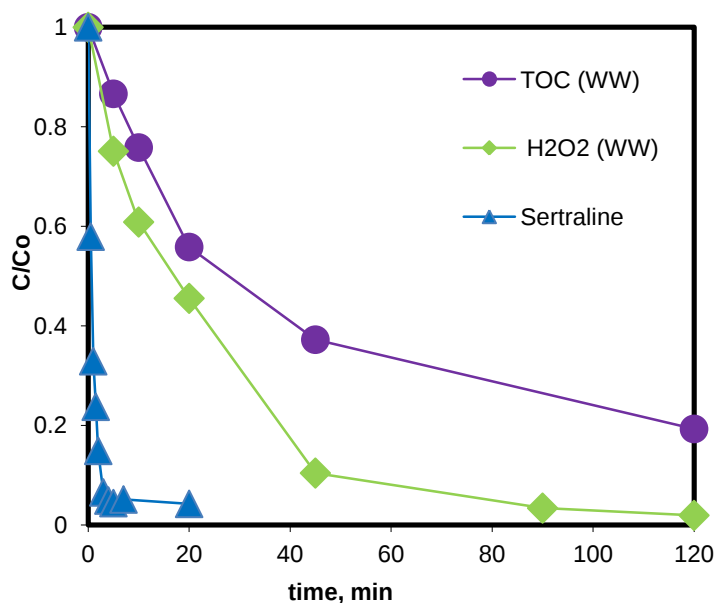
Διάγραμμα 8: 0,5 eq H₂O₂



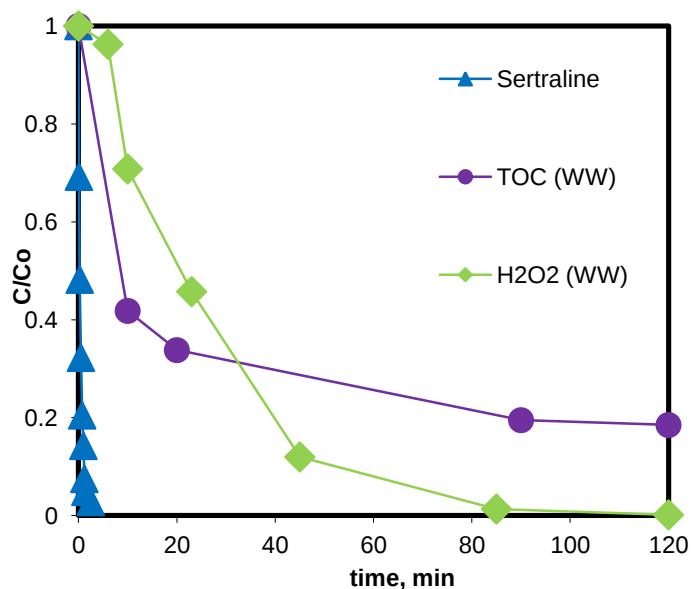
Διάγραμμα 9: 0,7 eq H₂O₂



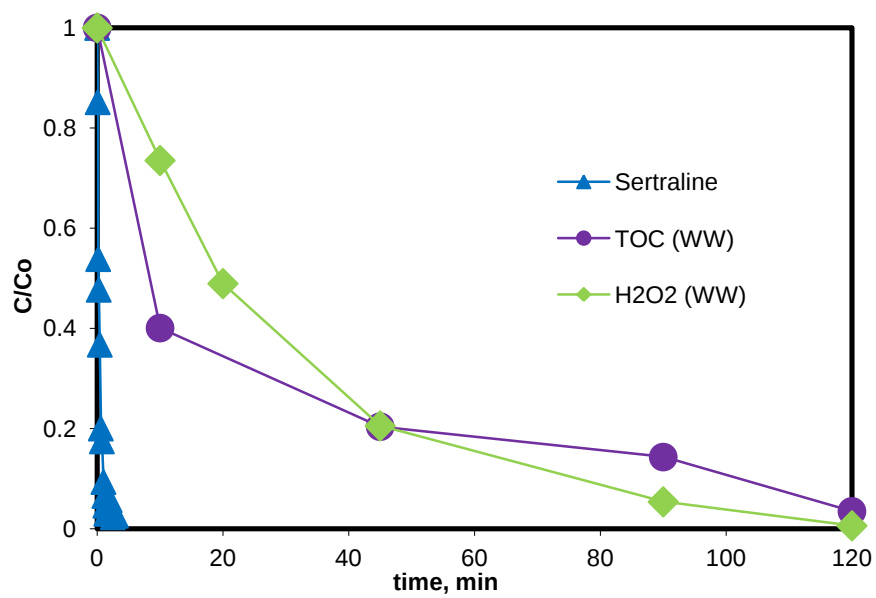
Διάγραμμα 10: 1 eq H₂O₂



Διάγραμμα 11: 1,5 eq H₂O₂



Διάγραμμα 12: 5 eq H₂O₂



Διάγραμμα 13: 10 eq H₂O₂