



«Διάσωση της τεχνητής γλυκαντικής ουσίας Ακεβουλφάμης – Κ σε υδατικά διαλύματα υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας (UV-C)»



ΝΕΡΟΜΥΛΙΩΤΗ ΘΕΟΔΩΡΑ

Προπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών

Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Οργανικής Χημείας – Μικρορρύπανσης

Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος

Πολυτεχνείο Κρήτης

Χανιά 2013

Εξεταστική Επιτροπή :

Ξεκουκουλωτάκης Νικόλαος (Επιβλέπων)

Διαμαντόπουλος Ευάγγελος

Τυροβολά Κωνσταντίνα

Βενιέρη Δανάη (Αναπληρώτρια)

Π Ε Ρ Ι Λ Η Ψ Η

Στην εργασία αυτή μελετήθηκε η συμπεριφορά της τεχνητής γλυκαντικής ουσίας κατά την επίδραση σε αυτήν της UV-C ακτινοβολίας, παρουσία και απουσία υπεροξειδίου (H_2O_2), στην προσπάθεια της διάσπασης και της απομάκρυνσης αυτής από διάφορα υδατικά διαλύματα. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε εργαστηριακής κλίμακας αντιδραστήρα διαλείποντος έργου (batch reactor), χωρητικότητας 450 mL. Διαλύματα αρχικής συγκέντρωσης 2,5, 5, 10 και 20 mg/L επεξεργάστηκαν με την υπεριώδη ακτινοβολία (254nm) σε υδατικές μήτρες υπερκάθαρου νερού (ultrapure water – 18 MΩ), αποβλήτου (wastewater) και νερού βρύσης (tap water) παρουσία και απουσία H_2O_2 . Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (20 – 25 °C), καθώς και σε επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα. Οι συγκεντρώσεις κυμάνθηκαν με βάση τη στοιχειομετρική αναλογία ακεσουλφάμης – H_2O_2 μεταξύ 45 μ L και 180 μ L.

Τα πειράματα έδειξαν ότι η ακεσουλφάμη-Κ φωτολύεται σε αρκετά μικρό χρονικό διάστημα και σχηματίζει σημαντικό ποσοστό παραπροϊόντων. Η παρουσία H_2O_2 στο διάλυμα επιταχύνει την διαδικασία της φωτόλυσης της ακεσουλφάμης-Κ. Επίσης, τα πειράματα τοξικότητας που έλαβαν χώρα χαρακτηρίζουν την ουσία ως μη τοξική.

Ε Υ Χ Α Ρ Ι Σ Τ Ι Ε Σ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά όλους εκείνους που συνέβαλαν έμμεσα και άμεσα για τη διεκπεραίωση αυτής της εργασίας.

Συγκεκριμένα θα ήθελα να ευχαριστήσω :

- ♦ Τον κ. Ξεκουκουλωτάκη Νικόλαο, επίκουρο καθηγητή του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος και επιβλέπων της εργασίας, για την προθυμία της ανάθεσης του θέματος, την ένδειξη εμπιστοσύνης, καθώς και για την πολύτιμη καθοδήγηση και συνεργασία.
- ♦ Την Τυροβολά Κωνσταντίνα, προσωπικό του Εργαστηρίου Βιοχημικής Μηχανικής και Περιβαλλοντικής Βιοτεχνολογίας, για την πολύτιμη βοήθειά της και καθοδήγησή της στα πλαίσια της διεκπεραίωσης των εργαστηριακών πειραμάτων, καθώς και για τη συμμετοχή της στην εξεταστική επιτροπή.
- ♦ Τη Δρόσου Κατερίνα, προσωπικό του εργαστηρίου Περιβαλλοντικής Οργανικής Χημείας – Μικρορρύπανσης, για την πολύτιμη βοήθειά της, την καθοδήγησή της στα πλαίσια της διεκπεραίωσης των εργαστηριακών πειραμάτων, καθώς και για τα επιπλέον πειραματικά δεδομένα που μου παρήχε.
- ♦ Την κα. Βενιέρη Δανάη, επίκουρη καθηγήτρια του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος, για τη συμμετοχή της στην εξεταστική επιτροπή ως αναπληρώτρια.
- ♦ Την κα. Ελένη Καστανάκη, προσωπικό του Εργαστηρίου Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων, για τη βοήθεια που προσέφερε όσο αφορά τα πειράματα οικοτοξικότητας που πραγματοποιήθηκαν.
- ♦ Το εργαστήριο του κ. Διαμαντόπουλου (Εργαστήριο Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος) για την παροχή των υδατικών μητρών αποβλήτου, καθώς και τον ίδιο για τη συμμετοχή του στην εξεταστική επιτροπή.
- ♦ Όλους τους καθηγητές του Πολυτεχνείου Κρήτης, οι οποίοι στα 5 χρόνια της φοίτησης μου μου πρόσφεραν ουσιώδεις γνώσεις.
- ♦ Την οικογένεια και τους φίλους μου για την στήριξή τους.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1	ΓΕΝΙΚΑ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ.....	1
1.1	ΤΕΧΝΗΤΕΣ ΓΛΥΚΑΝΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ.....	1
1.2	ΟΙ ΤΕΧΝΗΤΕΣ ΓΛΥΚΑΝΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ ΣΤΗΝ ΑΓΟΡΑ	3
1.3	ΤΕΧΝΗΤΕΣ ΓΛΥΚΑΝΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ ΚΑΙ ΥΓΕΙΑ.....	4
1.4	ΑΚΕΣΟΥΛΦΑΜΗ – Κ.....	5
1.5	ΡΥΠΑΝΣΗ ΥΔΑΤΙΝΩΝ ΟΙΚΟΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ	7
1.6	ΠΟΙΟΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΝΕΡΩΝ	7
1.7	ΠΗΓΕΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΝΕΡΩΝ	7
1.8	ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ	8
1.9	ΠΡΟΗΓΜΕΝΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ (AOPs).....	9
1.9.1	Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των AOPs	12
1.10	ΥΠΕΡΙΩΔΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ	13
1.10.1	Βασικές αρχές της φωτόλυσης	13
1.10.2	Φωτόλυση	14
1.11	ΦΩΤΟΧΗΜΕΙΑ ΣΕ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ.....	15
1.11.1	Πηγές ακτινοβολίας	15
1.11.2	Λάμπες υδραργύρου χαμηλής πίεσης (low pressure mercury lamps).....	15
1.11.3	Λάμπες υδραργύρου μεσαίας πίεσης (medium pressure mercury lamps).....	16
1.12	ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΗΣ UV ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ	16
1.13	Η ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ UV/H ₂ O ₂	17
2	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	19
2.1	ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ.....	19
2.2	ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ	19
2.3	ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΟΣ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ	19
2.3.1	Αντιδραστήρας φωτόλυσης	19
2.3.2	Μετρητής ολικού οργανικού άνθρακα (TOC - Total Organic Carbon analyzer)	21
2.3.3	Υγρός χρωματογράφος (HPLC – High performance liquid chromatography).....	21
2.3.4	Φασματοφωτόμετρο.....	22
2.3.5	Πεχάμετρο (pH meter)	22
2.4	ΜΕΘΟΔΟΙ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	23
2.4.1	Μέθοδος υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (High Performance Liquid Chromatography – HPLC)	23

2.4.2 Μέθοδος μέτρησης ολικού οργανικού άνθρακα (Total Organic Carbon analysis - TOC).....	23
2.4.3 Μέθοδος μέτρησης υπεροξειδίου του υδρογόνου (H ₂ O ₂)	24
2.4.4 Μέθοδος μέτρησης του pH.....	24
2.4.5 Μέθοδος μέτρησης της τοξικότητας.....	24
3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	25
3.1 ΦΩΤΟΛΥΣΗ ΤΗΣ ΑΚΕΣΟΥΛΦΑΜΗΣ-Κ ΜΕ UV-C ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ ΣΕ ΥΠΕΡΚΑΘΑΡΟ ΝΕΡΟ.....	25
3.1.1 Φωτόλυση ACE-K με UV-C σε υπερκάθαρο νερό (2,5 ppm).....	25
3.1.2 Φωτόλυση ACE-K με UV-C σε υπερκάθαρο νερό (5 ppm).....	26
3.1.3 Φωτόλυση ACE-K με UV-C σε υπερκάθαρο νερό (10 ppm).....	28
3.1.4 Φωτόλυση ACE-K με UV-C σε υπερκάθαρο νερό (20 ppm).....	30
3.2 ΚΙΝΗΤΙΚΕΣ ΤΗΣ ΑΚΕΣΟΥΛΦΑΜΗΣ-Κ	32
3.3 ΦΩΤΟΛΥΣΗ ΤΗΣ ΑΚΕΣΟΥΛΦΑΜΗΣ-Κ ΜΕ UV-C ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ ΣΕ ΥΠΕΡΚΑΘΑΡΟ ΝΕΡΟ, ΠΑΡΟΥΣΙΑ H₂O₂	34
3.3.1 Φωτόλυση 5 ppm ACE-K με UV-C σε υπερκάθαρο νερό παρουσία H ₂ O ₂ (0,5 equivalent H ₂ O ₂).....	34
3.3.2 Φωτόλυση 5 ppm ACE-K με UV-C σε υπερκάθαρο νερό παρουσία H ₂ O ₂ (1 equivalent H ₂ O ₂).....	36
3.3.3 Φωτόλυση 5 ppm ACE-K με UV-C σε υπερκάθαρο νερό παρουσία H ₂ O ₂ (2 equivalent H ₂ O ₂).....	39
3.3.4 Φωτόλυση 10 ppm ACE-K με UV-C σε υπερκάθαρο νερό παρουσία H ₂ O ₂ (0,5 equivalent H ₂ O ₂).....	43
3.3.5 Φωτόλυση 10 ppm ACE-K με UV-C σε υπερκάθαρο νερό παρουσία H ₂ O ₂ (1 equivalent H ₂ O ₂).....	45
3.3.6 Φωτόλυση 10 ppm ACE-K με UV-C σε υπερκάθαρο νερό παρουσία H ₂ O ₂ (3 equivalent H ₂ O ₂).....	48
3.3.7 Φωτόλυση 10 ppm ACE-K με UV-C σε υπερκάθαρο νερό παρουσία H ₂ O ₂ (5 equivalent H ₂ O ₂).....	51
3.4 ΧΗΜΙΚΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΤΗΣ ΑΚΕΣΟΥΛΦΑΜΗΣ-Κ ΜΕ H₂O₂, ΑΠΟΥΣΙΑ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ (DARK)	57
3.5 ΦΩΤΟΛΥΣΗ ΤΗΣ ΑΚΕΣΟΥΛΦΑΜΗΣ-Κ ΜΕ UV-C ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΥΔΑΤΙΚΕΣ ΜΗΤΡΕΣ (5 ppm ACE-K απουσία H₂O₂)	59
3.6 ΦΩΤΟΛΥΣΗ ΤΗΣ ΑΚΕΣΟΥΛΦΑΜΗΣ-Κ ΜΕ UV-C ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΥΔΑΤΙΚΕΣ ΜΗΤΡΕΣ ΠΑΡΟΥΣΙΑ H₂O₂.....	60
3.6.1 Φωτόλυση 5 ppm ACE-K με UV-C παρουσία 1 equivalent H ₂ O ₂	60
3.6.2 Φωτόλυση 10 ppm ACE-K με UV-C σε νερό βρύσης (tap water) παρουσία 1 equivalent H ₂ O ₂	63
3.6.3 Φωτόλυση 5 ppm ACE-K με UV-C σε νερό βρύσης (tap water) με διπλή προσθήκη H ₂ O ₂ (1 equivalent H ₂ O ₂).....	65

3.6.4 Κατανάλωση Υπεροξειδίου του Υδρογόνου (H_2O_2)	66
3.7 ΦΩΤΟΛΥΣΗ ΤΗΣ ΑΚΕΣΟΥΛΦΑΜΗΣ-Κ ΜΕ UV-C ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΧΟΥΜΙΚΩΝ ΟΞΕΩΝ ΧΩΡΙΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗ H_2O_2 ΣΕ ΥΠΕΡΚΑΘΑΡΟ ΝΕΡΟ.....	68
3.8 ΦΩΤΟΛΥΣΗ ΤΗΣ ΑΚΕΣΟΥΛΦΑΜΗΣ-Κ ΜΕ UV-C ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ ΠΑΡΟΥΣΙΑ 4-ΧΛΩΡΟΒΕΝΖΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ ΜΕ ΚΑΙ ΧΩΡΙΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗ H_2O_2 ΣΕ ΥΠΕΡΚΑΘΑΡΟ ΝΕΡΟ	70
3.9 ΦΩΤΟΛΥΣΗ ΤΗΣ ΑΚΕΣΟΥΛΦΑΜΗΣ-Κ ΜΕ UV-C ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΑΝΘΡΑΚΙΚΟΥ ΑΣΒΕΣΤΙΟΥ $CaCO_3$ ($NaHCO_3$) ΚΑΙ ΝΙΤΡΙΚΩΝ NO_3^- ($NaNO_3$) ΣΕ ΥΠΕΡΚΑΘΑΡΟ ΝΕΡΟ.....	75
3.10 ΦΩΤΟΛΥΣΗ ΤΗΣ ΑΚΕΣΟΥΛΦΑΜΗΣ-Κ ΜΕ UV-C ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΩΝ BUFFERS (ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ) – ΕΠΙΔΡΑΣΗ pH.....	77
3.11 ΠΕΙΡΑΜΑ ΑΚΤΙΝΟΜΕΤΡΗΣΗΣ ΤΗΣ ATRAZINE	79
3.12 ΠΕΙΡΑΜΑ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑΣ	80
3.13 ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΦΩΤΟΛΥΣΗ ΤΗΣ ACE-K.....	82
4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	83
5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	84
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ I	
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ II	
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ III	

Περιεχόμενα Εικόνων

Εικόνα 1 :Δομή μορίου ACE-K.....	6
Εικόνα 1-2 : Αντιδράσεις Οξείδωσης.....	11
Εικόνα 2-1: Εργαστηριακός αντιδραστήρας διαλείποντος έργου	20
Εικόνα 2-2 : Ο αντιδραστήρας κατά την εκτέλεση ενός πειράματος	21
Εικόνα 2-3 : Αναλυτής ολικού οργανικού άνθρακα	21
Εικόνα 2-4 : Υγρός χρωματογράφος τύπου Waters Alliance 2690.....	22
Εικόνα 2-5 : Φασματοφωτόμετρο Varian Cary 400 UV/Vis	22
Εικόνα 2-6 : Πεχάμετρο Mettler Toledo MP225	23
Εικόνα 2-7: Διάγραμμα ροής του οργάνου TOC-V CPN Shimadzu	23
Εικόνα 2-8 : Σχηματική απεικόνιση φασματοφωτόμετρου UV/Vis διπλής δέσμης.....	24
Εικόνα 11 : Γράφημα ηλεκτροφόρησης της ACE-K.....	82
Εικόνα 12 : Φάσμα απορρόφησης της Ακεσουλφάμης-Κ.....	90

Περιεχόμενα Πινάκων

Πίνακας 1 : Οι γλυκαντικές ουσίες στην αγορά και στα τρόφιμα.....	3
Πίνακας 2 : Γλυκαντική «δύναμη/ένταση» των τεχνητών γλυκαντικών ουσιών.....	5
Πίνακας 3 : Φυσικοχημικές ιδιότητες ACE-K.....	6
Πίνακας 4 : Πηγές ρύπανσης των υδάτων.....	8
Πίνακας 5 : Μέθοδοι AOPs (Stasinakis, 2008a).....	9
Πίνακας 6 : Δυναμικό οξείδωσης διαφόρων οξειδωτικών μέσων (Ξεκουκουλωτάκης, 2009).....	11
Πίνακας 7 : Σταθερά κινητικής της αντίδρασης φωτόλυσης της ACE-K διαφορετικών συγκεντρώσεων	33
Πίνακας 8 : Ποσοστό απομάκρυνσης TOC στις διαφορετικές συγκεντρώσεις H ₂ O ₂ (5mg/L ACE-K).....	41
Πίνακας 9 : Ποσοστό κατανάλωσης του H ₂ O ₂ για διαφορετικές στοιχειομετρικές συγκεντρώσεις (5 mg/L ACE-K)	42
Πίνακας 10 : Ποσοστό διάσπασης της ACE-K σε διαφορετικές στοιχειομετρικές συγκεντρώσεις (10 mg/L ACE-K)	52

Πίνακας 11 : Ποσοστά διάσπασης ACE-K ανάλογα με τη συγκέντρωση H_2O_2 και το χρόνο δειγματοληψίας.....	54
Πίνακας 12 : Σταθερές κινητικής αντιδράσεων για τα πειράματα φωτόλυσης παρουσία H_2O_2	55
Πίνακας 13 : Ποσοστό κατανάλωσης H_2O_2 ανάλογα με την προστιθέμενη συγκέντρωση H_2O_2 και το χρόνο δειγματοληψίας.....	55
Πίνακας 14 : Ποσοστό απομάκρυνσης TOC ανάλογα με τη συγκέντρωση H_2O_2 και το χρόνο δειγματοληψίας.....	56
Πίνακας 15 : Σταθερές αντίδρασης για τα πειράματα φωτόλυσης σε διαφορετικές υδατικές μήτρες	61
Πίνακας 16 : Σταθερές κινητικών αντιδράσεων. Πειράματα με ACE-K και 4-CB	71
Πίνακας 17 : Σταθερές κινητικής πειραμάτων φωτόλυσης της ACE-K παρουσία ανθρακικού ασβεστίου και νιτρικών	76
Πίνακας 18 : Σταθερές κινητικής πειραμάτων φωτόλυσης ACE-K – επίδραση pH.....	78
Πίνακας 19 : Αποτελέσματα τοξικότητας.....	80
Πίνακας 20 : Συγκεντρώσεις στοιχείων ηλεκτροφόρησης	82
Πίνακας 21 : Πίνακας στοιχειομετρικής αναλογίας ACE-K: H_2O_2	87
Πίνακας 22 : Πίνακας Χημικής Ανάλυσης Εμφιαλωμένου νερού «Σαμαριά»	92

Περιεχόμενα Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 3-1 : Διάγραμμα C/C_0 της ACE-K συναρτήσει του χρόνου. Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K σε υπερκάθαρο νερό (2,5 ppm ACE-K)	25
Διάγραμμα 3-2 : Διάγραμμα $\ln(C/C_0)$ σε συνάρτηση με το χρόνο (2,5 ppm ACE-K). Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K σε υπερκάθαρο νερό (2,5 ppm ACE-K).....	26
Διάγραμμα 3-3 : Διάγραμμα C/C_0 της ACE-K συναρτήσει του χρόνου. Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K σε υπερκάθαρο νερό (5 ppm ACE-K)	27
Διάγραμμα 3-4 : Διάγραμμα $\ln(C/C_0)$ σε συνάρτηση με το χρόνο (5 ppm ACE-K). Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K σε υπερκάθαρο νερό (5 ppm ACE-K).....	27
Διάγραμμα 3-5 : Διάγραμμα C/C_0 του Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC) συναρτήσει του χρόνου. Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K σε υπερκάθαρο νερό (5 ppm ACE-K)	28
Διάγραμμα 3-6 : Διάγραμμα C/C_0 της ACE-K συναρτήσει του χρόνου. Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K σε υπερκάθαρο νερό (10 ppm ACE-K)	29

Διάγραμμα 3-7 : Διάγραμμα $\ln(C/C_0)$ σε συνάρτηση με το χρόνο (10 ppm ACE-K)	29
Διάγραμμα 3-8 : Διάγραμμα C/C_0 του Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC) συναρτήσει του χρόνου. Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K σε υπερκάρθρο νερό (10 ppm ACE-K)	30
Διάγραμμα 3-9 : Διάγραμμα C/C_0 της ACE-K συναρτήσει του χρόνου. Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K σε υπερκάρθρο νερό (20 ppm ACE-K)	31
Διάγραμμα 3-10 : Διάγραμμα $\ln(C/C_0)$ συναρτήσει του χρόνου. Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K (20 ppm)	31
Διάγραμμα 3-11 : Διάγραμμα C/C_0 της ACE-K συναρτήσει του χρόνου. Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K για διάφορες συγκεντρώσεις ACE-K (2,5 ppm, 5 ppm, 10 ppm και 20 ppm) σε υπερκάρθρο νερό.....	32
Διάγραμμα 3-12 : Διάγραμμα $\ln(C/C_0)$ συναρτήσει του χρόνου. Πειράματα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K για διάφορες συγκεντρώσεις ACE-K (2,5 ppm, 5 ppm, 10 ppm και 20 ppm) σε υπερκάρθρο νερό.....	33
Διάγραμμα 3-13 : Διάγραμμα C/C_0 συναρτήσει του χρόνου της ACE-K - Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K 5 ppm παρουσία 0,5 equivalent H_2O_2 σε υπερκάρθρο νερό – Σύγκριση με πείραμα φωτόλυσης απουσία H_2O_2	34
Διάγραμμα 3-14 : Διάγραμμα $\ln(C/C_0)$ συναρτήσει του χρόνου. Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K (5 ppm παρουσία 0,5 equivalent H_2O_2) - Σύγκριση με πείραμα φωτόλυσης απουσία H_2O_2	35
Διάγραμμα 3-15 : Διάγραμμα C/C_0 συναρτήσει του χρόνου για το TOC και το H_2O_2 - Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K 5 ppm παρουσία 0,5 equivalent H_2O_2 σε υπερκάρθρο νερό	36
Διάγραμμα 3-16 : Διάγραμμα C/C_0 της ACE-K συναρτήσει του χρόνου. Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K (5 ppm παρουσία 1 equivalent H_2O_2) - Σύγκριση με πείραμα φωτόλυσης 5 ppm ACE-K απουσία H_2O_2 και πείραμα φωτόλυσης 5 ppm ACE-K παρουσία 0,5 equivalent H_2O_2	37
Διάγραμμα 3-17 : Διάγραμμα $\ln(C/C_0)$ συναρτήσει του χρόνου. Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K (5 ppm παρουσία 1 equivalent H_2O_2) - Σύγκριση με πείραμα φωτόλυσης 5 ppm ACE-K απουσία H_2O_2	38
Διάγραμμα 3-18 : Διάγραμμα C/C_0 του H_2O_2 και του TOC συναρτήσει του χρόνου. Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K (5 ppm παρουσία 1 equivalent H_2O_2).....	38
Διάγραμμα 3-19 : Διάγραμμα C/C_0 της ACE-K συναρτήσει του χρόνου. Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K (5 ppm ACE-K παρουσία 2 equivalent H_2O_2) - Σύγκριση με πείραμα φωτόλυσης 5 ppm ACE-K απουσία H_2O_2 και 5 ppm ACE-K παρουσία 1 equivalent H_2O_2	39

Διάγραμμα 3-20 : Διάγραμμα $\ln(C/C_0)$ συναρτήσει του χρόνου. Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K (5 ppm ACE-K παρουσία 2 equivalent H_2O_2) - Σύγκριση με πείραμα φωτόλυσης 5 ppm ACE-K απουσία H_2O_2 και 5 ppm ACE-K παρουσία 1 equivalent H_2O_2	40
Διάγραμμα 3-21 : Διάγραμμα C/C_0 του Υπεροξειδίου του Υδρογόνου (H_2O_2) και του Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC) συναρτήσει του χρόνου. Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K (5 ppm παρουσία 2 equivalent H_2O_2)	40
Διάγραμμα 3-22 : Διάγραμμα C/C_0 του Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC) συναρτήσει του χρόνου. Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K (5 ppm ACE-K παρουσία H_2O_2 διαφορετικών συγκεντρώσεων).....	41
Διάγραμμα 3-23 : Διάγραμμα C/C_0 του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) συναρτήσει του χρόνου. Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K (5 ppm ACE-K παρουσία H_2O_2 διαφορετικών συγκεντρώσεων).....	42
Διάγραμμα 3-24 : Διάγραμμα C/C_0 της ACE-K συναρτήσει του χρόνου - Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της 10 ppm ACE-K παρουσία 0,5 equivalent H_2O_2 σε υπερκάρθο νερό – Σύγκριση με τα πειράματα φωτόλυσης 5 ppm ACE-K παρουσία 0,5 equiv. H_2O_2 και 10 ppm ACE-K απουσία H_2O_2	43
Διάγραμμα 3-25 : Διάγραμμα $\ln(C/C_0)$ συναρτήσει του χρόνου. Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K (10 ppm ACE-K παρουσία 0,5 equivalent H_2O_2) - Σύγκριση με πείραμα φωτόλυσης απουσία H_2O_2 και με πείραμα φωτόλυσης 5ppm ACE-K παρουσία 0,5 eq. H_2O_2	44
Διάγραμμα 3-26 : Διάγραμμα C/C_0 για το H_2O_2 και το TOC συναρτήσει του χρόνου. Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K (10 ppm ACE-K παρουσία 0,5 equivalent H_2O_2)	45
Διάγραμμα 3-27 : Διάγραμμα C/C_0 της ACE-K συναρτήσει του χρόνου - Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K (10 ppm ACE-K παρουσία 1 equivalent H_2O_2) - Σύγκριση με πείραμα φωτόλυσης απουσία H_2O_2 με πείραμα φωτόλυσης 5 ppm ACE-K παρουσία 1 equivalent H_2O_2 και με πείραμα φωτόλυσης 10 ppm ACE-K παρουσία 0,5 eq. H_2O_2	46
Διάγραμμα 3-28 : Διάγραμμα $\ln(C/C_0)$ συναρτήσει του χρόνου. Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K (10 ppm ACE-K παρουσία 1 equivalent H_2O_2) - Σύγκριση με πείραμα φωτόλυσης απουσία H_2O_2 και με πείραμα φωτόλυσης 5 ppm ACE-K παρουσία 1 equivalent H_2O_2	47
Διάγραμμα 3-29 : Διάγραμμα C/C_0 για το H_2O_2 και το TOC συναρτήσει του χρόνου. Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K (10 ACE-K ppm παρουσία 1 equivalent H_2O_2)	48
Διάγραμμα 3-30 : Διάγραμμα C/C_0 της ACE-K συναρτήσει του χρόνου - Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K (10 ppm ACE-K παρουσία 3 equivalent H_2O_2) – Σύγκριση με πειράματα φωτόλυσης 10 ppm ACE-K παρουσία 1 equivalent H_2O_2 , 10 ppm ACE-K απουσία H_2O_2 και 7 ppm ACE-K παρουσία 3 equivalent H_2O_2	49

- Διάγραμμα 3-31 : Διάγραμμα $\ln(C/C_0)$ συναρτήσει του χρόνου. Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K (10 ppm ACE-K παρουσία 3 equivalent H_2O_2) - Σύγκριση με πειράματα φωτόλυσης 10 ppm ACE-K παρουσία 1 equivalent H_2O_2 , 10 ppm ACE-K απουσία H_2O_2 και 7 ppm ACE-K παρουσία 3 equivalent H_2O_2 50
- Διάγραμμα 3-32 : Διάγραμμα C/C_0 του Υπεροξειδίου του Υδρογόνου (H_2O_2) και του Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC) συναρτήσει του χρόνου. Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K (10 ppm ACE-K παρουσία 3 equivalent H_2O_2)..... 51
- Διάγραμμα 3-33 : Διάγραμμα C/C_0 της ACE-K συναρτήσει του χρόνου - Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K (10 ppm ACE-K παρουσία 5 equivalent H_2O_2) - Σύγκριση με πειράματα φωτόλυσης 10 ppm ACE-K παρουσία 1 equivalent H_2O_2 , 10 ppm ACE-K απουσία H_2O_2 και 10 ppm ACE-K παρουσία 3 equivalent H_2O_2 52
- Διάγραμμα 3-34 : Διάγραμμα $\ln(C/C_0)$ συναρτήσει του χρόνου. Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K (10 ppm ACE-K παρουσία 5 equivalent H_2O_2) - Σύγκριση με πειράματα φωτόλυσης 10 ppm ACE-K παρουσία 1 equivalent H_2O_2 , 10 ppm ACE-K απουσία H_2O_2 και 10 ppm ACE-K παρουσία 3 equivalent H_2O_2 53
- Διάγραμμα 3-35 : Διάγραμμα C/C_0 του Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC) και του Υπεροξειδίου του Υδρογόνου (H_2O_2) συναρτήσει του χρόνου. Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K (10 ppm παρουσία 5 equivalent H_2O_2)..... 54
- Διάγραμμα 3-36 : Διάγραμμα συγκέντρωσης – χρόνου της Ακεσουλφάμης-Κ – Πείραμα DARK (5 ppm ACE-K – 1 equivalent H_2O_2)..... 57
- Διάγραμμα 3-37 : Διάγραμμα συγκέντρωσης – χρόνου του Υπεροξειδίου του Υδρογόνου (H_2O_2) – Πείραμα DARK (5 ppm ACE-K – 1 equivalent H_2O_2) 57
- Διάγραμμα 3-38 : Διάγραμμα συγκέντρωσης – χρόνου του Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC) – Πείραμα DARK (5 ppm ACE-K – 1 equivalent H_2O_2) 58
- Διάγραμμα 3-39 : Διάγραμμα C/C_0 της ACE-K συναρτήσει του χρόνου - Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K σε νερό βρύσης και σε επεξεργασμένο απόβλητο από Ε.Ε.Λ. (5 ppm ACE-K απουσία H_2O_2) – Σύγκριση με πείραμα φωτόλυσης 5 ppm ACE-K σε υπερκάθαρο νερό 59
- Διάγραμμα 3-40 : Διάγραμμα C/C_0 της ACE-K συναρτήσει του χρόνου - Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K σε υδατικές μήτρες (5 ppm ACE-K παρουσία 1 equivalent H_2O_2)..... 60
- Διάγραμμα 3-41 : Διάγραμμα $\ln(C/C_0)$ συναρτήσει του χρόνου. Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K (5 ppm ACE-K παρουσία 1 equivalent H_2O_2) σε διαφορετικές υδατικές μήτρες..... 61
- Διάγραμμα 3-42 : Διάγραμμα C/C_0 του Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC) συναρτήσει του χρόνου - Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K σε υδατικές μήτρες (5 ppm ACE-K παρουσία 1 equivalent H_2O_2) 62

Διάγραμμα 3-43 : Διάγραμμα C/C_0 του Υπεροξειδίου του Υδρογόνου (H_2O_2) συναρτήσει του χρόνου - Δεύτερο επαναληπτικό πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K σε υδατικές μήτρες (5 ppm ACE-K παρουσία 1 equivalent H_2O_2)	63
Διάγραμμα 3-44 : Διάγραμμα C/C_0 της ACE-K συναρτήσει του χρόνου – Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K σε νερό βρύσης (10 ppm ACE-K παρουσία 1 equivalent H_2O_2) – Σύγκριση με πείραμα φωτόλυσης 5 ppm ACE-K σε νερό βρύσης παρουσία 1 equivalent H_2O_2	64
Διάγραμμα 3-45 : Διάγραμμα C/C_0 του Υπεροξειδίου του Υδρογόνου (H_2O_2) και του Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC) συναρτήσει του χρόνου - Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K σε νερό βρύσης (10 ppm ACE-K παρουσία 1 equivalent H_2O_2)	65
Διάγραμμα 3-46 : Διάγραμμα C/C_0 της ACE-K συναρτήσει του χρόνου – Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K σε νερό βρύσης (5 ppm ACE-K παρουσία 1 equivalent H_2O_2 – διπλή προσθήκη)	65
Διάγραμμα 3-47 : Διάγραμμα C/C_0 του Υπεροξειδίου του Υδρογόνου (H_2O_2) και του Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC) συναρτήσει του χρόνου - Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K σε νερό βρύσης (5 ppm ACE-K παρουσία 1 equivalent H_2O_2 – διπλή προσθήκη)	66
Διάγραμμα 3-48 : Διάγραμμα του Υπεροξειδίου του Υδρογόνου (H_2O_2) για τα πειράματα 5 ppm ACE-K παρουσία H_2O_2 σε διαφορετικές υδατικές μήτρες.....	67
Διάγραμμα 3-49 : Διάγραμμα C/C_0 της ACE-K συναρτήσει του χρόνου – Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K σε υπερκάθαρο νερό παρουσία 10mg/L χουμικών οξέων – Σύγκριση με πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K	68
Διάγραμμα 3-50 : Διάγραμμα $\ln(C/C_0)$ της ACE-K συναρτήσει του χρόνου – Πείραμα φωτόλυσης με UV-C 5ppm ACE-K σε υπερκάθαρο νερό παρουσία 10mg/L χουμικών οξέων - Σύγκριση με πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K.....	69
Διάγραμμα 3-51 : Διάγραμμα C/C_0 του 4-χλωροβενζοϊκού οξέος και της Ακεσουλφάμης - Κ συναρτήσει του χρόνου – Πείραμα φωτόλυσης με UV-C 4ppm του 4-χλωροβενζοϊκού οξέος και 5ppm της ACE-K σε υπερκάθαρο νερό παρουσία 10 mg/L H_2O_2	70
Διάγραμμα 3-52 : Διάγραμμα $\ln(C/C_0)$ της ACE-K συναρτήσει του χρόνου – Πείραμα φωτόλυσης με UV-C 5ppm ACE-K σε υπερκάθαρο νερό παρουσία 10mg/L H_2O_2 και 4 mg/L 4-CB	71
Διάγραμμα 3-53 : Διάγραμμα C/C_0 του H_2O_2 συναρτήσει του χρόνου – Πείραμα φωτόλυσης με UV-C 4ppm του 4-χλωροβενζοϊκού οξέος και 5ppm της ACE-K σε υπερκάθαρο νερό παρουσία 10 mg/L H_2O_2	72
Διάγραμμα 54 : Διάγραμμα C/C_0 του Παραχλωροβενζοϊκού οξέος και της Ακεσουλφάμης-K παρουσία H_2O_2	72

Διάγραμμα 3-55 : Διάγραμμα C/C_0 της ACE-K συναρτήσει του χρόνου – Πείραμα φωτόλυσης με UV-C 5ppm ACE-K σε υπερκάρθαιο νερό παρουσία 200 mg/L NaHCO_3 – Σύγκριση με πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K	75
Διάγραμμα 3-56 : Διάγραμμα $\ln(C/C_0)$ της ACE-K συναρτήσει του χρόνου – Πείραμα φωτόλυσης με UV-C 5ppm ACE-K σε υπερκάρθαιο νερό παρουσία $\text{NO}_3^- / \text{CaCO}_3$ - Σύγκριση με πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K	76
Διάγραμμα 3-57 : Διάγραμμα C/C_0 της ACE-K συναρτήσει του χρόνου – Πείραμα φωτόλυσης με UV-C 5ppm ACE-K σε υπερκάρθαιο νερό παρουσία διαφορετικών ρυθμιστικών διαλυμάτων (επίδραση pH) – Σύγκριση με πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K.....	77
Διάγραμμα 3-58 : Διάγραμμα $\ln(C/C_0)$ της ACE-K συναρτήσει του χρόνου – Πείραμα φωτόλυσης με UV-C 5ppm ACE-K σε υπερκάρθαιο νερό παρουσία διαφορετικών ρυθμιστικών διαλυμάτων (επίδραση pH)	78
Διάγραμμα 3-59 : Διάγραμμα C/C_0 της Atrazine συναρτήσει του χρόνου – Πείραμα φωτόλυσης με UV-C $3,63 \times 10^{-5} \text{ M Atrazine}$	79
Διάγραμμα 3-60 : Διάγραμμα $\ln(C/C_0)$ της Atrazine συναρτήσει του χρόνου – Πείραμα φωτόλυσης με UV-C $3,63 \times 10^{-5} \text{ M Atrazine}$ χωρίς προσθήκη στα 221 nm	79
Διάγραμμα 3-61 : Διάγραμμα C/C_0 της ACE-K συναρτήσει του χρόνου – Πείραμα φωτόλυσης με UV-C 33,5 ppm ACE-K σε υπερκάρθαιο νερό (πείραμα τοξικότητας)	80

Ε Ι Σ Α Γ Ω Γ Η

Στην εποχή μας η έλλειψη καθαρού, πόσιμου νερού είναι ένα φαινόμενο που παρατηρείται σε ολόκληρη την υφήλιο και προβληματίζει, όχι μόνο τους επιστήμονες, αλλά και τους ίδιους τους πολίτες. Ο κυριότερος λόγος που οδηγεί στην έλλειψη αυτή είναι η ρύπανση των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων, κυρίως ωφειλόμενη από ανθρωπογενείς δραστηριότητες, βιομηχανικής κυρίως φύσεως, ενώ σημαντική είναι και η επίδραση της υπεράντλησης του φρέσκου νερού για διάφορες χρήσεις (πόση, άρδευση, βιομηχανική κτλ). Μέρος, λοιπόν, της ρύπανσης των υδάτων είναι και η μικρορύπανση, η οποία οφείλεται κυρίως στους λεγόμενους μικρορυπαντές και μειώνει την ποιότητα του φρέσκου νερού, ενώ σημαντικές είναι και περιβαλλοντικές επιπτώσεις που προκαλούν.

Στην κατηγορία των μικρορυπαντών ανήκουν και οι τεχνητές γλυκαντικές ουσίες, όπως η ασπαρτάμη, η σουκραλόζη, η ακεσουλφάμη – Κ (ακεσουλφαμικό κάλι), η ζαχαρίνη, η νεοτάμη, η αλιτάμη και το κυκλαμικό κάλι.

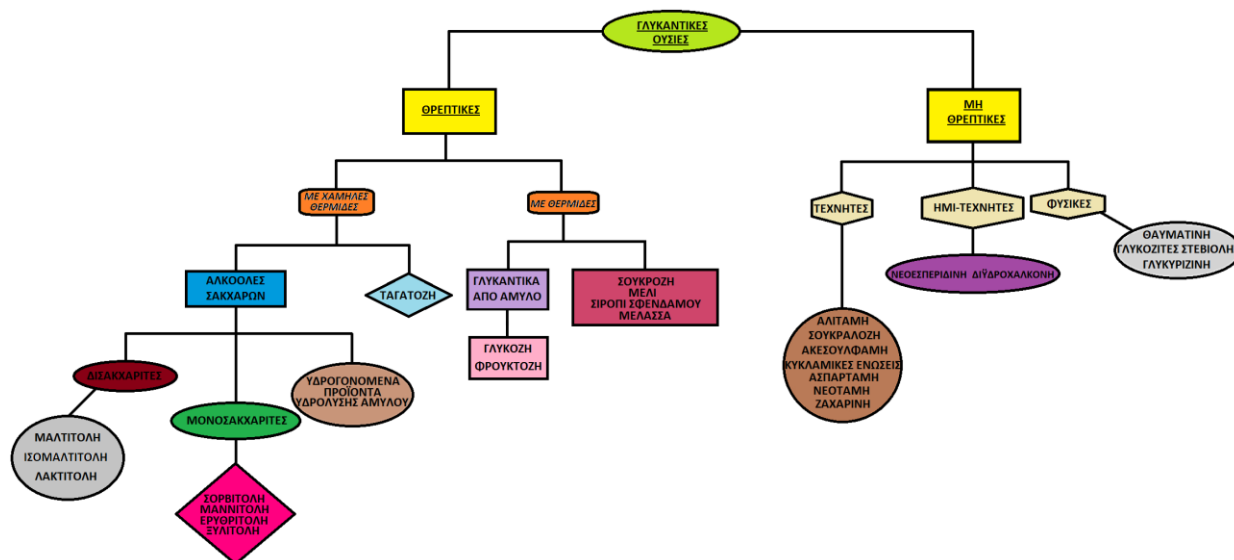
Στην εργασία αυτή ασχοληθήκαμε με την τεχνητή γλυκαντική ουσία Ακεσουλφάμη–Κ και τα παραπροϊόντα αυτής. Πιο συγκεκριμένα, σκοπός των πειραμάτων ήταν η εύρεση τρόπου απομάκρυνσης της ουσίας (διάσπασης) από το διάλυμα και για το λόγο αυτό έλαβαν χώρα πειράματα για τη χημική διάσπαση της ουσίας, πειράματα φωτόλυσης της ουσίας και πειράματα διάσπασης της ουσίας με τη μέθοδο H_2O_2/UV . Ακόμα, έλαβαν χώρα πειράματα για τη μελέτη της επίδρασης στη διαδικασία φωτόλυσης της ουσίας από διάφορους παράγοντες, όπως το pH του διαλύματος, η παρουσία ιόντων και άλλων χημικών ουσιών στο διάλυμα, οι διαφορετικές υδατικές μήτρες. Τέλος, έλαβαν χώρα πειράματα οικοτοξικότητας με τη χρήση του είδους *artemia salina* και ηλεκτροφόρηση των δειγμάτων φωτόλυσης της ουσίας.

1 ΓΕΝΙΚΑ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

1.1 ΤΕΧΝΗΤΕΣ ΓΛΥΚΑΝΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ

Στο κεφάλαιο αυτό θα αναφερθούμε στις τεχνητές γλυκαντικές ουσίες γενικά, καθώς και στην ακεσουλφάμη – Κ, στην οποία δόθηκε περισσότερη έμφαση, καθώς μελετάται στην παρούσα διπλωματική εργασία.

Γενικά, υπάρχουν γλυκαντικές ουσίες οι οποίες ανάλογα με την προέλευσή τους μπορούν να διακριθούν σε φυσικές, συνθετικές (τεχνητές) και ημισυνθετικές (ημι-τεχνητές) γλυκαντικές ουσίες (M C Yebra – Biurrun, 2005). Πιο αναλυτικά, η κατάταξη των γλυκαντικών ουσιών φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί (Σχήμα 1-1).



Σχήμα 1-1: Κατάταξη γλυκαντικών ουσιών (M C Yebra – Biurrun, 2005)

Οι τεχνητές γλυκαντικές ουσίες είναι χημικές ενώσεις οι οποίες ανακαλύφθηκαν σε εργαστηριακό επίπεδο, είτε τυχαία (όπως η Ακεσουλφάμη – Κ από τους Karl Clauss και Harald Jensen), είτε εσκεμμένα, μετά από σχετικές εργαστηριακές μελέτες με στόχο την εύρεση γλυκαντικών ουσιών χωρίς ή με όσο το δυνατόν λιγότερες θερμίδες.

Σε κάθε περίπτωση πρόκειται για ανθρωπογενείς χημικές ουσίες, οι οποίες δεν προϋπήρχαν στο περιβάλλον, θεωρούνται ως «ρύποι» και χρησιμοποιούνται πολύ συχνά ως δείκτες ανθρωπογενούς δραστηριότητας σε αναλύσεις επιφανειακών και υπόγειων υδάτων. Επειδή οι τεχνητές γλυκαντικές ουσίες απαντώνται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις, μια καλύτερη ονομασία που θα μπορούσε να τους δοθεί είναι «μικρορύποι».

Η ομάδα του Πανεπιστημίου Nankai εξέτασε την περιεκτικότητα επτά γλυκαντικών ουσιών, ζαχαρίνη, σουκραλόζη, ακεσουλφάμη, κυκλαμικό οξύ, νεοεσπεριδίνη, νεοτάμη και ασπαρτάμη, στο υδάτινο περιβάλλον και την κατακρήμνιση της Tianjin, της τρίτης πολυπληθέστερης πόλης της Κίνας. Εβδομήντα δείγματα από γλυκό νερό ποταμών, θάλασσινό νερό, πόσιμο νερό, υπόγειο νερό, νερό από συλλέκτες βροχόπτωσης και από μονάδες επεξεργασίας πριν και μετά τον καθαρισμό. Τα δείγματα κατακρήμνισης, υπόγειου και πόσιμου νερού δεν πέρασαν από φίλτρα σε αντίθεση με τα υπόλοιπα δείγματα που φιλτραρίστηκαν χρησιμοποιώντας μεμβράνες

κυτταρίνης 0.45μm σύμφωνα με το πρωτόκολλο SPE. Κομμάτια αφρού πολυουρεθάνης, καθώς και φίλτρα ινών quartz σε συνδυασμό με την εκχύλιση Soxhlet χρησιμοποιήθηκαν για να ληφθούν δείγματα από την ατμόσφαιρα (Occurrence of seven artificial sweeteners in the aquatic environment and precipitation of Tianjin China).

Στο ακάθαρτο νερό των μονάδων επεξεργασίας βρέθηκαν και οι επτά ουσίες με το κυκλαμικό οξύ και την ακεσουλφάμη σε μεγαλύτερη περιεκτικότητα. Στο καθαρό νερό των μονάδων επεξεργασίας δεν βρέθηκε νεοεπεριδίνη, νεοτάμη και ασπαρτάμη ενώ το κυκλαμικό οξύ και η ζαχαρίνη βρέθηκαν σε συγκεντρώσεις 10-20% σε σχέση με το ακαθαρτο νερό. Η σουκραλόζη και η ακεσουλφάμη διατηρήθηκαν σε μεγάλες συγκεντρώσεις, όπως και στο ακάθαρτο ύδωρ. Στο νερό της επιφάνειας, η ακεσουλφάμη βρέθηκε σε μεγάλη περιεκτικότητα 15μg/L όπως και στο επεξεργασμένο νερό των μονάδων καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι η περιεκτικότητά της δεν αλλάζει ακόμα και διανύοντας μεγάλες αποστάσεις. Στο νερό των γεωργικών εκτάσεων η περιεκτικότητα των γλυκαντικών ήταν μικρότερη. Επίσης, παρατηρήθηκε γραμμική συσχέτιση μεταξύ του πλυθυσμού και της συγκέντρωσης της ακεσουλφάμης. Γενικά η νεοεπεριδίνη, η νεοτάμη και η ασπαρτάμη βρέθηκαν σε μικρότερη περιεκτικότητα σε σχέση με τις υπόλοιπες γλυκαντικές ουσίες. Οι συγκεντρώσεις της ζαχαρίνης, του κυκλαμικού οξέος και της ακεσουλφάμης στα δείγματα με θαλασσινό νερό ήταν παρόμοιες με αυτές που βρέθηκαν στο γλυκό νερό στις εκβολές των ποταμών και μικρές στις αλλές θέσεις δειγματοληψίας. Στο υπόγειο και πόσιμο νερό δεν βρέθηκαν συγκεντρώσεις νεοεπεριδίνης, νεοτάμης και ασπαρτάμης, ενώ οι συγκεντρώσεις σουκραλόζης και ακεσουλφάμης ήταν μικρότερες από αυτές των επιφανειακών υδάτων. Όλες οι γλυκαντικές ουσίες βρέθηκαν στα δείγματα κατακρήμνισης με την ζαχαρίνη, την ακεσουλφάμη και το κυκλαμικό οξύ σε μεγαλύτερες ποσότητες ανάλογα με το σημείο δειγματοληψίας (πληθυσμό και διατροφικές συνήθειες). Στα δείγματα που εξετάστηκαν από την ατμόσφαιρα τα αποτελέσματα για τα τρία αυτά γλυκαντικά ήταν παρόμοια με τα δείγματα κατακρήμνισης. Τέλος, παρατηρήθηκε ότι οι γλυκαντικές ουσίες ίσως μεταφέρονται στην ατμόσφαιρα με τη μορφή σωματιδίων μέσω της σκόνης, ενώ η κατακρήμνιση θεωρήθηκε σημαντικός παράγοντας μόλυνσης του περιβάλλοντος με ζαχαρίνη και κυκλαμικό οξύ (Occurrence of seven artificial sweeteners in the aquatic environment and precipitation of Tianjin China).

1.2 ΟΙ ΤΕΧΝΗΤΕΣ ΓΛΥΚΑΝΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ ΣΤΗΝ ΑΓΟΡΑ

Οι τεχνητές γλυκαντικές ουσίες χρησιμοποιούνται εδώ και πάρα πολλά χρόνια ως υποκατάστατα της ζάχαρης σε προϊόντα που προορίζονται για χρήση από διαβητικούς, αλλά και σε προϊόντα διαιτητικά και όχι μόνο. Η ζαχαρίνη είναι η πρώτη γλυκαντική ουσία που ανακαλύφθηκε και χρησιμοποιήθηκε ως υποκατάστατο της ζάχαρης.

Οι τεχνητές γλυκαντικές ουσίες περιέχονται σε προϊόντα, όπως καραμέλες (Halls) και τσίχλες (Trident, Dentyne ice), αναψυκτικά (Coca cola light, coca cola zero, Sprite zero, Arizona tea, Lipton tea κ.α.), καθώς και μόνες τους σε μορφή χαπιού για τη χρήση σε καφέδες, τσάϊ κλπ.

Παρακάτω δίνεται ο πίνακας στον οποίο παρουσιάζονται οι μάρκες και οι κωδικοί πρόσθετων στα τρόφιμα για κάθε μία από τις επτά γλυκαντικές ουσίες.

Πίνακας 1 : Οι γλυκαντικές ουσίες στην αγορά και στα τρόφιμα

ΤΕΧΝΗΤΕΣ ΓΛΥΚΑΝΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ	ΟΝΟΜΑ ΜΑΡΚΑΣ	ΕΥΡΩΠΑΪΚΟΣ ΚΩΔΙΚΟΣ ΠΡΟΣΘΕΤΟΥ ΤΡΟΦΙΜΩΝ
Ακεσουλφάμη – Κ	Sunett, Sweet One	E950
Ασπαρτάμη	NutraSweet	E951
Κυκλαμικό νάτριο	Sweet 'N Low, Sugar Twin, Assugrin, Sucaryl, Novasweet	E952
Ζαχαρίνη	Sweet 'N Low	E954
Σουκραλόζη	Splenda, Sukrana, SucraPlus, Candys, Cukren, Nevella	E955
Αλιτάμη	-	-
Νεοτάμη	NutraSweet	E961

Σύμφωνα με έρευνα του Leatherhead Food Research (Rationale for Further Medical and Health Research on High Potency Sweeteners), τα γλυκαντικά που χρησιμοποιούνται στην παγκόσμια αγορά βρίσκονται στα ακόλουθα ποσοστά: 27,9% ασπαρτάμη, 27,9% σουκραλόζη, 15,7% κυκλαμικό οξύ, 13,1% ζαχαρίνη, 8,7% στέβια, 3,1% ακεσουλφάμη-Κ, και νεοτάμη 1,4%. Η κατανάλωση των γλυκαντικών έχει διπλασιαστεί τα τελευταία 30 χρόνια στην Αμερική, καθώς τα γλυκαντικά χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο για να μειώσουν τη θερμιδική αξία, χωρίς όμως να μειωθεί η γλυκιά γεύση των αφεψιμάτων και των τροφών.

1.3 ΤΕΧΝΗΤΕΣ ΓΛΥΚΑΝΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ ΚΑΙ ΥΓΕΙΑ

Από τη στιγμή που ξεκίνησε η κατανάλωση των γλυκαντικών ουσιών το μείζον ζήτημα που απασχόλησε την ιατρική και επιστημονική κοινότητα ήταν η επίδραση αυτών των ουσιών στον άνθρωπο. Για το λόγο αυτό έγιναν και συνεχίζουν να γίνονται ανελλιπώς πειράματα που αφορούν στην τοξικότητα των ουσιών και στις επιδράσεις τους στον άνθρωπο.

Στο σημείο αυτό πρέπει να πούμε ότι η Ακεσουλφάμη-Κ είναι μια από τις τεχνητές γλυκαντικές ενώσεις η οποία δεν μεταβολίζεται από τον οργανισμό, αλλά αποβάλλεται αναλλοίωτη μέσω του ουροποιητικού συστήματος. Γενικά, οι περισσότερες εκ των εξεταζόμενων ουσιών δε μεταβολίζονται στο ανθρώπινο σώμα και κατ' επέκταση θεωρούνται ασφαλείς προς κατανάλωση. Ωστόσο, κάποιοι επιστήμονες διαφωνούν, υποστηρίζοντας ότι τα προϊόντα του μεταβολισμού τους προκαλούν αρνητικές επιπτώσεις, σύμφωνα με πειράματα που έχουν γίνει σε ποντίκια, αρουραίους και σκύλους.

Άλλα πειράματα που έγιναν σε ποντίκια και αρουραίους έδειξαν ότι όσα τρωκτικά έτρωγαν συμπληρώματα διατροφής με γλυκαντικά πήραν περισσότερο βάρος και είχαν εναλλαγές στην ψυχολογία τους από εκείνα που έτρωγαν συμπληρώματα με ζάχαρη ή γλυκόζη (Ruyter et al. 2012).

Η γλυκιά γεύση προκαλεί πολλές ψυχολογικές αποκρίσεις για να διατηρηθούν τα επίπεδα της ενέργειας σταθερά. Τα γλυκαντικά δεν έχουν την δυνατότητα να προκαλέσουν τις ίδιες ψυχολογικές αποκρίσεις και όταν οργανισμός τρώει κάτι γλυκό δεν ξέρει πως να το διαχειριστεί και να χρησιμοποιήσει τις θερμίδες που λαμβάνει μέσω της ζάχαρης, έτσι τα άτομα που πίνουν συχνά αναψυκτικά με γλυκαντικά, όταν προσλάβουν κάτι φυσικά γλυκό δεν το «καίνε» (Ruyter et al. 2012).

Ακόμα, το μυαλό το ανθρώπου αποκρίνεται διαφορετικά στη ζάχαρη, δημιουργώντας μια αίσθηση ευχαρίστησης, ενώ αποκρίνεται διαφορετικά στις διάφορες γλυκαντικές ουσίες. Μελέτες έδειξαν ότι όσοι καταναλώνουν αναψυκτικά με γλυκαντικά αντιλαμβάνονται διαφορετικά τη γεύση του γλυκού σε σχέση με όσους δεν καταναλώνουν (Ruyter et al. 2012).

Αρκετό ενδιαφέρον έχει αποδοθεί στη μελέτη των επιπτώσεων των υποκαταστάτων της ζάχαρης σε διαβητικούς και αυτό γιατί τέτοιες ουσίες περιλαμβάνονται πλέον στο καθημερινό διατροφολόγιό τους. Πρόσφατη έρευνα που πραγματοποιήθηκε το 2007 από τους Ferland, Brassard και Poirier, έδειξε ότι η κατανάλωση της ασπαρτάμης από διαβητικούς είχε αντίθετα με τα αναμενόμενα αποτελέσματα, δηλαδή οδήγησε στην αύξηση του επιπέδου γλυκόζης και ινσουλίνης του αίματος (The potential toxicity of artificial sweeteners).

Μια άλλη έρευνα (Soffritti et al. 2007) κατέληξε σε ενδείξεις πιθανής καρκινογένεσης σε αρουραίους-έμβρυα στους οποίους χορηγήθηκε ασπαρτάμη. Οι αρσενικοί παρουσίασαν κακοήθεις όγκους, ενώ παρατηρήθηκαν περιστατικά εμφάνισης λευκαϊμίας σε αρσενικούς και θηλυκούς αρουραίους. Τα αποτελέσματα ήταν σύμφωνα με παλαιότερες δημοσιεύσεις που συσχετίζαν πιθανή τοξικότητα από την κατανάλωση ασπαρτάμης κατά την κυοφορία. Η δόση που τους χορηγήθηκε προσέγγιζε την ημερήσια αποδεκτή τιμή κατανάλωσης για τους ανθρώπους. Παρόμοιες έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί και για τις υπόλοιπες τεχνητές γλυκαντικές ουσίες,

ωστόσο, οι πιθανές αρνητικές επιπτώσεις δεν έχουν επαληθευθεί για τον ανθρώπινο οργανισμό (The potential toxicity of artificial sweeteners).

1.4 ΑΚΕΣΟΥΛΦΑΜΗ – Κ

Η Ακεσουλφάμη-Κ, ή αλλιώς Ακετοσουλφαμικό κάλιο, είναι μια μη θρεπτική τεχνητή γλυκαντική ουσία, η οποία τα τελευταία χρόνια είναι το πιο διαδεδομένο τεχνητό γλυκαντικό σε όλο τον κόσμο και το οποίο δεν διασπάται από τον ανθρώπινο οργανισμό.

Από τις περισσότερες διαδεδομένες γλυκαντικές ουσίες, εκτός της ακεσουλφάμης-Κ, είναι η σουκραλόζη, τα κυκλαμικά και η σακχαρίνη, οι οποίες ανιχνεύθηκαν σε διαφορετικές συγκεντρώσεις σε διάφορες υδατικές μήτρες. Αναλύσεις δειγμάτων σε λύματα, μέτρησαν τιμές συγκεντρώσεων μέχρι και 100 µg/L (Lange 2012). Στο περιβάλλον, η μείωση της συγκέντρωσης μπορεί να οφείλεται στη βιολογική αποδόμηση (κυρίως για τη σακχαρίνη και τα κυκλαμικά) και στη διάλυση (για την ακεσουλφάμη-Κ και τη σουκραλόζη).

Τα επίπεδα συγκέντρωσης της ακεσουλφάμης-Κ και της σουκραλόζης, σε υπόγεια και επιφανειακά νερά, στα οποία εισρέουν νερά λυμάτων, κυμαίνονται σε τιμές μέχρι και 1 µg/L (Lange 2012). Οι συγκεντρώσεις τους σε ποτάμια και λίμνες εμφανίζονται να κυμαίνονται από νανογραμμάρια στο λίτρο έως μικρογραμμάρια στο λίτρο.

Από τις έρευνες που πραγματοποιήθηκαν φαίνεται ότι η εμφάνιση των ουσιών αυτών στα επιφανειακά ύδατα σχετίζεται άμεσα με την εισροή αστικών λυμάτων (Lange 2012). Η ακεσουλφάμη-Κ, σε μεγαλύτερο ποσοστό σε σχέση με τις άλλες ουσίες, ανιχνεύθηκε και σε υπόγεια νερά, σε συγκεντρώσεις μέχρι και 1µg/L. Έρευνες που πραγματοποιήθηκαν επίσης σε δείγματα χωνεμένης ιλύος στη Σουηδία έδειξαν ότι οι γλυκαντικές ουσίες δεν προσροφώνται στα στερεά της λάσπης. Απεναντίας, οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν στα δείγματα αυτά ήταν ίδιες για όλες τις γλυκαντικές ουσίες (εκτός των κυκλαμικών που διασπάστηκαν κατά την επεξεργασία) με αυτές στα ανεπεξέργαστα λύματα.

Η πρώτη γλυκαντική ουσία που ανιχνεύθηκε σε δείγματα νερού βρύσης είναι η ακεσουλφάμη (Lange et al 2012). Συγκεκριμένα, ανιχνεύθηκε στη Σουηδία σε συγκεντρώσεις μέχρι και 2[^]g/L. Αποτελεί επίσης τη γλυκαντική ουσία με τη μεγαλύτερη μετρηθείσα συγκέντρωση σε πόσιμο νερό (7[^]g/L). Τέτοιες συγκεντρώσεις ανθρωπογενών και ξеноβιοτικών χημικών ουσιών στο πόσιμο νερό είναι εξαιρετικά σπάνιες.

Πίνακας 2 : Γλυκαντική «δύναμη/ένταση» των τεχνητών γλυκαντικών ουσιών

ΤΕΧΝΗΤΗ ΓΛΥΚΑΝΤΙΚΗ ΟΥΣΙΑ	ΓΛΥΚΑΝΤΙΚΗ ΔΥΝΑΜΗ (σουκρόζη =1)	ΓΕΥΣΗ ΠΟΥ ΑΦΗΝΕΤΑΙ ΜΕΤΑ
Ακεσουλφάμη-Κ	150-200	Ελαφρά πικρή
Ασπαρτάμη	160-220	Παρατεταμένη γλυκύτητα
Κυκλαμικές ενώσεις	30-40	Παρατεταμένη γλυκύτητα –Σε υψηλές συγκεντρώσεις μια ιδιαίτερη γλυκύτητα-ξινή παρατεταμένη γεύση
Νεοτάμη	7000-13000	Ευχάριστη

ΤΕΧΝΗΤΕΣ ΓΛΥΚΑΝΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ: ΑΚΕΣΟΥΛΦΑΜΗ - Κ

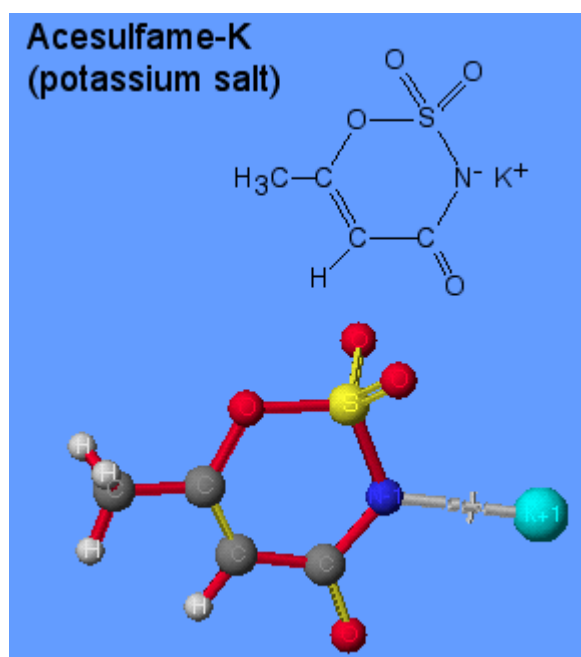
ΤΕΧΝΗΤΗ ΓΛΥΚΑΝΤΙΚΗ ΟΥΣΙΑ	ΓΛΥΚΑΝΤΙΚΗ ΔΥΝΑΜΗ (σουκραλόζη =1)	ΓΕΥΣΗ ΠΟΥ ΑΦΗΝΕΤΑΙ ΜΕΤΑ
Ζαχαρίνη	300-600	Πικρή μεταλλική
Σουκραλόζη	400-800	Ευχάριστη
Στεβιόζη	250-300	Πικρή και δυσάρεστη

Στον επόμενο πίνακα παρουσιάζονται οι φυσικοχημικές ιδιότητες της Ακεσουλφάμης-Κ.

Πίνακας 3 : Φυσικοχημικές ιδιότητες ACE-K

ΑΚΕΣΟΥΛΦΑΜΗ - Κ		
ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΤΙΜΗ	ΜΟΝΑΔΕΣ
Χημικός τύπος	$C_4H_4KNO_4S$	-
Μορφή	Λευκή κρυσταλλική σκόνη	-
Μοριακό βάρος	201,242	kg/kmol
Σημείο τήξης	200	°C
Διαλυτότητα (στους 20 °C)	270	g/L
Πυκνότητα	1,81	g/cm ³

Στην επόμενη εικόνα παρουσιάζεται η δομή του μορίου της Ακεσουλφάμης-Κ.



Εικόνα 1 :Δομή μορίου ACE-K

1.5 ΡΥΠΑΝΣΗ ΥΔΑΤΙΝΩΝ ΟΙΚΟΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

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

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

1.6 ΠΟΙΟΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΝΕΡΩΝ

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

1.7 ΠΗΓΕΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΝΕΡΩΝ

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

Στον επόμενο πίνακα παρουσιάζονται οι κυριότερες πηγές ρύπανσης των υδάτινων οικοσυστημάτων, κατηγοριοποιημένες σύμφωνα με την προέλευσή τους.

Πίνακας 4 : Πηγές ρύπανσης των υδάτων

Φυσικές πηγές	Ανθρωπογενείς πηγές		
	Γεωργικές	Αστικές	Βιομηχανικές
<ul style="list-style-type: none"> •Αποσάθρωση και διάβρωση εδάφους •Πυρκαγιές •Ηφαιστειακές εκρήξεις •Εκπομπές χημικών από βιολογική αποσύνθεση οργανισμών •Φωτοχημικές αντιδράσεις •Σχηματισμός αιωρούμενων σωματιδίων στη θάλασσα 	<ul style="list-style-type: none"> •Λιπάσματα •Φυτοφάρμακα •Τοξικά παράγωγα καλλιεργειών 	Απόβλητα εγκαταστάσεων επεξεργασίας αστικών λυμάτων	Ανεπεξέργαστα
	Απόβλητα ζώων	Ανεπεξέργαστα αστικά λύματα	Απόβλητα βιομηχανικής δραστηριότητας
	Ιχθυοκαλλιέργειες	Απόβλητα από αστικές εργασίες, όπως καθαρισμοί δρόμων, υλικά κατασκευών κλπ.	Εξόρυξη Ορυκτών
		Αυθαίρετη εναπόθεση σκουπιδιών	

1.8 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

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

- ✦ Προεπεξεργασία
- ✦ Πρωτογενή επεξεργασία
- ✦ Δευτερογενή επεξεργασία
- ✦ Τριτογενή επεξεργασία

Κατά την προεπεξεργασία λαμβάνουν οι χώρα διεργασίες όπως

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

Στην πρωτογενή επεξεργασία περιλαμβάνονται διεργασίες και τεχνικές όπως

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

Στη δευτερογενή επεξεργασία περιλαμβάνονται τεχνικές οξείδωσης και σταθεροποίησης όπως

- Χημική οξείδωση (φωτοκαταλυτική οξείδωση, ηλεκτρολυτική οξείδωση, οξείδωση με αντιδράσεις Fenton, οξείδωση με υπερήχους, οξείδωση με UV σε συνδυασμό με H₂O₂, O₃)
- Βιολογική οξείδωση

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

1.9 ΠΡΟΗΓΜΕΝΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ (AOPs)

Οι Προηγμένες Διεργασίες Οξείδωσης (AOPs) ορίζονται ως οι μέθοδοι οξείδωσης σε υδάτινη 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:

- την ποικιλία των τεχνολογιών που εμπλέκονται
- το εύρος των εφαρμογών τους

Ένας μεγάλος αριθμός των μεθόδων ταξινομούνται υπό την ευρεία έννοια του AOPs (Πίνακας 5). 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 TiO_2/UV , H_2O_2/UV και η αντιδράση Fenton είναι μερικές από τις πιο δημοφιλείς τεχνολογίες για την επεξεργασία λυμάτων (Stasinakis, 2008a).

Πίνακας 5 : 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 λυματολάσσης, 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 εκρών 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):

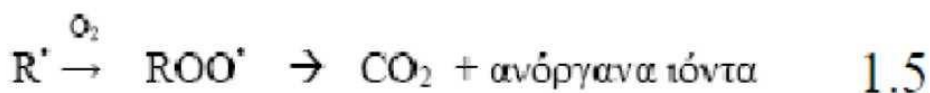
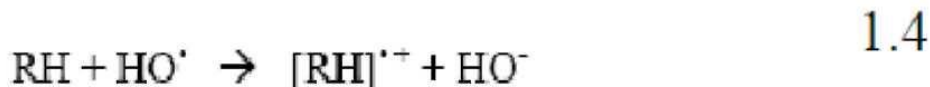
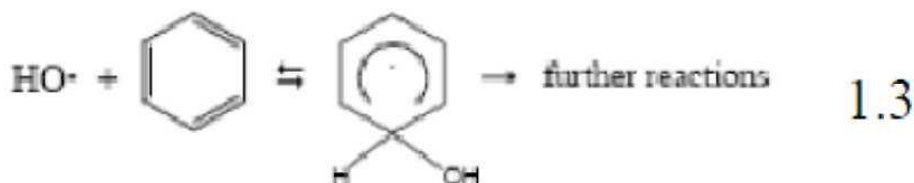
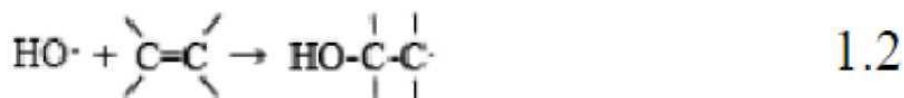
1. **Πρωτογενής αποδόμηση:** Μεταβολή στη δομή της αρχικής ένωσης

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 CO₂
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 (HO[•]). Οι ρίζες υδροξυλίου έχοντας δυναμικό οξείδωσης 2.80 V είναι το ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο μετά το φθόριο (3.03 V) (Πίνακας 6). Οι ρίζες αυτές έχουν τη δυνατότητα να οξειδώσουν ένα ευρύ φάσμα οργανικών ενώσεων κατά 10⁹ 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 10⁶ – 10⁹ M⁻¹s⁻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 (R[•]) οι οποίες αντιδρούν με τη σειρά τους με μοριακό οξυγόνο O₂ παράγοντας περοξειδικές ρίζες (ROO[•]) (Εξ. (1.5)). Κατ'αυτό τον τρόπο ενεργοποιείται ένα σύστημα αλυσιδωτών αντιδράσεων που καταλήγει στην πλήρη ανοργανοποίηση του ρύπου και την παραγωγή CO₂, H₂O και ανόργανων αλάτων (Κατσώνη, 2010).



Εικόνα 1-2 : Αντιδράσεις Οξείδωσης

Πίνακας 6 : Δυναμικό οξείδωσης διαφόρων οξειδωτικών μέσων (Ξεκουκουλωτάκης, 2009)

Οξειδωτικό Μέσο	Δυναμικό οξείδωσης (Volt)
Φθόριο, F ₂	3,053
Ρίζες υδροξυλίου, HO [•]	2,8
Όζον, O ₃	2,076
Υπεροξείδιο του υδρογόνου, H ₂ O ₂	1,776
Ρίζες υπεροξειδίου HO ₂ [•]	1,7
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):

- ✦ Προκαλούν την καταστροφή οργανικών μικρο-ρύπων στο νερό και στα υγρά απόβλητα (π.χ. υπολείμματα φυτοφαρμάκων, φαρμακευτικές ενώσεις, τεχνητές γλυκαντικές ουσίες)
- ✦ Ικανές στην απομάκρυνση μη βιο-διασπώμενων οργανικών ενώσεων που περιέχονται συνήθως σε βιομηχανικά απόβλητα (π.χ. απόβλητα ελαιοτριβείων, βαφείων, χαρτοβιομηχανίας, φαρμακοβιομηχανίας, διυλιστηρίων)
- ✦ Προκαλούν την αδρανοποίηση παθογόνων μικροοργανισμών, αποφεύγοντας έτσι την χρήση χλωρίου
- ✦ 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 οξειδωσης 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 οξειδωσης 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. Οι μέθοδοι που βασίζονται στην υπεριώδη ακτινοβολία ενδείκνυται να εφαρμόζονται 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.

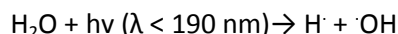
1.10 ΥΠΕΡΙΩΔΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ

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

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).

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.

1.10.1 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:

$$\lambda = c/\nu$$

όπου c είναι η ταχύτητα του φωτός στο κενό και ισούται με $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Σύμφωνα με την 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:

$$E = h\nu = hc/\lambda$$

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

1.10.2 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 σχηματισμό 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):

- ♦ **Επαγόμενη φωτόλυση:** Κατά τη διεργασία αυτή η διεγερση του χρωμοφόρου ακολουθείται από μεταφορά ηλεκτρονίου, ατόμου υδρογόνου, ή πρωτονίου σε άλλα είδη (π.χ. $\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^-$)
- ♦ **Ευαισθητοποιημένη φωτόλυση:** Στην διεργασία αυτή παρατηρείται: α) μεταφορά ενέργειας από ένα φωτοχημικά διεγερμένο μόριο σε ένα δέκτη, β) μεταφορά ενέργειας συχνά οξυγόνο, για να σχηματίσει δραστικά είδη
- ♦ **Αντιδράσεις σχηματισμού ριζών**

1.11 ΦΩΤΟΧΗΜΕΙΑ ΣΕ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

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).

1.11.1 Πηγές ακτινοβολίας

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

- Το φάσμα εκπομπής της λάμπας θα πρέπει να καλύπτει όσο το δυνατόν περισσότερο το φάσμα απορρόφησης του ρύπου που πρόκειται να υποβληθεί σε επεξεργασία
- 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)
- 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
- 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
- Το λειτουργικό κόστος

1.11.2 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).

1.11.3 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. 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).

1.12 ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΗΣ UV ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ

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 Cl₂, O₃)
- Πολύ μικροί χρόνοι επαφής (της τάξης των λίγο 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-διχλωροαιθέριο, χλωροβενζόλιο)
- ♦ Αρωματικών υδρογονανθράκων (ΡΑΗ)
- ♦ Φαινολών
- ♦ Διοξινών, φουρανίων και νιτροαρωματικών ενώσεων.
- ♦ Υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων.
- ♦ Ν- νίτροζοαμινών (N-νίτροζοδιμεθυλαμίνη, NDMA)

1.13 Η ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ 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; AlHamedi 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 υπεροξειδισμού (O O) και τον σχηματισμό ελεύθερων ριζών υδροξυλίου $\bullet\text{OH}$ σύμφωνα με την αντίδραση:



Σύμφωνα με την ανωτέρω αντίδραση 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: $1000\text{-}10000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). 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 ($\text{HO}_2\bullet$) που σχηματίζονται δεν είναι τόσο ενεργές όσο είναι οι ρίζες $\text{OH}\bullet$ (Abramovic et al., 2010; Tuhkanen, T.A., 2004):

- ♦ $\text{OH}\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{HO}_2\bullet + \text{H}_2\text{O}$ $k_{\text{OH}\bullet\text{H}_2\text{O}_2} = 2,7 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- ♦ $\text{OH}\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2\bullet + \text{OH}\bullet$ $k = 7,5 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- ♦ $\text{HO}_2\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{OH}\bullet + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ $k = 3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- ♦ $\text{HO}_2\bullet + \text{HO}_2\bullet = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ $k = 8,3 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Για να αντιμετωπιστούν οι παραπάνω δυσκολίες σε μερικές περιπτώσεις χρησιμοποιούνται λάμπες υδραργύρου μεσαίας πίεσης και υψηλής ισχύος, ή λάμπες ξένου (Xe) (xenon flashlamp) των οποίων το φάσμα εκπομπής ταιριάζει με το φάσμα απορρόφησης του H_2O_2 (Tuhkanen, 2004). 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/ H_2O_2
- ♦ 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

2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στο κεφάλαιο αυτό θα γίνει αναφορά στα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την εκτέλεση των εργαστηριακών πειραμάτων, καθώς και στον εργαστηριακό εξοπλισμό. Ακόμα, θα παρουσιαστούν οι πειραματικές διαδικασίες που ακολουθήθηκαν.

2.1 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

- ♦ Acesulfame – K ($C_4H_4KNO_4S$, $\geq 99,0\%$) από την εταιρεία Sigma-Aldrich
- ♦ Titanium (IV) oxysulfate – sulfuric acid solution ($Ti(IV)OSO_4 \cdot H_2SO_4$, Sigma Aldrich, France)
- ♦ Υπεροξείδιο του υδρογόνου (Perdrogen, H_2O_2 , 30%, SIGMA-ALDRICH, Germany, CAS No: 7722-84-1)
- ♦ 4-Χλωροβενζοϊκό οξύ (4-chlorobenzoic acid, $ClC_6H_4CO_2H$, 99%, 135585 ALDRICH)
- ♦ Humic acid sodium salt (H16752 ALDRICH)
- ♦ Sodium bicarbonate ($NaHCO_3$, 31437 Riedel de Haen)
- ♦ Sodium phosphate monobasic monohydrate ($NaH_2PO_4 \cdot H_2O$, $\geq 99,0\%$, 71504 SIGMA-ALDRICH)
- ♦ Acetonitrile (Methyl cyanide, CH_3CN , $\geq 99,0\%$, 34851 SIGMA-ALDRICH)
- ♦ di-Sodium hydrogen phosphate dihydrate (Sodium phosphate dibasic, $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$, 106580 MERCK)
- ♦ Potassium dihydrogen phosphate (Potassium biphosphate, KH_2PO_4 , 104871 MERCK)
- ♦ Atrazine (2-Chloro-4-ethylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazine, $C_8H_{14}ClN_5$, 45330 FLUKA)
- ♦ Sodium nitrate ($NaNO_3$, $\geq 99,0\%$, S5506 SIGMA-ALDRICH)

2.2 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ

Για την διεκπεραίωση των πειραμάτων παρασκευάσθηκαν διαλύματα ακεσουλφάμης – Κ σε υπερκάθαρο νερό, σε πόσιμο νερό (νερό βρύσης) και σε βιολογικά επεξεργασμένο λύμα, χωρίς να έχει υποστεί απολύμανση.

Το λύμα υπέστη φιλτράρισμα με φίλτρα υάλου $0,45\ \mu m$ και εν συνεχεία αποστηρώθηκαν.

Το υπερκάθαρο νερό ($18,2\ M\Omega\ cm$) για την παραγωγή των διαλυμάτων προερχόταν από σύστημα καθαρισμού τύπου EASY pure II RF/UV Ultra pure water system της εταιρείας Barnstead International.

Το νερό βρύσης προερχόταν από τη βρύση του εργαστηρίου και δεν είχε υποστεί κάποια περεταίρω επεξεργασία.

2.3 ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΟΣ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

2.3.1 Αντιδραστήρας φωτόλυσης

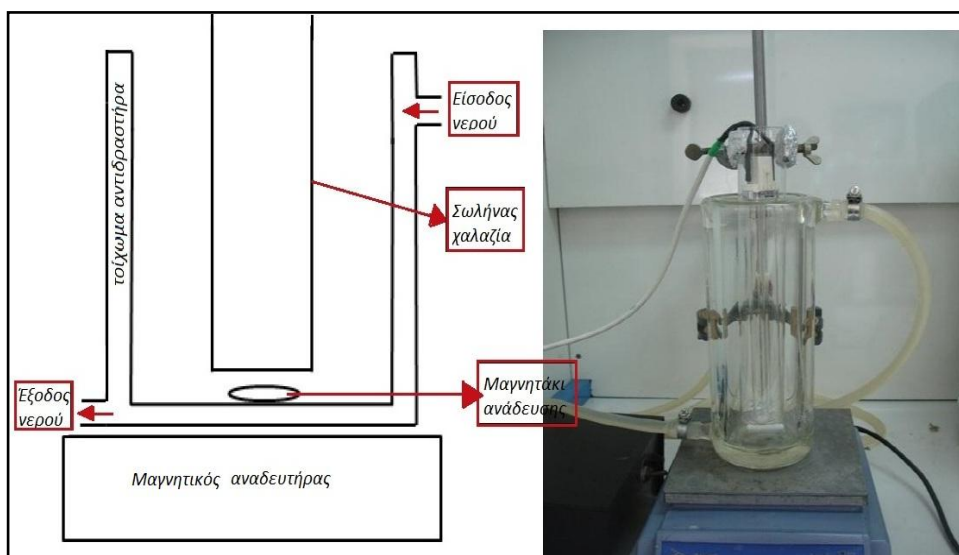
Όλα τα πειράματα φωτόλυσης με υπεριώδη ακτινοβολία έλαβαν χώρα σε κυλινδρικό, ισοθερμοκρασιακό αντιδραστήρα διαλείποντος έργου (batch reactor), χωρητικότητας 450 mL, ύψους 23 cm και διαμέτρου (εσωτερική) 6,3 cm. Για την διατήρηση της θερμοκρασίας σε σταθερές συνθήκες περιβάλλοντος ($20 - 25\ ^\circ C$) ο αντιδραστήρας διέθετε διπλό τοίχωμα, μέσω του οποίου γινόταν συνεχής κυκλοφορία νερού βρύσης. Για τη διατήρηση χημικής ομοιογένειας του διαλύματος μέσα στον αντιδραστήρα, ο αντιδραστήρας τοποθετείται πάνω σε μαγνητικό

αναδευτήρα. Ο αντιδραστήρας, παρόλο που βρίσκεται σε κλειστό, ξύλινο κουτί, μπορεί και έχει επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα.

Η λάμπα υπεριώδους ακτινοβολίας (UV-C) τοποθετείται μέσα σε ειδικό σωλήνα χαλαζία, έτσι ώστε να μην υπάρχει απορρόφηση ακτινοβολίας και η ακτινοβολία να διαχέεται ελεύθερα, καθότι ο χαλαζίας δεν απορροφά στο φάσμα της υπεριώδους ακτινοβολίας. Ο σωλήνας χαλαζία, ύψους 25 cm και εσωτερικής διαμέτρου 3,4 cm, βυθιζόταν στο κέντρο του αντιδραστήρα, ώστε να επιτυγχάνεται ομοιόμορφη διάχυση της ακτινοβολίας σε όλο το διάλυμα. Η λάμπα εκπέμπει ακτινοβολία στα 254 nm κι έχει ισχύ 11 W.

Τέλος, ο αντιδραστήρας κατά τη διάρκεια εκτέλεσης των πειραμάτων επικαλυπτόταν με αλουμινόχαρτο με στόχο τον εγλωβισμό της ακτινοβολίας και για πειραματικούς λόγους, αλλά και για λόγους ασφάλειας.

Στις παρακάτω εικόνες παρουσιάζεται η διάταξη του αντιδραστήρα που χρησιμοποιήθηκε για την εκτέλεση των πειραμάτων.



Εικόνα 2-1: Εργαστηριακός αντιδραστήρας διαλείποντος έργου



Εικόνα 2-2 : Ο αντιδραστήρας κατά την εκτέλεση ενός πειράματος

2.3.2 Μετρητής ολικού οργανικού άνθρακα (TOC - Total Organic Carbon analyzer)

Κατά τη διάρκεια εκπόνησης των πειραμάτων λαμβανόταν δείγμα από το φωτολυόμενο διάλυμα, με σκοπό τη μέτρηση του ολικού οργανικού άνθρακα. Οι μετρήσεις του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) έγιναν στο ειδικό μηχάνημα για μετρήσεις ολικού οργανικού άνθρακα τύπου TOC-V CPN της εταιρίας Shimadzu.

Το προαναφερθέν όργανο φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 2-3 : Αναλυτής ολικού οργανικού άνθρακα

2.3.3 Υγρός χρωματογράφος (HPLC – High performance liquid chromatography)

Για τη μέτρηση της συγκέντρωσης της ουσίας (ACE-K) κατά τη διάρκεια των διάφορων πειραμάτων, έτσι ώστε να εκτιμηθεί το ποσοστό διάσπασης της ουσίας με την πάροδο του χρόνου, χρησιμοποιήθηκαν τα όργανα Waters Alliance 2690 και 2695.



Εικόνα 2-4 : Υγρός χρωματογράφος τύπου Waters Alliance 2690

2.3.4 Φασματοφωτόμετρο

Για τη μέτρηση της κατανάλωσης του υπεροξειδίου (H_2O_2) μέσα στα διαλύματα χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο τύπου Varian Cary 400 UV/Vis.



Εικόνα 2-5 : Φασματοφωτόμετρο Varian Cary 400 UV/Vis

2.3.5 Πεχάμετρο (pH meter)

Για τη μέτρηση του pH των διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκε το όργανο μέτρησης pH τύπου Mettler Toledo MP 225 digital.



Εικόνα 2-6 : Πεχάμετρο Mettler Toledo MP225

2.4 ΜΕΘΟΔΟΙ ΜΕΤΡΗΣΗΣ

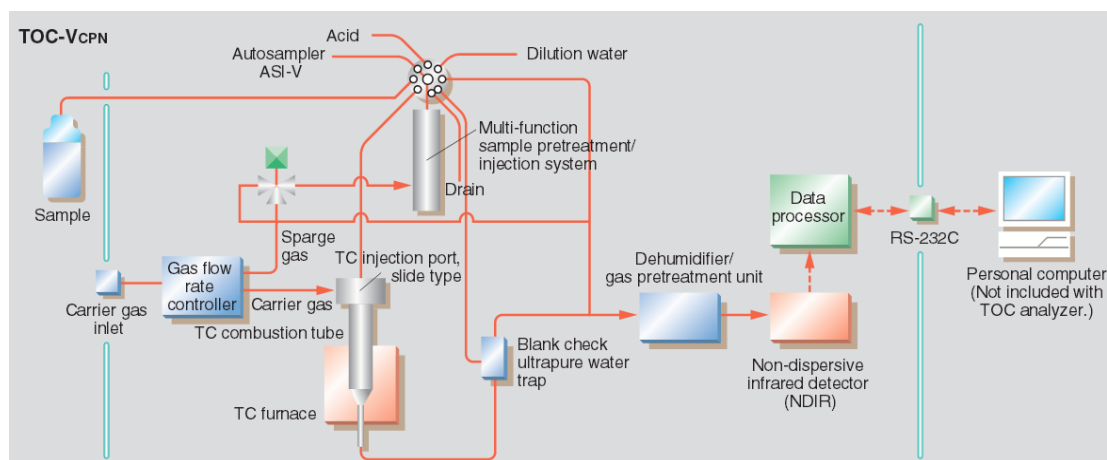
Σε αυτό το υποκεφάλαιο θα αναφερθούμε στις μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν για την εκπόνηση των αποτελεσμάτων από τα πειράματα που έλαβαν χώρα.

2.4.1 Μέθοδος υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (High Performance Liquid Chromatography – HPLC)

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό συγκεκριμένων συστατικών ουσιών ενός (υγρού) μείγματος και είναι γνωστή και ως μέθοδος υγρής χρωματογραφίας υψηλής πίεσης (High Pressure Liquid Chromatography). Έπειτα, με τη μέθοδο αυτή το συστατικό του μείγματος ανιχνεύεται και ποσοτικοποιείται. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην προσρόφηση. Το δείγμα περνά μέσω μιας στήλης, η οποία περιέχει ένα προσροφητικό υλικό (π.χ. αλουμίνιο ή οξείδιο του πυριτίου) και στο πάνω μέρος αυτής χρησιμοποιείται ένας κατάλληλα επιλεγμένος διαλύτης. Το δείγμα εκλούεται από τον διαλύτη και καθώς περνά από το προσροφητικό υλικό, οι ουσίες με την μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα επιβραδύνουν την κίνηση τους, ενώ αυτές με τη μικρότερη προσροφητική ικανότητα ρέουν πιο γρήγορα. Με τον τρόπο αυτό επιτελείται ο διαχωρισμός των ουσιών ενός μίγματος.

2.4.2 Μέθοδος μέτρησης ολικού οργανικού άνθρακα (Total Organic Carbon analysis - TOC)

Το όργανο του εργαστηρίου στο οποίο πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις του TOC (TOC-V CPN Shimadzu) ανιχνεύει τον οργανικό άνθρακα με τη μέθοδο NDIR. Στο όργανο αυτό λαμβάνει χώρα καύση με καταλυτική οξείδωση σε υψηλή θερμοκρασία (680 °C) και ο οργανικός άνθρακας μετατρέπεται σε διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο στη συνέχεια ποσοτικοποιείται στον ειδικό ανιχνευτή υπερύθρων του οργάνου (NDIR detector). Πιο συγκεκριμένα, το δείγμα εισέρχεται μέσω ενός μικρού σωληνίσκου στο δοχείο έγχυσης, όπου οξειδώνεται με περίσσεια αέρα, έπειτα οδηγείται μέσω του σωλήνα καύσης, ο οποίος είναι πληρωμένος με καταλύτη, στο φούρνο, όπου και καίγεται. Στη συνέχεια τα παραγόμενα αέρια ψύχονται και οδειγούνται στον ανιχνευτή, όπου και ποσοτικοποιείται το CO₂. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον Η/Υ, ο οποίος είναι συνδεδεμένος με το μηχάνημα του TOC.

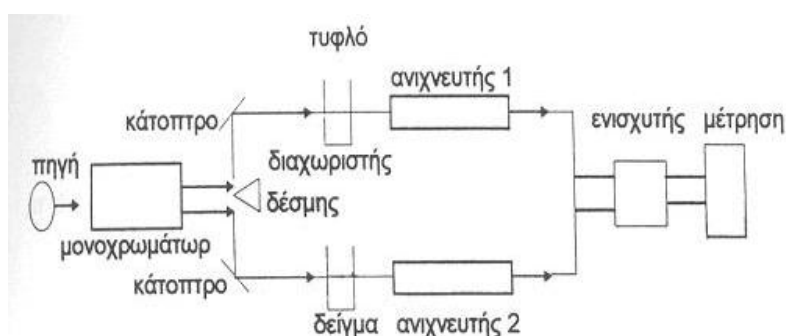


Εικόνα 2-7: Διάγραμμα ροής του οργάνου TOC-V CPN Shimadzu

2.4.3 Μέθοδος μέτρησης υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2)

Οι μετρήσεις του υπεροξειδίου του υδρογόνου βασίστηκαν στη μέθοδο της απλής φασματοφωτομετρίας στο φάσμα του υπεριώδους /ορατού. Είναι γνωστό ότι οι έγχρωμες ενώσεις απορροφούν φωτόνια σε ορισμένα μήκη κύματος. Όσο περισσότερα μόρια υπάρχουν στο δείγμα που ακτινοβολείται, τόσο περισσότερη είναι και η απορρόφηση του φωτός. Για το χρωματισμό του υπεροξειδίου του υδρογόνου χρησιμοποιήθηκε το αντιδραστήριο $Ti(IV)OSO_4 \cdot H_2SO_4$, ώστε να δημιουργηθεί το κατάλληλο σύμπλοκο, χρώματος κίτρινου (μέθοδος DIN 38 402 H15-Hydrogen Peroxide), το οποίο απορροφά φωτόνια στο φάσμα του ορατού και συγκεκριμένα στα 410 nm.. Με αυτόν τον τρόπο και ανάλογα με το ποσό του φωτός που απορροφούσε το δείγμα γινόταν η ποσοτικοποίηση του H_2O_2 (Νόμος Beer – Lambert).

Παρακάτω φαίνεται το διάγραμμα ροής ενός φασματοφωτόμετρου υπεριώδους/ ορατού με διπλή δέσμη φωτός.



Εικόνα 2-8 : Σχηματική απεικόνιση φασματοφωτόμετρου UV/Vis διπλής δέσμης

2.4.4 Μέθοδος μέτρησης του pH

Για τη μέτρηση του pH των διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκε το πεχάμετρο Mettler Toledo MP 225 digital, το οποίο διαθέτει ηλεκτρόδια που πραγματοποιούν τη μέτρηση του pH του διαλύματος. Η μέτρηση του pH βασίζεται στην αρχή της ποτενσιομετρίας, σύμφωνα με την οποία προσδιορίζεται η ενεργότητα των ιόντων του υδρογόνου που υπάρχουν μέσα σε ένα διάλυμα.

2.4.5 Μέθοδος μέτρησης της τοξικότητας

Για τον προσδιορισμό της πιθανής επικινδυνότητας της ACE-K στο οικοσύστημα χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της οικότοξικότητας (ecotoxicity test). Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν οι έφιπποι υδρόβιοι μικροοργανισμοί με την ονομασία *Artemia salina* (ή κοινώς brine shrimp). Ο προσδιορισμός τοξικότητας γίνεται με την πάροδο ενός 24ώρου από την ώρα που οι μικροοργανισμοί θα τοποθετηθούν στο εξεταζόμενο δείγμα, όπου θα γίνει σύγκριση του αρχικού πληθυσμού των νεογνών με τα εναπομείναντα ζώα.

3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιαστούν τα διαγράμματα που δημιουργήθηκαν από τα αποτελέσματα των πειραμάτων, τα οποία θα υποδεικνύουν τη συμπεριφορά της ουσίας ACE-K στις διαφορετικές πειραματικές συνθήκες στις οποίες αυτή υποβλήθηκε. Έπειτα, θα ακολουθήσει συζήτηση και θα γίνει προσπάθεια εξήγησης της συμπεριφοράς της ACE – Κ.

3.1 ΦΩΤΟΛΥΣΗ ΤΗΣ ΑΚΕΣΟΥΛΦΑΜΗΣ–Κ ΜΕ UV-C ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ ΣΕ ΥΠΕΡΚΑΘΑΡΟ ΝΕΡΟ

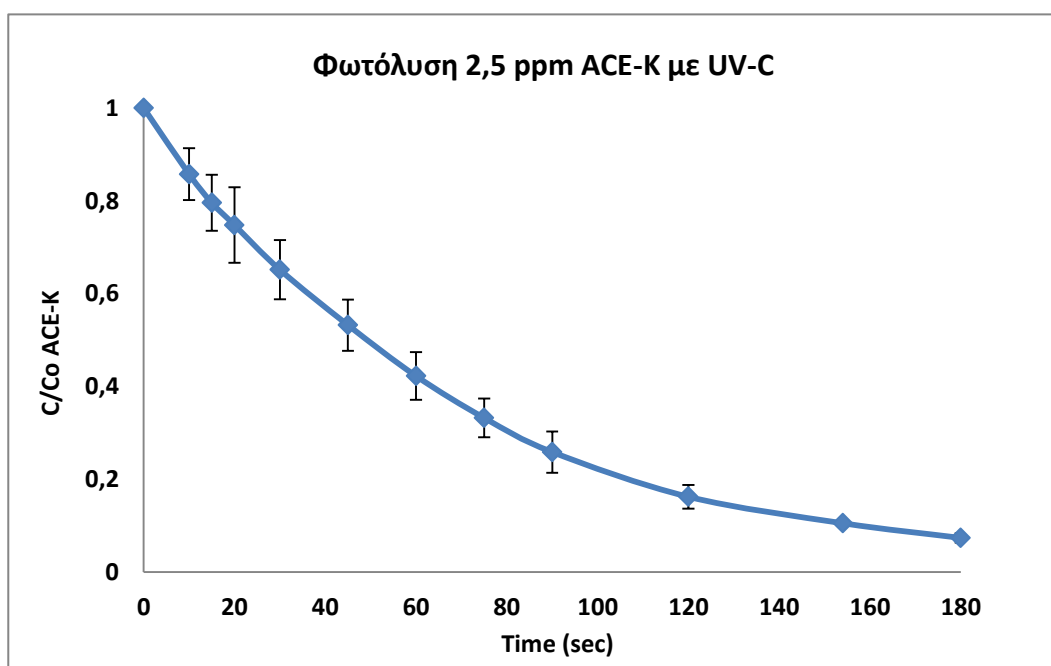
Στόχος των πειραμάτων φωτόλυσης, αρχικά, ήταν να εξετάσουμε κατά πόσο η ουσία ACE-K μπορεί να διασπαστεί με την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας (UV-C) και μόνο, χωρίς την παρουσία του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2). Έτσι, πραγματοποιήθηκαν αρκετά πειράματα φωτόλυσης διαφόρων συγκεντρώσεων ακεσουλφάμης-Κ.

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων φωτόλυσης της ουσίας ACE-K απουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) ο αντιδραστήρας χωρητικότητας 450 mL πληρώθηκε από τα διαλύματα αρχικών συγκεντρώσεων 2,5, 5, 10 και 20 mg/L, τα οποία είχαν δημιουργηθεί από διάλυση κατάλληλων γραμμαρίων της ουσίας Ακεσουλφάμης – Κ σε συγκεκριμένη ποσότητα υπερκάθαρου νερού.

Στη συνέχεια, ακολούθησαν παρόμοια πειράματα φωτόλυσης, παρουσία, όμως, του υπεροξειδίου του υδρογόνου, τα οποία θα παρουσιαστούν στο κεφάλαιο 3.2.

3.1.1 Φωτόλυση ACE-K με UV-C σε υπερκάθαρο νερό (2,5 ppm)

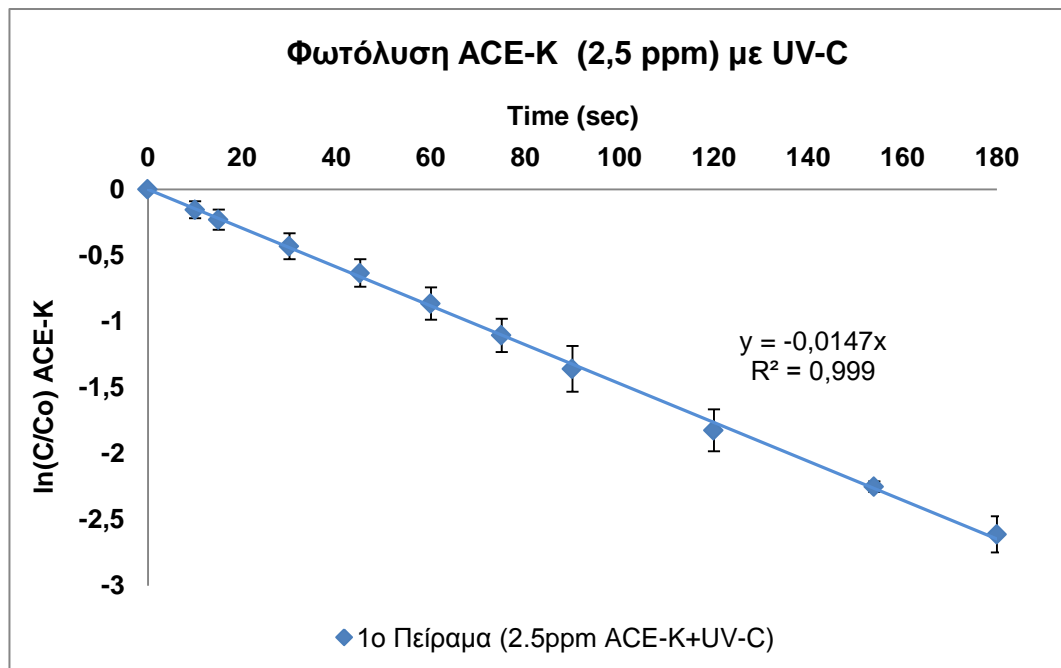
Στο διάγραμμα που παρουσιάζεται παρακάτω (Διάγραμμα 3-1) φαίνεται η πορεία της φωτόλυσης της ουσίας συναρτήσει του χρόνου αρχικής συκέντρωσης 2,5 mg/L σε υδατική μήτρα υπερκάθαρου νερού.



Διάγραμμα 3-1 : Διάγραμμα C/C_0 της ACE-K συναρτήσει του χρόνου. Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K σε υπερκάθαρο νερό (2,5 ppm ACE-K)

Όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 3-1 η συγκέντρωση της ACE-K μειώνεται σχεδόν εκθετικά με την πάροδο του χρόνου, καθώς επιδρά σε αυτήν η UV-C ακτινοβολία.

Στο επόμενο διάγραμμα παρουσιάζεται το γράφημα της κινητικής της ουσίας αρχικής συγκέντρωσης 2,5 ppm.

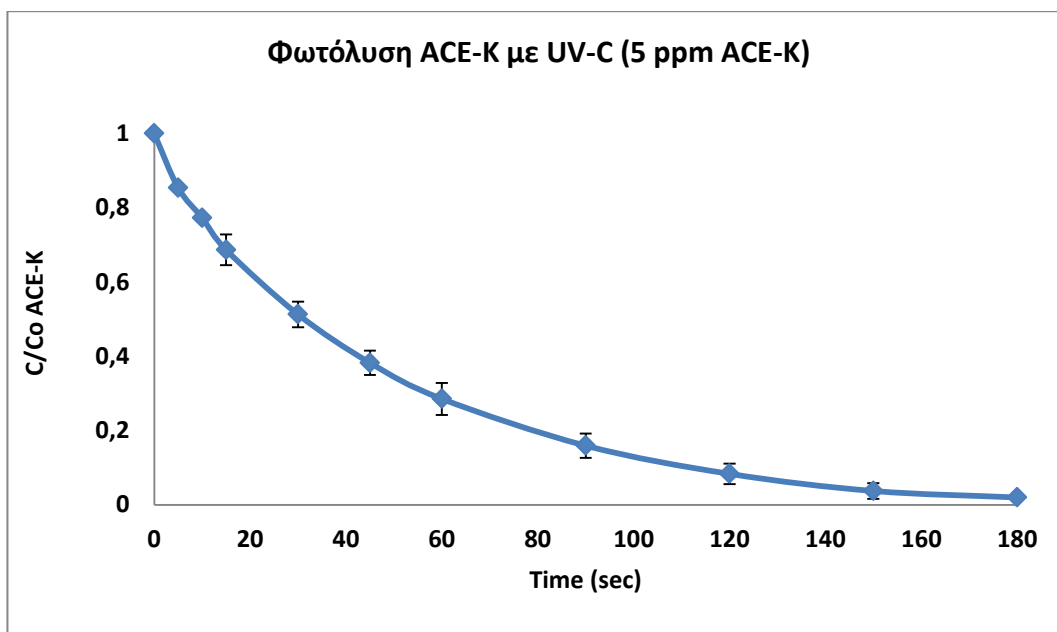


Διάγραμμα 3-2 : Διάγραμμα $\ln(C/C_0)$ σε συνάρτηση με το χρόνο (2,5 ppm ACE-K). Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K σε υπερκάθαρο νερό (2,5 ppm ACE-K)

Όπως παρατηρείται κι από την εξίσωση, η αντίδραση διάσπασης της ACE-K είναι πρώτης τάξης αντίδραση με σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης ίση με $0,0147 \text{ s}^{-1}$.

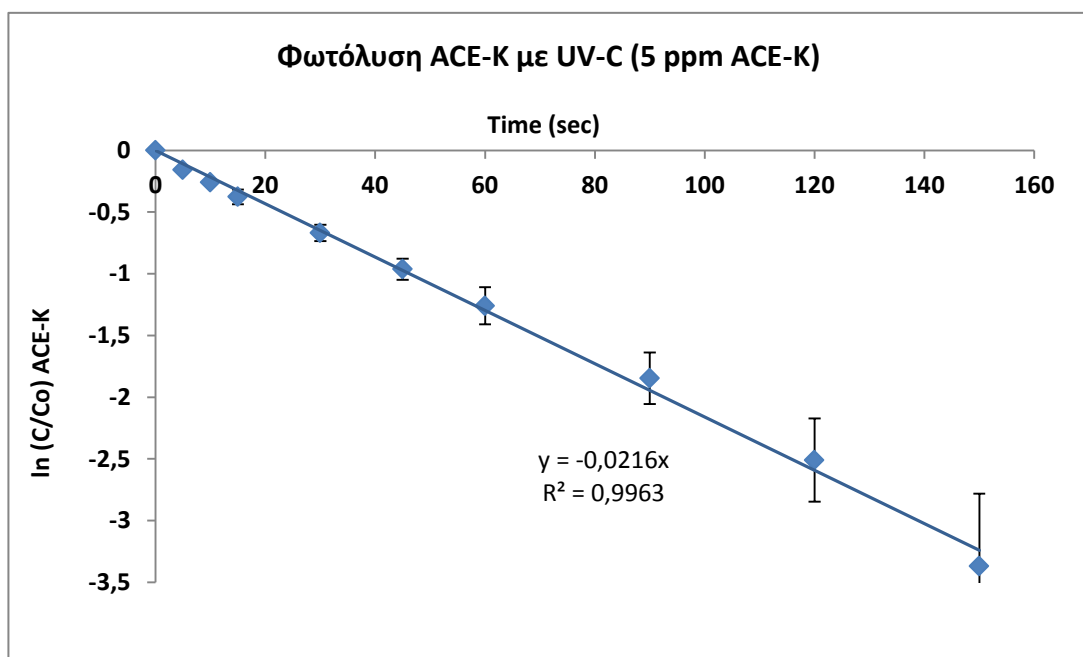
3.1.2 Φωτόλυση ACE-K με UV-C σε υπερκάθαρο νερό (5 ppm)

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων φωτόλυσης της ουσίας ACE-K, συγκέντρωσης 5 ppm, τοποθετήθηκαν 450 mL στον αντιδραστήρα από διάλυμα σε υπερκάθαρο νερό Ακεσουλφάμης-Κ αρχικής συγκέντρωσης 5 mg/L.



Διάγραμμα 3-3 : Διάγραμμα C/C_0 της ACE-K συναρτήσει του χρόνου. Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K σε υπερκάθαρο νερό (5 ppm ACE-K)

Από το Διάγραμμα 3-3 παρατηρούμε και πάλι ότι η συγκέντρωση της ουσίας ACE-K μειώνεται και πάλι με το χρόνο, απλά και μόνο επειδή επιδρά σε αυτής η UV-C ακτινοβολία.



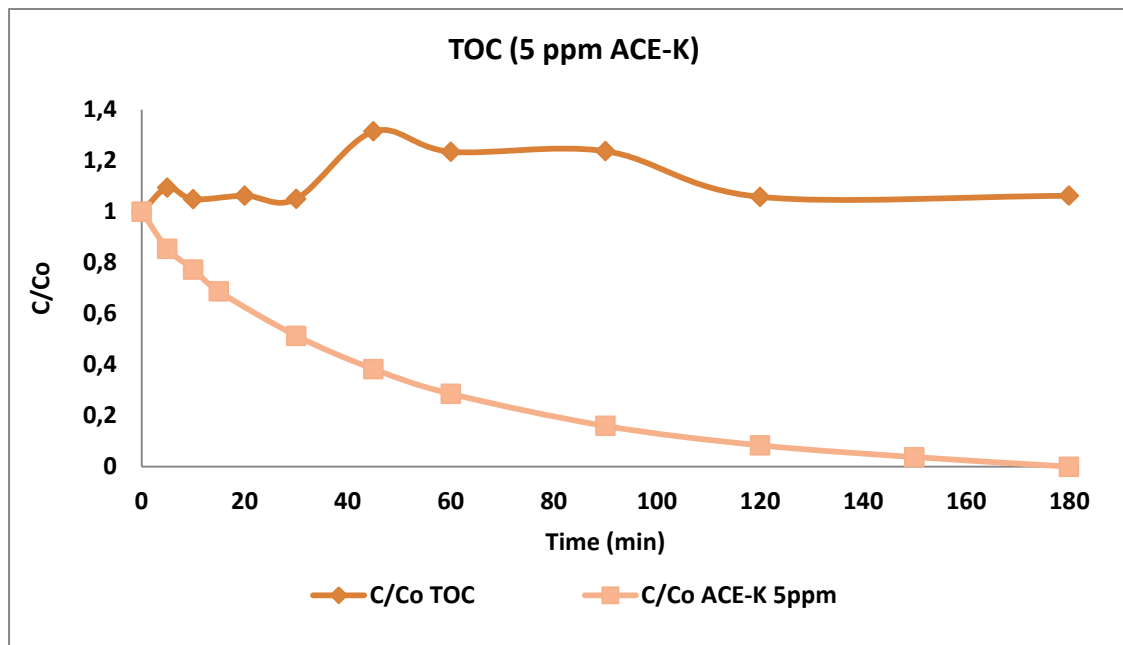
Διάγραμμα 3-4 : Διάγραμμα $\ln(C/C_0)$ σε συνάρτηση με το χρόνο (5 ppm ACE-K). Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K σε υπερκάθαρο νερό (5 ppm ACE-K)

Στο Διάγραμμα 3-4 παρουσιάζεται η γραφική παράσταση της εξίσωσης $\ln(C/C_0) = -k \cdot t$, με σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης ίση με $k=0,0216 \text{ s}^{-1}$.

Σε σχέση με το πείραμα φωτόλυσης της ACE-K, αρχικής συγκέντρωσης 2,5mg/L, παρατηρούμε ότι η σταθερά της ταχύτητας της αντίδρασης στην πρώτη περίπτωση είναι 0,0147, ενώ σε αυτό το πείραμα με αρχική συγκέντρωση ουσίας ίση με 5mg/L η σταθερά της ταχύτητας της αντίδρασης

είναι 0,0216. Από αυτό συμπεραίνουμε ότι η ταχύτητα της αντίδρασης παρουσιάζει μια ελαφριά μείωση.

Στο επόμενο διάγραμμα φαίνεται η πορεία που ακολουθεί η καμπύλη της συγκέντρωσης της ουσίας Ace-k, καθώς και του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC).

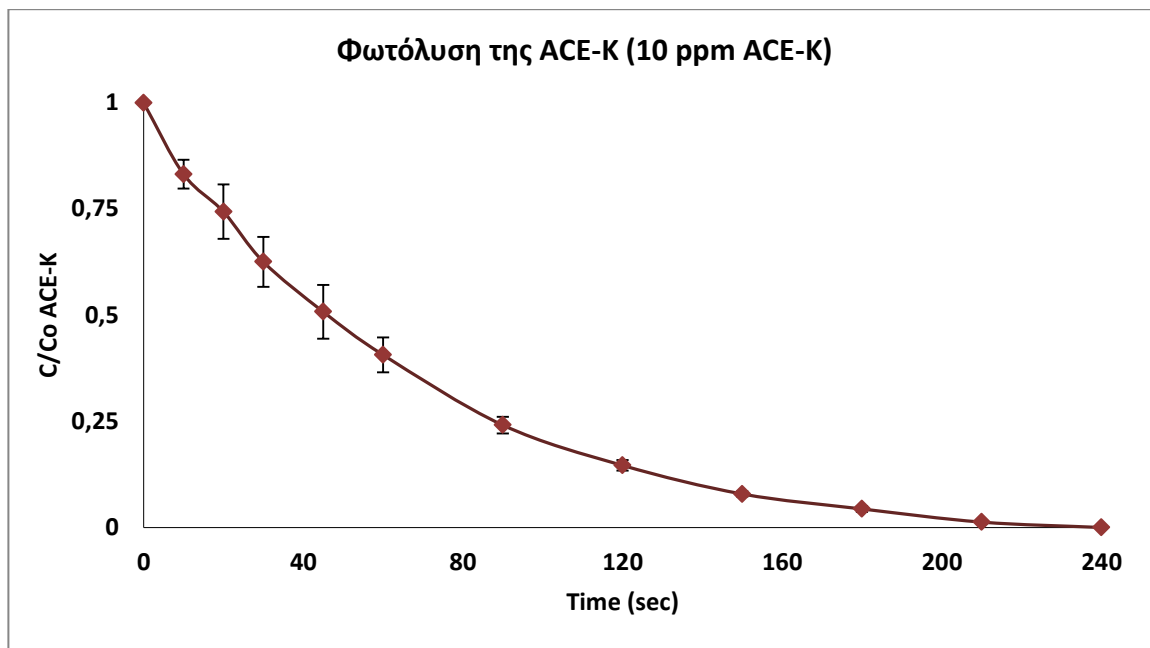


Διάγραμμα 3-5 : Διάγραμμα C/C_0 του Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC) συναρτήσει του χρόνου. Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K σε υπερκάρθρο νερό (5 ppm ACE-K)

Από το Διάγραμμα 3-5 παρατηρείται ότι καθώς μειώνεται η συγκέντρωση της Ακεσουλφάμης-Κ η ποσότητα του οργανικού άνθρακα μέσα στο διάλυμα, πέρα από κάποιες αυξομειώσεις, στην ουσία δεν μεταβάλλεται. Στα 2 λεπτά (180") η συγκέντρωση της ACE-K έχει μηδενιστεί, ενώ η συγκέντρωση του Ολικού Οργανικού Άνθρακα είναι ίση με την αρχική.

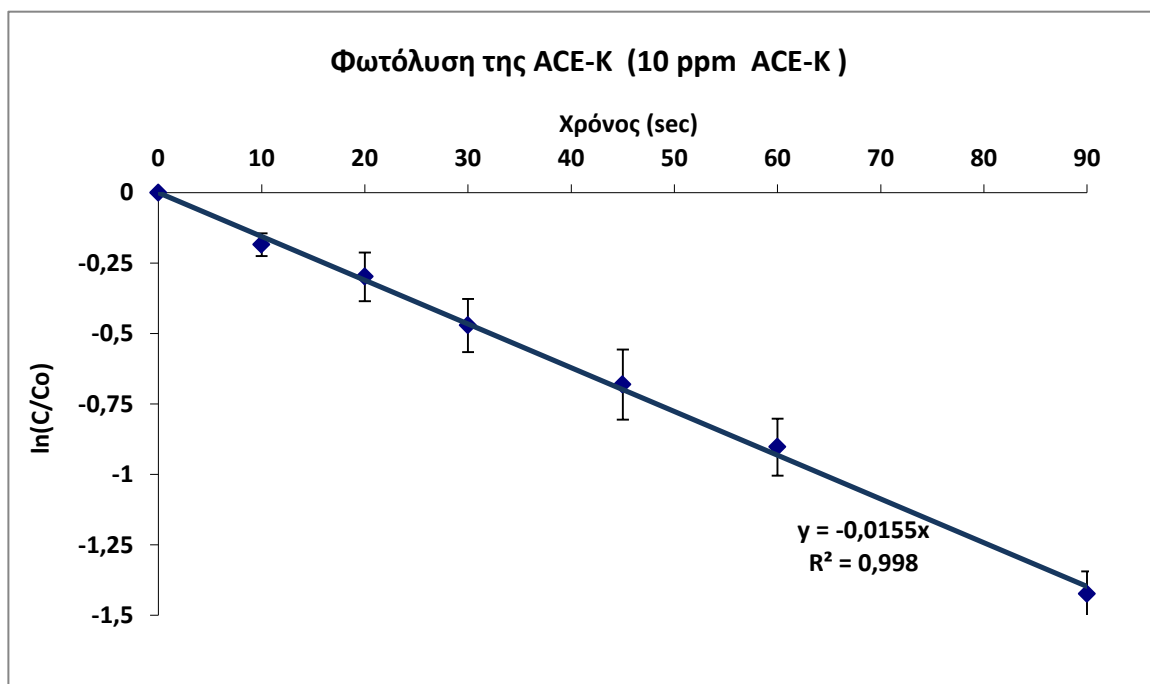
3.1.3 Φωτόλυση ACE-K με UV-C σε υπερκάρθρο νερό (10 ppm)

Στο πείραμα αυτό η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος Ακεσουλφάμης-Κ είναι 10mg/L. Ακολούθησε φωτόλυση της ουσίας στον αντιδραστήρα για χρονικό διάστημα 240 δευτερολέπτων, δηλαδή 3 λεπτών.



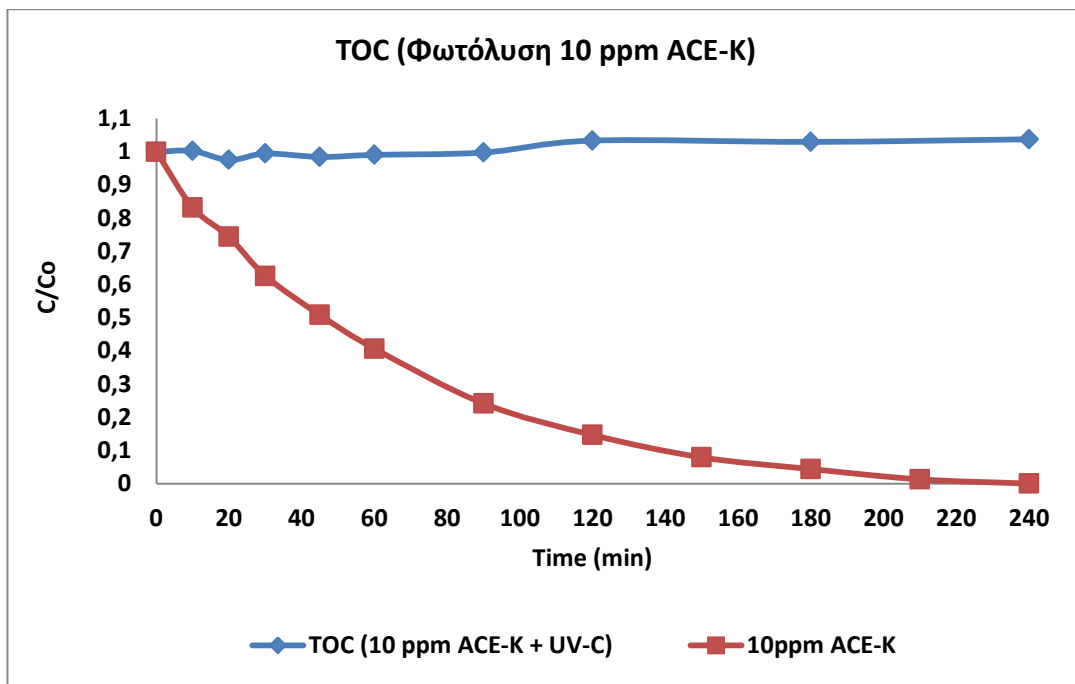
Διάγραμμα 3-6 : Διάγραμμα C/C_0 της ACE-K συναρτήσει του χρόνου. Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K σε υπερκάθαρο νερό (10 ppm ACE-K)

Όπως φαίνεται κι από το Διάγραμμα 3-6, η συγκέντρωση της ουσίας μειώνεται και στο διάστημα τριών λεπτών μηδενίζεται.



Διάγραμμα 3-7 : Διάγραμμα $\ln(C/C_0)$ σε συνάρτηση με το χρόνο (10 ppm ACE-K)

Η σταθερά της κινητικής της αντίδρασης, όπως φαίνεται και στην εξίσωση στο Διάγραμμα 3-7, είναι ίση με $0,0155 \text{ s}^{-1}$.

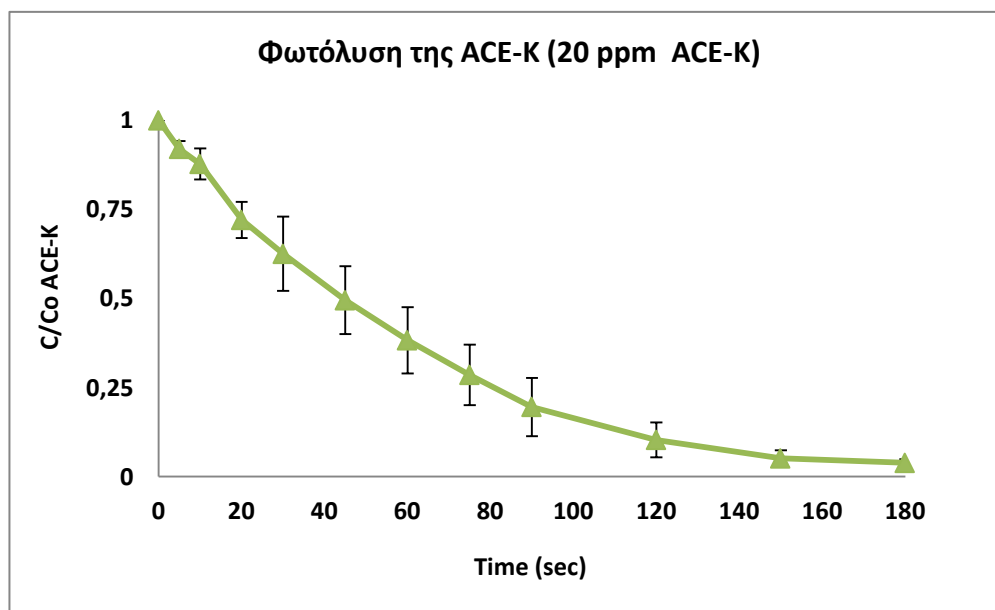


Διάγραμμα 3-8 : Διάγραμμα C/C_0 του Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC) συναρτήσει του χρόνου. Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K σε υπερκάθαρο νερό (10 ppm ACE-K)

Στο Διάγραμμα 3-8 παρουσιάζεται η πορεία της συγκέντρωσης της ουσίας σε σύγκριση με τον ολικό οργανικό άνθρακα. Αυτό που συμπεραίνεται είναι ότι η συγκέντρωση του TOC κατά τη διάρκεια φωτόλυσης της ουσίας ACE-K παραμένει σχεδόν αμετάβλητη.

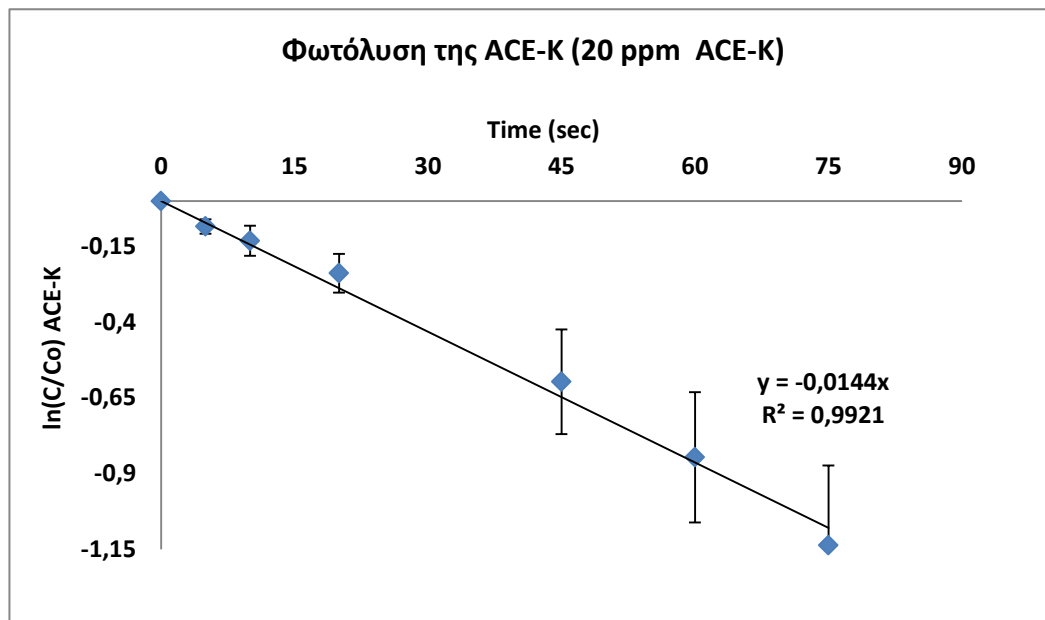
3.1.4 Φωτόλυση ACE-K με UV-C σε υπερκάθαρο νερό (20 ppm)

Τέλος, όσο αφορά στην φωτόλυση της ουσίας χωρίς την παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου και σε υδατική μήτρα υπερκάθαρου νερού, το τελευταίο πείραμα που έλαβε χώρα ήταν αρχικής συγκέντρωσης 20 ppm. Το γράφημα που προέκυψε από τη διαδικασία της φωτόλυσης της ουσίας δίνεται στη συνέχεια.



Διάγραμμα 3-9 : Διάγραμμα C/C_0 της ACE-K συναρτήσει του χρόνου. Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K σε υπερκάθαρο νερό (20 ppm ACE-K)

Και πάλι παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης της ACE-K με το χρόνο και σε διάστημα μικρότερο των τριών λεπτών, η συγκέντρωση της Ακεσουλφάμης-Κ έχει γίνει ίση με το μηδέν.

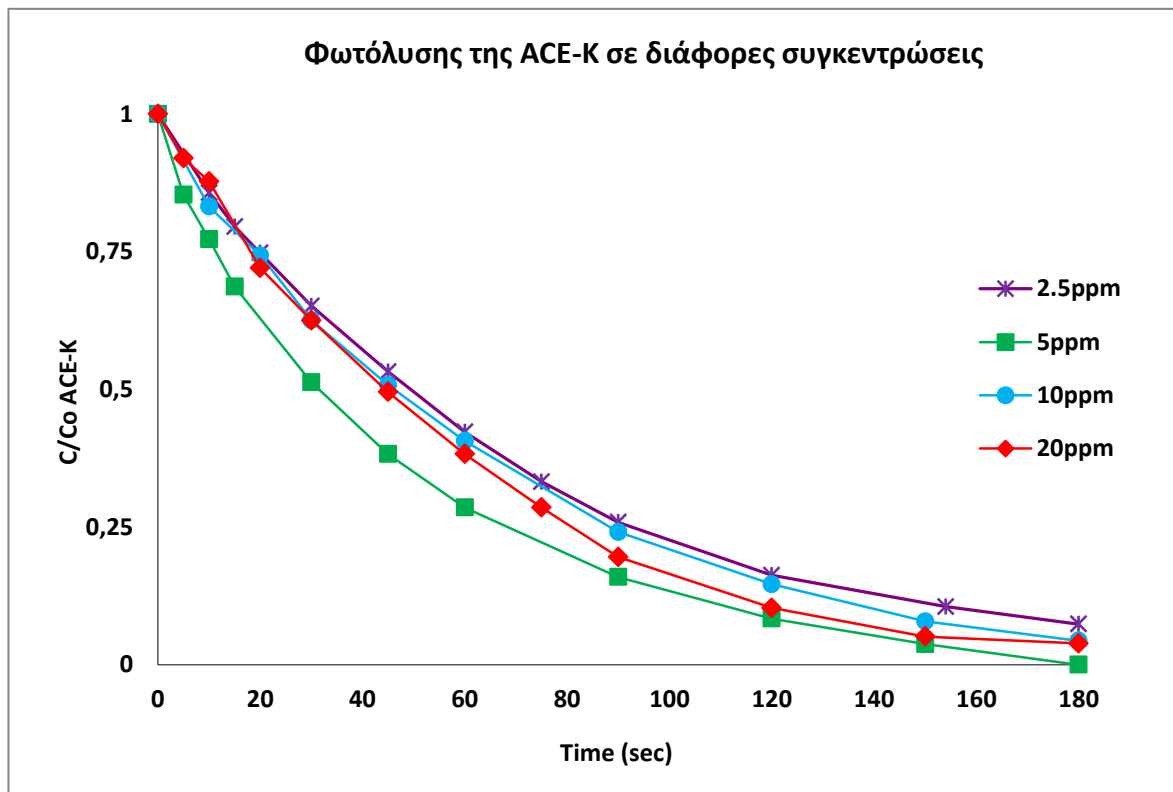


Διάγραμμα 3-10 : Διάγραμμα $\ln(C/C_0)$ συναρτήσει του χρόνου. Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K (20 ppm)

Η σταθερά της ταχύτητας της αντίδρασης είναι ίση με $0,0144 \text{ s}^{-1}$ και δεν διαφέρει κατά πολύ από τη σταθερά στα 2,5 mg/L ($0,0147 \text{ s}^{-1}$).

3.2 ΚΙΝΗΤΙΚΕΣ ΤΗΣ ΑΚΕΣΟΥΛΦΑΜΗΣ-Κ

Στο σημείο αυτό θα γίνει σύγκριση των πειραμάτων φωτόλυσης της τεχνητής γλυκαντικής ουσίας ACE-K με UV-C ακτινοβολία μεταξύ των διαφορετικών συγκεντρώσεων αυτής.

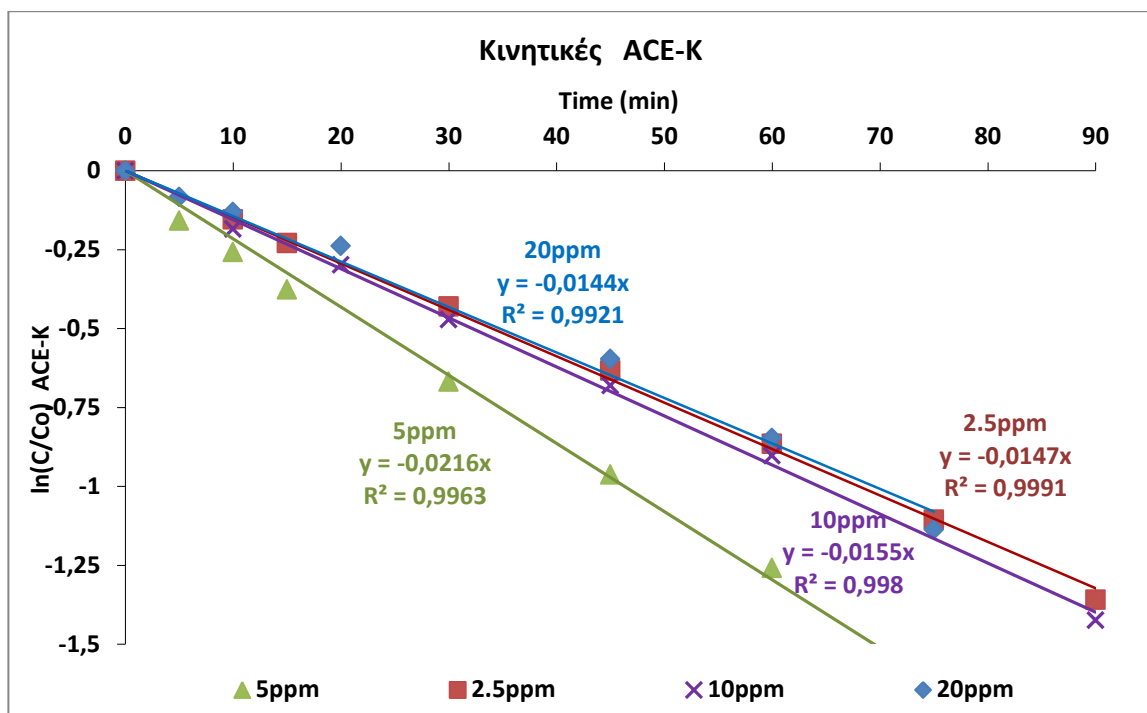


Διάγραμμα 3-11 : Διάγραμμα C/C_0 της ACE-K συναρτήσει του χρόνου. Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K για διάφορες συγκεντρώσεις ACE-K (2,5 ppm, 5 ppm, 10 ppm και 20 ppm) σε υπερκίθαρο νερό

Από το Διάγραμμα 3-11 παρατηρούμε ότι η συγκέντρωση της Ακεσουλφάμης-Κ μειώνεται με τον ίδιο ρυθμό, ανεξάρτητα από τη συγκέντρωση του διαλύματος. Μικρή διαφορά παρατηρείται στο πείραμα φωτόλυσης με αρχική συγκέντρωση ACE-K 5 mg/L, αλλά αυτό πιθανώς οφείλεται σε πειραματικό σφάλμα.

Στα 180 λεπτά το ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας Ace-k που επιτεύχθηκε για το διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης 2,5 mg/L ήταν 92,6%, ενώ για τα διαλύματα αρχικών συγκεντρώσεων 5 mg/L, 10 mg/L και 20 mg/L ήταν 97,7%, 96,1% και 96,1%, αντίστοιχα.

Στη συνέχεια παρατίθεται το διάγραμμα γραμμικών εξισώσεων (Διάγραμμα 3-12) για τις κινητικές της ACE-K στα πειράματα φωτόλυσης σε υπερκίθαρο νερό.



Διάγραμμα 3-12 : Διάγραμμα $\ln(C/C_0)$ συναρτήσεως του χρόνου. Πειράματα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K για διάφορες συγκεντρώσεις ACE-K (2,5 ppm, 5 ppm, 10 ppm και 20 ppm) σε υπερκάθαρο νερό

Όπως παρατηρείται και στο Διάγραμμα 3-12, η σταθερά της κινητικής της αντίδρασης φωτόλυσης παραμένει σχεδόν αμετάβλητη με την αλλαγή της συγκέντρωσης της ουσίας ακεσουλφάμης-Κ. Αυτό σημαίνει ότι η μεταβολή της συγκέντρωσης της ουσίας δεν επηρεάζει την κινητική της αντίδρασης φωτόλυσης.

Στον επόμενο πίνακα δίνονται συνοπτικά τα στοιχεία για τις σταθερές των κινητικών της αντίδρασης διάσπασης της ACE-K διαφορετικών αρχικών συγκεντρώσεων.

Πίνακας 7 : Σταθερά κινητικής της αντίδρασης φωτόλυσης της ACE-K διαφορετικών συγκεντρώσεων

Συγκέντρωση ACE-K (mg/L)	Σταθερά κινητικής της αντίδρασης (sec^{-1})	Συντελεστής συσχέτισης R^2
2,5	0,0147	0,9991
5	0,0216	0,9963
10	0,0155	0,998
20	0,0144	0,9921

3.3 ΦΩΤΟΛΥΣΗ ΤΗΣ ΑΚΕΣΟΥΛΦΑΜΗΣ-Κ ΜΕ UV-C ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ ΣΕ ΥΠΕΡΚΑΘΑΡΟ ΝΕΡΟ, ΠΑΡΟΥΣΙΑ H_2O_2

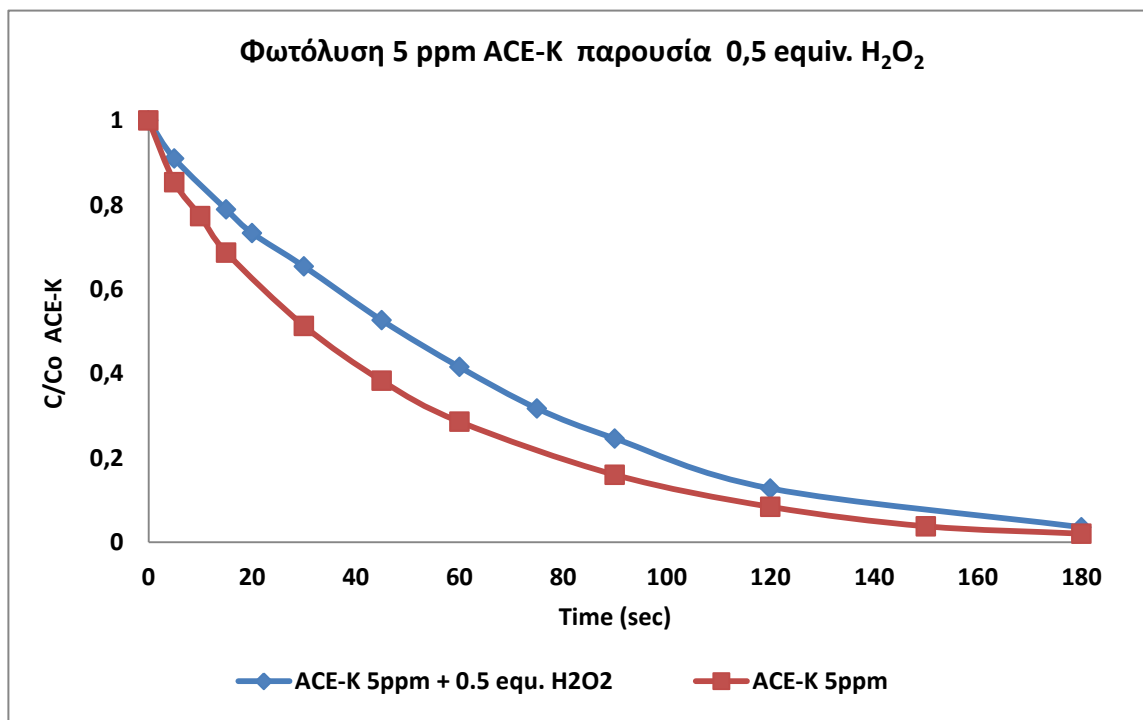
Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιαστούν διαγράμματα από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στη βάση της φωτόλυσης της ACE-K με UV-C ακτινοβολία σε υδατική μήτρα υπερκάθαρου νερού παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2).

Σκοπός των πειραμάτων αυτών ήταν να εξετάσουμε την πορεία της αντίδρασης διάσπασης της ουσίας όταν μέσα στο διάλυμα υπάρχει υπεροξείδιο του υδρογόνου, δηλαδή να εφαρμόσουμε τη μέθοδο UV/ H_2O_2 στην προσπάθεια διάσπασης της ακεσουλφάμης-Κ. Διεξήχθησαν αρκετά πειράματα με διάφορες συγκεντρώσεις της ουσίας ακεσουλφάμη-Κ, ενώ και διάφορες συγκεντρώσεις υπεροξειδίου του υδρογόνου μέσα στο διάλυμα (αλλαγές equivalent).

3.3.1 Φωτόλυση 5 ppm ACE-K με UV-C σε υπερκάθαρο νερό παρουσία H_2O_2 (0,5 equivalent H_2O_2)

Το πείραμα αυτό αφορά στη φωτόλυση της ACE-K, αρχικής συγκέντρωσης 5 mg/L, σε υδατική μήτρα υπερκάθαρου νερού με προσθήκη 5 mg/L H_2O_2 (0,5 equivalent), δηλαδή παρουσία της μισής στοιχειομετρικής ποσότητας H_2O_2 που απαιτείται για την πλήρη οξείδωση της Ace-K.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται το διάγραμμα C/C_0 της ACE-K συναρτήσει του χρόνου (Διάγραμμα 3-13).

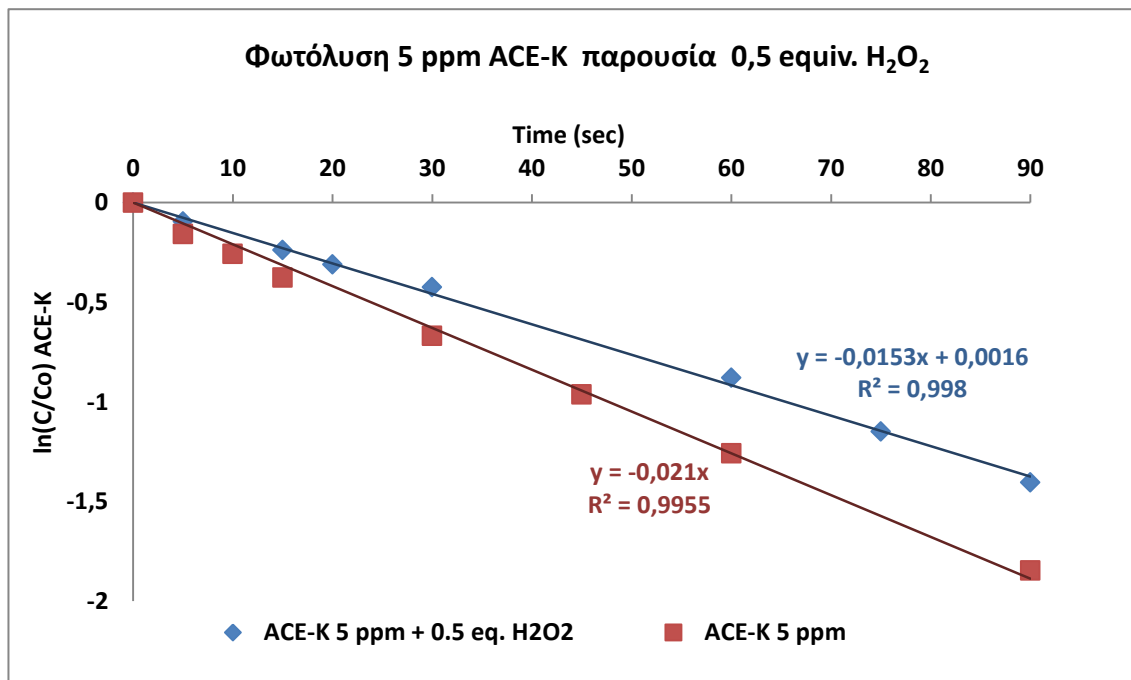


Διάγραμμα 3-13 : Διάγραμμα C/C_0 συναρτήσει του χρόνου της ACE-K - Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K 5 ppm παρουσία 0,5 equivalent H_2O_2 σε υπερκάθαρο νερό – Σύγκριση με πείραμα φωτόλυσης απουσία H_2O_2

Όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 3-13, με την προσθήκη H_2O_2 η αντίδραση φωτόλυσης επιβραδύνεται ελάχιστα. Ουσιαστικά, όμως, δεν υπάρχει κάποια αλλαγή στο χρόνο που απαιτείται για την ολική διάσπαση της ουσίας. Η επιβράδυνση αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι η ποσότητα

του H_2O_2 που έχει προστεθεί δεν είναι η απαιτούμενη για να διασπάσει την ουσία, αλλά αντιδρά με προϊόντα της αντίδρασης φωτόλυσης και δημιουργεί παραπροϊόντα μέσα στο διάλυμα που εμποδίζουν την διάσπαση της Ακεσουλφάμης-Κ και επιβραδύνουν την αντίδραση.

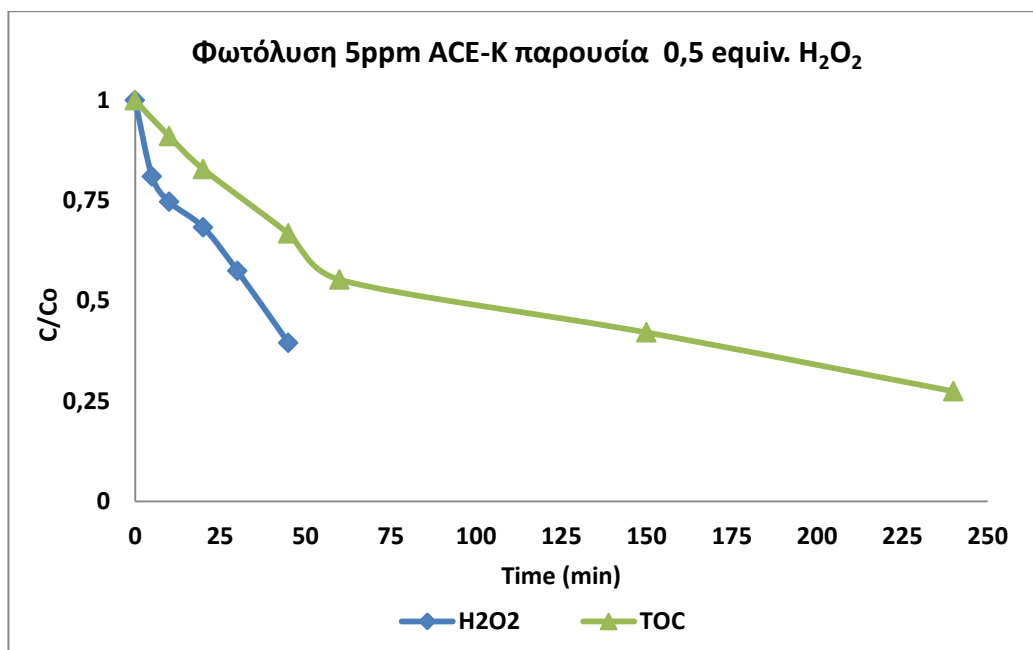
Στο Διάγραμμα 3-14 παρουσιάζονται τα γραφήματα $\ln(C/C_0)$ συναρτήσει του χρόνου για τα πειράματα φωτόλυσης παρουσία 0,5 equivalent H_2O_2 και απουσία H_2O_2 .



Διάγραμμα 3-14 : Διάγραμμα $\ln(C/C_0)$ συναρτήσει του χρόνου. Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K (5 ppm παρουσία 0,5 equivalent H_2O_2) - Σύγκριση με πείραμα φωτόλυσης απουσία H_2O_2

Και στο παραπάνω γράφημα είναι εμφανής η επιβράδυνση της διαδικασίας διάσπασης της ουσίας.

Στο επόμενο διάγραμμα παρουσιάζεται η πορεία της συγκέντρωσης του H_2O_2 και του TOC με την πάροδο του χρόνου, καθώς επιδρά η υπεριώδης ακτινοβολία.



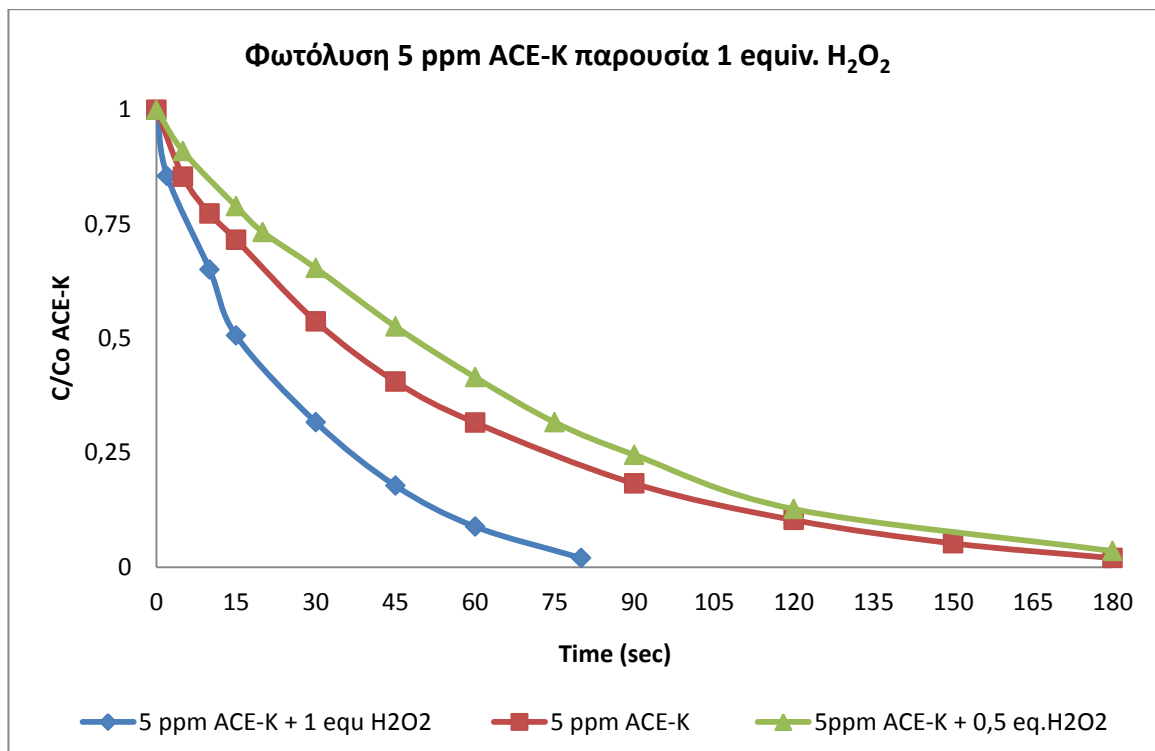
Διάγραμμα 3-15 : Διάγραμμα C/C_0 συναρτήσει του χρόνου για το TOC και το H_2O_2 - Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K 5 ppm παρουσία 0,5 equivalent H_2O_2 σε υπερκάρθαρο νερό

Από το Διάγραμμα 3-15, λοιπόν, φαίνεται ότι το H_2O_2 καταναλώνεται και η συγκέντρωσή του μειώνεται. Το ίδιο ισχύει και για τη συγκέντρωση του ολικού οργανικού άνθρακα. Άρα η κατανάλωση του H_2O_2 βοηθά στη μείωση των παραπροϊόντων που δημιουργούνται από τη διάσπαση της ουσίας ACE-K, η οποία διασπάται ούτως ή άλλως μόνο με την υπεριώδη ακτινοβολία (φωτόλυση).

3.3.2 Φωτόλυση 5 ppm ACE-K με UV-C σε υπερκάρθαρο νερό παρουσία H_2O_2 (1 equivalent H_2O_2)

Το πείραμα αυτό αφορά στη φωτόλυση της ACE-K, αρχικής συγκέντρωσης 5 mg/L, σε υδατική μήτρα υπερκάρθου νερού με προσθήκη 10 mg/L H_2O_2 (1 equivalent), δηλαδή παρουσία της απαιτούμενης στοιχειομετρικής ποσότητας H_2O_2 που απαιτείται για την πλήρη οξείδωση της Ace-K.

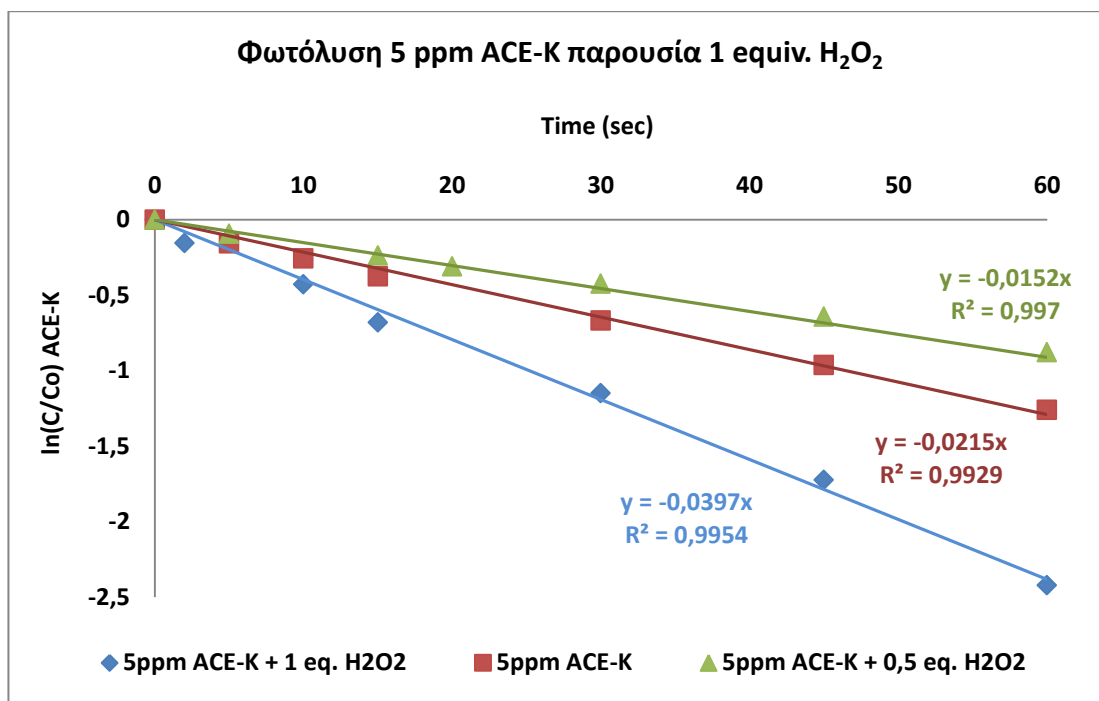
Στη συνέχεια παρουσιάζεται το διάγραμμα C/C_0 της ACE-K συναρτήσει του χρόνου και συγκρίνεται με τα προηγούμενα πειράματα.



Διάγραμμα 3-16 : Διάγραμμα C/C_0 της ACE-K συναρτήσει του χρόνου. Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K (5 ppm παρουσία 1 equivalent H_2O_2) - Σύγκριση με πείραμα φωτόλυσης 5 ppm ACE-K απουσία H_2O_2 και πείραμα φωτόλυσης 5 ppm ACE-K παρουσία 0,5 equivalent H_2O_2

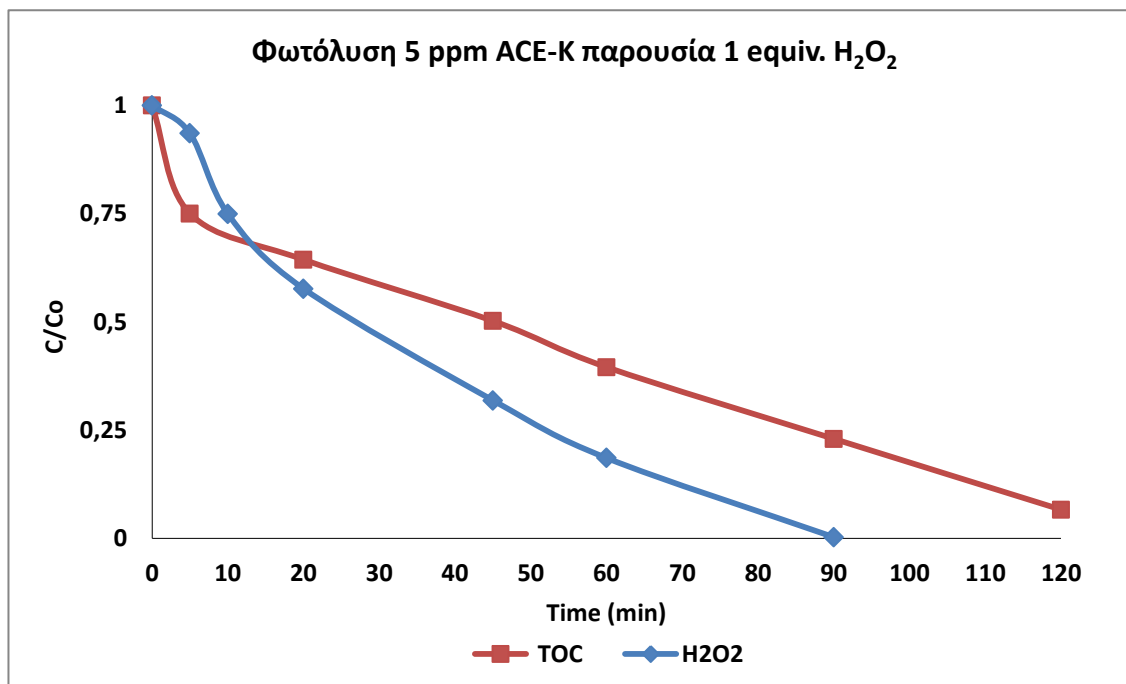
Από το Διάγραμμα 3-16 είναι εμφανής η μείωση του απαιτούμενου χρόνου για την διάσπαση της Ace-K. Σε 2 μόλις λεπτά (80") η συγκέντρωση της Ace-K έχει σχεδόν μηδενιστεί. Σε 60" το ποσοστό απομάκρυνσης της ACE-K από το διάλυμα είναι 91,1%. Αυτό σημαίνει ότι η διάσπαση της ουσίας επιταχύνεται όταν στο διάλυμα που φωτολύεται προστίθεται ποσότητα H_2O_2 ίση με τη στοιχειομετρική, σε αντίθεση με την προσθήκη μικρότερης ποσότητας H_2O_2 από τη στοιχειομετρική, όπου στην τελευταία περίπτωση παρατηρείται επιβράδυνση της φωτόλυσης, κυρίως γιατί το H_2O_2 καταναλώνεται για τη διάσπαση των παραπροϊόντων της αντίδρασης φωτοκατάλυσης.

Στο επόμενο διάγραμμα δίνονται οι κινητικές της ACE-K για τα αντίστοιχα πειράματα.



Διάγραμμα 3-17 : Διάγραμμα $\ln(C/C_0)$ συναρτήσει του χρόνου. Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K (5 ppm παρουσία 1 equivalent H₂O₂) - Σύγκριση με πείραμα φωτόλυσης 5 ppm ACE-K απουσία H₂O₂

Στο Διάγραμμα 3-17 παρατηρούμε ότι η σταθερά της κινητικής της αντίδρασης είναι ίση με 0,0397, ενώ για τα 5 mg/L Ace-K απουσία H₂O₂ είναι 0,0215. Δηλαδή, παρατηρείται μια αύξηση της σταθεράς της ταχύτητας αντίδρασης κατά 85%.



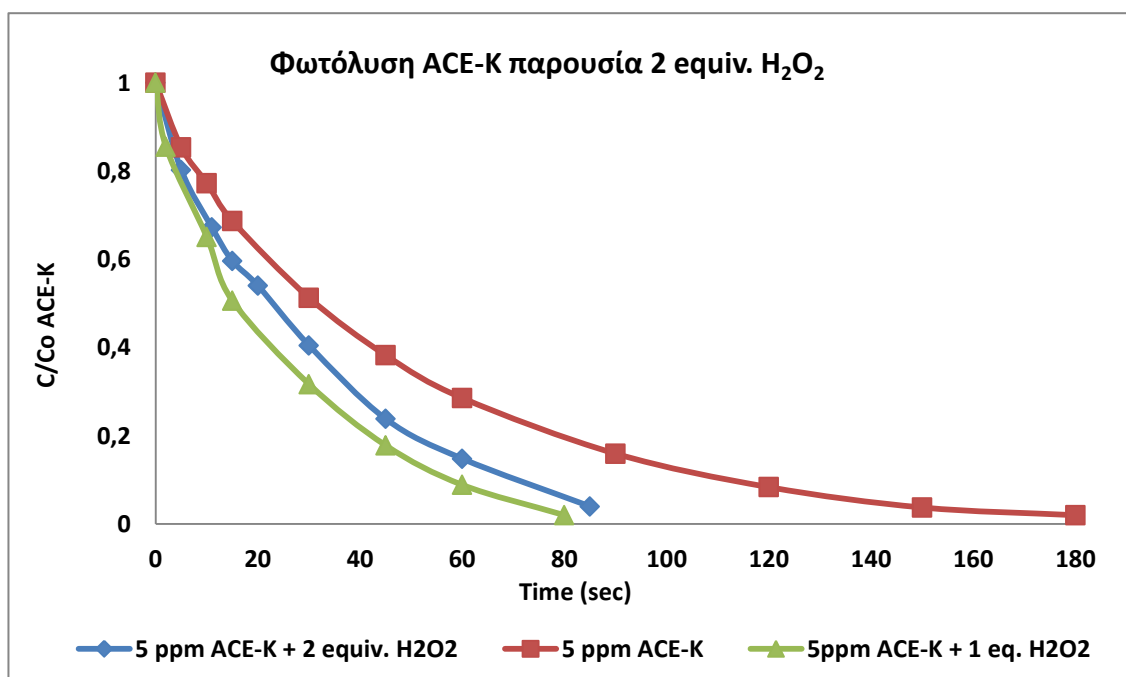
Διάγραμμα 3-18 : Διάγραμμα C/C_0 του H₂O₂ και του TOC συναρτήσει του χρόνου. Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K (5 ppm παρουσία 1 equivalent H₂O₂)

Στο Διάγραμμα 3-18 φαίνεται ότι η συγκέντρωση και του ολικού οργανικού άνθρακα, αλλά και του υπεροξειδίου του υδρογόνου μειώνονται με την πάροδο του χρόνου. Στην αρχή που το H_2O_2 υπερτερεί του TOC, η συγκέντρωση του TOC μειώνεται κατακόρυφα, ενώ στην πορεία της αντίδρασης η μείωση του TOC γίνεται με πιο αργούς ρυθμούς.

3.3.3 Φωτόλυση 5 ppm ACE-K με UV-C σε υπερκάθαρο νερό παρουσία H_2O_2 (2 equivalent H_2O_2)

Το πείραμα αυτό διεξήχθη προσθέτοντας περίσσεια ποσότητα του H_2O_2 , δηλαδή 20 mg/L H_2O_2 (2 equivalent), έναντι των απαιτούμενων 10 mg/L.

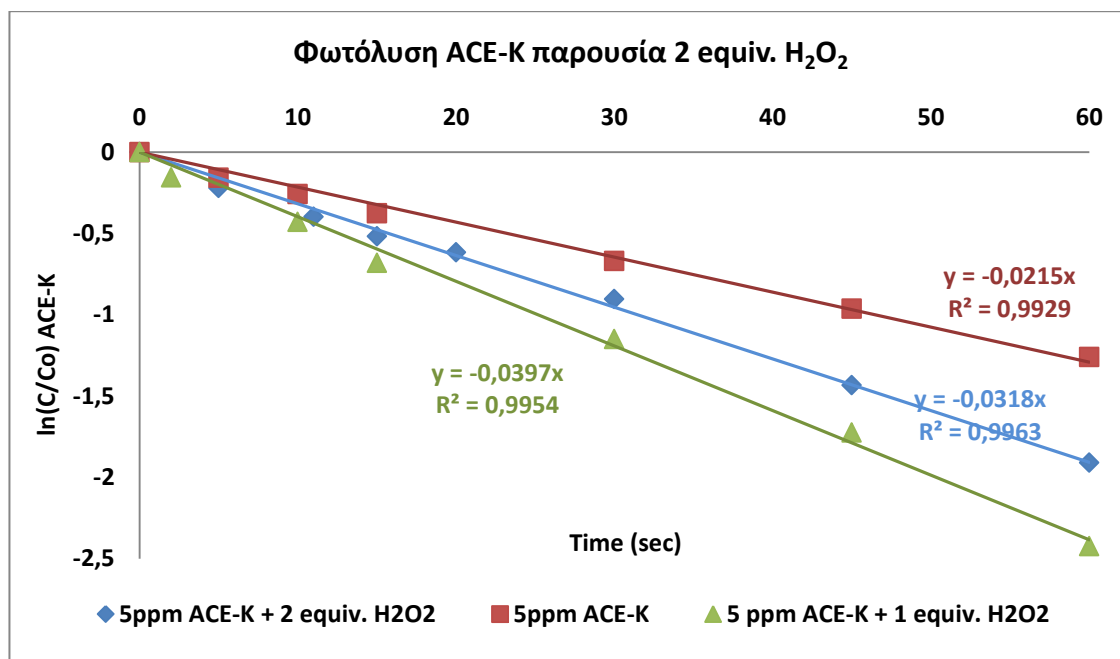
Στο επόμενο διάγραμμα (Διάγραμμα 3-19) φαίνεται η μείωση της συγκέντρωσης της Ακεσουλφάμης-Κ, ενώ συγκρίνεται και με προηγούμενα πειράματα.



Διάγραμμα 3-19 : Διάγραμμα C/C_0 της ACE-K συναρτήσει του χρόνου. Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K (5 ppm ACE-K παρουσία 2 equivalent H_2O_2) - Σύγκριση με πείραμα φωτόλυσης 5 ppm ACE-K απουσία H_2O_2 και 5 ppm ACE-K παρουσία 1 equivalent H_2O_2

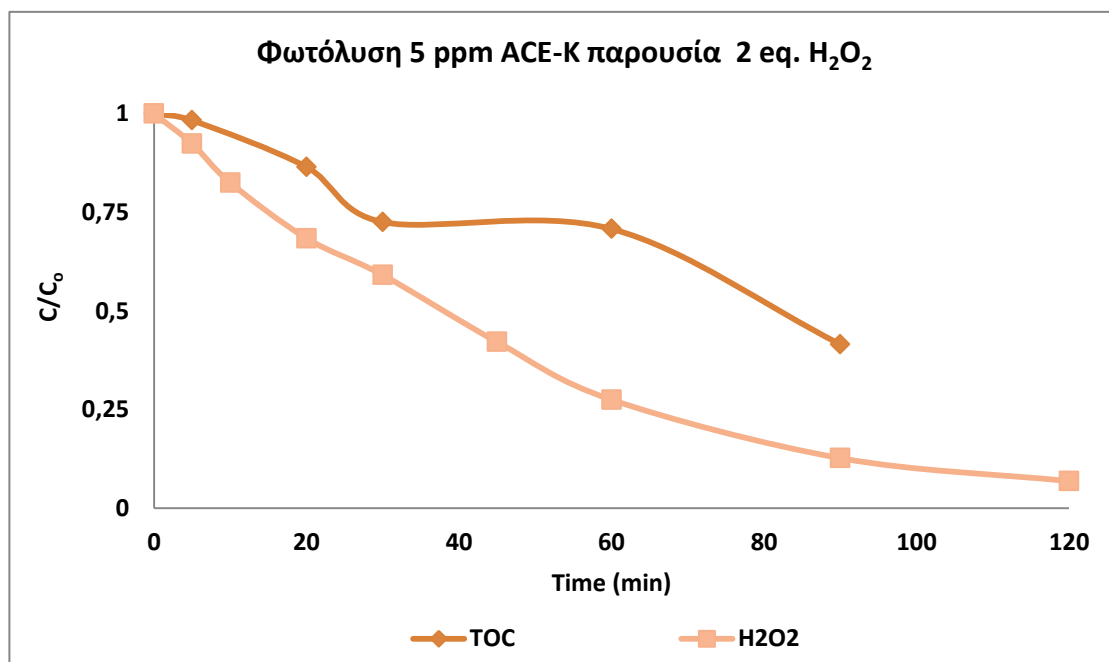
Από το Διάγραμμα 3-19 παρατηρείται ότι η απομάκρυνση της ουσίας όταν προστίθενται 2 equivalent H_2O_2 (μπλε γραμμή) επιταχύνεται σε σχέση με το πείραμα φωτόλυσης χωρίς H_2O_2 (κόκκινη γραμμή). Όμως, σε σύγκριση με το πείραμα όπου προστίθεται η στοιχειομετρική ποσότητα σε H_2O_2 (πράσινη γραμμή), τότε παρατηρούμε ότι η φωτόλυση επιβραδύνεται. Δηλαδή, αύξηση της ποσότητας του H_2O_2 πάνω από τη στοιχειομετρική δεν επιφέρει γρηγορότερη διάσπαση της Ακεσουλφάμης-Κ.

Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι κινητικές της ACE-K για τα πειράματα φωτόλυσης που παρατέθηκαν στο προηγούμενο διάγραμμα.



Διάγραμμα 3-20 : Διάγραμμα $\ln(C/C_0)$ συναρτήσει του χρόνου. Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K (5 ppm ACE-K παρουσία 2 equivalent H₂O₂) - Σύγκριση με πείραμα φωτόλυσης 5 ppm ACE-K απουσία H₂O₂ και 5 ppm ACE-K παρουσία 1 equivalent H₂O₂

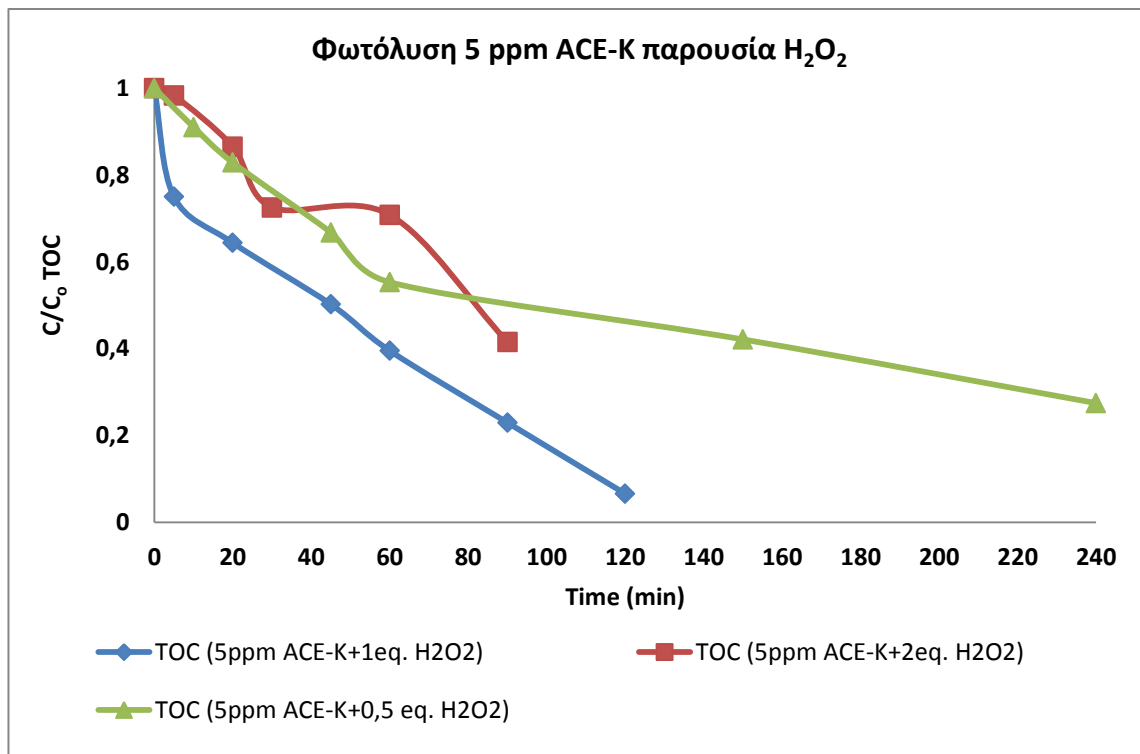
Όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 3-20 η σταθερά της κινητικής της αντίδρασης για τα 2 equivalent H₂O₂ είναι ίση με 0,0318 s⁻¹ σε σύγκριση με την αντίστοιχη σταθερά για το 1 equivalent H₂O₂ που είναι 0,0397 s⁻¹. Δηλαδή, η σταθερά κινητικής της αντίδρασης μειώνεται κατά 20% πράγμα που συνεπάγεται επιβράδυνση της αντίδρασης διάσπασης της ACE-K.



Διάγραμμα 3-21 : Διάγραμμα C/C_0 του Υπεροξειδίου του Υδρογόνου (H₂O₂) και του Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC) συναρτήσει του χρόνου. Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K (5 ppm παρουσία 2 equivalent H₂O₂)

Στο Διάγραμμα 3-21 φαίνεται η πορεία μείωσης της συγκέντρωσης του H_2O_2 και του TOC σε συνάρτηση με το χρόνο. Το TOC μειώνεται με πιο αργούς ρυθμούς από ότι το H_2O_2 .

Στο επόμενο διάγραμμα παρουσιάζεται η απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα στις διάφορες συγκεντρώσεις του H_2O_2 .



Διάγραμμα 3-22 : Διάγραμμα C/C_0 του Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC) συναρτήσει του χρόνου. Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K (5 ppm ACE-K παρουσία H_2O_2 διαφορετικών συγκεντρώσεων)

Από το Διάγραμμα 3-22 παρατηρούμε ότι το στοιχειομετρικό H_2O_2 που απαιτείται για την οξειδωση της ACE-K είναι κι αυτό που μειώνει γρηγορότερα και αποτελεσματικότερα τον ολικό οργανικό άνθρακα. Σε κάθε άλλη περίπτωση, δηλαδή είτε προστίθοντας μεγαλύτερη, είτε μικρότερη ποσότητα από τη στοιχειομετρική, η απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα επιβραδύνεται.

Στο πείραμα με τα 2 equivalent H_2O_2 παρατηρούνται διακυμάνσεις στη συγκέντρωση του TOC κι αυτό διότι οι περίσσειες ρίζες υδροξυλίου σχηματίζουν επιπλέον παραπροϊόντα.

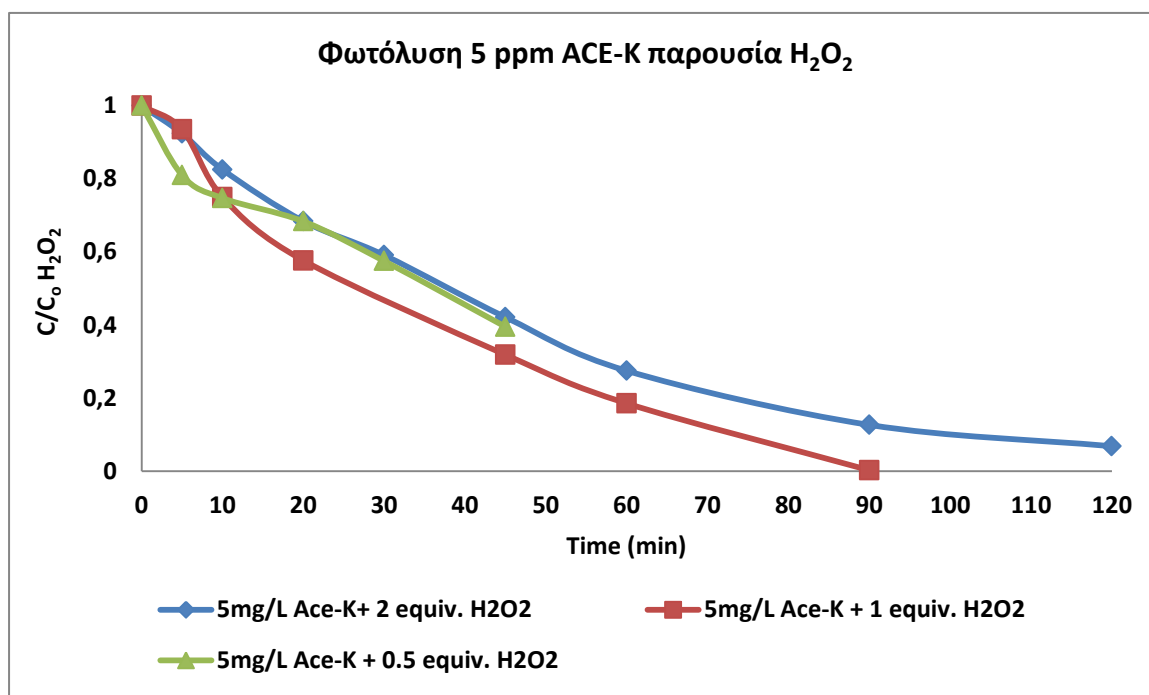
Στον επόμενο πίνακα δίνονται συνοπτικά στοιχεία για την απομάκρυνση του Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC) στις διάφορες στοιχειομετρικές αναλογίες Ace-K: H_2O_2 .

Πίνακας 8 : Ποσοστό απομάκρυνσης TOC στις διαφορετικές συγκεντρώσεις H_2O_2 (5mg/L ACE-K)

Στοιχειομετρική αναλογία ACE-K: H_2O_2 (Equivalent)	Ποσοστό απομάκρυνσης TOC	Χρόνος δείγματος
0,5	39%	90'
1	77%	90'

Στοιχειομετρική αναλογία ACE-K:H ₂ O ₂ (Equivalent)	Ποσοστό απομάκρυνσης TOC	Χρόνος δείγματος
2	58,5%	90'
1	93,0%	120'
0,5	57,9%	150'
0,5	72,5%	240'

Στο επόμενο διάγραμμα (Διάγραμμα 3-23) παρουσιάζεται η κατανάλωση του H₂O₂.



Διάγραμμα 3-23 : Διάγραμμα C/C₀ του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H₂O₂) συναρτήσει του χρόνου. Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K (5 ppm ACE-K παρουσία H₂O₂ διαφορετικών συγκεντρώσεων)

Από το διάγραμμα C/C₀ του H₂O₂ παρατηρούμε ότι τα 10 mg/L H₂O₂ (1 equiv.) καταναλώνονται σε 90 λεπτά, ενώ τα 120' δεν είναι αρκετά για να καταναλωθούν τα 20 mg/L (2 equivalent). Τα 5 mg/L H₂O₂ (0,5 equiv.) καταναλώνονται γρήγορα στην αρχή και στη συνέχεια ακολουθούν την πορεία μείωσης που παρουσιάζεται και στα 2 equivalent (δεν ήταν δυνατό να υπάρξουν κι άλλες μετρήσεις για το υπολειμματικό H₂O₂ στα 0,5 equiv. λόγω βλάβης του υπολογιστή).

Στον επόμενο πίνακα παρουσιάζεται η κατανάλωση του H₂O₂ τις χρονικές στιγμές 45', 90' και 120' για τις διαφορετικές στοιχειομετρικές συγκεντρώσεις.

Πίνακας 9 : Ποσοστό κατανάλωσης του H₂O₂ για διαφορετικές στοιχειομετρικές συγκεντρώσεις (5 mg/L ACE-K)

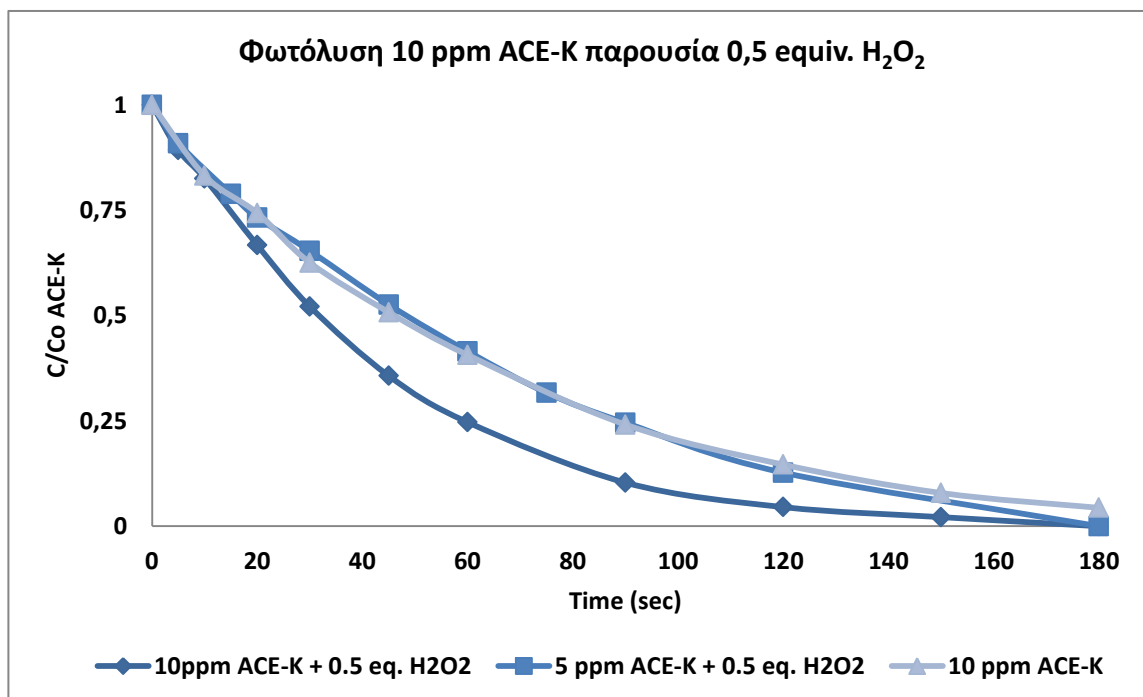
Στοιχειομετρική αναλογία ACE-K:H ₂ O ₂ (Equivalent)	Ποσοστό κατανάλωσης H ₂ O ₂	Χρόνος δείγματος
0,5	60,50%	45'

Στοιχειομετρική αναλογία ACE-K:H ₂ O ₂ (Equivalent)	Ποσοστό κατανάλωσης H ₂ O ₂	Χρόνος δείγματος
1	68,20%	45'
1	99,70%	90'
1	100,00%	120'
2	57,90%	45'
2	87,30%	90'
2	93,20%	120'

3.3.4 Φωτόλυση 10 ppm ACE-K με UV-C σε υπερκάθαρο νερό παρουσία H₂O₂ (0,5 equivalent H₂O₂)

Το πείραμα αυτό διεξήχθη προσθέτοντας στα 10 mg/L Ace-K 10 mg/L H₂O₂, έναντι των απαιτούμενων 20 mg/L, δηλαδή 0,5 equivalent.

Στο επόμενο διάγραμμα παρουσιάζεται η εξέλιξη της πορείας μείωσης της ουσίας.

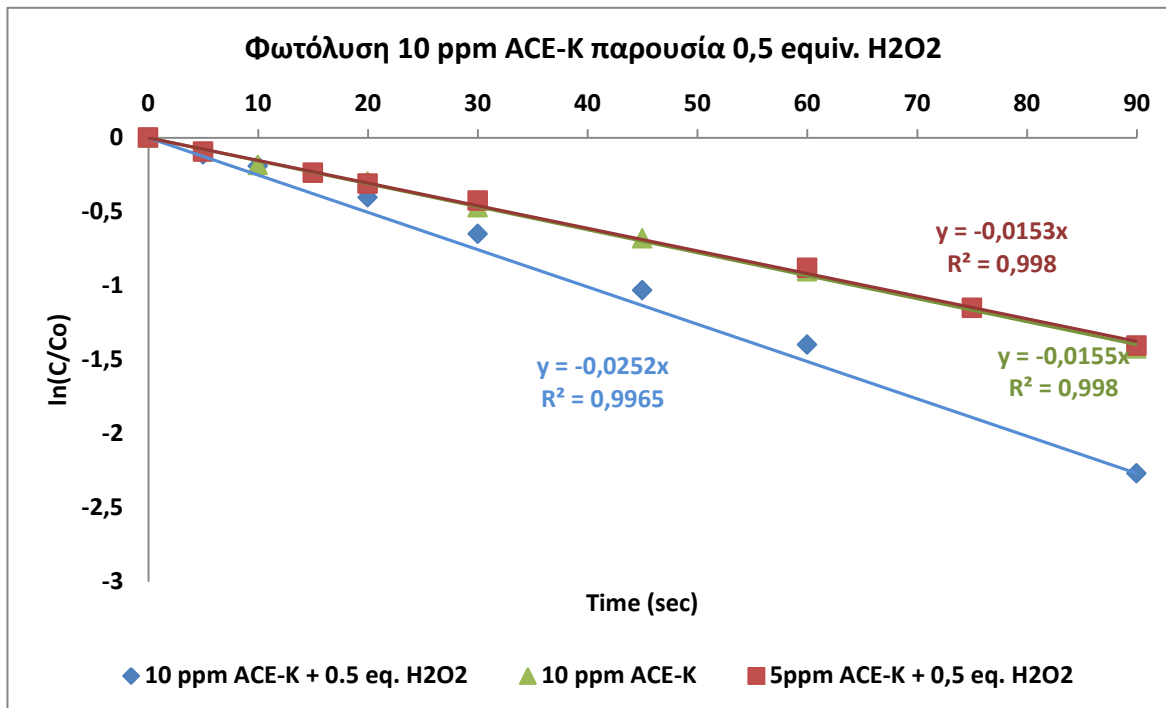


Διάγραμμα 3-24 : Διάγραμμα C/C₀ της ACE-K συναρτήσει του χρόνου - Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της 10 ppm ACE-K παρουσία 0,5 equivalent H₂O₂ σε υπερκάθαρο νερό – Σύγκριση με τα πειράματα φωτόλυσης 5 ppm ACE-K παρουσία 0,5 equiv. H₂O₂ και 10 ppm ACE-K απουσία H₂O₂

Όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 3-24, με την προσθήκη 10mg/L H₂O₂ (0,5 equivalent) η αντίδραση φωτοκατάλυσης επιταχύνεται, σε αντίθεση με το αντίστοιχο πείραμα αρχικής συγκέντρωσης 5 mg/L, όπου η φωτοκατάλυση επιβραδυνόταν. Επίσης, παρατηρείται ότι το πείραμα φωτόλυσης 5 mg/L παρουσία 0,5 equivalent H₂O₂ ακολουθεί την ίδια κινητική με το πείραμα φωτόλυσης της ACE-K διπλάσιας αρχικής συγκέντρωσης (10mg/L) απουσία H₂O₂.

Το ποσοστό απομάκρυνσης της ACE-K για τα 10 mg/L ACE-K παρουσία 10mg/L H₂O₂ είναι 98,5% στα 180' φωτόλυσης του διαλύματος.

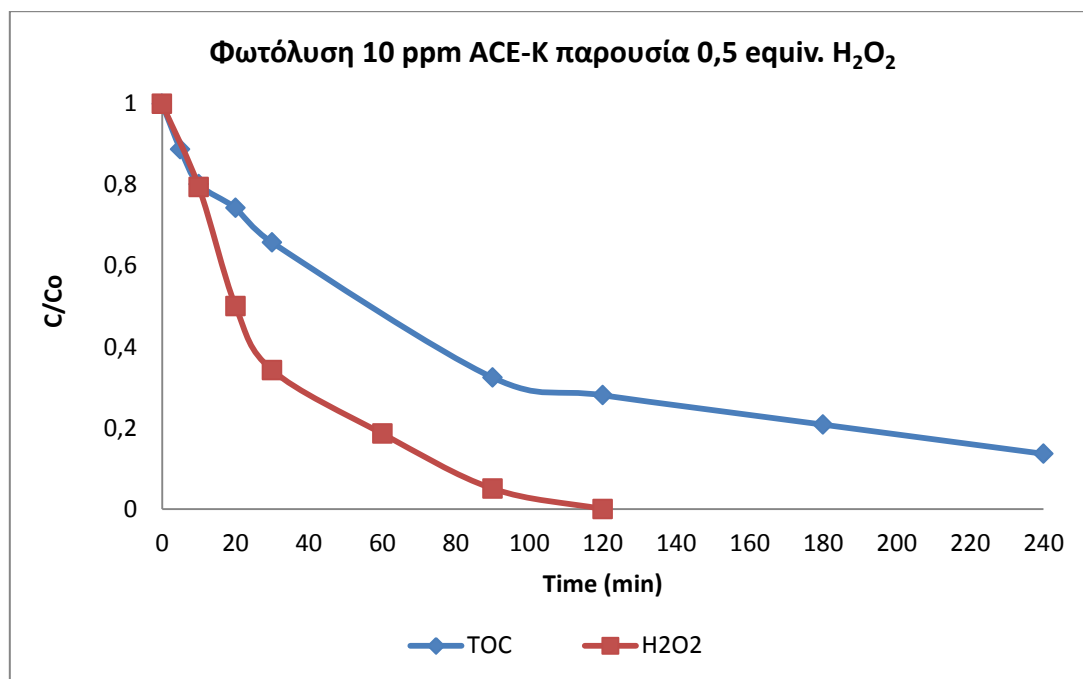
Στο επόμενο διάγραμμα παρουσιάζονται οι εξισώσεις των κινητικών της Ακεσουλφάμης-Κ για τα παραπάνω πειράματα που παρατέθηκαν, καθώς και οι εξισώσεις με τις σταθερές κινητικής της αντίδρασης.



Διάγραμμα 3-25 : Διάγραμμα $\ln(C/C_0)$ συναρτήσει του χρόνου. Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K (10 ppm ACE-K παρουσία 0,5 equivalent H₂O₂) - Σύγκριση με πείραμα φωτόλυσης απουσία H₂O₂ και με πείραμα φωτόλυσης 5ppm ACE-K παρουσία 0,5 eq. H₂O₂

Στο Διάγραμμα 3-25 παρουσιάζονται οι γραμμικές εξισώσεις από τα πειράματα φωτόλυσης 10mg/L Ace-K απουσία H₂O₂, 10mg/L και 5 mg/L Ace-K παρουσία 0,5 equivalent H₂O₂. Οι σταθερές κινητικής της αντίδρασης είναι 0,0252 s⁻¹ για την αρχική συγκέντρωση Ακεσουλφάμης-Κ 10mg/L παρουσία 0,5 equivalent H₂O₂, ενώ απουσία H₂O₂ είναι 0,0155 s⁻¹, αριθμός που δεν διαφέρει και πολύ από την σταθερά της κινητικής της αντίδρασης του πειράματος 5 mg/L Ace-K παρουσία 0,5 equivalent H₂O₂ (0,0152 s⁻¹).

Στο επόμενο διάγραμμα παρουσιάζεται η κατανάλωση του H₂O₂ και η απομάκρυνση του TOC.



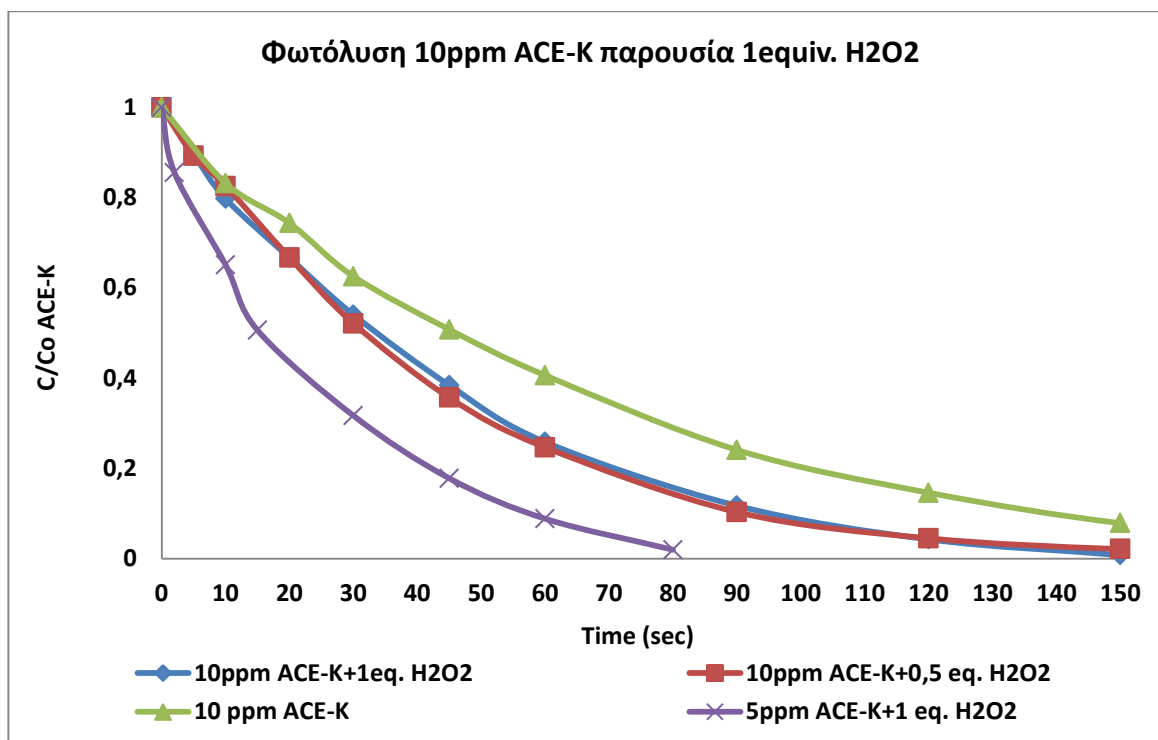
Διάγραμμα 3-26 : Διάγραμμα C/C_0 για το H₂O₂ και το TOC συναρτήσει του χρόνου. Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K (10 ppm ACE-K παρουσία 0,5 equivalent H₂O₂)

Όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 3-26, το υπεροξείδιο καταναλώνεται πλήρως στα 120' ενώ ολικός οργανικός άνθρακας υπάρχει και μετά τα 240'. Το ποσοστό κατανάλωσης του H₂O₂ είναι 100% στα 120', ενώ την ίδια χρονική στιγμή το ποσοστό απομάκρυνσης του TOC είναι 71,9%, ενώ στα 240' είναι 86,4%.

3.3.5 Φωτόλυση 10 ppm ACE-K με UV-C σε υπερκάθαρο νερό παρουσία H₂O₂ (1 equivalent H₂O₂)

Το πείραμα αυτό αφορά στη φωτόλυση της ACE-K, αρχικής συγκέντρωσης 10 mg/L, σε υδατική μήτρα υπερκάθαρου νερού με προσθήκη 20 mg/L H₂O₂ (1 equivalent), δηλαδή παρουσία της στοιχειομετρικής ποσότητας H₂O₂ που απαιτείται για την πλήρη οξείδωση της Ace-K.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται το διάγραμμα C/C_0 της ACE-K συναρτήσει του χρόνου για τα πειράματα φωτοκατάλυσης αρχικής συγκέντρωσης 10 mg/L ACE-K παρουσία 10 και 20 mg/L H₂O₂. Στο διάγραμμα αυτό παρουσιάζονται προς σύγκριση τα διαγράμματα φωτόλυσης αρχικής συγκέντρωσης 5mg/L παρουσία 10 mg/L H₂O₂ και 10 mg/L ACE-K απουσία H₂O₂.

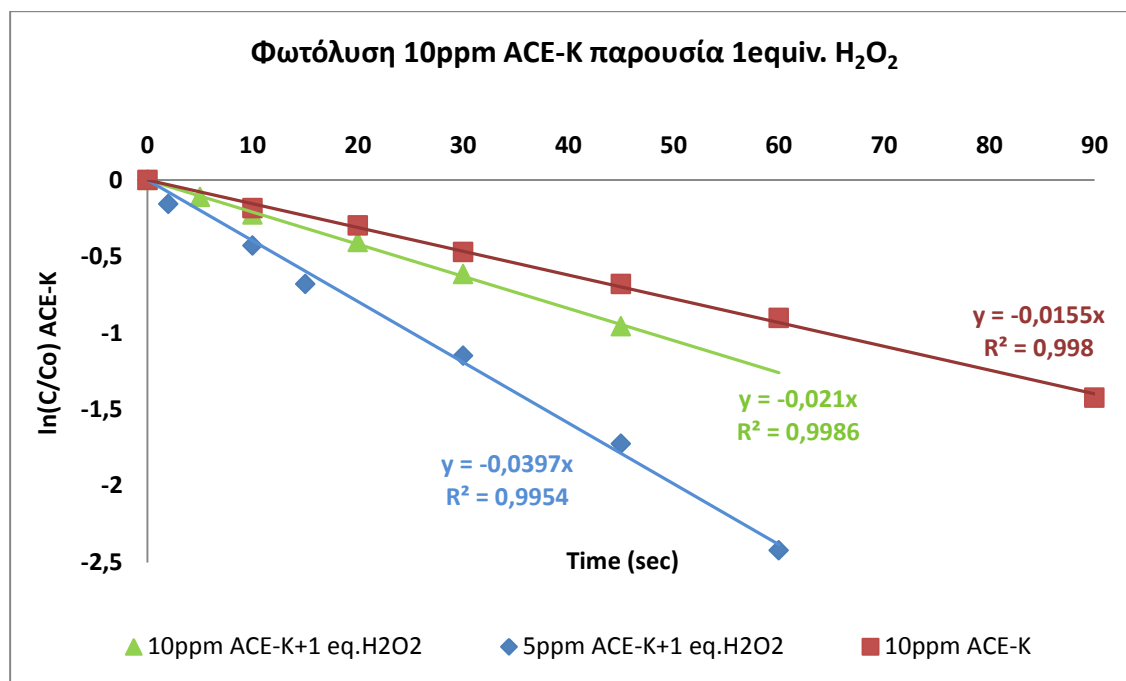


Διάγραμμα 3-27 : Διάγραμμα C/C_0 της ACE-K συναρτήσει του χρόνου - Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K (10 ppm ACE-K παρουσία 1 equivalent H₂O₂) - Σύγκριση με πείραμα φωτόλυσης απουσία H₂O₂ με πείραμα φωτόλυσης 5 ppm ACE-K παρουσία 1 equivalent H₂O₂ και με πείραμα φωτόλυσης 10 ppm ACE-K παρουσία 0,5 eq. H₂O₂

Από το Διάγραμμα 3-27 παρατηρείται πως δεν υπάρχει καμία αλλαγή στην κινητική της φωτοκατάλυσης της Ακεσουλφάμης-Κ, όταν στα 10 mg/L προστέθηκαν 10 mg/L H₂O₂ και 20 mg/L H₂O₂. Οι δύο αυτές γραφικές παραστάσεις ακολουθούν την ίδια πορεία διάσπασης και σε σχέση με τη διάσπαση της ACE-K απουσία H₂O₂ είναι πιο γρήγορες.

Το ποσοστό διάσπασης της Ace-K αρχικής συγκέντρωσης 10 mg/L παρουσία 1 eq. H₂O₂ στα 150' φωτόλυσης είναι 99,2% σε σύγκριση με τα 0,5 eq. H₂O₂, όπου στα 150' το ποσοστό διάσπασης της ουσίας ήταν 97,8%.

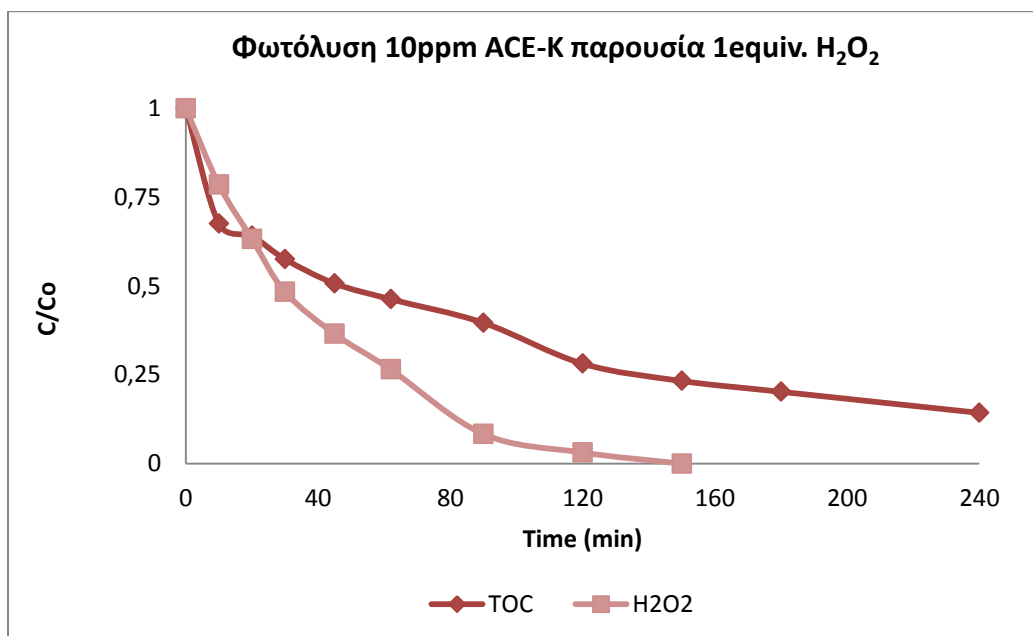
Στο επόμενο διάγραμμα παρουσιάζονται οι εξισώσεις των κινητικών της Ακεσουλφάμης-Κ για τα παραπάνω πειράματα, καθώς και οι γραμμικές εξισώσεις με τις σταθερές κινητικής των αντιδράσεων.



Διάγραμμα 3-28 : Διάγραμμα $\ln(C/C_0)$ συναρτήσει του χρόνου. Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K (10 ppm ACE-K παρουσία 1 equivalent H₂O₂) - Σύγκριση με πείραμα φωτόλυσης απουσία H₂O₂ και με πείραμα φωτόλυσης 5 ppm ACE-K παρουσία 1 equivalent H₂O₂

Από το Διάγραμμα 3-28 παρατηρείται ότι η σταθερά κινητικής της αντίδρασης για 10 mg/L ACE-K παρουσία 1 equiv. H₂O₂ είναι ίση με 0,021 s⁻¹, ενώ για την ίδια συγκέντρωση παρουσία 0,5 equiv. H₂O₂ η σταθερά κινητικής της αντίδρασης ήταν 0,0241 s⁻¹, αριθμοί που δεν διαφέρουν κατά πολύ μεταξύ τους. Από την άλλη, για αρχική συγκέντρωση 5 mg/L ACE-K παρουσία 1 equiv. H₂O₂ η σταθερά κινητικής της αντίδρασης ήταν 0,0397 s⁻¹. Δηλαδή, γρηγορότερη είναι η αντίδραση φωτόλυσης 5 mg/L ACE-K παρουσία 1 equiv. H₂O₂, ακολουθούν οι αντιδράσεις φωτόλυσης 10 mg/L ACE-K παρουσία 0,5 και 1 equiv. H₂O₂ και τέλος η αντίδραση φωτόλυσης 10 mg/L ACE-K απουσία H₂O₂.

Στο επόμενο διάγραμμα παρουσιάζεται η κατανάλωση του H₂O₂ και η απομάκρυνση του TOC για το εν λόγω πείραμα.



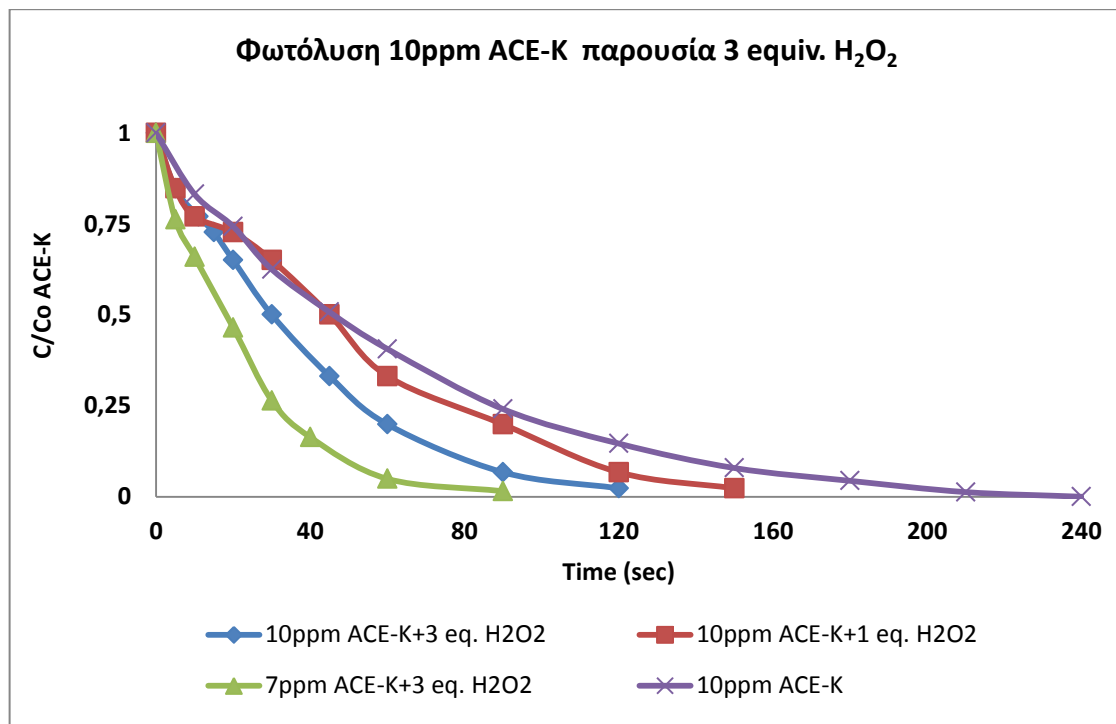
Διάγραμμα 3-29 : Διάγραμμα C/C_0 για το H₂O₂ και το TOC συναρτήσει του χρόνου. Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K (10 ACE-K ppm παρουσία 1 equivalent H₂O₂)

Στο Διάγραμμα 3-29 παρατηρούμε ότι το H₂O₂ καταναλώνεται σε 150' με ποσοστό κατανάλωσης 100%. Από την άλλη, όσο αφορά στον ολικό οργανικό άνθρακα (TOC), σε 240' έχει απομακρυνθεί από το διάλυμα κατά 85,7%.

3.3.6 Φωτόλυση 10 ppm ACE-K με UV-C σε υπερκάθαρο νερό παρουσία H₂O₂ (3 equivalent H₂O₂)

Το πείραμα αυτό αφορά στη φωτόλυση της ACE-K, αρχικής συγκέντρωσης 10 mg/L, σε υδατική μήτρα υπερκάθαρου νερού με προσθήκη 60 mg/L H₂O₂ (3 equivalent), δηλαδή παρουσία περίσσειας της στοιχειομετρικής συγκέντρωσης H₂O₂ που απαιτείται για την πλήρη οξείδωση της Ace-K.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται το διάγραμμα C/C_0 της ACE-K συναρτήσει του χρόνου για τα πειράματα φωτοκατάλυσης αρχικής συγκέντρωσης 10 mg/L ACE-K παρουσία 60 και 20 mg/L H₂O₂. Στο διάγραμμα αυτό παρουσιάζονται προς σύγκριση και τα διαγράμματα φωτόλυσης αρχικής συγκέντρωσης 7 mg/L παρουσία 42 mg/L H₂O₂ και 10 mg/L ACE-K απουσία H₂O₂.

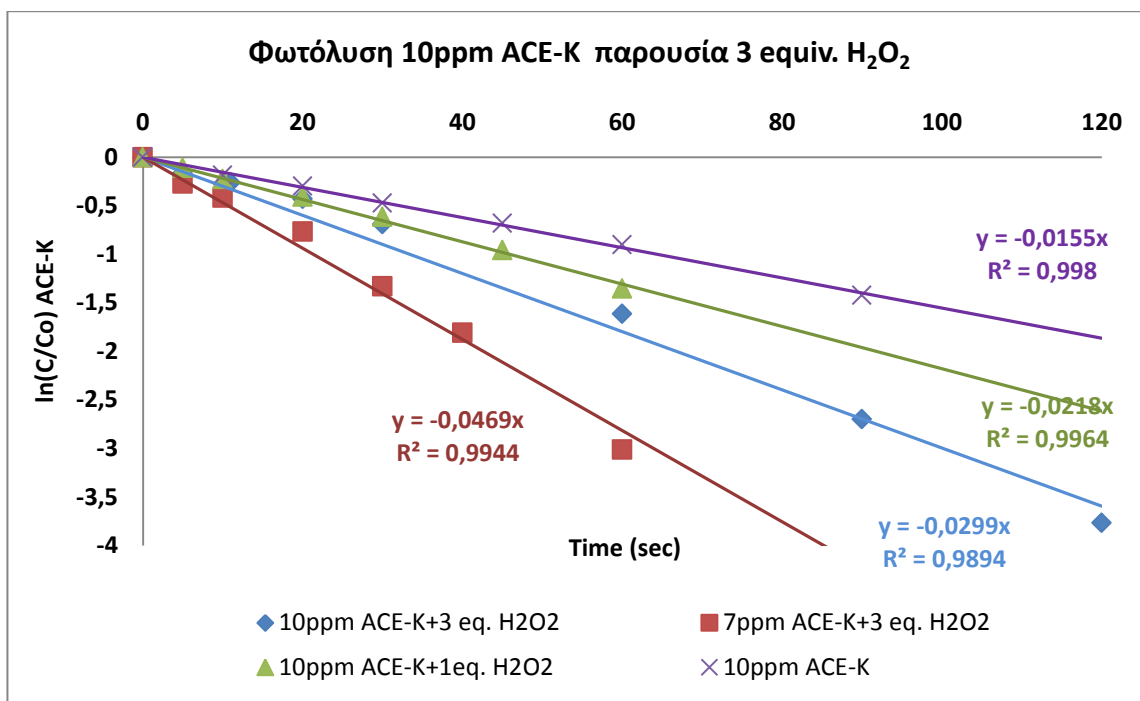


Διάγραμμα 3-30 : Διάγραμμα C/C₀ της ACE-K συναρτήσει του χρόνου - Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K (10 ppm ACE-K παρουσία 3 equivalent H₂O₂) – Σύγκριση με πειράματα φωτόλυσης 10 ppm ACE-K παρουσία 1 equivalent H₂O₂, 10 ppm ACE-K απουσία H₂O₂ και 7 ppm ACE-K παρουσία 3 equivalent H₂O₂

Στο Διάγραμμα 3-30 φαίνεται ότι όσο περισσότερη είναι η συγκέντρωση του H₂O₂ μέσα στο διάλυμα, τόσο πιο γρήγορα διασπάται και η ουσία Ace-K, ενώ στα 3 equiv. με αρχική συγκέντρωση ACE-K τα 7 mg/L, δηλαδή μικρότερη συγκέντρωση διαλύματος, η διάσπαση της ουσίας έγινε ακόμα πιο γρήγορα.

Αντίθετη συμπεριφορά από αυτήν που παρουσιάστηκε παραπάνω είχε η κινητική φωτοκατάλυσης της ACE-K με αρχική συγκέντρωση 5 mg/L, που παρουσιάστηκε στα προηγούμενα υποκεφάλαια και η οποία παρουσίαζε επιβράδυνση της ταχύτητας της αντίδρασης σε οποιαδήποτε αλλαγή της συγκέντρωσης του προστιθέμενου H₂O₂.

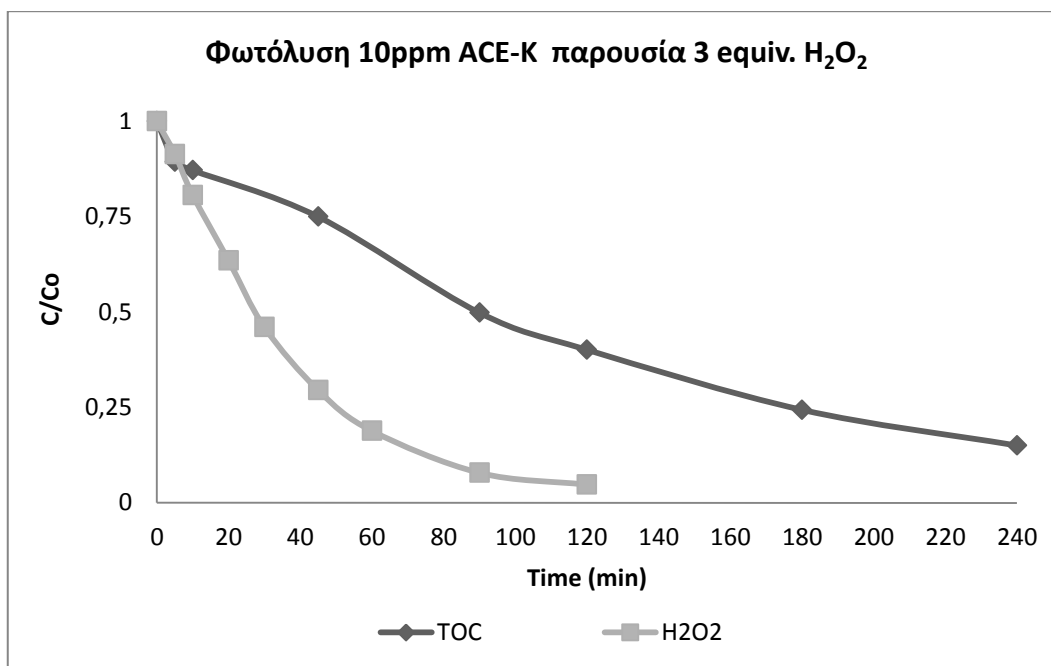
Στο επόμενο διάγραμμα παρουσιάζονται οι εξισώσεις των κινητικών της Ακεσουλφάμης-Κ για τα παραπάνω πειράματα, καθώς και οι γραμμικές εξισώσεις με τις σταθερές κινητικής των αντιδράσεων.



Διάγραμμα 3-31 : Διάγραμμα $\ln(C/C_0)$ συναρτήσει του χρόνου. Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K (10 ppm ACE-K παρουσία 3 equivalent H₂O₂) - Σύγκριση με πειράματα φωτόλυσης 10 ppm ACE-K παρουσία 1 equivalent H₂O₂, 10 ppm ACE-K απουσία H₂O₂ και 7 ppm ACE-K παρουσία 3 equivalent H₂O₂

Κι από τις γραμμικές εξισώσεις του Διαγράμματος 3-31 είναι εμφανές ότι όση περισσότερη είναι η συγκέντρωση του H₂O₂ μέσα στο διάλυμα, τόσο πιο γρήγορα διασπάται και η ουσία ACE-K. Για το πείραμα αρχικής συγκέντρωσης 7 ppm με προσθήκη 3 equiv. H₂O₂ η σταθερά κινητικής της αντίδρασης είναι 0,0469 s⁻¹, ενώ όταν αυξάνεται η συγκέντρωση της ACE-K στα 10 mg/L η σταθερά κινητικής της αντίδρασης μειώνεται και γίνεται ίση με 0,0299 s⁻¹. Τα 10 mg/L ACE-K παρουσία 1 equiv. H₂O₂ έχουν ακόμα μικρότερη σταθερά (0,0218 s⁻¹) και ακόμα πιο μικρή σταθερά κινητικής της αντίδρασης έχει το πείραμα φωτόλυσης στο οποίο δεν έγινε προσθήκη H₂O₂ (0,0155 s⁻¹).

Στο επόμενο διάγραμμα παρουσιάζεται η κατανάλωση του H₂O₂ και η απομάκρυνση του TOC για το εν λόγω πείραμα.



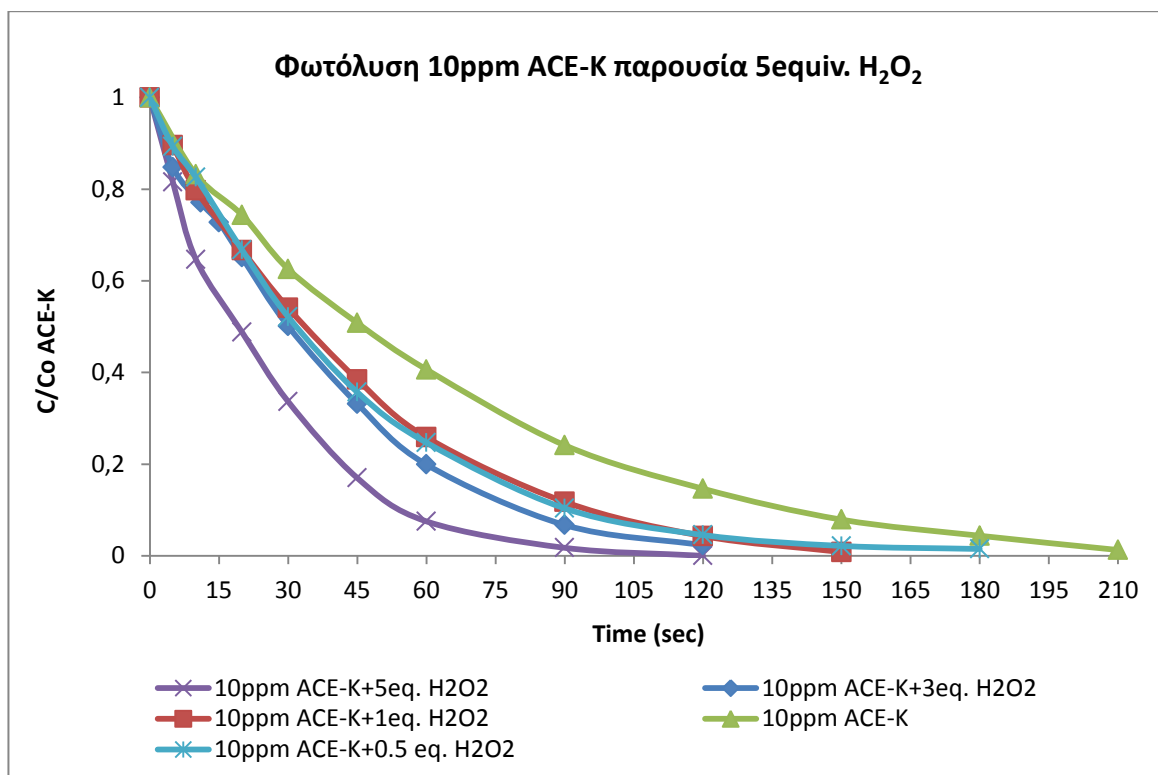
Διάγραμμα 3-32 : Διάγραμμα C/C_0 του Υπεροξειδίου του Υδρογόνου (H₂O₂) και του Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC) συναρτήσει του χρόνου. Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K (10 ppm ACE-K παρουσία 3 equivalent H₂O₂)

Όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 3-32, στα 120' το H₂O₂ έχει σχεδόν καταναλωθεί, με ποσοστό κατανάλωσης ίσο με 95,2%, ενώ το TOC μετά από 240' φωτόλυσης έχει απομακρυνθεί μόνο κατά 85%. Και πάλι, δηλαδή, είναι εμφανές ότι το H₂O₂ καταναλώνεται γρηγορότερα από ότι διασπάται το TOC.

3.3.7 Φωτόλυση 10 ppm ACE-K με UV-C σε υπερκάθαρο νερό παρουσία H₂O₂ (5 equivalent H₂O₂)

Το πείραμα αυτό αφορά στη φωτόλυση της ACE-K, αρχικής συγκέντρωσης 10 mg/L, σε υδατική μήτρα υπερκάθαρου νερού με προσθήκη 60 mg/L H₂O₂ (3 equivalent), δηλαδή παρουσία περίσσειας της στοιχειομετρικής συγκέντρωσης H₂O₂ που απαιτείται για την πλήρη οξείδωση της Ace-K.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται το διάγραμμα C/C_0 της ACE-K συναρτήσει του χρόνου για τα πειράματα φωτοκατάλυσης αρχικής συγκέντρωσης 10 mg/L ACE-K παρουσία 60 και 20 mg/L H₂O₂. Στο διάγραμμα αυτό παρουσιάζονται προς σύγκριση και τα διαγράμματα φωτόλυσης αρχικής συγκέντρωσης 7 mg/L παρουσία 42 mg/L H₂O₂ και 10 mg/L ACE-K απουσία H₂O₂.



Διάγραμμα 3-33 : Διάγραμμα C/C₀ της ACE-K συναρτήσει του χρόνου - Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K (10 ppm ACE-K παρουσία 5 equivalent H₂O₂) - Σύγκριση με πειράματα φωτόλυσης 10 ppm ACE-K παρουσία 1 equivalent H₂O₂, 10 ppm ACE-K απουσία H₂O₂ και 10 ppm ACE-K παρουσία 3 equivalent H₂O₂

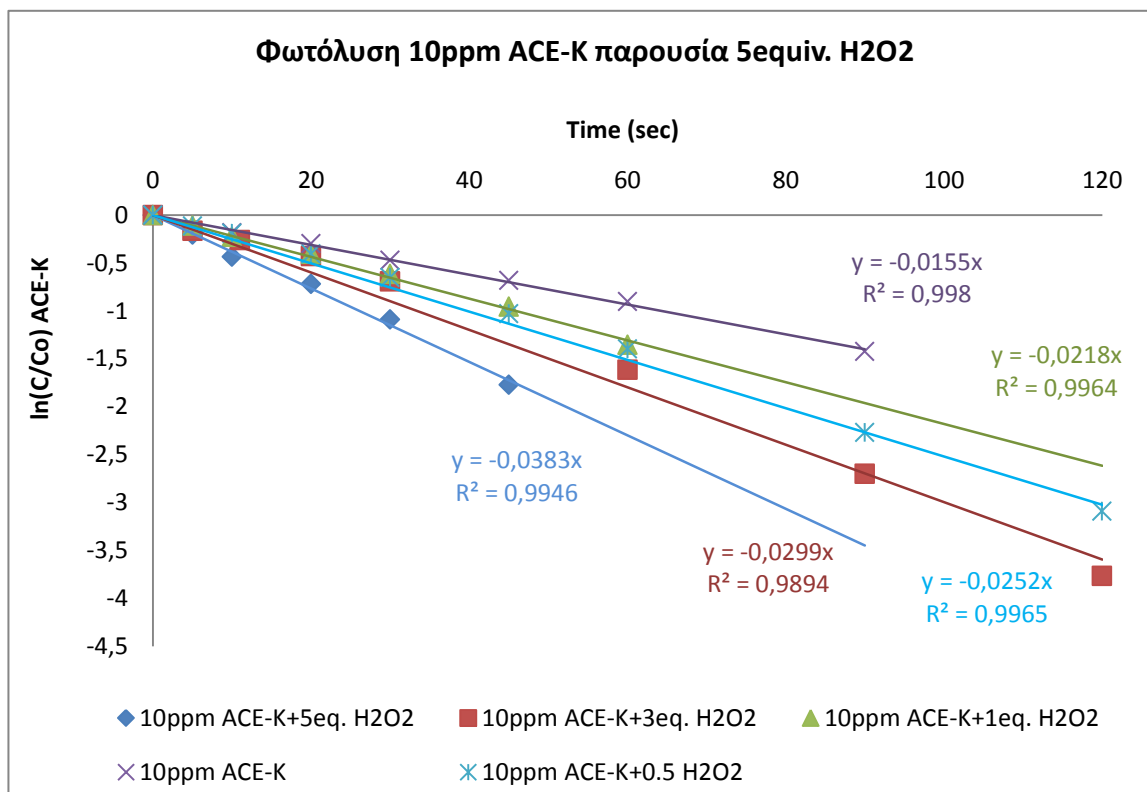
Από το Διάγραμμα 3-33 παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η προστιθέμενη ποσότητα του H₂O₂, τόσο πιο γρήγορα διασπάται η ουσία. Για τα πειράματα 0,5 eq. και 1 eq. διακρίνεται ότι ακολουθούν παρόμοια κινητική με μια ελάχιστη διαφορά που δείχνει ότι τα 0,5 eq. έχουν μεγαλύτερη ταχύτητα διάσπασης στην αρχή, αλλά η τελική διάσπαση της ουσίας χρειάζεται περισσότερο χρόνο.

Στον επόμενο πίνακα παρουσιάζονται τα ποσοστά διάσπασης της ACE-K για δεδομένες χρονικές στιγμές.

Πίνακας 10 : Ποσοστό διάσπασης της ACE-K σε διαφορετικές στοιχειομετρικές συγκεντρώσεις (10 mg/L ACE-K)

Στοιχειομετρική αναλογία ACE-K:H ₂ O ₂ (Equivalent)	Ποσοστό διάσπασης της ACE-K	Χρόνος δείγματος
0,5	95,5%	120"
0,5	97,8%	150"
0,5	98,5%	180"
1	95,7%	120"
1	99,2%	150"
3	97,7%	120"
5	99,5%	120"

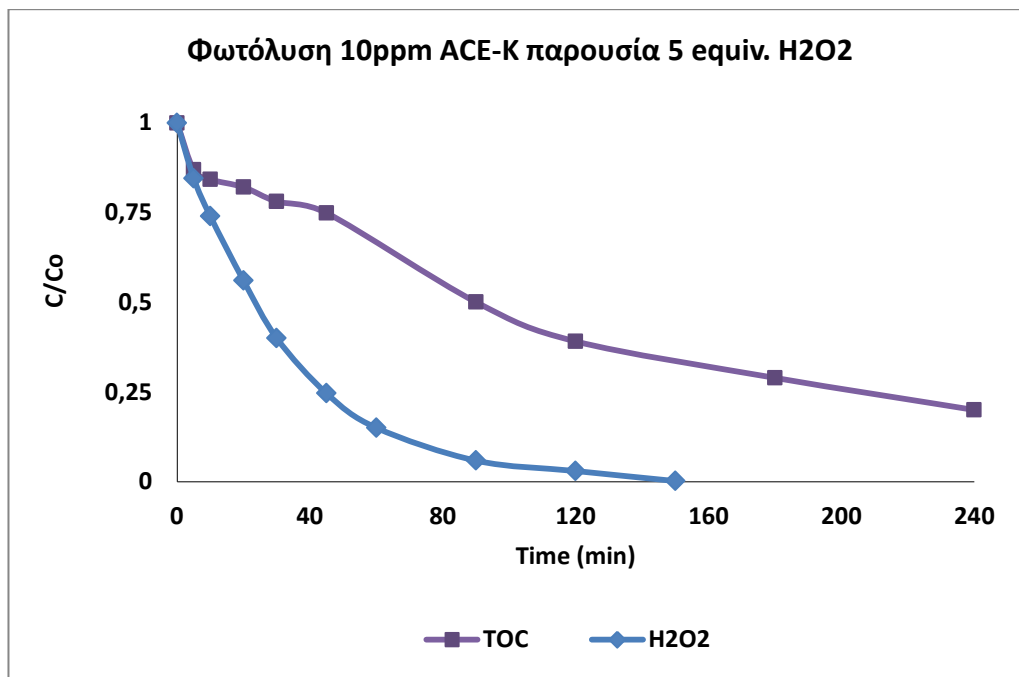
Στο επόμενο διάγραμμα παρουσιάζονται οι εξισώσεις των κινητικών της Ακεσουλφάμης-Κ για τα παραπάνω πειράματα, καθώς και οι γραμμικές εξισώσεις με τις σταθερές κινητικής των αντιδράσεων.



Διάγραμμα 3-34 : Διάγραμμα $\ln(C/C_0)$ συναρτήσει του χρόνου. Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K (10 ppm ACE-K παρουσία 5 equivalent H₂O₂) - Σύγκριση με πειράματα φωτόλυσης 10 ppm ACE-K παρουσία 1 equivalent H₂O₂, 10 ppm ACE-K απουσία H₂O₂ και 10 ppm ACE-K παρουσία 3 equivalent H₂O₂

Κι από τις γραμμικές εξισώσεις που παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 3-34 είναι εμφανές ότι όση περισσότερη είναι η συγκέντρωση του H₂O₂ μέσα στο διάλυμα, τόσο πιο γρήγορα διασπάται και η ουσία ACE-K. Για το πείραμα στοιχειομετρικής συγκέντρωσης 5 equiv. H₂O₂ η σταθερά κινητικής της αντίδρασης είναι 0,0383 s⁻¹, ενώ για το πείραμα στοιχειομετρικής συγκέντρωσης 3 equiv. H₂O₂ η σταθερά κινητικής της αντίδρασης μειώνεται και γίνεται ίση με 0,0299 s⁻¹. Τα 10 mg/L ACE-K παρουσία 1 equiv. H₂O₂ έχουν ακόμα μικρότερη σταθερά (0,0218 s⁻¹) και ακόμα πιο μικρή σταθερά κινητικής της αντίδρασης έχει το πείραμα φωτόλυσης στο οποίο δεν έγινε προσθήκη H₂O₂ (0,0155 s⁻¹). Το πείραμα στοιχειομετρικής συγκέντρωσης 0,5 equiv. H₂O₂ παρουσιάζει μια ιδιομορφία κι έχει σταθερά κινητικής αντίδρασης ίση με 0,0252 s⁻¹ που την καθιστά μεγαλύτερη από την αντίστοιχη σταθερά στο πείραμα με προσθήκη 1 equiv. H₂O₂.

Στο επόμενο διάγραμμα παρουσιάζεται η κατανάλωση του H₂O₂ και η απομάκρυνση του TOC για το εν λόγω πείραμα.



Διάγραμμα 3-35 : Διάγραμμα C/C_0 του Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC) και του Υπεροξειδίου του Υδρογόνου (H₂O₂) συναρτήσει του χρόνου. Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K (10 ppm παρουσία 5 equivalent H₂O₂)

Όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 3-35 στα 150' το H₂O₂ έχει καταναλωθεί, με ποσοστό κατανάλωσης ίσο με 99,8%, ενώ το TOC μετά από 240' φωτόλυσης έχει απομακρυνθεί κατά 80%. Και πάλι, δηλαδή, είναι εμφανές ότι το H₂O₂ καταναλώνεται γρηγορότερα από ότι απομακρύνεται το TOC.

Στους επόμενους πίνακες δίνονται συνοπτικά τα αποτελέσματα από τα πειράματα φωτόλυσης της ACE-K διαφορετικών αρχικών συγκεντρώσεων, καθώς και παρουσία διαφορετικών στοιχειομετρικών συγκεντρώσεων του H₂O₂.

Πίνακας 11 : Ποσοστά διάσπασης ACE-K ανάλογα με τη συγκέντρωση H₂O₂ και το χρόνο δειγματοληψίας

Συγκέντρωση ACE-K (mg/L)	Στοιχειομετρική αναλογία ACE-K:H ₂ O ₂ (Equivalent)	Ποσοστό διάσπασης της ACE-K	Χρόνος δείγματος
5	0,5	75,40%	90"
5	1	98%	80"
5	2	96%	85"
7	3	89%	90"
10	0,5	89,6%	90"
10	1	88,2%	90"
10	3	93,3%	90"
10	5	98,2%	90"
5	0,5	87,3%	120"
10	0,5	95,5%	120"
10	1	95,7%	120"
10	3	97,7%	120"

ΤΕΧΝΗΤΕΣ ΓΛΥΚΑΝΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ: ΑΚΕΣΟΥΛΦΑΜΗ - Κ

Συγκέντρωση ACE-K (mg/L)	Στοιχειομετρική αναλογία ACE-K:H ₂ O ₂ (Equivalent)	Ποσοστό διάσπασης της ACE-K	Χρόνος δείγματος
10	5	99,5%	120"
10	0,5	97,8%	150"
10	1	99,2%	150"
5	0,5	96,5%	180"
10	0,5	98,5%	180"

Πίνακας 12 : Σταθερές κινητικής αντιδράσεων για τα πειράματα φωτόλυσης παρουσία H₂O₂

Συγκέντρωση ACE-K (mg/L)	Στοιχειομετρική αναλογία ACE-K:H ₂ O ₂ (Equivalent)	Σταθερά κινητικής της αντίδρασης (sec ⁻¹)	Συντελεστής συσχέτισης R ²
5	0,5	0,0153	0,998
5	1	0,0397	0,9954
5	2	0,0318	0,9963
7	3	0,0469	0,9944
10	0,5	0,0252	0,9965
10	1	0,0218	0,9964
10	3	0,0299	0,9894
10	5	0,0383	0,9946

Πίνακας 13 : Ποσοστό κατανάλωσης H₂O₂ ανάλογα με την προστιθέμενη συγκέντρωση H₂O₂ και το χρόνο δειγματοληψίας

Συγκέντρωση ACE-K (mg/L)	Στοιχειομετρική αναλογία ACE-K:H ₂ O ₂ (Equivalent)	Ποσοστό κατανάλωσης H ₂ O ₂	Χρόνος δείγματος
5	0,5	60,5%	45'
5	1	68,2%	45'
5	2	57,9%	45'
5	1	99,7%	90'
5	2	87,3%	90'
10	0,5	94,9%	90'
10	1	91,7%	90'
10	3	92,1%	90'
10	5	94,1%	90'
5	1	100,0%	120'
5	2	93,2%	120'
10	0,5	99,8%	120'
10	1	96,9%	120'
10	3	95,2%	120'
10	5	97,0%	120'

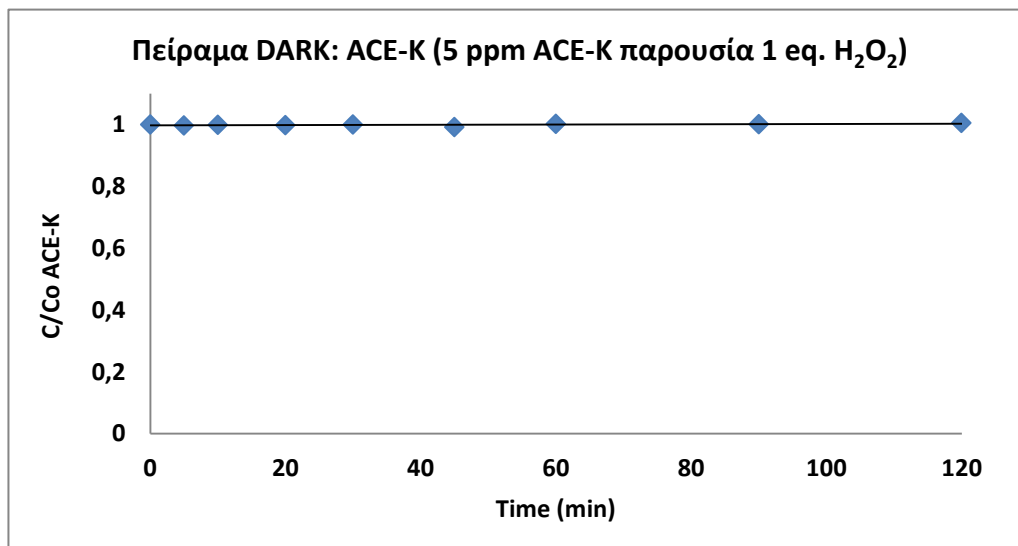
Πίνακας 14 : Ποσοστό απομάκρυνσης ΤΟC ανάλογα με τη συγκέντρωση H₂O₂ και το χρόνο δειγματοληψίας

Συγκέντρωση ACE-K (mg/L)	Στοιχειομετρική αναλογία ACE-K:H ₂ O ₂ (Equivalent)	Ποσοστό απομάκρυνσης ΤΟC	Χρόνος δείγματος
5	0,5	39%	90'
5	1	77%	90'
10	1	60,4%	90'
5	2	58,5%	90'
5	1	93,0%	120'
10	1	71,8%	120'
5	0,5	57,9%	150'
5	0,5	72,5%	240'
10	0,5	86,4%	240'
10	1	85,7%	240'
10	3	85,0%	240'
10	5	80,0%	240'

3.4 ΧΗΜΙΚΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΤΗΣ ΑΚΕΣΟΥΛΦΑΜΗΣ-Κ ΜΕ H_2O_2 , ΑΠΟΥΣΙΑ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ (DARK)

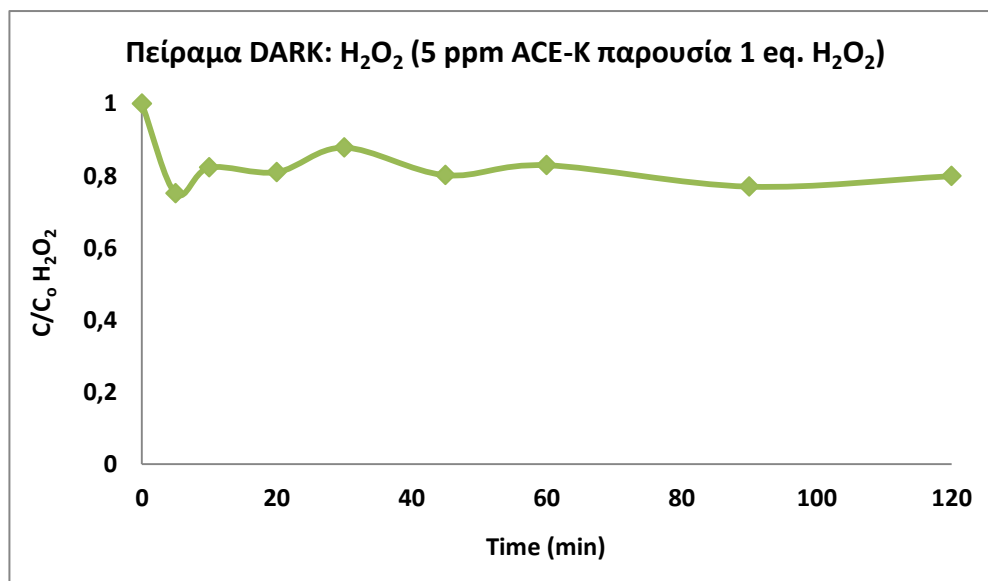
Έπειτα από αρκετά πειράματα φωτόλυσης της ACE-K σε υπερκάθαρο νερό, παρουσία και απουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2), σκοπός μας είναι να μελετήσουμε το κατά πόσο είναι εφικτή η διάσπαση της Ακεσουλφάμης – Κ απουσία φωτός και ακτινοβολίας, μόνο με τη διαδικασία της οξειδωσης αυτής (προσθήκη H_2O_2 μόνο).

Τα διαγράμματα από τα αποτελέσματα του πειράματος παρουσιάζονται στη συνέχεια με πρώτο το διάγραμμα C/C_0 της ACE-K συναρτήσει του χρόνου.



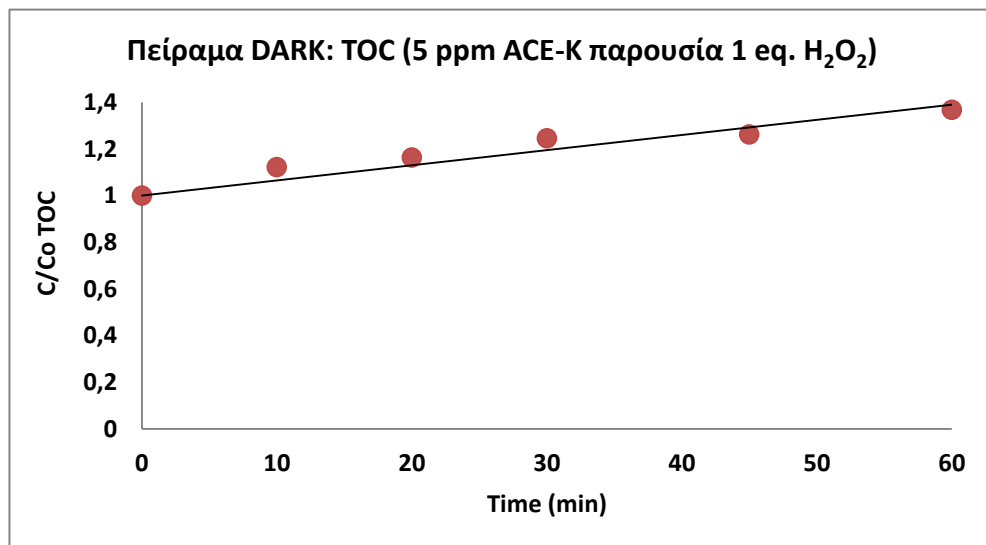
Διάγραμμα 3-36 : Διάγραμμα συγκέντρωσης – χρόνου της Ακεσουλφάμης-Κ – Πείραμα DARK (5 ppm ACE-K – 1 equivalent H_2O_2)

Στη συνέχεια δίνεται το διάγραμμα C/C_0 σε συνάρτηση με το χρόνο του H_2O_2 .



Διάγραμμα 3-37 : Διάγραμμα συγκέντρωσης – χρόνου του Υπεροξειδίου του Υδρογόνου (H_2O_2) – Πείραμα DARK (5 ppm ACE-K – 1 equivalent H_2O_2)

Το επόμενο διάγραμμα που παρουσιάζεται είναι το διάγραμμα C/C_0 σε συνάρτηση με το χρόνο του TOC.



Διάγραμμα 3-38 : Διάγραμμα συγκέντρωσης – χρόνου του Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC) – Πείραμα DARK (5 ppm ACE-K – 1 equivalent H_2O_2)

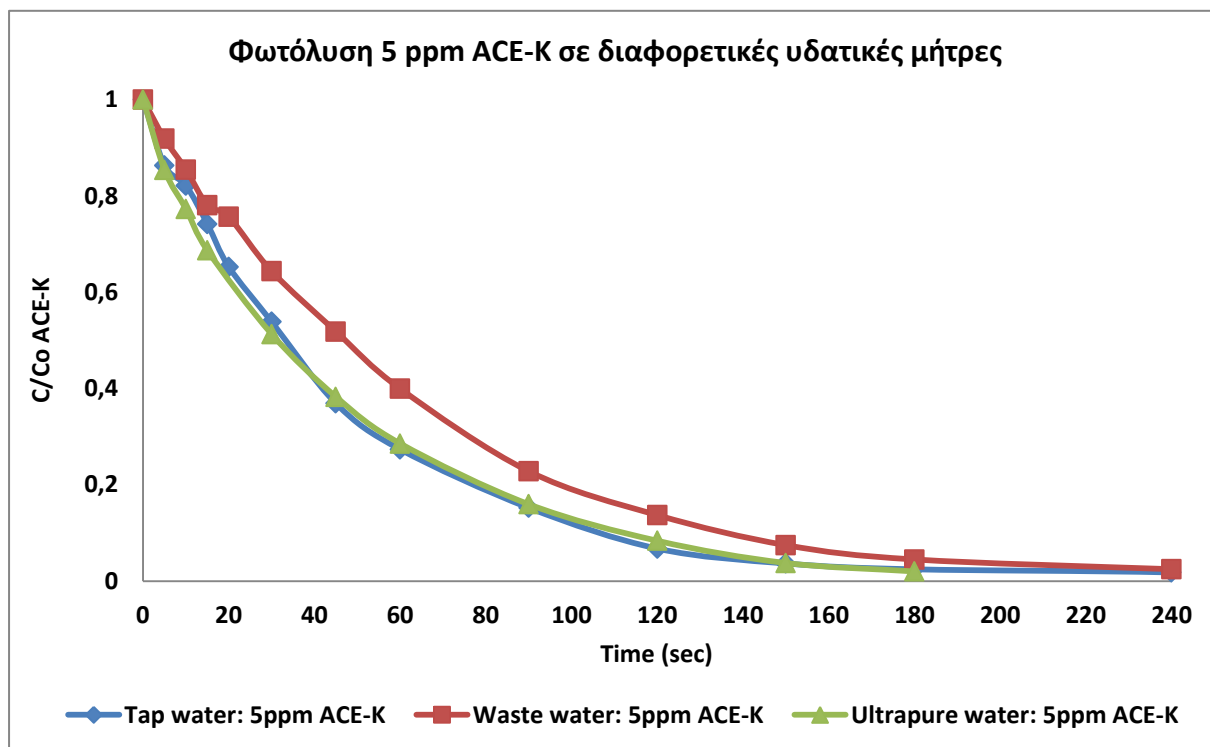
Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα συγκέντρωσης–χρόνου της Ακεσουλφάμης-Κ (ACE-K), η συγκέντρωσή της παραμένει αμετάβλητη. Αυτό σημαίνει ότι το υπεροξείδιο του υδρογόνου δεν μπορεί από μόνο του να διασπάσει την ουσία, αλλά η διάσπασή της γίνεται μέσω της υπεριώδους ακτινοβολίας (UV-C). Το υπεροξείδιο του υδρογόνου βοηθά να γίνει η διάσπαση αυτή πιο γρήγορα, δηλαδή αυξάνει την ταχύτητα της αντίδρασης.

Στα άλλα δύο διαγράμματα που παρουσιάζονται παρατηρούμε μία μείωση στη συγκέντρωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου και μία αύξηση στη συγκέντρωση του ολικού οργανικού άνθρακα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα φυαλίδια (μπουκαλάκια) τα οποία περιείχαν το δείγμα μας είχαν κάποια υπολείμματα άλλης ουσίας η οποία αντέδρασε με το υπεροξείδιο, εξού και η μείωση της συγκέντρωσής του, με αποτέλεσμα τη δημιουργία παραπροϊόντων που ανιχνεύτηκαν στη μέτρηση του ολικού οργανικού άνθρακα.

3.5 ΦΩΤΟΛΥΣΗ ΤΗΣ ΑΚΕΣΟΥΛΦΑΜΗΣ-Κ ΜΕ UV-C ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΥΔΑΤΙΚΕΣ ΜΗΤΡΕΣ (5 ppm ACE-K απουσία H₂O₂)

Σκοπός των πειραμάτων που ακολουθούν είναι να εξεταστεί η συμπεριφορά της ουσίας ACE-K σε διαφορετικά υδατικά περιβάλλοντα. Οι υδατικές μήτρες που χρησιμοποιούνται είναι νερό από τη βρύση του εργαστηρίου και επεξεργασμένη εκροή (πλην σταδίου απολύμανσης) από τη μονάδα επεξεργασίας λυμάτων (Ε.Ε.Λ. Χανίων).

Για τα πειράματα προστέθηκαν 5 mg σε ένα λίτρο υδατικού διαλύτη (είτε νερό βρύσης είτε υγρό απόβλητο). Τα αποτελέσματα της φωτόλυσης φαίνονται στο Διάγραμμα 3-39.



Διάγραμμα 3-39 : Διάγραμμα C/C₀ της ACE-K συναρτήσει του χρόνου - Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K σε νερό βρύσης και σε επεξεργασμένο απόβλητο από Ε.Ε.Λ. (5 ppm ACE-K απουσία H₂O₂) – Σύγκριση με πείραμα φωτόλυσης 5 ppm ACE-K σε υπερκάθαρο νερό

Από το Διάγραμμα 3-39 παρατηρούμε ότι η διάσπαση της ACE-K όταν λαμβάνει χώρα σε υδατική μήτρα υγρού αποβλήτου επιβραδύνεται και ο χρόνος έως την ολική διάσπαση της ουσίας επιμηκώνεται. Από την άλλη, η διάσπαση της ACE-K σε υδατική μήτρα νερού βρύσης ακολουθεί την ίδια κινητική με το πείραμα φωτόλυσης σε υπερκάθαρο νερό, όμως ο χρόνος έως την ολική διάσπασή της επιμηκώνεται.

Τα ποσοστά διάσπασης της ACE-K σε υδατική μήτρα επεξεργασμένου αποβλήτου και νερού βρύσης και για χρόνο 240' δίνονται στη συνέχεια.

- ✦ Επεξεργασμένο υγρό απόβλητο: 97,5%
- ✦ Νερό βρύσης: 98,2%

3.6 ΦΩΤΟΛΥΣΗ ΤΗΣ ΑΚΕΣΟΥΛΦΑΜΗΣ-Κ ΜΕ UV-C ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΥΔΑΤΙΚΕΣ ΜΗΤΡΕΣ ΠΑΡΟΥΣΙΑ H_2O_2

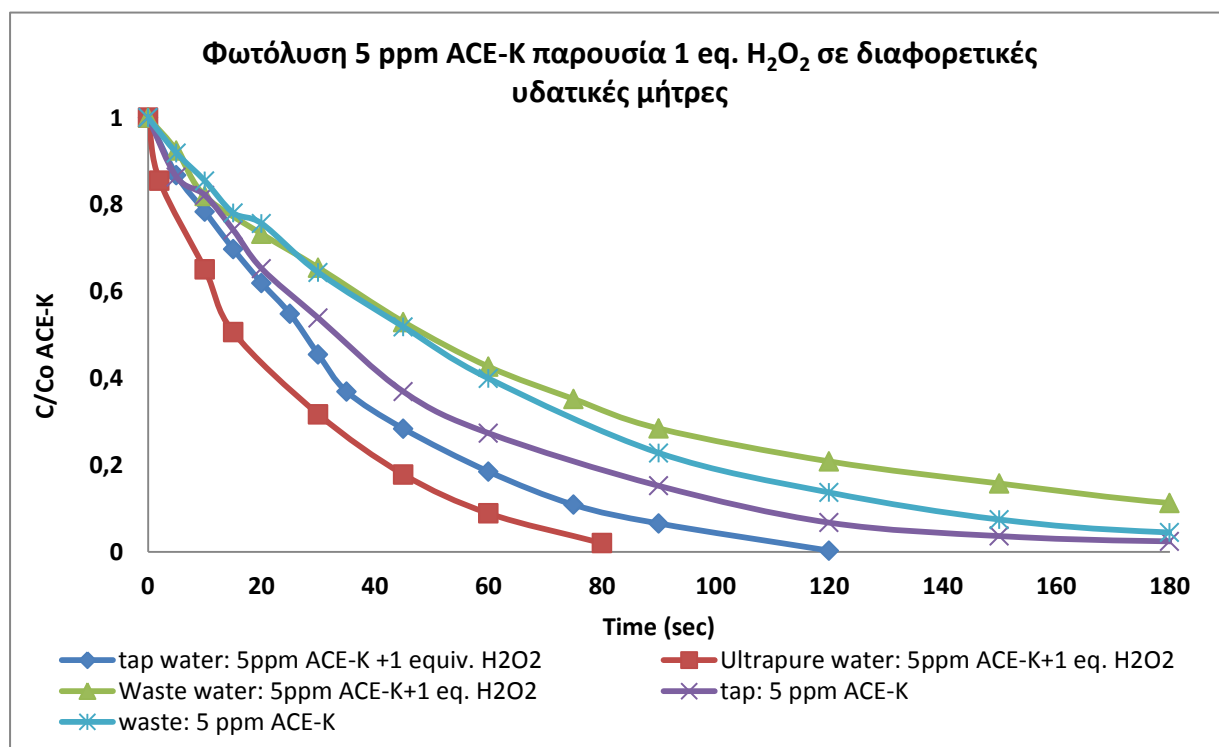
Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιαστούν διαγράμματα των αποτελεσμάτων των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν στη βάση της φωτόλυσης της ACE-K με UV-C ακτινοβολία σε υδατική μήτρα επεξεργασμένου υγρού αποβλήτου και νερού βρύσης παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2).

Σκοπός των πειραμάτων αυτών ήταν να εξετάσουμε την πορεία της αντίδρασης διάσπασης της ουσίας όταν μέσα στο διάλυμα υπάρχει υπεροξείδιο του υδρογόνου, δηλαδή να εφαρμόσουμε τη μέθοδο UV/ H_2O_2 στην προσπάθεια διάσπασης της Ακεσουλφάμης-Κ όταν ο διαλύτης δεν είναι υπερκάθαρο νερό. Διεξήχθησαν πειράματα με αρχική συγκέντρωση της ουσίας Ακεσουλφάμη-Κ 5 και 10 mg/L παρουσία 1 equivalent H_2O_2 .

3.6.1 Φωτόλυση 5 ppm ACE-K με UV-C παρουσία 1 equivalent H_2O_2

Στο Διάγραμμα 3-40 παρουσιάζονται οι κινητικές φωτόλυσης της ACE-K αρχικής συγκέντρωσης 5 mg/L παρουσία 1 equivalent H_2O_2 σε διαλύτη:

- ♦ Υπερκάθαρο νερό
- ♦ Νερό βρύσης
- ♦ Επεξεργασμένη εκροή Ε.Ε.Λ.

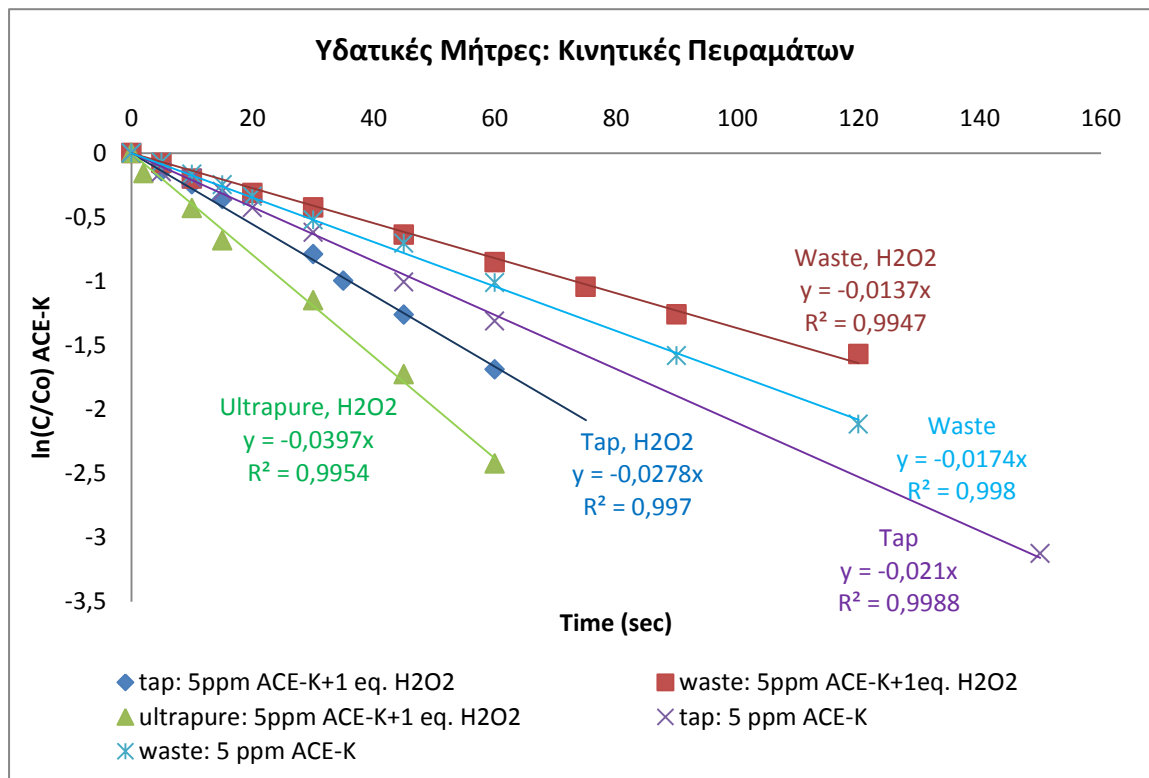


Διάγραμμα 3-40 : Διάγραμμα C/C_0 της ACE-K συναρτήσει του χρόνου - Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K σε υδατικές μήτρες (5 ppm ACE-K παρουσία 1 equivalent H_2O_2)

Από το Διάγραμμα 3-40 παρατηρούμε ότι όσο αφορά στο πείραμα σε υδατική μήτρα νερού βρύσης με την προσθήκη 1 equivalent H_2O_2 η κινητική διάσπασης της Ακεσουλφάμης-Κ επιταχύνεται. Αντίθετα, όσο αφορά στην επεξεργασμένη εκροή με την προσθήκη 1 equivalent

H_2O_2 η κινητική διάσπασης της Ακεσουλφάμης-Κ επιβραδύνεται. Αυτό ίσως εξηγείται ότι το απόβλυτο περιέχει πολλές άλλες χημικές ουσίες που πιθανό αντιδρούν με το H_2O_2 και δημιουργούν νέες ενώσεις που καταστέλουν τη διαδικασία φωτόλυσης.

Στο επόμενο διάγραμμα παρουσιάζονται οι κινητικές των πειραμάτων φωτόλυσης της ACE-K αρχικής συγκέντρωσης 5 ppm παρουσία και μη υπεροξειδίου του υδρογόνου.



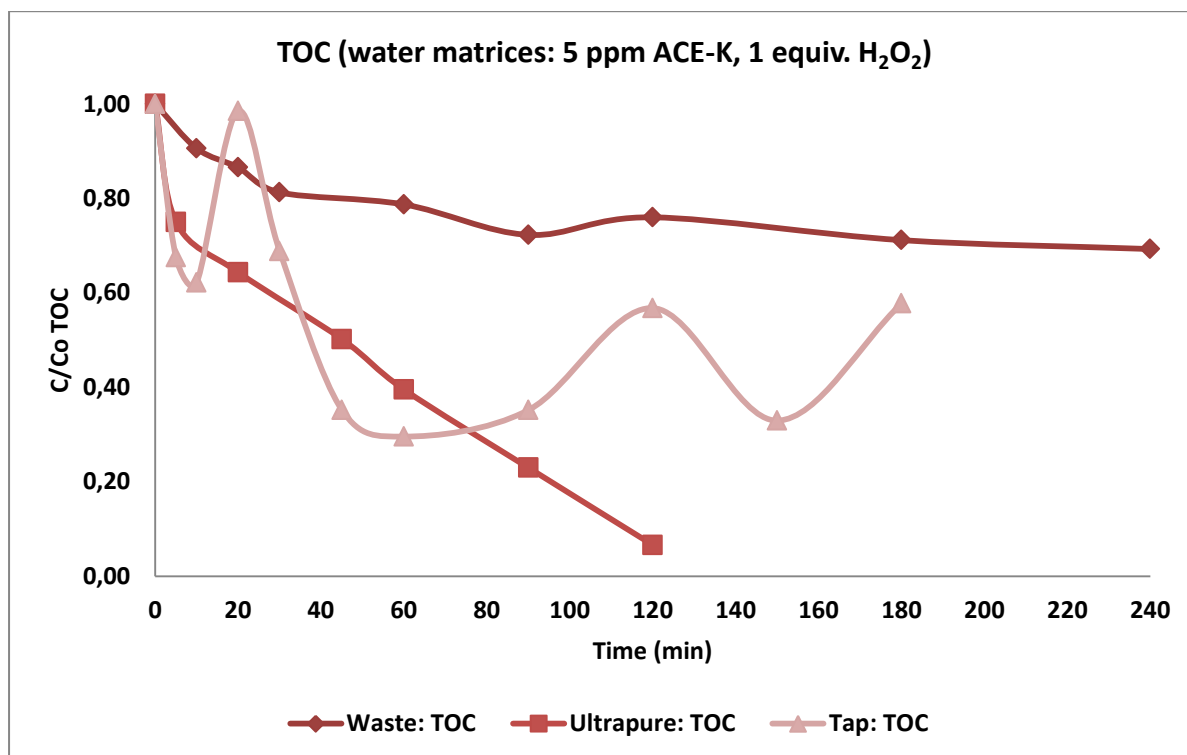
Διάγραμμα 3-41 : Διάγραμμα $\ln(C/C_0)$ συναρτήσει του χρόνου. Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K (5 ppm ACE-K παρουσία 1 equivalent H_2O_2) σε διαφορετικές υδατικές μήτρες

Στον επόμενο πίνακα δίνονται αναλυτικά οι σταθερές της κινητικής της αντίδρασης φωτόλυσης της ACE-K για τα πειράματα σε υδατικές μήτρες παρουσία και απουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου.

Πίνακας 15 : Σταθερές αντίδρασης για τα πειράματα φωτόλυσης σε διαφορετικές υδατικές μήτρες

Συγκέντρωση ACE-K (mg/L)	Υδατική Μήτρα	Στοιχειομετρική αναλογία ACE-K: H_2O_2 (Equivalent)	Σταθερά κινητικής της αντίδρασης (sec^{-1})	Συντελεστής συσχέτισης R^2
5	Νερό βρύσης	1	0,0278	0,997
5	Υπερκάθαρο νερό	1	0,0397	0,9954
5	Υγρό απόβλητο	1	0,0137	0,9947
5	Νερό βρύσης	0	0,021	0,9988
5	Υγρό απόβλητο	0	0,0174	0,998

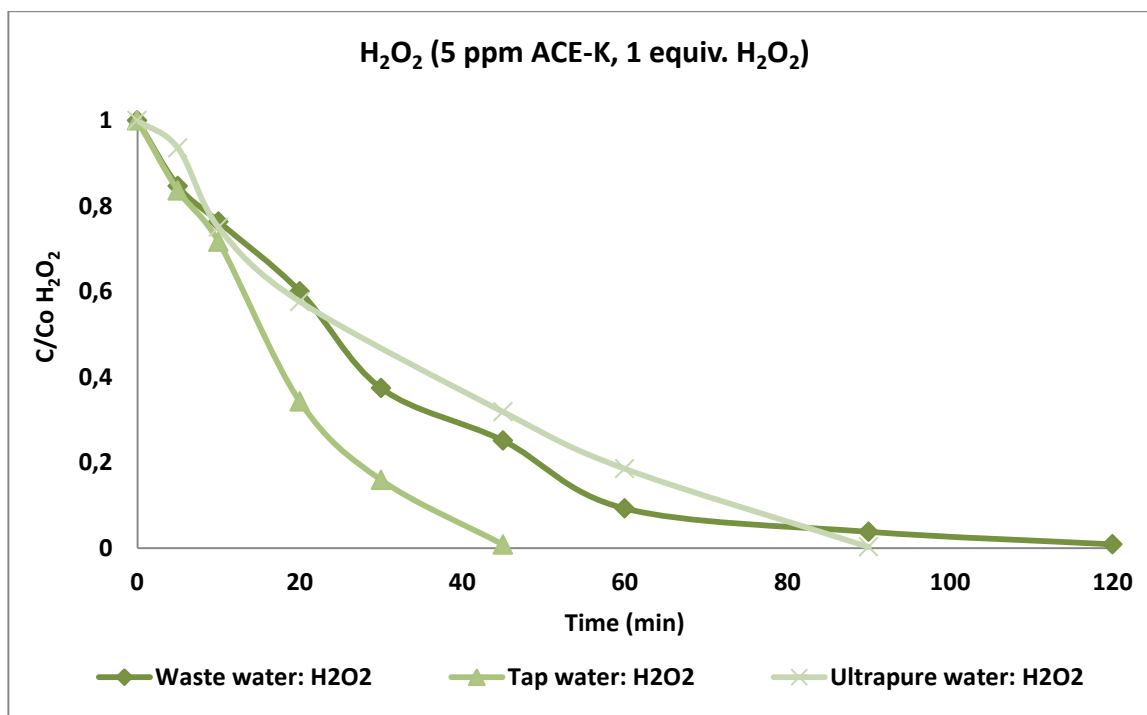
Στο επόμενο διάγραμμα παρουσιάζεται η μεταβολή του Ολικού Οργανικού Άνθρακα σε συνάρτηση με το χρόνο για καθένα από τα πειράματα φωτόλυσης της ACE-K παρουσία H_2O_2 .



Διάγραμμα 3-42 : Διάγραμμα C/C₀ του Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC) συναρτήσει του χρόνου - Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K σε υδατικές μήτρες (5 ppm ACE-K παρουσία 1 equivalent H₂O₂)

Όπως παρατηρείται και στο Διάγραμμα 3-42 στο πείραμα φωτόλυσης σε υδατική μήτρα νερού βρύσης η συγκέντρωση του ολικού οργανικού άνθρακα μεταβάλλεται συνεχώς. Αυτό ίσως οφείλεται στο γεγονός ότι κάποιες ενώσεις που περιέχονται στο νερό αργούν να διασπαστούν κι όταν διασπώνται αντιδρούν με το υπεροξείδιο και δημιουργούν ενώσεις. Όσο αφορά στην επεξεργασμένη εκροή Ε.Ε.Λ. το TOC μειώνεται στην αρχή και στη συνέχεια παραμένει σχεδόν αμετάβλητο. Σε αντίθεση με τις άλλες δύο υδατικές μήτρες, όταν ο διαλύτης είναι το υπερκάρθαρo νερό το TOC μειώνεται διαρκώς.

Στο επόμενο διάγραμμα παρουσιάζεται η κατανάλωση του H₂O₂ κατά τη διάρκεια φωτόλυσης της ACE-K στις διαφορετικές υδατικές μήτρες.



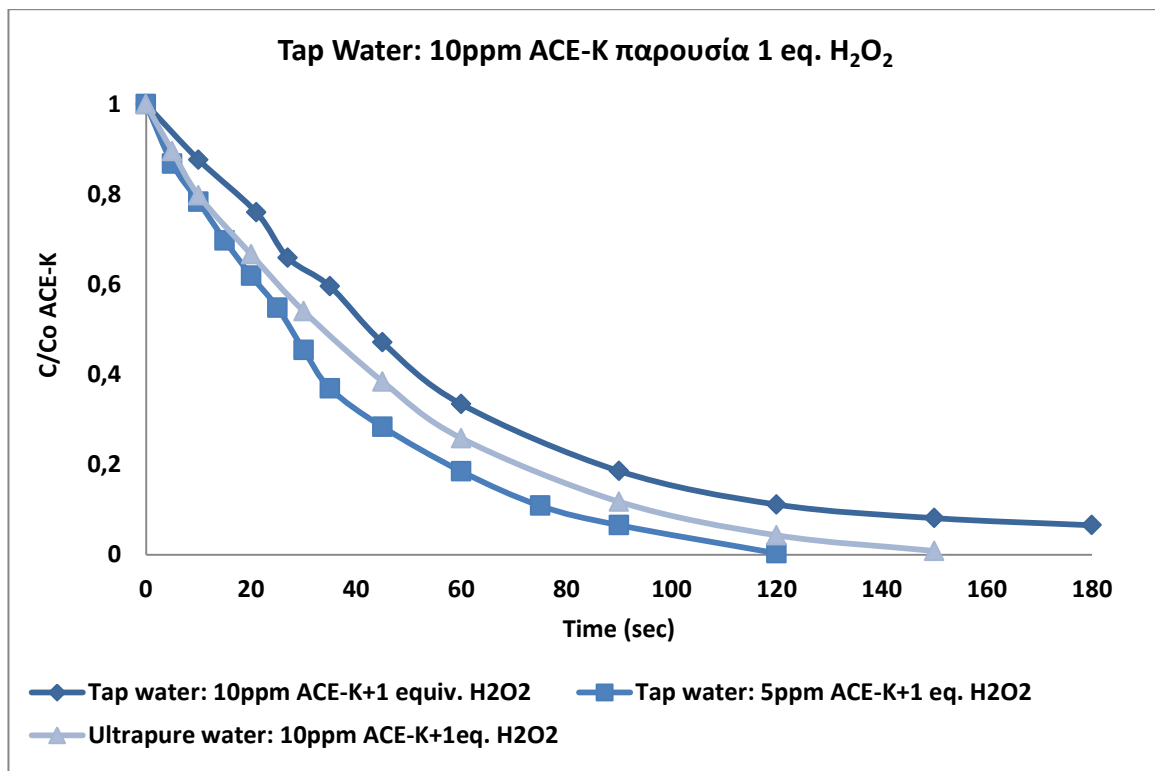
Διάγραμμα 3-43 : Διάγραμμα C/C_0 του Υπεροξειδίου του Υδρογόνου (H_2O_2) συναρτήσει του χρόνου - Δεύτερο επαναληπτικό πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K σε υδατικές μήτρες (5 ppm ACE-K παρουσία 1 equivalent H_2O_2)

Όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 3-43 το H_2O_2 καταναλώνεται πλήρως σε όλα τα πειράματα. Στο πείραμα με υδατική μήτρα το νερό βρύσης καταναλώνεται πιο γρήγορα (σε 45'), ενώ στην επεξεργασμένη εκροή Ε.Ε.Λ. αργεί να καταναλωθεί (120').

3.6.2 Φωτόλυση 10 ppm ACE-K με UV-C σε νερό βρύσης (tap water) παρουσία 1 equivalent H_2O_2

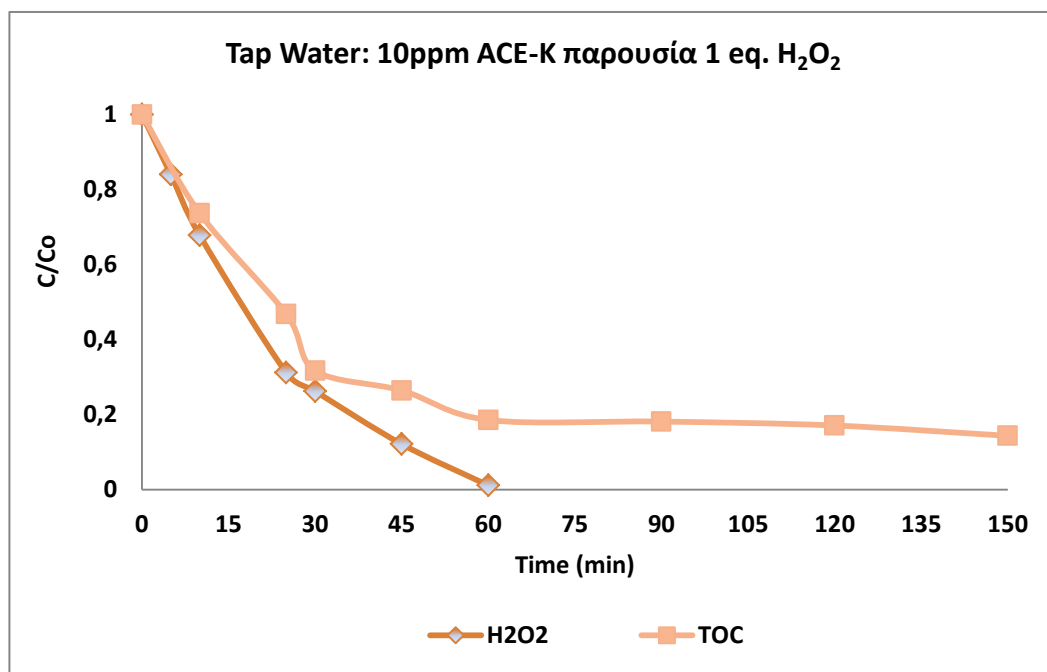
Το πείραμα αυτό αφορά στην φωτόλυση 10 mg/L ACE-K σε υδατική μήτρα νερού βρύσης παρουσία 1 equivalent (20 mg/L) H_2O_2 .

Στο Διάγραμμα 3-44 παρουσιάζεται η κινητική φωτόλυσης της ACE-K αρχικής συγκέντρωσης 10 mg/L παρουσία 1 equivalent H_2O_2 και συγκρίνεται με τα πειράματα φωτόλυσης 5 mg/L ACE-K παρουσία 1 equivalent H_2O_2 και 10 mg/L ACE-K απουσία H_2O_2 .



Διάγραμμα 3-44 : Διάγραμμα C/C₀ της ACE-K συναρτήσει του χρόνου – Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K σε νερό βρύσης (10 ppm ACE-K παρουσία 1 equivalent H₂O₂) – Σύγκριση με πείραμα φωτόλυσης 5 ppm ACE-K σε νερό βρύσης παρουσία 1 equivalent H₂O₂

Από το Διάγραμμα 3-44 φαίνεται, όπως ήταν προφανές, ότι με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης της ουσίας η κινητική της διάσπασής της θα επιβραδυνόταν. Επιβράδυνση της κινητικής παρατηρείται και σε σύγκριση με το πείραμα φωτόλυσης σε υπερκάθαρο νερό αρχικής συγκέντρωσης ACE-K ίση με 10 ppm.



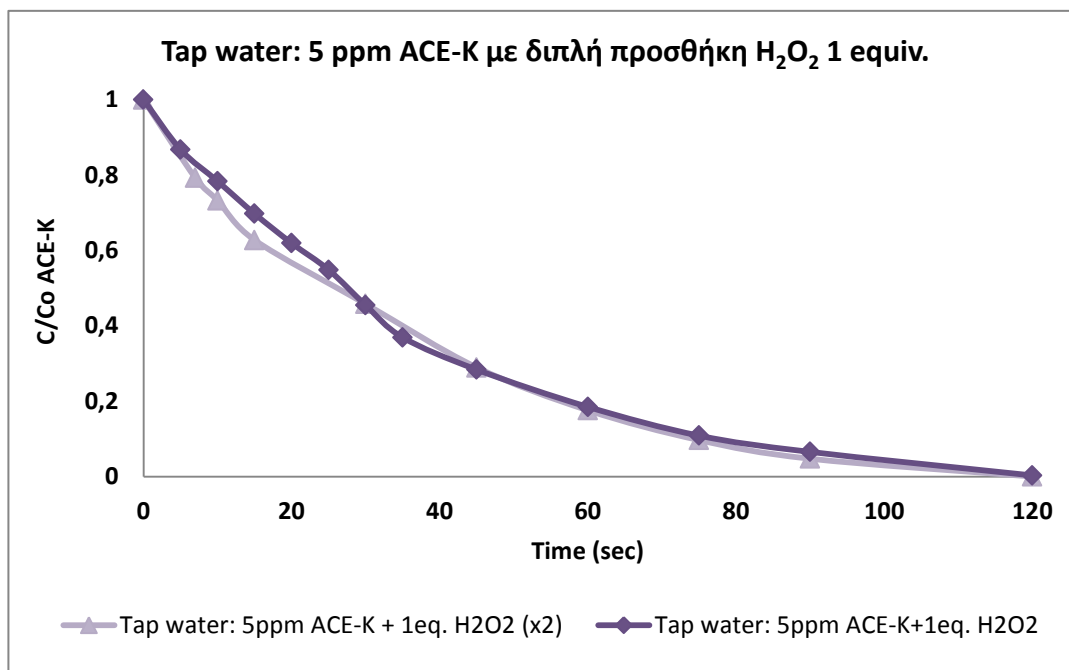
Διάγραμμα 3-45 : Διάγραμμα C/C_0 του Υπεροξειδίου του Υδρογόνου (H_2O_2) και του Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC) συναρτήσει του χρόνου - Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K σε νερό βρύσης (10 ppm ACE-K παρουσία 1 equivalent H_2O_2)

Από το ανωτέρω διάγραμμα παρατηρείται ότι καθώς καταναλώνεται το H_2O_2 μειώνεται και η συγκέντρωση του TOC μέχρις ότου το H_2O_2 καταναλωθεί πλήτως. Από το σημείο αυτό και μετά φαίνεται ότι η συγκέντρωση του TOC δεν αλλάζει, αλλά παραμένει αμετάβλητη.

3.6.3 Φωτόλυση 5 ppm ACE-K με UV-C σε νερό βρύσης (tap water) με διπλή προσθήκη H_2O_2 (1 equivalent H_2O_2)

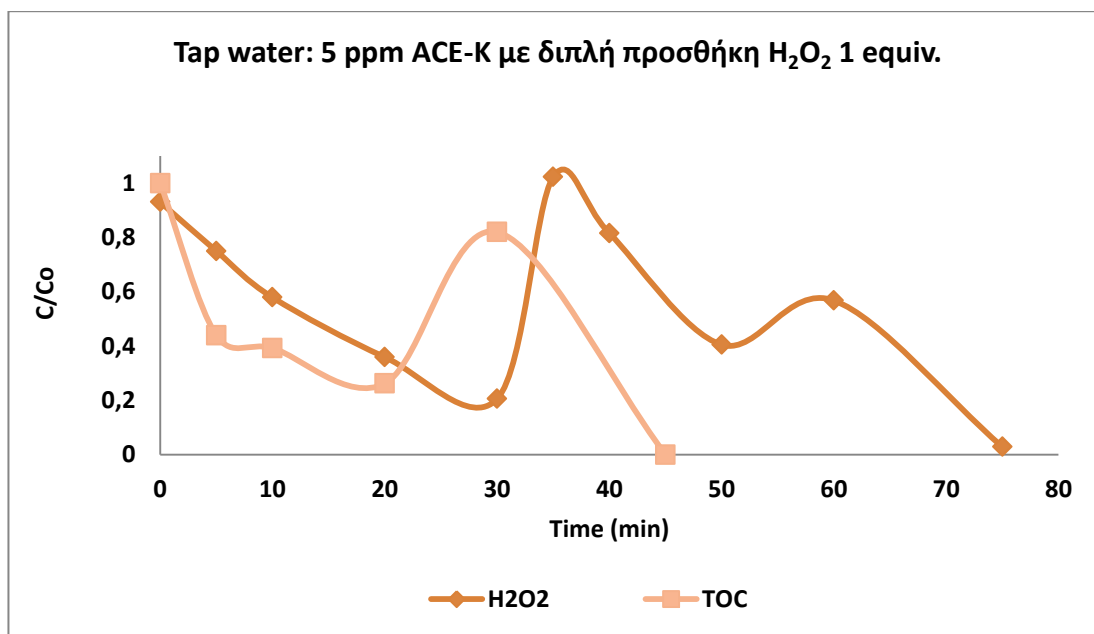
Το πείραμα αυτό αφορά στην φωτόλυση 5 mg/L ACE-K σε υδατική μήτρα νερού βρύσης παρουσία 1 equivalent (10 mg/L) H_2O_2 , ποσότητα υπεροξειδίου η οποία προστέθηκε δύο φορές στο διάλυμα. Η πρώτη προσθήκη έγινε σε χρόνο 0 και η δεύτερη σε χρόνο 30'.

Στο Διάγραμμα 3-46 παρουσιάζεται η κινητική φωτόλυσης της ACE-K αρχικής συγκέντρωσης 5 mg/L παρουσία 1 equivalent H_2O_2 (διπλή προσθήκη) και συγκρίνεται με το πείραμα φωτόλυσης 5 mg/L ACE-K παρουσία 1 equivalent H_2O_2 .



Διάγραμμα 3-46 : Διάγραμμα C/C_0 της ACE-K συναρτήσει του χρόνου – Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K σε νερό βρύσης (5 ppm ACE-K παρουσία 1 equivalent H_2O_2 – διπλή προσθήκη)

Από το ανωτέρω διάγραμμα είναι φανερό ότι δεν παρατηρείται καμία διαφορά στην κινητική της ουσίας. Συνεπώς, η διπλή προσθήκη υπεροξειδίου δεν επέφερε καμία αλλαγή στην αντίδραση φωτόλυσης.

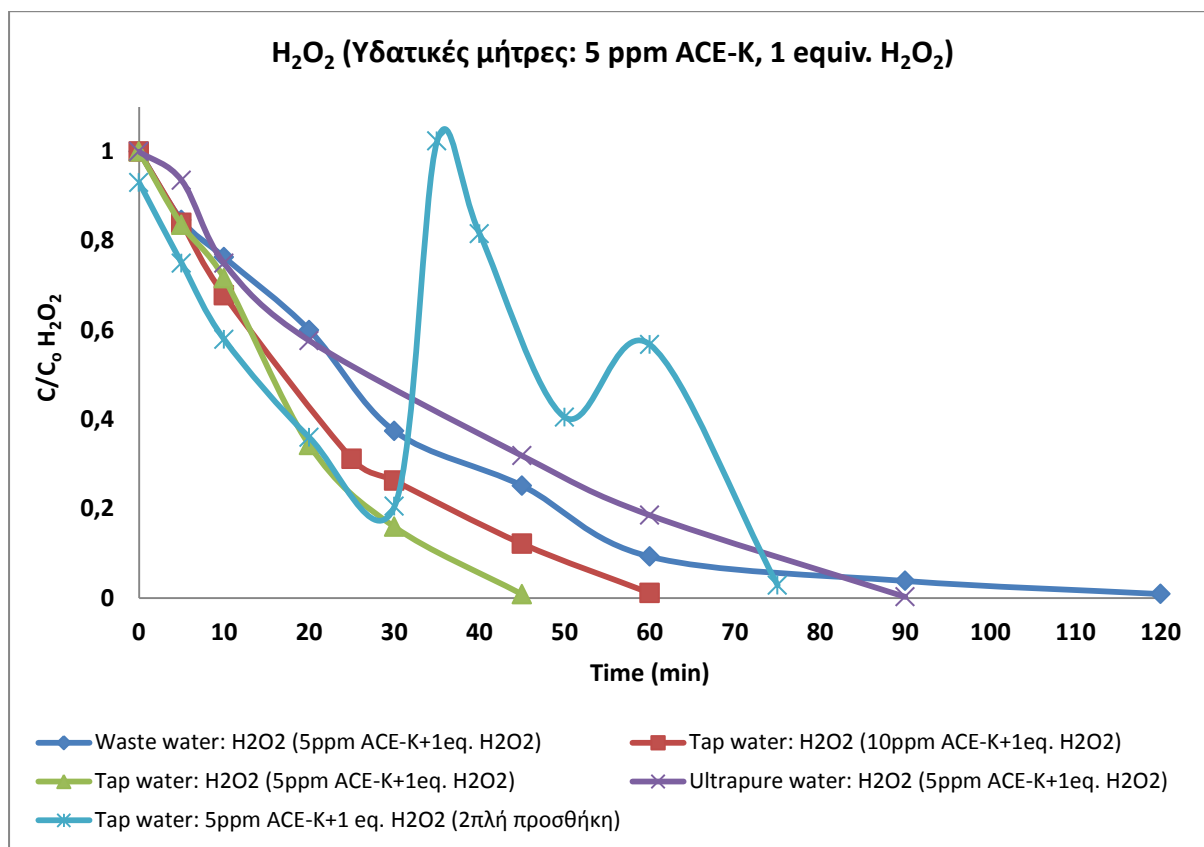


Διάγραμμα 3-47 : Διάγραμμα C/C_0 του Υπεροξειδίου του Υδρογόνου (H_2O_2) και του Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC) συναρτήσει του χρόνου - Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K σε νερό βρύσης (5 ppm ACE-K παρουσία 1 equivalent H_2O_2 – διπλή προσθήκη)

Από το Διάγραμμα 3-47 παρατηρούμε ότι στην αρχή το υπεροξείδιο του υδρογόνου καταναλώνεται και ο ολικός οργανικός άνθρακας απομακρύνεται από το διάλυμα, με πιο αργούς ρυθμούς, βέβαια. Στα 30' όπου γίνεται η δεύτερη προσθήκη H_2O_2 1 equiv. παρατηρείται αύξηση στη συγκέντρωση του TOC. Έπειτα το H_2O_2 καταναλώνεται και πάλι και σιγά σιγά αρχίζει να μειώνεται και η συγκέντρωση του υπεροξειδίου όπου τελικά το H_2O_2 καταναλώνεται πλήρως και η συγκέντρωσή του μηδενίζεται.

3.6.4 Κατανάλωση Υπεροξειδίου του Υδρογόνου (H_2O_2)

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται το διάγραμμα C/C_0 σε συνάρτηση με το χρόνο του υπεροξειδίου του υδρογόνου για τα πειράματα φωτόλυσης σε διαφορετικές υδατικές μήτρες.



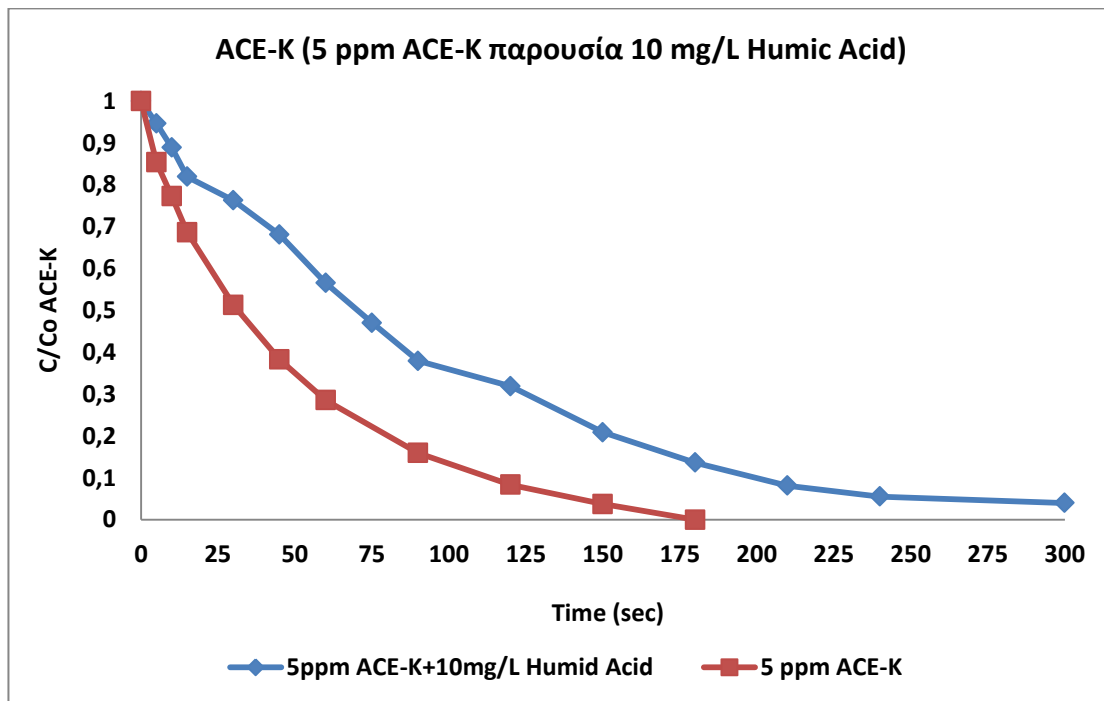
Διάγραμμα 3-48 : Διάγραμμα του Υπεροξειδίου του Υδρογόνου (H₂O₂) για τα πειράματα 5 ppm ACE-K παρουσία H₂O₂ σε διαφορετικές υδατικές μήτρες

Όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 3-48, το υπεροξείδιο καταναλώνεται γρηγορότερα στο πείραμα φωτόλυσης 5 mg/L ACE-K σε υδατική μήτρα νερού βρύσης, ενώ πιο αργά καταναλώνεται όταν η υδατική μήτρα είναι υγρό απόβλητο.

3.7 ΦΩΤΟΛΥΣΗ ΤΗΣ ΑΚΕΣΟΥΛΦΑΜΗΣ-Κ ΜΕ UV-C ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΧΟΥΜΙΚΩΝ ΟΞΕΩΝ ΧΩΡΙΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗ H_2O_2 ΣΕ ΥΠΕΡΚΑΘΑΡΟ ΝΕΡΟ

Σκοπός του πειράματος είναι να εξεταστεί η επίδραση της παρουσίας χουμικών οξέων στο διάλυμα στην αντίδραση φωτόλυσης της ACE-K απουσία H_2O_2 .

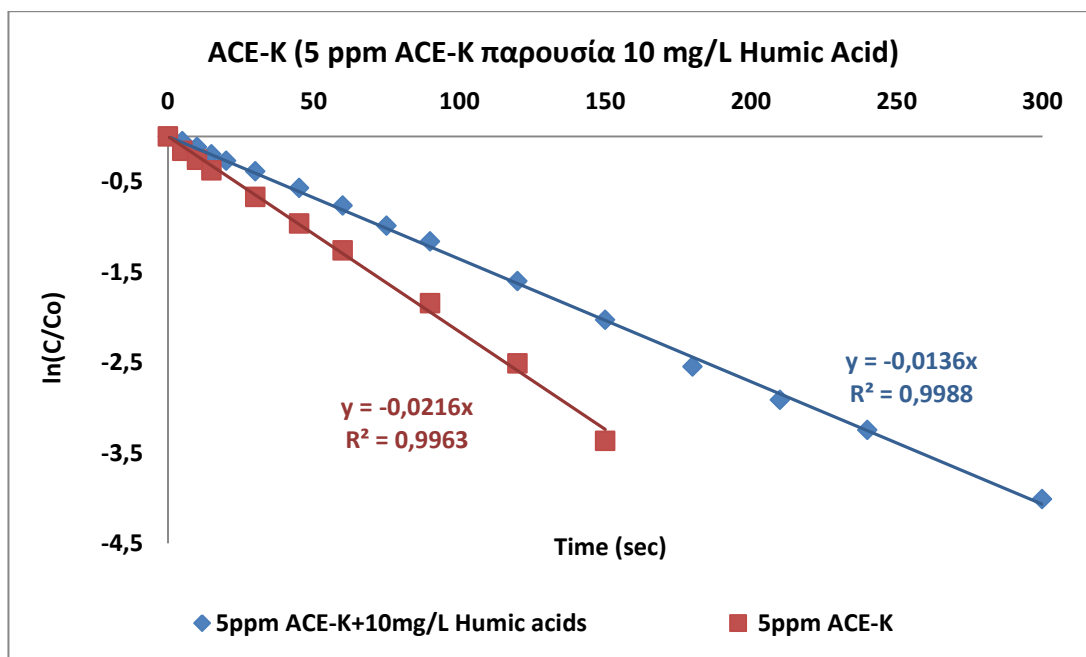
Στο επόμενο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η γραφική παράσταση C/C_0 συναρτήσει του χρόνου της ACE-K αρχικής συγκέντρωσης 5mg/L παρουσία 10 mg/L χουμικά οξέα.



Διάγραμμα 3-49 : Διάγραμμα C/C_0 της ACE-K συναρτήσει του χρόνου – Πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K σε υπερκάθαρο νερό παρουσία 10mg/L χουμικών οξέων – Σύγκριση με πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K

Όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 3-49, η παρουσία των χουμικών οξέων στο διάλυμα επιβραδύνει τη διαδικασία της διάσπασης της ουσίας ACE-K.

Στο επόμενο διάγραμμα παρουσιάζονται οι γραμμικές κινητικές της διάσπασης της ACE-K παρουσία και μη των χουμικών οξέων στο διάλυμα.



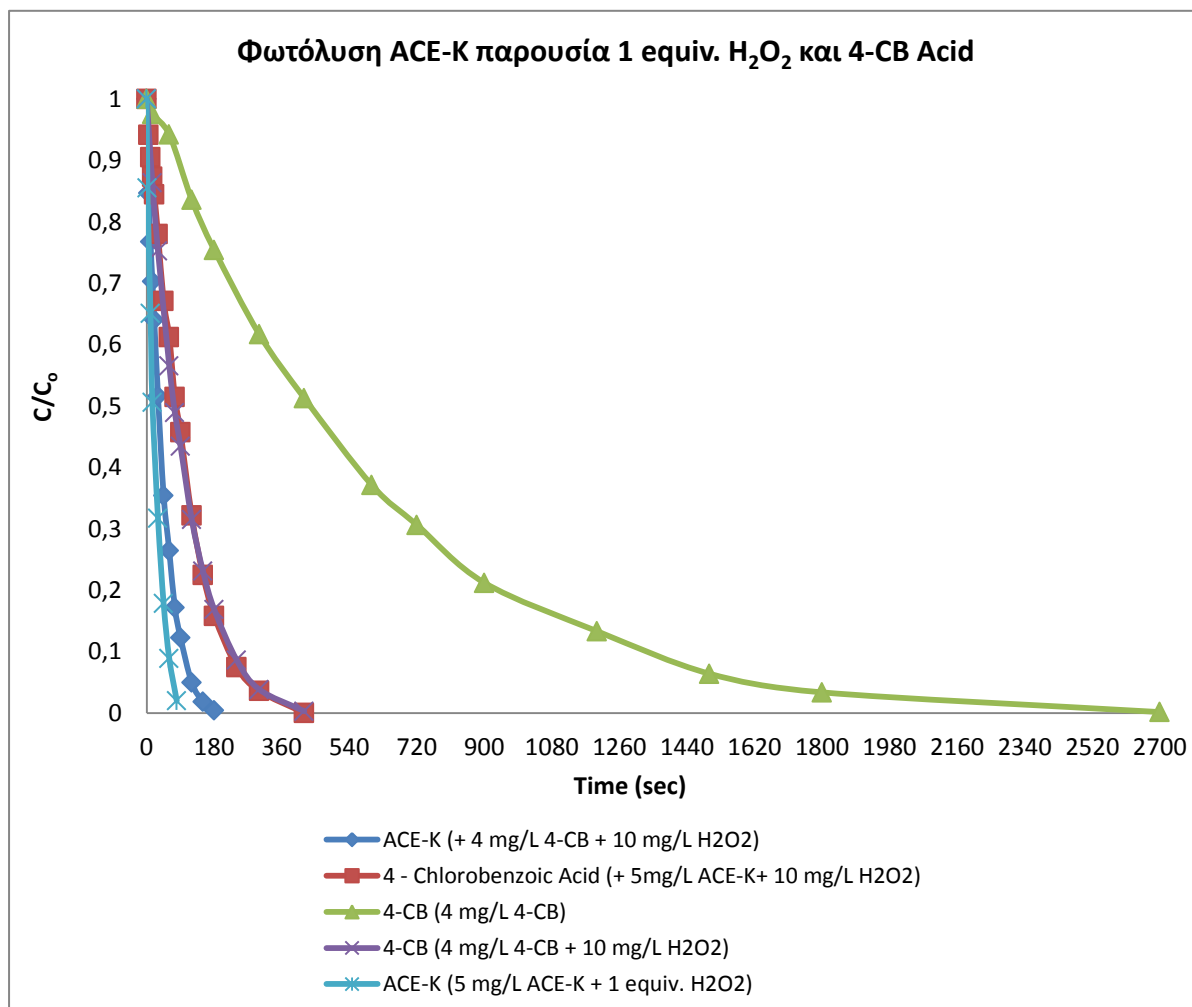
Διάγραμμα 3-50 : Διάγραμμα $\ln(C/C_0)$ της ACE-K συναρτήσει του χρόνου – Πείραμα φωτόλυσης με UV-C 5ppm ACE-K σε υπερκάθαρο νερό παρουσία 10mg/L χουμικών οξέων - Σύγκριση με πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K

Όπως φαίνεται και στο παραπάνω διάγραμμα, η σταθερά κινητικής της αντίδρασης για το πείραμα φωτόλυσης της ACE-K παρουσία χουμικών οξέων είναι ίση με $0,0136 \text{ s}^{-1}$, ενώ για το απλό πείραμα φωτόλυσης της ACE-K είναι ίση με $0,0216 \text{ s}^{-1}$.

3.8 ΦΩΤΟΛΥΣΗ ΤΗΣ ΑΚΕΣΟΥΛΦΑΜΗΣ-Κ ΜΕ UV-C ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ ΠΑΡΟΥΣΙΑ 4-ΧΛΩΡΟΒΕΝΖΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ ΜΕ ΚΑΙ ΧΩΡΙΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗ H_2O_2 ΣΕ ΥΠΕΡΚΑΘΑΡΟ ΝΕΡΟ

Σκοπός του πειράματος είναι να εξεταστεί η επίδραση της παρουσίας του 4-χλωροβενζοϊκού οξέος (παραχλωροβενζοϊκό οξύ) στο διάλυμα στην αντίδραση φωτόλυσης της ACE-K απουσία και παρουσία H_2O_2 .

Στο επόμενο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η γραφική παράσταση C/C_0 συναρτήσει του χρόνου της ACE-K αρχικής συγκέντρωσης 5mg/L παρουσία 4 mg/L παραχλωροβενζοϊκού οξέος και 10 mg/L H_2O_2 . Επίσης, παρουσιάζονται και άλλα διαγράμματα σύγκρισης.



Διάγραμμα 3-51 : Διάγραμμα C/C_0 του 4-χλωροβενζοϊκού οξέος και της Ακεσουλφάμης - Κ συναρτήσει του χρόνου – Πείραμα φωτόλυσης με UV-C 4ppm του 4-χλωροβενζοϊκού οξέος και 5ppm της ACE-K σε υπερκάθαρο νερό παρουσία 10 mg/L H_2O_2

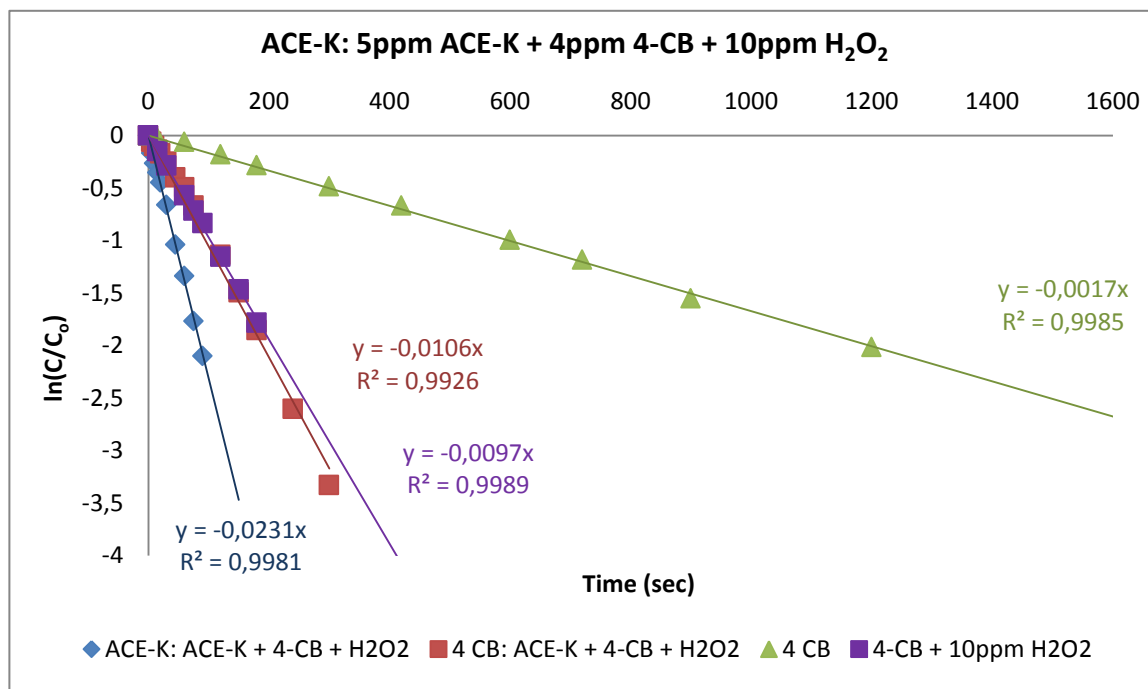
Όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 3-51, το παραχλωροβενζοϊκό οξύ για να διασπαστεί σε υδατική μήτρα υπερκάθαρου νερού υπό την επίδραση και μόνο της UV-C ακτινοβολίας χρειάζεται 2700 sec (45 λεπτά), ενώ η ACE-K μόλις 90 sec (1,5 λεπτό).

Με την προσθήκη 10 mg/L H_2O_2 στο διάλυμα με το παραχλωροβενζοϊκό οξύ η αντίδραση διάσπασής του επιταχύνεται και μέχρι την ολική διάσπαση απαιτούνται 420 sec (7 λεπτά).

Παρατηρείται ότι το πείραμα φωτόλυσης στο οποίο το διάλυμα εμπεριέχει και την ουσία ACE-K, πέρα από το υπεροξείδιο, δεν επηρεάζει καθόλου την κινητική διάσπασης του παραχλωροβενζοϊκού οξέος.

Όσο αφορά στην ουσία Ακεσουλφάμη-K, αυτή επηρεάζεται από την παρουσία του παραχλωροβενζοϊκού οξέος στο διάλυμα με αποτέλεσμα την επιβράδυνση της διάσπασής της κατά 1,5 λεπτό.

Στο επόμενο διάγραμμα παρουσιάζονται οι γραμμικές κινητικές των πειραμάτων φωτόλυσης του παραχλωροβενζοϊκού οξέος και της ACE-K παρουσία ή μη του παραχλωροβενζοϊκού οξέος.



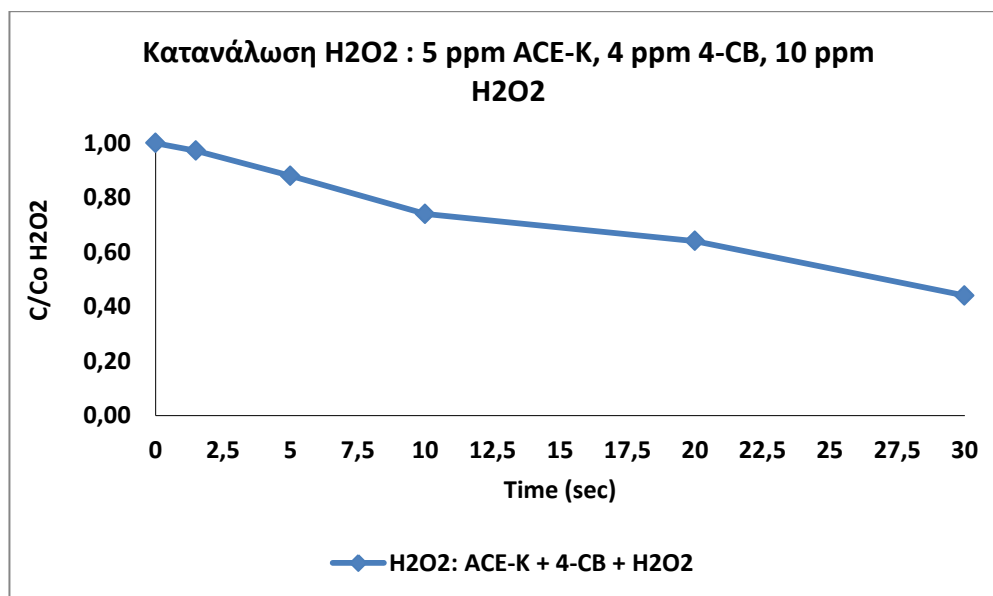
Διάγραμμα 3-52 : Διάγραμμα $\ln(C/C_0)$ της ACE-K συναρτήσει του χρόνου – Πείραμα φωτόλυσης με UV-C 5ppm ACE-K σε υπερκάθαρο νερό παρουσία 10mg/L H_2O_2 και 4 mg/L 4-CB

Στον επόμενο πίνακα δίνονται οι σταθερές κινητικής των αντιδράσεων που παρουσιάστηκαν στο Διάγραμμα 3-52.

Πίνακας 16 : Σταθερές κινητικών αντιδράσεων. Πειράματα με ACE-K και 4-CB

Ουσία αναφοράς	Συγκέντρωση ACE-K (mg/L)	Συγκέντρωση 4-CB (mg/L)	Συγκέντρωση H_2O_2 (mg/L)	Σταθερά κινητικής της αντίδρασης (sec^{-1})	Συντελεστής συσχέτισης R^2
ACE-K	5	4	10	0,0231	0,9981
4-CB	5	4	10	0,0106	0,9926
ACE-K	5	0	10	0,0397	0,9954
4-CB	0	4	10	0,0097	0,9989
4-CB	0	4	0	0,0017	0,9985

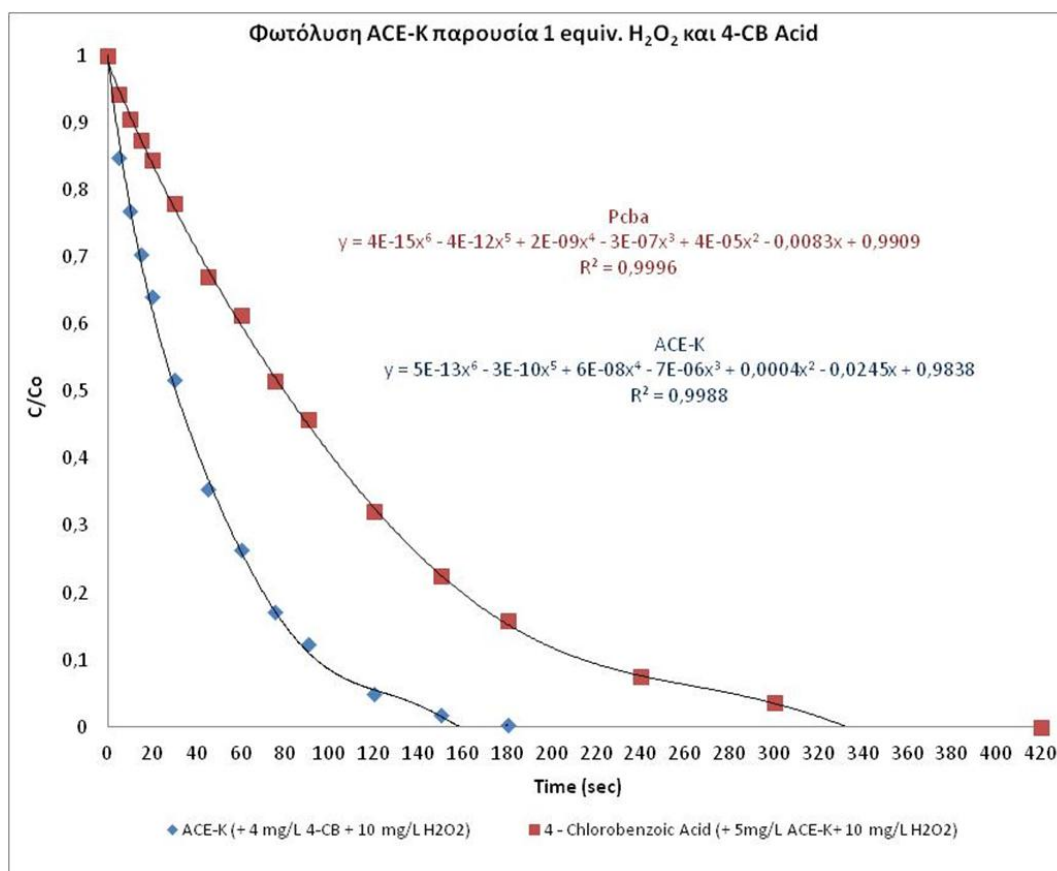
Το επόμενο διάγραμμα παρουσιάζει την κατανάλωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου στο οποίο παρατηρούμε ότι το H_2O_2 καταναλώνεται με πολύ γρήγορους ρυθμούς.



Διάγραμμα 3-53 : Διάγραμμα C/C₀ του H₂O₂ συναρτήσει του χρόνου – Πείραμα φωτόλυσης με UV-C 4ppm του 4-χλωροβενζοϊκού οξέος και 5ppm της ACE-K σε υπερκάθαρο νερό παρουσία 10 mg/L H₂O₂

Στη συνέχεια θα γίνει προσδιορισμός της σταθεράς κινητικής της Ακεσουλφάμης-Κ όταν στο διάλυμα υπάρχουν οι ρίζες υδροξυλίου με τη μέθοδο της ανταγωνιστικής κινητικής.

Ανταγωνιστική Κινητική Ακεσουλφάμης-Κ – Παραχλωροβενζοϊκού οξέος:



Διάγραμμα 54 : Διάγραμμα C/C₀ του Παραχλωροβενζοϊκού οξέος και της Ακεσουλφάμης-Κ παρουσία H₂O₂

Pcba:

$$y = 4 \cdot 10^{-15} \cdot x^6 - 4 \cdot 10^{-12} \cdot x^5 + 2 \cdot 10^{-9} \cdot x^4 - 3 \cdot 10^{-7} \cdot x^3 + 3 \cdot 10^{-5} \cdot x^2 - 0,0083 \cdot x + 0,9909$$

Ace-K:

$$y = 5 \cdot 10^{-13} \cdot x^6 - 3 \cdot 10^{-10} \cdot x^5 + 6 \cdot 10^{-8} \cdot x^4 - 7 \cdot 10^{-6} \cdot x^3 + 0,0004 \cdot x^2 - 0,0245 \cdot x + 0,9838$$

Pcba:

Θέλω να βρω την ταχύτητα αντίδρασης τη χρονική στιγμή $t=0$, δηλαδή $x=0$.

Για το Pcba για $t=0$ η ταχύτητα αντίδρασης θα είναι $r_{Pcba,0}$ θα είναι:

$$\begin{aligned} r_{Pcba} &= (4 \cdot 10^{-15} \cdot x^6 - 4 \cdot 10^{-12} \cdot x^5 + 2 \cdot 10^{-9} \cdot x^4 - 3 \cdot 10^{-7} \cdot x^3 + 3 \cdot 10^{-5} \cdot x^2 - 0,0083 \cdot x + 0,9909)' = \\ &= 4 \cdot 10^{-15} \cdot x^5 - 4 \cdot 10^{-12} \cdot x^4 + 2 \cdot 10^{-9} \cdot x^3 - 3 \cdot 10^{-7} \cdot x^2 + 3 \cdot 10^{-5} \cdot x - 0,0083 \end{aligned}$$

$$x=0 \Rightarrow r_{Pcba,0} = 0,0083 \text{ s}^{-1}$$

Όμως:

$$r_{Pcba} = k_1 \cdot C_{Pcba} + k_2 \cdot C_{Pcba} \cdot [\text{HO}\bullet] \quad (1)$$

όπου:

$$k_1 = 0,0017 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (από πείραμα φωτόλυσης)}$$

$$k_2 = 5 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (από βιβλιογραφία)}$$

$$C_{Pcba} = C_{\alpha\rho\chi\iota\kappa\omicron} = 4 \text{ mg/L} = \frac{4 \cdot 10^{-3} \frac{\text{gr}}{\text{L}}}{156,57 \frac{\text{gr}}{\text{mol}}} = 2,555 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Λύνω την (1) ως προς τη συγκέντρωση των ριζών υδροξυλίου:

$$[\text{HO}\bullet] = \frac{0,0083 - 0,0017 \cdot 2,555 \cdot 10^{-5}}{5 \cdot 10^9 \cdot 2,555 \cdot 10^{-5}} = 6,497 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$$

Ace-K:

Η ίδια διαδικασία ισχύει και για την ACE-K.

Για $t=0$ η ταχύτητα αντίδρασης θα είναι $r_{ACE-K,0}$ θα είναι:

$$\begin{aligned} r_{ACE-K,0} &= (y = 5 \cdot 10^{-13} \cdot x^6 - 3 \cdot 10^{-10} \cdot x^5 + 6 \cdot 10^{-8} \cdot x^4 - 7 \cdot 10^{-6} \cdot x^3 + 0,0004 \cdot x^2 - 0,0245 \cdot x + 0,9838)' = \\ &= 5 \cdot 10^{-13} \cdot x^5 - 3 \cdot 10^{-10} \cdot x^4 + 6 \cdot 10^{-8} \cdot x^3 - 7 \cdot 10^{-6} \cdot x^2 + 0,0004 \cdot x - 0,0245 \end{aligned}$$

$$x=0 \Rightarrow r_{ACE-K,0} = 0,0245 \text{ s}^{-1}$$

$$r_{ACE-K} = k_1 \cdot C_{ACE-K} + k_2 \cdot C_{ACE-K} \cdot [HO\bullet] \quad (2)$$

όπου:

$$k_1 = 0,01655 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (από πείραμα φωτόλυσης)}$$

$$C_{ACE-K} = C_{αρχικό} = 5 \text{ mg/L} = \frac{5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{gr}}{\text{L}}}{201,242 \frac{\text{gr}}{\text{mol}}} = 2,485 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$[HO\bullet] = 6,497 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$$

Λύνω τη (2) ως προς k_2 :

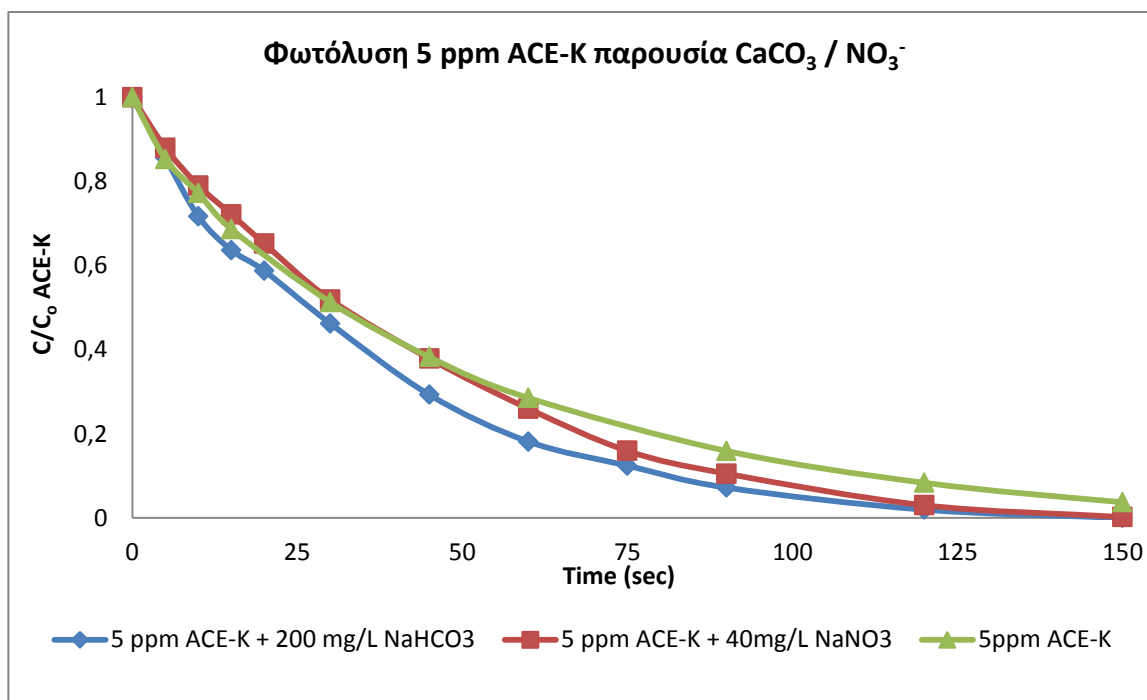
$$0,0245 = 0,01655 \cdot 2,485 \cdot 10^{-5} + k_2 \cdot 2,485 \cdot 10^{-5} \cdot 6,497 \cdot 10^{-8} \Leftrightarrow$$

$$k_2 = 1,517 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

3.9 ΦΩΤΟΛΥΣΗ ΤΗΣ ΑΚΕΣΟΥΛΦΑΜΗΣ-Κ ΜΕ UV-C ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΑΝΘΡΑΚΙΚΟΥ ΑΣΒΕΣΤΙΟΥ CaCO_3 (NaHCO_3) ΚΑΙ ΝΙΤΡΙΚΩΝ NO_3^- (NaNO_3) ΣΕ ΥΠΕΡΚΑΘΑΡΟ ΝΕΡΟ

Σκοπός του πειράματος είναι να εξεταστεί η επίδραση της παρουσίας ανθρακικού ασβεστίου και νιτρικών στο διάλυμα στην αντίδραση φωτόλυσης της ACE-K απουσία και παρουσία H_2O_2 .

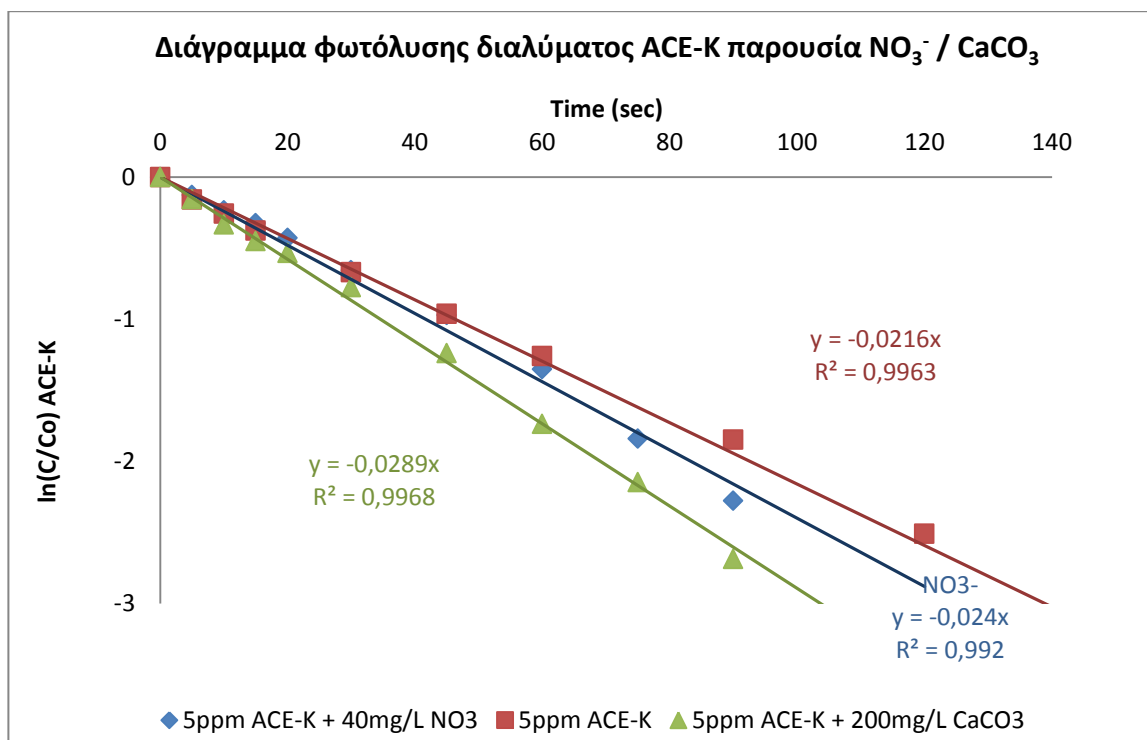
Στο επόμενο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η γραφική παράσταση C/C_0 συναρτήσει του χρόνου της ACE-K αρχικής συγκέντρωσης 5mg/L παρουσία 40 mg/L νιτρικό νάτριο, καθώς και η γραφική παράσταση C/C_0 συναρτήσει του χρόνου της ACE-K αρχικής συγκέντρωσης 5mg/L παρουσία 200 mg/L μονόξινου ανθρακικού νατρίου. Επίσης, παρουσιάζονται και άλλα διαγράμματα σύγκρισης.



Διάγραμμα 3-55 : Διάγραμμα C/C_0 της ACE-K συναρτήσει του χρόνου – Πείραμα φωτόλυσης με UV-C 5ppm ACE-K σε υπερκάθαρο νερό παρουσία 200 mg/L NaHCO_3 – Σύγκριση με πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K

Όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 3-55, η παρουσία ανθρακικού ασβεστίου και νιτρικών στο διάλυμα δεν επιφέρει σημαντικές αλλαγές στην διαδικασία της φωτόλυσης της ACE-K.

Στο επόμενο διάγραμμα παρουσιάζονται οι γραμμικές κινητικές των πειραμάτων φωτόλυσης της ACE-K παρουσία ανθρακικού ασβεστίου και νιτρικών.



Διάγραμμα 3-56 : Διάγραμμα $\ln(C/C_0)$ της ACE-K συναρτήσει του χρόνου – Πείραμα φωτόλυσης με UV-C 5ppm ACE-K σε υπερκάθαρο νερό παρουσία NO_3^- / CaCO_3 - Σύγκριση με πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K

Στον επόμενο πίνακα δίνονται οι σταθερές κινητικής των αντιδράσεων που παρουσιάστηκαν στο Διάγραμμα 3-56.

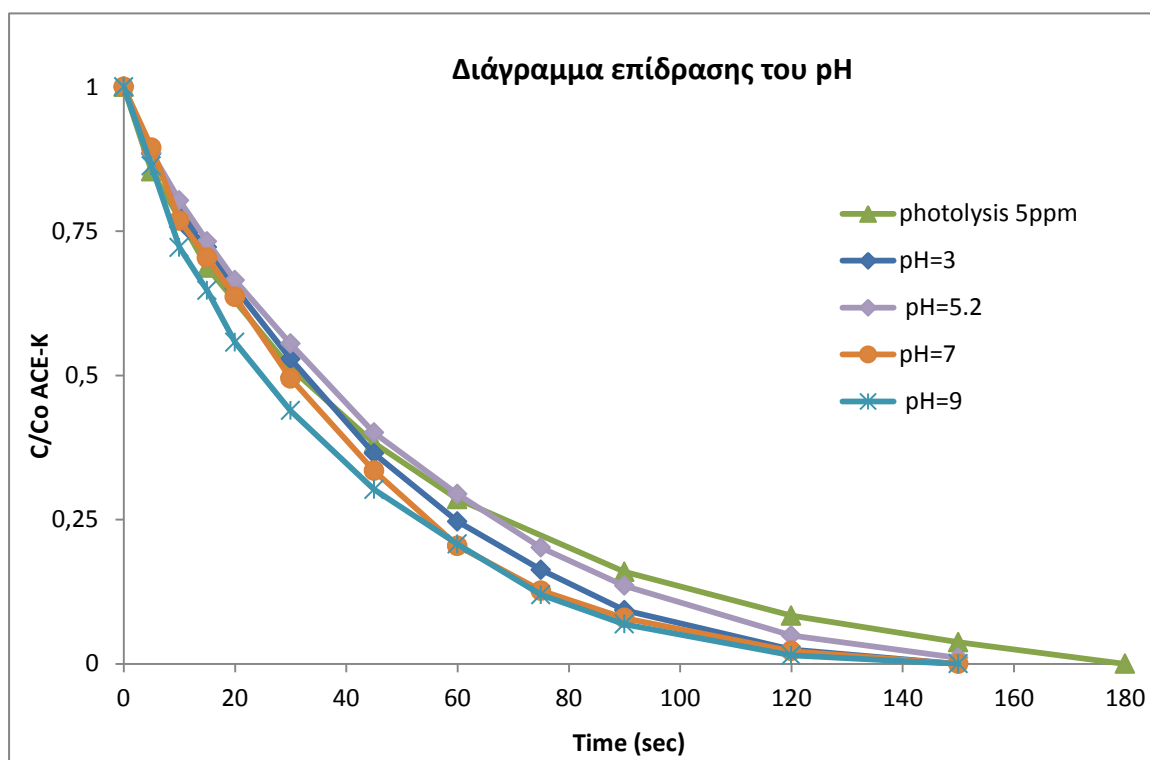
Πίνακας 17 : Σταθερές κινητικής πειραμάτων φωτόλυσης της ACE-K παρουσία ανθρακικού ασβεστίου και νιτρικών

Συγκέντρωση ACE-K (mg/L)	Συγκέντρωση NO_3^- (mg/L)	Συγκέντρωση CaCO_3 (mg/L)	Σταθερά κινητικής της αντίδρασης (sec^{-1})	Συντελεστής συσχέτισης R^2
5	40	0	0,024	0,992
5	0	200	0,0289	0,9968
5	0	0	0,0216	0,9963

3.10 ΦΩΤΟΛΥΣΗ ΤΗΣ ΑΚΕΣΟΥΛΦΑΜΗΣ-Κ ΜΕ UV-C ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΩΝ BUFFERS (ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ) – ΕΠΙΔΡΑΣΗ pH

Σκοπός του πειράματος είναι να εξεταστεί η επίδραση της αλλαγής του pH του διαλύματος στην διαδικασία φωτόλυσης της ACE-K.

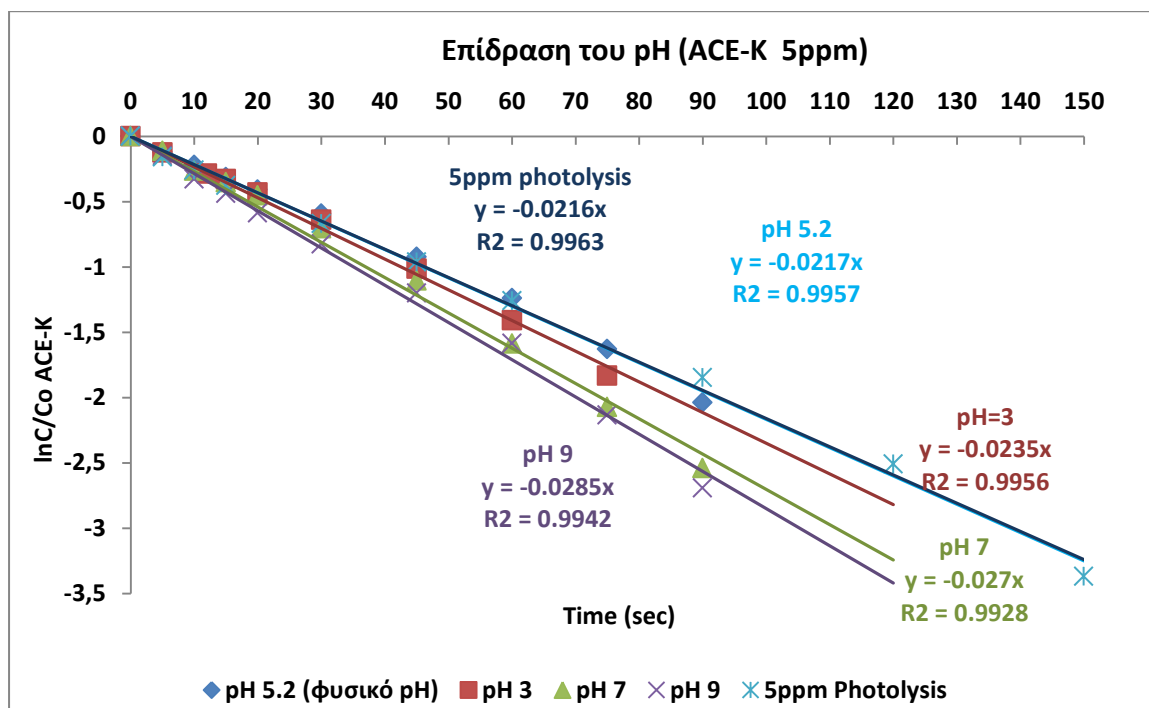
Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων φωτολύθηκαν 5mg/L ACE-K σε διαφορετικά ρυθμιστικά διαλύματα 1,5 mM.



Διάγραμμα 3-57 : Διάγραμμα C/C₀ της ACE-K συναρτήσει του χρόνου – Πείραμα φωτόλυσης με UV-C 5ppm ACE-K σε υπερκάθαρο νερό παρουσία διαφορετικών ρυθμιστικών διαλυμάτων (επίδραση pH) – Σύγκριση με πείραμα φωτόλυσης με UV-C της ACE-K

Όπως παρατηρούμε και στο Διάγραμμα 3-57, η διαδικασία της φωτόλυσης φαίνεται να γίνεται πιο γρήγορα σε αλκαλικά διαλύματα παρά σε όξινα. Σε κάθε περίπτωση η αλλαγή pH δεν επιφέρει επιβράδυνση στην φωτόλυση της ουσίας. Βέβαια, δεν παρουσιάζονται ιδιαίτερες μεταβολές από την αλλαγή pH του υδατικού περιβάλλοντος.

Στο επόμενο διάγραμμα παρουσιάζονται οι γραμμικές κινητικές των πειραμάτων φωτόλυσης της ACE-K σε διαφορετικά υδατικά περιβάλλοντα.



Διάγραμμα 3-58 : Διάγραμμα $\ln(C/C_0)$ της ACE-K συναρτήσει του χρόνου – Πείραμα φωτόλυσης με UV-C 5ppm ACE-K σε υπερκάθαρο νερό παρουσία διαφορετικών ρυθμιστικών διαλυμάτων (επίδραση pH)

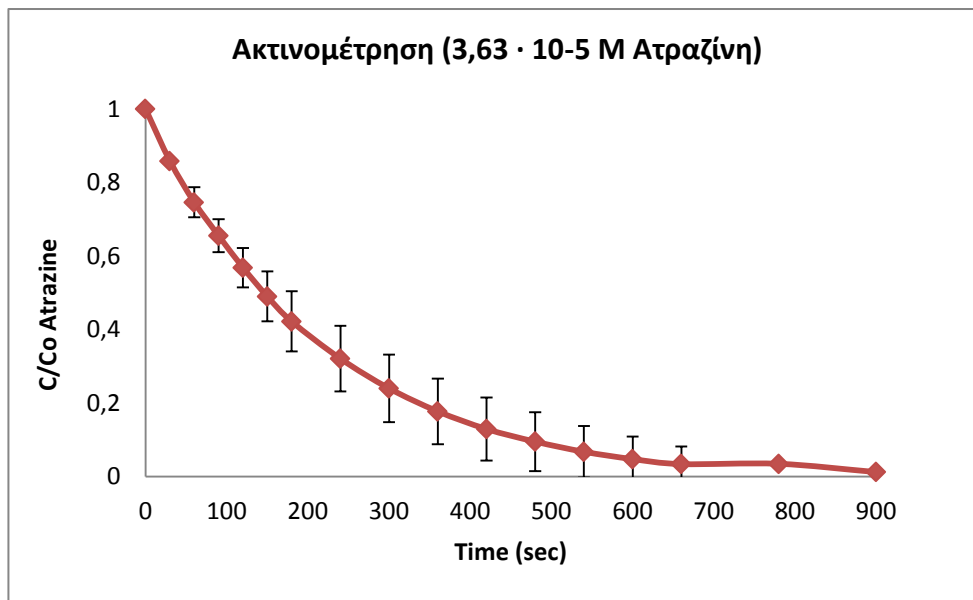
Στον επόμενο πίνακα δίνονται οι σταθερές κινητικής των αντιδράσεων που παρουσιάστηκαν στο Διάγραμμα 3-58.

Πίνακας 18 : Σταθερές κινητικής πειραμάτων φωτόλυσης ACE-K – επίδραση pH

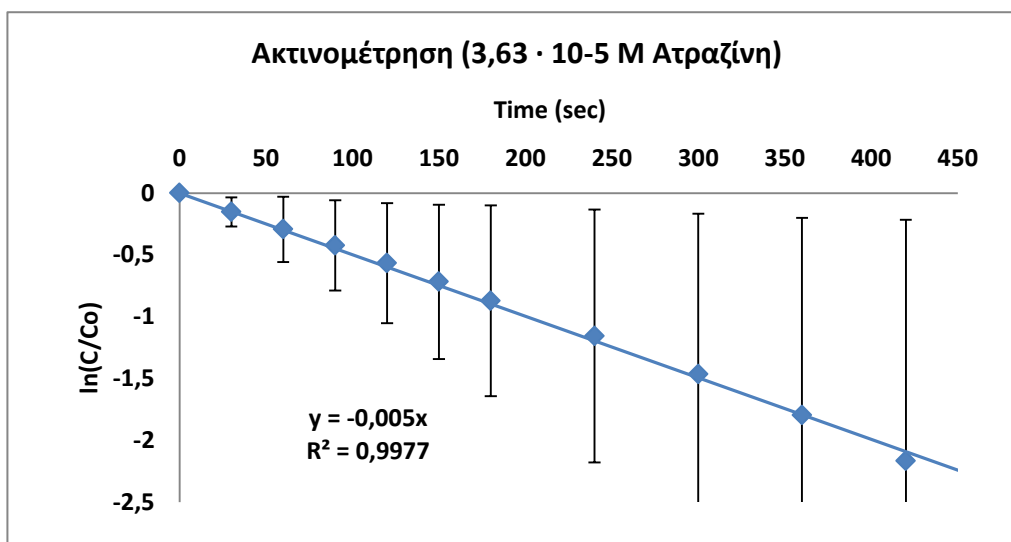
Συγκέντρωση ACE-K (mg/L)	pH	Σταθερά κινητικής της αντίδρασης (sec^{-1})	Συντελεστής συσχέτισης R^2
5	3	0,0235	0,9956
5	5,2	0,0217	0,9957
5	7	0,027	0,9928
5	9	0,0285	0,9942

3.11 ΠΕΙΡΑΜΑ ΑΚΤΙΝΟΜΕΤΡΗΣΗΣ ΤΗΣ ATRAZINE

Σκοπός της ακτινομέτρησης της Ατραζίνης αρχικής συγκέντρωσης $3,63 \cdot 10^{-6}$ M ήταν η μέτρηση της ροής ακτινοβολίας της λάμπας με την οποία πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα με στόχο την εξακρίβωση της έντασης εκπομπής φωτός της λάμπας.



Διάγραμμα 3-59 : Διάγραμμα C/C_0 της Atrazine συναρτήσει του χρόνου – Πείραμα φωτόλυσης με UV-C $3,63 \cdot 10^{-5}$ M Atrazine



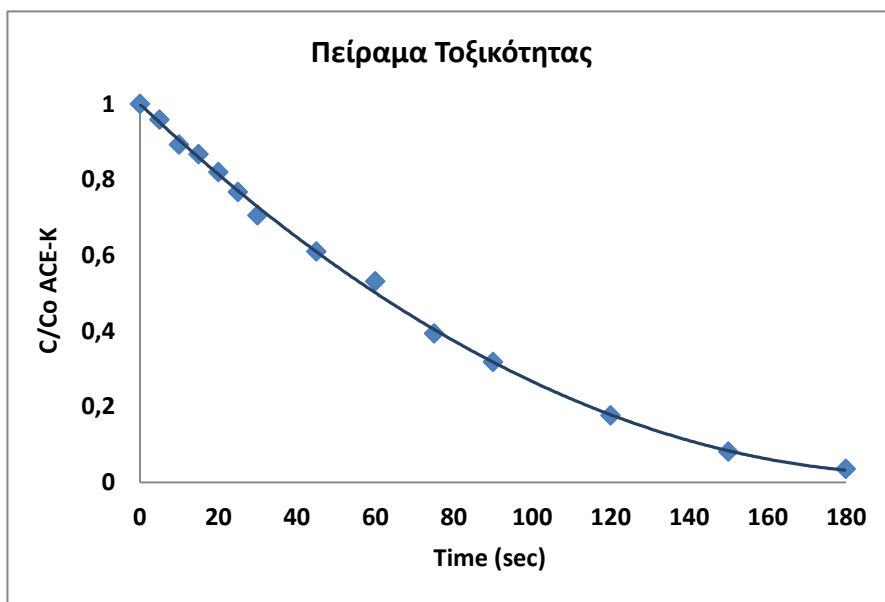
Διάγραμμα 3-60 : Διάγραμμα $\ln(C/C_0)$ της Atrazine συναρτήσει του χρόνου – Πείραμα φωτόλυσης με UV-C $3,63 \cdot 10^{-5}$ M Atrazine χωρίς προσθήκη στα 221 nm

Από τη σύγκριση της νέας ακτινομέτρησης με την προγενέστερη αυτής παρατηρούνται αμελητέες αποκλίσεις των τιμών, συνεπώς η λάμπα έκπεμπε 254 nm καθόλη τη διάρκεια των πειραμάτων.

3.12 ΠΕΙΡΑΜΑ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑΣ

Για να εξεταστεί κατά πόσο τα παραπροϊόντα της αντίδρασης φωτόλυσης της Ακεσουλφάμης-Κ είναι τοξικά ή όχι έγινε πείραμα οικοτοξικότητας με τη χρήση των υδρόβιων οργανισμών *Artemia Salina*. Αρχικά, προηγήθηκε πείραμα φωτόλυσης διαλύματος ACE-K συγκέντρωσης 33,5 mg/L σε υπερκάθαρο νερό (33,5 ppm).

Τα αποτελέσματα της φωτόλυσης φαίνονται στο επόμενο γράφημα.



Διάγραμμα 3-61 : Διάγραμμα C/C_0 της ACE-K συναρτήσει του χρόνου – Πείραμα φωτόλυσης με UV-C 33,5 ppm ACE-K σε υπερκάθαρο νερό (πείραμα τοξικότητας)

Το διάλυμα που προέκυψε από τη φωτόλυση της ουσίας μετά από 120 λεπτά παραμονής στον αντιδραστήρα χρησιμοποιήθηκε ως δείγμα για τον προσδιορισμό της τοξικότητας.

Μετά την επώαση των αυγών *Artemia salina* σε ειδικό θάλαμο επώασης και στις κατάλληλες συνθήκες πάρθηκαν 6 νεογνά και τοποθετήθηκαν σε δισκίο με το υπό εξέταση διάλυμα. Αφού το δισκίο επικαλύφθηκε με parafilm το δισκίο με τα νεογνά αφέθηκε στο θάλαμο επώασης στους 25°C στο σκοτάδι. Μετά από 24 ώρες μετρήθηκε ο αριθμός των ζωντανών οργανισμών στο δισκίο.

Τα αποτελέσματα από το πείραμα τοξικότητας φαίνονται στον επόμενο πίνακα.

Πίνακας 19 : Αποτελέσματα τοξικότητας

Συγκέντρωση Διαλύματος	100% (καμία αραίωση)
Αρχικός Αριθμός Νεογνών	6
Αριθμός Νεκρών Οργανισμών μετά από 24 ώρες	1
Ποσοστό Θανάτωσης	16,7%

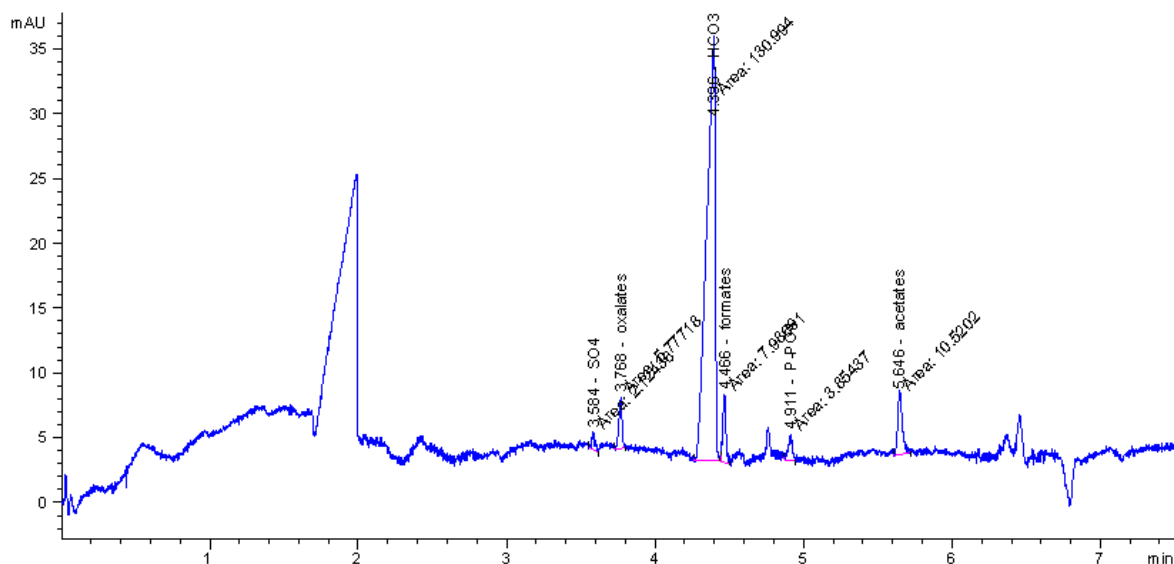
Όπως παρατηρείται και στον ανωτέρω πίνακα, το ποσοστό θανάτωσης των νεογνών για το υπό εξέταση διάλυμα (διάλυμα 120 min) είναι 16,7%. Αυτό σημαίνει ότι αν το διάλυμα αραιωνόταν το

ποσοστό θανάτωσης θα ήταν πολύ μικρότερο (εώς και 0%). Από το αποτέλεσμα αυτό φαίνεται πως το υπό εξέταση διάλυμα είναι ελάχιστα τοξικό, όμως δεν πρέπει να μη ληφθεί υπόψη ότι η συγκέντρωση των 33,5 mg/L της ACE-K είναι πάρα πολύ μεγάλη και δεν απαντάται σε τέτοιες συγκεντρώσεις στο φυσικό περιβάλλον.

3.13 ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΦΩΤΟΛΥΣΗ ΤΗΣ ACE-K

Σκοπός του πειράματος αυτού είναι ο προκαταρκτικός προσδιορισμός των προϊόντων που σχηματίζονται με τη διαδικασία φωτόλυσης της ACE-K. Για το λόγο αυτό έγινε ηλεκτροφόρηση των δειγμάτων της ουσίας για τον διαχωρισμό των ηλεκτρικά φορτισμένων ιόντων που υπάρχουν μέσα στα διαλύματα.

Τα αποτελέσματα της ηλεκτροφόρησης παρατίθενται στη συνέχεια.



Εικόνα 9 : Γράφημα ηλεκτροφόρησης της ACE-K

Από την ηλεκτροφόρηση εκλούστηκαν τρία οξέα: οξικό οξύ, φορμικό οξύ και οξαλικό οξύ. Η ACE-K δεν εκλύεται μέχρι και σε χρόνο 15 min. Τα οξέα εμφανίζονται από τα πρώτα 180'' της αντίδρασης και αυξάνεται η συγκέντρωσή τους σταδιακά.

Η συγκέντρωση των οξέων για τα 180 sec και τα 120 min δίνονται στον πίνακα στη συνέχεια.

Πίνακας 20 : Συγκεντρώσεις στοιχείων ηλεκτροφόρησης

Ένωση	Συγκέντρωση σε 180 sec (mg/L)	Συγκέντρωση σε 120 min(mg/L)
SO ₄	0	2,74
Oxalates	1,38	6,74
Formates	1,2	4
P-PO ₄	0	0,6
Acetates	0,82	4,88

4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν για την Ακεσουλφάμη-Κ και παρουσιάστηκαν στο Κεφάλαιο 3: «ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ» προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- Η τεχνητή γλυκαντική ουσία Ακεσουλφάμη-Κ φωτολύεται με UV-C ακτινοβολία απουσία ριζών υδροξυλίου σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα (λιγότερο από 3 λεπτά)
- Η κινητική φωτόλυσης της Ακεσουλφάμης-Κ δεν επηρεάζεται από την αρχική συγκέντρωσή της στο διάλυμα, αλλά ο χρόνος που απαιτείται για την πλήρη φωτόλυσή της επιμηκύνεται
- Με την εφαρμογή της οξειδωτικής μεθόδου H_2O_2 /UV-C η διάσπαση της Ακεσουλφάμης-Κ επιταχύνεται
- Για αρχική συγκέντρωση 5 mg/L σε υπερκάθαρο νερό η διάσπαση της Ακεσουλφάμης-Κ επιταχύνεται μόνο όταν γίνει προσθήκη συγκέντρωσης H_2O_2 από τη στοχειομετρική και πάνω με μέγιστη απομάκρυνσή της στη στοιχειομετρική συγκέντρωση (1 equivalent), αλλιώς η διαδικασία διάσπασης επιβραδύνεται
- Για αρχική συγκέντρωση 10 mg/L σε υπερκάθαρο νερό η διάσπαση της Ακεσουλφάμης-Κ επιταχύνεται με προσθήκη οποιασδήποτε συγκέντρωσης H_2O_2 με μέγιστη απομάκρυνσή της στα 5 equivalent H_2O_2
- Η μέγιστη απομάκρυνση του TOC για αρχική συγκέντρωση ACE-K τα 5 mg/L παρατηρείται στη στοιχειομετρική συγκέντρωση H_2O_2 , ενώ για αρχική συγκέντρωση 10 mg/L παρατηρείται στα 0,5 equivalent H_2O_2
- Η αλλαγή υδατικών μητρών επηρεάζει αρνητικά την διάσπαση της Ακεσουλφάμης-Κ επιβραδύνοντας τη διαδικασία, ειδικά όταν ο διαλύτης είναι επεξεργασμένη εκροή Ε.Ε.Λ.
- Η εφαρμογή της οξειδωτικής μεθόδου H_2O_2 /UV-C για τη διάσπαση της Ακεσουλφάμης-Κ σε διαφορετικές υδατικές μήτρες έχει θετική επίδραση στην διαδικασία φωτοκατάλυσης, εκτός αν η υδατική μήτρα είναι επεξεργασμένη εκροή Ε.Ε.Λ.
- Η Ακεσουλφάμη-Κ δεν διασπάται όταν γίνεται απλά προσθήκη H_2O_2 απουσία UV-C ακτινοβολίας
- Η παρουσία χουμικών οξέων στο διάλυμα επηρεάζει αρνητικά τη διάσπαση της ουσίας ACE-K, με αποτέλεσμα να προκαλείται επιβράδυνση της διαδικασίας διάσπασής της
- Η παρουσία παραχλωροβενζοϊκού οξέος επηρεάζει αρνητικά τη διαδικασία διάσπασης της ουσίας
- Η παρουσία νιτρικών και ανθρακικών ιόντων στο διάλυμα δεν φαίνεται να επηρεάζουν τη διαδικασία φωτόλυσης της ουσίας
- Η αλλαγή pH του διαλύματος δεν επηρεάζει ιδιαίτερα την φωτοκατάλυση της ACE-K
- Η ACE-K φαίνεται να μην είναι άμεσα τοξική, χωρίς όμως να μπορεί να υποθεί κάτι σίγουρο για τη μακροχρόνια έκθεση ενός οργανισμού σε αυτή
- Από την ηλεκτροφόρηση φάνηκε ότι από την αντίδραση οξείδωσης της ACE-K δημιουργούνται ηλεκτρικά φορτισμένα ιόντα οξέων, όπως φορμικό, οξαλικό, οξικό

5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ξένη Βιβλιογραφία

- ✦ Shu Z., Bolton JR, Belosevic M, El Din MG, 2013, Photodegradation of emerging micropollutants using the medium-pressure UV/H₂O₂ Advanced Oxidation Process, Water res 28819
- ✦ Wolf L., Zwiener Ch., Zemann M., 2012. Tracking artificial sweeteners and pharmaceuticals introduced into urban groundwater by leaking sewer networks. Science of the Total Environment 430 (2012) 8-19
- ✦ Roy W. J., Van Stempvoort R. D., Bickerton Gr., 2013. Artificial sweeteners as potential tracers of municipal landfill leachate. Environmental Pollution 184 (2014) 89-93
- ✦ Gan Zh., Sun H., Feng B., Wang R., Zhang Y., 2012. Occurrence of seven artificial sweeteners in the aquatic environment and precipitation of Tianjin, China. WATER RESEARCH 47 (2013) 4928-4937
- ✦ Swithers E. S., 2013. Artificial sweeteners produce the counterintuitive effect of inducing metabolic derangements. Trends in Endocrinology and Metabolism, 2013, Vol. 24, No. 9
- ✦ Van Stempvoort R. D., Roy W. J., Grabuski J., Bickerton G., Sverco E., 2013. An artificial sweetener and pharmaceutical compounds as co-tracers of urban wastewater in groundwater. Science of the Total Environment 461-462 (2013) 348-359
- ✦ Parsons, S.A., Williams, M., 2004. Introduction. In: Advanced Oxidation Processes for Waste and Wastewater Treatment, Simon Parsons (eds), IWA Publishing.
- ✦ Stasinakis, A.S., 2008a. Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment - A mini review. Global NEST Journal, Vol 10, No 3, pp 376-385.
- ✦ Ralph N. Mead , Jeremy B. Morgan, G. Brooks Avery Jr., Robert J. Kieber, Aleksandra M. Kirk, Stephan A. Skrabal, Joan D. Willey , 2009, Marine Chemistry 116
- ✦ Susan S. Schiffman, 2012, Rationale for Further Medical and Health Research on High-Potency Sweeteners, Chem. Senses 37: 671-679
- ✦ Frank T. Lange & Marco Scheurer & Heinz-J. Brauch, 2012, Artificial sweeteners—a recently recognized class of emerging environmental contaminants, Anal Bioanal Chem 403 :2503-2518
- ✦ M C Yebra-Biurrun, University of Santiago de Compostela, Santiago de Compostela, 2005, Sweeteners, Elsevier Ltd
- ✦ Christina R. Whitehouse, BSN, RN, Joseph Boullata, PharmD, RPh, BCNSP, and Linda A. McCauley, PhD, RN, FAAN, FAOHN, 2008, The potential toxicity of artificial sweeteners, vol. 56, no. 6
- ✦ Paola Verlicchi, Alessio Galletti and Luigi Masotti, 2010, Management of hospital wastewaters: the case of the effluent of a large hospital situated in a small town, Water Science & Technology—WST Vol 61 No 10 pp 2507-2519

Ελληνική Βιβλιογραφία

- ✦ Ψυλλάκη Ε., 2013. Έλεγχος ρύπανσης νερών. Πανεπιστημιακές σημειώσεις. Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- ✦ Γιδάρκος Ευάγγελος. Επικίνδυνα Απόβλητα. Διαχείριση – Επεξεργασία – Διάθεση. Εκδόσεις Ζυγός, Θεσσαλονίκη (2006).
- ✦ Διαμαντόπουλος Ευάγγελος. Χημικές Διεργασίες στην Επεξεργασία Νερού και Υγρών Αποβλήτων. Πανεπιστημιακές Σημειώσεις. Πολυτεχνείο Κρήτης Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Χανιά.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι : Στοιχειομετρική Αντίδραση Ακεσουλφάμης –Κ με Υπεροξείδιο του Υδρογόνου

Στο παράρτημα αυτό θα παρουσιαστεί ο τρόπος υπολογισμού του στοιχειομετρικά απαιτούμενου H_2O_2 για την πλήρη οξείδωση της ακεσουλφάμης-Κ στα πειράματα όπου χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος UV/ H_2O_2 .

Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι η παρακάτω:



Η μοριακή μάζα της ACE-K είναι ίση με: $\text{Mr}_{\text{C}_4\text{H}_4\text{KNO}_4\text{S}} = 201,242 \text{ gr/mol}$.

Η μοριακή μάζα του H_2O_2 είναι ίση με: $\text{Mr}_{\text{H}_2\text{O}_2} = 34 \text{ gr/mol}$.

Από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης συνεπάγεται ότι 1 mol ACE-K απαιτεί 12 mol H_2O_2 για να οξειδωθεί πλήρως.

Θεωρείται 1 g/L ACE-K. Δαιρώντας με την μοριακή μάζα της ACE-K είναι:

$$1 \frac{\text{g}}{\text{L}} \bullet \frac{1 \frac{\text{g}}{\text{L}}}{201,242 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \bullet 4,969 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Με την μέθοδο των τριών και την στοιχειομετρία υπολογίζεται ότι τα 4,969 mol/L ACE-K απαιτούν 59,628 mol/L H_2O_2 .

Δηλαδή:

$$59,628 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \bullet 34 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \bullet 2027,352 \cdot 10^{-3} \frac{\text{g}}{\text{L}} \bullet 2,027 \frac{\text{g}}{\text{L}} \bullet 2 \frac{\text{g}}{\text{L}}$$

Συνεπώς, για την πλήρη οξείδωση της τεχνητής γλυκαντικής ουσίας ACE-K απαιτείται διπλάσια ποσότητα H_2O_2 , δηλαδή η στοιχειομετρική συγκέντρωση ACE-K : H_2O_2 είναι 1:2.

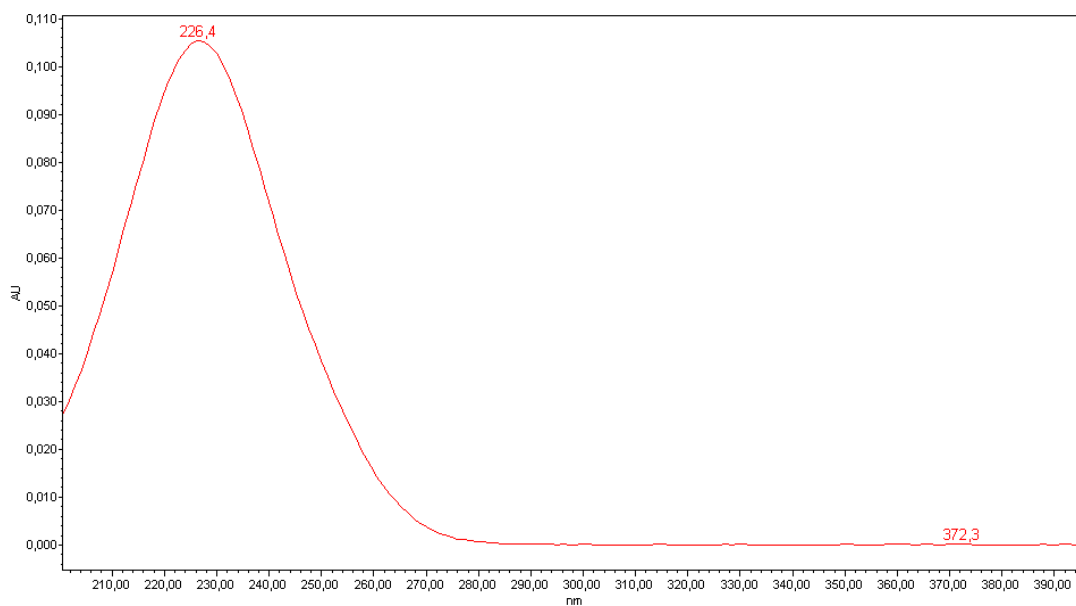
Στον επόμενο πίνακα παρουσιάζονται οι στοιχειομετρικές συγκεντρώσεις που έλαβαν χώρα στα πειράματα.

Πίνακας 21 : Πίνακας στοιχειομετρικής αναλογίας ACE-K: H_2O_2

Στοιχειομετρική αναλογία ACE-K: H_2O_2 (Equivalent)	Συγκέντρωση ACE-K (mg/L)	Συγκέντρωση H_2O_2 (mg/L)
0,5	5	5
1	5	10
2	5	20
3	7	42
0,5	10	10
1	10	20
2	10	40
3	10	60
5	10	100

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ II : Φάσμα Απορρόφησης της Ουσίας ACE-K

Στο παράρτημα αυτό παρουσιάζεται το φάσμα απορρόφησης της ουσίας που εξετάστηκε, δηλαδή της Ακεσουλφάμης-Κ.



Εικόνα 10 : Φάσμα απορρόφησης της Ακεσουλφάμης-Κ

Στην παραπάνω εικόνα φαίνεται ότι η ουσία Ακεσουλφάμη-Κ έχει μέγιστη απορρόφηση στα 226,4 nm, δηλαδή στο φάσμα της υπεριώδους ακτινοβολίας (100 – 400 nm).

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ III : Χημική Ανάλυση Εμφιαλωμένου Νερού ΣΑΜΑΡΙΑ

Στον επόμενο πίνακα δίνεται η χημική ανάλυση του εμφιαλωμένου νερού «Σαμαριά».

Πίνακας 22 : Πίνακας Χημικής Ανάλυσης Εμφιαλωμένου νερού «Σαμαριά»

Παράμετρος	Μονάδα μέτρησης	Τιμή
pH		7,8
Αγωγιμότητα (25°C)	μS/cm	282
Στερεό υπόλειμμα (180°C)	mg/l	160
Ολική σκληρότητα	mg/l (CaCO ₃)	134
Κατιόντα / Cations		
Ασβέστιο Ca	mg/l	33,2
Μαγνήσιο Mg	mg/l	12,6
Νάτριο Na	mg/l	6,3
Κάλιο K	mg/l	0,35
Αμμώνιο NH ₄	mg/l	<0,2
Σίδηρος Fe	μg/l	<100
Μαγγάνιο Mn	μg/l	<5
Ανιόντα / Anions		
Οξυανθρακικά HCO ₃	mg/l	153
Χλωριούχα Cl	mg/l	11,7
Θειικά SO ₄	mg/l	5,7
Νιτρικά NO ₃	mg/l	<5
Νιτρώδη NO ₂	mg/l	< 0,02