



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΤΩΝ ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ACYCLOVIR ΚΑΙ
FLUCONAZOLE ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ**

ΦΟΥΝΤΟΥΛΑΚΗ ΑΔΑΜΑΝΤΙΑ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΞΕΚΟΥΚΟΥΛΩΤΑΚΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ (Επιβλέπων Καθηγητής)

ΓΙΔΑΡΑΚΟΣ ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ

ΔΙΑΜΑΝΤΟΠΟΥΛΟΣ ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ

ΤΥΡΟΒΟΛΑ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑ

Χανιά 2015

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

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

- Τον κύριο Ξεκουκουλωτάκη Νικόλαο, για την εμπιστοσύνη της ανάθεσης της εργασίας, την καθοδήγηση και την άριστη συνεργασία.
- Τους κυρίους Γιδαράκο Ευάγγελο και Διαμαντόπουλο Ευάγγελο, για τη συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή.
- Την Δρόσου Κατερίνα, για την ουσιαστική βοήθεια στη διεξαγωγή των εργαστηριακών πειραμάτων και την καθημερινή στήριξή της.
- Την Μπρέμπου Χριστίνα, για τη βοήθεια στις πειραματικές διαδικασίες
- Την κυρία Τυροβολά Κωνσταντίνα για τη συμμετοχή της στην εξεταστική επιτροπή ως αναπληρώτρια.
- Την οικογένειά μου και τους φίλους μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η συνεχώς αυξανόμενη κατανάλωση φαρμακευτικών ουσιών τις τελευταίες δεκαετίες, και η αλόγιστη απόρριψη τους στο περιβάλλον καθώς και η αναποτελεσματικότητα των ήδη γνωστών βιολογικών μεθόδων για πλήρη αποδόμηση τους, οδήγησε στην ανάγκη αναζήτησης καινοτόμων μεθόδων, αποτελεσματικότερων και συγχρόνως φιλικών στο περιβάλλον. Οι προηγμένες διεργασίες οξείδωσης (AOPs, Advanced Oxidation Processes) έχουν εφαρμοστεί την τελευταία δεκαετία στο τομέα της επεξεργασίας του νερού και υγρών αποβλήτων και πιο συγκεκριμένα στην απομάκρυνση των φαρμακευτικών με επιτυχή αποτελέσματα.

Στην εργασία αυτή μελετήθηκε η συμπεριφορά της αντιμυκητιακής ουσίας Φλουκοναζόλης (Fluconazole) και της αντιϊκής ουσίας Ακυκλοβίρης (Acyclovir) υπό την επίδραση της UV-C ακτινοβολίας, παρουσία και απουσία υπεροξειδίου (H_2O_2), στην προσπάθεια της διάσπασης και της απομάκρυνσης αυτών από διάφορα υδατικά διαλύματα. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε εργαστηριακής κλίμακας αντιδραστήρα διαλείποντος έργου (batch reactor). Διαλύματα αρχικών συγκεντρώσεων από 55 έως 1000 mg/L επεξεργάστηκαν με την υπεριώδη ακτινοβολία (254nm) παρουσία και απουσία H_2O_2 .

Από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν διαπιστώνουμε ότι η αλλαγή της τιμής του pH δεν επηρεάζει το ρυθμό διάσπασης τόσο της Fluconazole όσο και της Acyclovir. Η αρχική συγκέντρωση της Fluconazole στο διάλυμα δεν επηρεάζει τη διάσπαση της ουσίας, πράγμα που δεν συμβαίνει και στην περίπτωση της Acyclovir όπου καθώς αυξάνεται η τιμή της αρχικής συγκέντρωσής της, μειώνεται ο ρυθμός διάσπασης αυτής. Επίσης, η αντίδραση φαίνεται να επιταχύνεται στη φωτόλυση του διαλύματος Fluconazole σε υδατική μήτρα υπερκάθαρου νερού σε σύγκριση με το εμφιαλωμένο νερό («Σαμαριά»). Αντίθετα, η χρήση της υδατικής μήτρας του εμφιαλωμένου νερού «Σαμαριά» επιταχύνει την αντίδραση της εξεταζόμενης ουσίας Acyclovir. Ο εμπλουτισμός του διαλύματος με οξυγόνο φαίνεται να επιταχύνει περισσότερο τη φωτόλυση της Fluconazole όσο και της Acyclovir σε σύγκριση με την προσθήκη αζώτου. Επίσης, οι εξεταζόμενες ουσίες απομακρύνονται σχεδόν πλήρως κατά την προσθήκη οξυγόνου σε μεγαλύτερο βαθμό σε σχέση με την προσθήκη των διαλυμάτων με άζωτο. Η παρουσία όξινου ανθρακικού ασβεστίου αρχικής συγκέντρωσης 206.516 mg/l επιταχύνει τη διαδικασία διάσπασης της ουσίας Acyclovir, αντίθετα η παρουσία όξινου ανθρακικού ασβεστίου αρχικής συγκέντρωσης 103.26 mg/l φαίνεται να την επιβραδύνει. Επίσης, η παρουσία νιτρικών NO_3^- φαίνεται να μην επηρεάζει τη φωτόλυση της Acyclovir. Τέλος, η παρουσία των χουμικών οξέων δεν επιφέρει σημαντικές

αλλαγές στη διαδικασία της φωτόλυσης. Παρατηρείται ότι δεν υπάρχει μεγάλη μείωση του TOC, κυρίως στην περίπτωση της Fluconazole όπου υπάρχουν παραπροϊόντα τα οποία δεν οξειδώνονται περαιτέρω.

Όσον αφορά τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας την τεχνική UV-C/H₂O₂, διαπιστώθηκε ότι το H₂O₂ δεν μπορεί να οξειδώσει τις ουσίες χωρίς την επίδραση της υπερϊώδους ακτινοβολίας. Αντιθέτως υπό την επίδραση της UV-C ακτινοβολίας, η προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου επιταχύνει σε μεγάλο βαθμό την απομάκρυνση και των δύο ουσιών.

Η προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου επιταχύνει σε μεγάλο βαθμό την απομάκρυνση της Fluconazole. Επίσης, η αύξηση της συγκέντρωσης του H₂O₂, φαίνεται ότι δεν επηρεάζει την ταχύτητα της διάσπασης της Fluconazole. Η προσθήκη ποσότητας H₂O₂ συμβάλλει στην αποτελεσματικότερη απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα, καθώς κατά την απουσία του H₂O₂ ο οργανικός άνθρακας παραμένει σταθερός. Η υδατική μήτρα εμφιαλωμένου νερού «Σαμαριά» επηρεάζει ελάχιστα την διάσπαση της Fluconazole αλλά και την απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα.

Η σταθερά της κινητικής της αντίδρασης φωτόλυσης αυξάνεται αισθητά με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης της Acyclovir. Η απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα αυξάνεται ελαφρώς με την αύξηση της συγκέντρωσης υπεροξειδίου του υδρογόνου. Όσον αφορά στο πείραμα σε υδατική μήτρα εμφιαλωμένου νερού «Σαμαριά» η διάσπασης της Acyclovir επιταχύνεται ελαφρώς σε σύγκριση με την υδατική μήτρα του υπερκιάθρου νερού. Η χρήση εμφιαλωμένου νερού «Σαμαριά» φαίνεται να επηρεάζει τη μεταβολή του TOC καθώς μειώνεται αρκετά, στη συνέχεια όμως ο ρυθμός απομάκρυνσής του TOC είναι σχεδόν μηδενικός.

Πίνακας περιεχομένων

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	2
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	3
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	9
1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	11
1.1 Εισαγωγή	11
1.2 Ρύπανση υδάτων.....	12
1.3 Ποιοτικά χαρακτηριστικά νερών.....	13
1.3.1 Φυσικά χαρακτηριστικά υδάτων	13
1.3.2 Χημικά χαρακτηριστικά υδάτων	13
1.3.3 Βιολογικά χαρακτηριστικά υδάτων.....	14
1.4 Πηγές ρύπανσης νερών.....	16
1.5 Επεξεργασία υγρών αποβλήτων	18
1.5.1 Προεπεξεργασία.....	18
1.5.2 Πρωτογενή επεξεργασία.....	18
1.5.3 Δευτερογενή επεξεργασία	18
1.5.4 Τριτογενή επεξεργασία	19
1.6 Προηγμένες Διεργασίες Οξείδωσης (AOP's).....	20
1.6.1 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των Προηγμένων Διεργασιών Οξείδωσης	24
1.7 Υπεριώδης ακτινοβολία	25
1.8 Φωτόλυση	27
1.9 Βασικές αρχές της φωτόλυσης.....	28
1.10 Αλληλεπιδράσεις του φωτός με τα μόρια του διαλύματος.....	30
1.11 Κβαντική απόδοση	31
1.12 Μηχανισμοί αντίδρασης στη φωτόλυση με UV ακτινοβολία.....	32
1.13 Κινητική των φωτοχημικών αντιδράσεων	33
1.14 Χρήσεις της UV Ακτινοβολίας	37
1.15 Φωτοχημεία σε περιβαλλοντικά συστήματα.....	38
1.16 Πηγές υπεριώδους ακτινοβολίας.....	39
1.16.1 Λάμπες υδραργύρου χαμηλής πίεσης (low pressure mercury lamps)	40
1.16.2 Λάμπες υδραργύρου μεσαίας πίεσης (medium pressure mercury lamps)	41
1.17 Εφαρμογή των Προηγμένων Διεργασιών Οξείδωσης στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων	42

1.17.1	Η διεργασία H_2O_2/UV	42
1.17.2	Υπεροξείδιο του υδρογόνου	45
1.17.3	Επίδραση του pH.....	48
1.18	Φαρμακευτικές ουσίες.....	49
1.18.1	Μεταβολισμός των φαρμακευτικών ουσιών.....	50
1.18.2	Διαδρομές των φαρμακευτικών ουσιών στο περιβάλλον και η τύχη τους.....	51
1.19	Αντιβιοτικές Ουσίες.....	53
1.19.1	Η πορεία των αντιβιοτικών ουσιών στην φύση.....	53
1.19.2	Μέθοδοι απομάκρυνσης των αντιβιοτικών.....	54
1.20	Τα αντιμυκητιακά φάρμακα.....	54
1.21	Τα αντικαρκινικά φάρμακα.....	55
1.21.1	Ρόλος στην οικολογία.....	55
1.22	Πληροφορίες για τις εξεταζόμενες φαρμακευτικές ουσίες.....	56
1.22.1	Φλουκοναζόλη (Fluconazole).....	56
1.22.1.1	Ιατρικές χρήσεις	58
1.22.1.2	Φαρμακευτικά Προϊόντα	58
1.22.2	Ακυκλοβίρη (Acyclovir).....	59
1.22.2.1	Ιατρικές χρήσεις	61
1.22.2.2	Φαρμακευτικά Προϊόντα	61
2.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	63
2.1	Χημικά Αντιδραστήρια	63
2.2	Παρασκευή διαλυμάτων	63
2.3	Πειραματική διάταξη	64
2.3.1	Αντιδραστήρας Φωτόλυσης Διαλείποντος έργου	64
2.3.2	Μέτρηση ολικού οργανικού άνθρακα (TOC - Total Organic Carbon analyzer).....	65
2.3.3	Ποσοτικοποίηση των φαρμακευτικών ουσιών με υγρή χρωματογραφία (HPLC – High performance liquid chromatography).....	66
2.3.4	Φασματοφωτομετρική μέτρηση υπεροξειδίου του υδρογόνου	67
2.3.5	Πεχάμετρο (pH meter)	68
2.4	Πειραματική Διαδικασία Φωτόλυσης.....	68
3.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	70
	Φλουκοναζόλη (Fluconazole).....	70
3.1	Μοριακή Απορρόφηση	70
3.2	Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της ουσίας	71

3.3	Η επίδραση του pH στη φωτόλυση.....	73
3.4	Επίδραση της υδατικής μήτρας στη φωτόλυση.....	75
3.5	Επίδραση αερισμού στη φωτόλυση της Fluconazole	75
3.6	Πειράματα υπεριώδους ακτινοβολίας UV-C με την παρουσία H ₂ O ₂	76
3.6.1	Επίδραση της συγκέντρωσης του H ₂ O ₂ στη διάσπαση της Fluconazole.....	77
3.6.2	Επίδραση της υδατικής μήτρας στη φωτοχημική διάσπαση της Fluconazole	83
	Ακυκλοβίρη (Acyclovir).....	86
3.7	Μοριακή Απορρόφηση	86
3.8	Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης στη Φωτόλυση της Acyclovir.....	87
3.9	Επίδραση του pH στη φωτόλυση	90
3.10	Επίδραση της υδατικής μήτρας στη φωτόλυση.....	90
3.11	Επίδραση αερισμού στη φωτόλυση.....	91
3.12	Επίδραση της παρουσίας ιόντων (NaHCO ₃ , NaNO ₃ κα χουμικών οξέων) στη φωτόλυση σε υπερκάθαρο νερό	93
3.13	Πειράματα υπεριώδους ακτινοβολίας UV-C με την παρουσία H ₂ O ₂	94
3.13.1	Επίδραση της συγκέντρωσης του H ₂ O ₂ στη διάσπαση της Acyclovir	94
3.13.2	Επίδραση της υδατικής μήτρας στη φωτοχημική διάσπαση της Acyclovir	100
3.14	Μέθοδοι Ανταγωνιστικής Κινητικής	103
4.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	109
5.	ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	111
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	112
	Παράρτημα Ι.....	116
1.	Μέθοδος MS.....	116
2.	Μέθοδος HPLC	117
	Παράρτημα ΙΙ.....	117
	<i>Fluconazole</i>	117
1.	Επίδραση του pH στη φωτόλυση.....	117
2.	Επίδραση της συγκέντρωσης στη φωτόλυση	121
3.	Επίδραση της υδατικής μήτρας στη φωτόλυση.....	122
4.	Επίδραση αερισμού στη φωτόλυση.....	123
5.	Επίδραση συγκέντρωσης του H ₂ O ₂ στη Φωτόλυση της Fluconazole.....	125
6.	Φωτόλυση της Fluconazole με UV_C Ακτινοβολία σε διαφορετική υδατική μήτρα παρουσία H ₂ O ₂	130
	<i>Acyclovir</i>	132

1. Επίδραση του pH στη φωτόλυση	132
2. Επίδραση της συγκέντρωσης στη φωτόλυση	135
3. Επίδραση της υδατικής μήτρας στη φωτόλυση.....	138
4. Επίδραση ιόντων (NaHCO_3 , NaNO_3 κα χουμικών οξέων) στη φωτόλυση σε υπερκάθαρο νερό.....	139
5. Επίδραση αερισμού στη φωτόλυση.....	141
6. Επίδραση της παρουσίας H_2O_2 δίχως την παρουσία ακτινοβολίας UV-C	143
7. Επίδραση συγκέντρωσης του H_2O_2 στη Φωτόλυση της Acyclovir	144
8. Φωτόλυση της Ακικλοβίρης με UV_C Ακτινοβολία σε διαφορετική υδατική μήτρα παρουσία H_2O_2	152
Μέθοδος ανταγωνιστικής κινητικής	154
1. Acyclovir.....	154
2. Fluconazole	156
Παράρτημα III.....	158
Χημική Ανάλυση Εμφιαλωμένου Νερού ΣΑΜΑΡΙΑ.....	158

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στην αρχή του 21ου αιώνα, η έλλειψη του νερού είναι ένα από τα μεγαλύτερα θέματα ανησυχίας. Η περιορισμένη ποσότητα φρέσκου καθαρού νερού επηρεάζει περισσότερο από το 25% του παγκόσμιου πληθυσμού και σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO), κάθε χρόνο 2,2 εκατομμύρια ανθρώπων πεθαίνουν εξαιτίας αυτού του προβλήματος. Επιπλέον, και ειδικότερα στις ανεπτυγμένες χώρες, τεράστιες ποσότητες νερού ρυπαίνονται εξαιτίας της βιομηχανικής και οικιακής χρήσης. Η «αποκατάσταση» της ποιότητας των λυμάτων είναι απαραίτητη όχι μόνο για την αποφυγή της επιπλέον επιβάρυνσης του περιβάλλοντος αλλά και για την επαναχρησιμοποίηση του νερού αυτού, περιορίζοντας με τον τρόπο αυτό την κατανάλωση του καθαρού νερού. Απεικονίζοντας την νέα περιβαλλοντική συνείδηση, η Ευρωπαϊκή οδηγία 2000/60/EC, τονίζει την αναγκαιότητα αποτελεσματικής μείωσης των ρυπαντών στις εκροές με απώτερο σκοπό την αποτροπή της περαιτέρω υποβάθμισης όλων των υδάτων και την επίτευξη «καλής κατάστασης» έως το 2015. [47]

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

Στην παρούσα εργασία εξετάστηκε η αποτελεσματικότητα της φωτόλυσης και της μεθόδου UV-C/H₂O₂ στην απομάκρυνση δύο φαρμακευτικών ουσιών, της αντιμυκητιακής Φλουκοναζόλης (Fluconazole) και της αντιιοντικής Ακυκλοβίρης (Acyclovir).

1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1 Εισαγωγή

Η γη είναι ένα γιγαντιαίο βιογεωχημικό σύστημα. Όλες οι διεργασίες της βιόσφαιρας είναι συνδεδεμένες με την ατμόσφαιρα και την υδρόσφαιρα. Οι παγκόσμιοι κύκλοι του άνθρακα, του αζώτου, του φωσφόρου και του θείου είναι αλληλένδετα συνδεδεμένα μεταξύ τους. Οι ανθρώπινες δραστηριότητες επηρεάζουν άμεσα τους παγκόσμιους κύκλους με απρόβλεπτα αποτελέσματα. Το pH επιδρά στους κύκλους των C, N, P, S, O, χημικά στοιχεία τα οποία είναι απαραίτητα στοιχεία για την ανάπτυξη της ζωής [1].

Η ρύπανση του περιβάλλοντος αποτελεί πια το σύγχρονο μεγάλο πρόβλημα, το οποίο προήλθε από τη διατάραξη της οικολογικής ισορροπίας σε πολλά μέρη της γης με προεκτάσεις στην υγεία του ανθρώπου. Η δημιουργία αυτού του προβλήματος ξεκίνησε παράλληλα με τη μάχη του ανθρώπου να εκμεταλλευτεί ή να υποτάξει το φυσικό του περιβάλλον για μια ανώτερη ποιότητα ζωής. Με αυτή την προσπάθεια έχει θέση σε δοκιμασία την οικολογική ισορροπία στην οποία πρέπει να διατηρούνται ανέπαφοι οι μηχανισμοί της φυσικής αυτορρύθμισης της ατμόσφαιρας.

Περιβάλλον θεωρείται το σύνολο των φυσικών και ανθρωπογενών παραγόντων που σε αλληλεπίδραση, επηρεάζουν την ποιότητα ζωής, την ανάπτυξη της κοινωνίας και γενικότερα την οικολογική ισορροπία. Το περιβάλλον αποτελούν το έδαφος, το υπέδαφος, τα υπόγεια και επιφανειακά νερά, η θάλασσα, ο αέρας, η χλωρίδα, η πανίδα, οι φυσικοί πόροι και τα στοιχεία πολιτισμού. Ο άνθρωπος επιδρά το περιβάλλον με διάφορες δραστηριότητες, οι οποίες όταν ξεπεράσουν ορισμένα όρια διαταράσσουν τις ισορροπίες που διέπουν τα διάφορα οικοσυστήματα. *Ρύπανση του περιβάλλοντος* νοείται η άμεση ή έμμεση εκπομπή σε αυτό ουσιών, θορύβου, ακτινοβολίας ή άλλων μορφών ενέργειας σε ποσότητα, συγκέντρωση ή διάρκεια τέτοια που να προκαλεί βλάβες στην υγεία, υλικές ζημιές, δυσμενείς επιπτώσεις στους ζώντες οργανισμούς και καθιστούν το περιβάλλον ακατάλληλο. Ανάλογα με τη φύση των στοιχείων τα οποία εκπέμπονται στο περιβάλλον διακρίνουμε τις εξής κατηγορίες ρύπανσης: χημική, θερμική, ραδιενεργή, ηχητική, βιολογική και αισθητική. Η ρύπανση του περιβάλλοντος οφείλεται και σε φυσικές διεργασίες (ηφαίστεια, πυρκαγιές, βιολογικές δραστηριότητες) όσο και σε ανθρωπογενείς (βιομηχανία, αυτοκίνητα, θέρμανση, παραγωγή ενέργειας). Όσον αφορά τις φυσικές πηγές η ίδια η φύση έχει αναπτύξει διάφορους μηχανισμούς αυτοκαθαρισμού, οι οποίοι εξισορροπούν τη ρύπανση που προκαλείται. Αντίθετα οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες

είναι πιο επικίνδυνες διότι συγκεντρώνουν μεγάλες ποσότητες ρύπων οι οποίοι προκαλούν μη αντιστρεπτούς μηχανισμούς.

1.2 Ρύπανση υδάτων

Το νερό είναι απαραίτητο για τη ζωή των ανθρώπων, τόσο γιατί αποτελεί το βασικότερο είδος διατροφής, όσο και γιατί αποτελεί μία από τις απαραίτητες πρώτες ύλες της πρωτογενούς παραγωγής, όπως είναι η γεωργία και η κτηνοτροφία, και της δευτερογενούς παραγωγής, όπως είναι η βιομηχανία. Αποδεικνύεται ότι το νερό, ως φυσικός πόρος που συμμετέχει σε κάθε παραγωγική – αναπτυξιακή διαδικασία, έχει υπεισέλθει δυναμικά και προσδιορίζει πλέον τη δυνατότητα ή την αδυναμία επέκτασης των παραγωγικών δραστηριοτήτων, καθαρίζοντας και την αποδοτικότητά τους. Συγχρόνως καθώς ο πληθυσμός της γης αυξάνεται και η παραγωγή αγαθών αναπτύσσεται και εντατικοποιείται, το νερό γίνεται συνεχώς πολυτιμότερο. Το νερό ως φυσική πρώτη ύλη, δεν αποτελεί καρπό μιας συγκομιδής, όπως άλλοι φυσικοί πόροι, ενώ έχει μια ιδιαίτερη κοινωνική και πολιτισμική αξία. Το μεγαλύτερο τμήμα της επιφάνειας της γης καλύπτεται από νερό, το οποίο όμως στο μεγαλύτερο ποσοστό του είναι πλούσιο σε διαλυμένα άλατα, με συνέπεια να είναι κατάλληλο για κάλυψη ανθρωπίνων αναγκών. Μόνο ένα πολύ μικρό ποσοστό υπόγειου και επιφανειακού νερού είναι κατάλληλο για χρήση του νερού από τον άνθρωπο. Κατά τη διάρκεια της χρήσης του αναπόφευκτα παρεμβαίνουμε στα δύο κύρια χαρακτηριστικά του νερού, την ποιότητα και την ποσότητα, ενώ η παρέμβαση αυτή έχει προκαλέσει πολυάριθμα περιβαλλοντικά προβλήματα. Τα προβλήματα αυτά οφείλονται στις πρακτικές των αρδευτικών έργων, στις αλλαγές του επιφανειακού νερού από διάφορες ανθρώπινες κατασκευές, στα περιβαλλοντικά προβλήματα που συνδέονται με μεγάλες κατασκευές φραγμάτων, τεχνικών έργων (δρόμοι, γέφυρες κλπ.) με αλλαγές στο ανάγλυφο και στο υδρολογικό περιβάλλον. Συνοπτικά τα προβλήματα υδάτινων πόρων διακρίνονται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες:

- i. Προβλήματα που οφείλονται στην άνιση κατανομή στο χώρο και στο χρόνο της φυσικής προσφοράς και ζήτησης του νερού
- ii. Προβλήματα που δημιούργησε το είδος της ανάπτυξης και η διοικητική οργάνωση που ακολουθήθηκε, η οποία δεν παρείχε τη δυνατότητα συντονισμού και ενιαίας πολιτικής
- iii. Προβλήματα που δημιουργούνται από την έλλειψη ευαισθησίας και παιδείας του απλού πολίτη – χρήστη σχετικά με την ποιοτική και ποσοτική διαχείριση του νερού [4].

1.3 Ποιοτικά χαρακτηριστικά νερών

1.3.1 Φυσικά χαρακτηριστικά υδάτων

2. **Θερμοκρασία:** Η θερμοκρασία των νερών επηρεάζει σημαντικά ιδιότητες του νερού όπως την πυκνότητα, το ιξώδες και τη διαλυτότητα του οξυγόνου.
3. **Θολότητα:** Μειώνει την αισθητική αξία των νερών και τη χρήση τους για την αναψυχή. Επιπλέον, εμποδίζει τη διείσδυση του φωτός, πράγμα που μειώνει την παραγωγή της φυτικής τροφής με επιπτώσεις σε όλο το υδρόβιο οικοσύστημα.
4. **Χρώμα:** Ο χρωματισμός των νερών υποβαθμίζει αισθητικά τους φυσικούς αποδέκτες αλλά και επηρεάζει την υδρόβια οικολογία επειδή απορροφά φως παρεμποδίζοντας έτσι τη διαδικασία φωτοσύνθεσης
5. **Οσμή:** Οι δυσάρεστες οσμές προέρχονται συνήθως από την παρουσία ανόργανων και οργανικών ενώσεων αζώτου, θείου και φωσφόρου καθώς και από τη σήψη των πρωτεϊνών και άλλων οργανικών ουσιών που περιέχονται στα βιομηχανικά απόβλητα.
6. **Γεύση:** Τα βιομηχανικά απόβλητα που περιέχουν άλατα, σίδηρο, μαγνήσιο, ελεύθερο χλώριο, υδρόθειο, φαινόλες και ακόρεστους υδρογονάνθρακες είναι δυνατόν να προσδώσουν στο νερό δυσάρεστη γεύση.
7. **Στερεά:** Μία από τις πλέον σημαντικές παραμέτρους ρύπανσης των νερών είναι η περιεκτικότητά του σε ολικά στερεά (Total Solids, TS) [5, 14, 15, 16, 17].

1.3.2 Χημικά χαρακτηριστικά υδάτων

Οργανικά [6]

1. **COD (Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο):** Εκφράζεται ως το ισοδύναμο οξυγόνο που απαιτείται για την οξείδωση, σε έντονα οξειδωτικό περιβάλλον, της οργανικής ύλης στο δείγμα
2. **BOD (Βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο):** Μετρά το οξυγόνο που καταναλώνεται για τη βιοχημική οξείδωση του μείγματος των οργανικών ενώσεων στο δείγμα με προϊόντα CO₂, NH₃ και H₂O.
3. **TOC (Ολικός οργανικός άνθρακας):** Εκφράζει την ολική συγκέντρωση των οργανικών ενώσεων σε mg C ανά λίτρο δείγματος και η μέτρησή του είναι ανεξάρτητη από το βαθμό οξείδωσης της οργανικής ύλης.

Ανόργανα [5, 15, 17, 18, 19]

1. *pH (ενεργός οξύτητα)*: Επηρεάζει σημαντικά την υδρόβια ζωή, την επεξεργασιμότητα του πόσιμου νερού, τη διάβρωση βιομηχανικών εγκαταστάσεων, αποχετευτικών συστημάτων και δικτύων νερού. Επιδρά επίσης σε φυσικά φαινόμενα, όπως η διαλυτότητα φυσικών συστατικών στο νερό και άρα στη γενικότερη ποιότητα του νερού.
2. *Ηλεκτρική Αγωγιμότητα*: Η ειδική αγωγιμότητα είναι χρήσιμη παράμετρος για τον έλεγχο της ποιότητας των νερών δίνοντας πληροφορίες για τις διαλυμένες ιοντικές ουσίες, κυρίως άλατα, οξέα και βάσεις. Εξαρτάται από τη συγκέντρωση, το σθένος και το μέγεθος των ιόντων και τη θερμοκρασία του διαλύματος.
3. *Χλωριούχα*: Η συγκέντρωσή τους στα φυσικά νερά ποικίλει ανάλογα με την κατηγορία και την προέλευσή τους. Υψηλές συγκεντρώσεις παρατηρούνται στα αστικά λύματα, στα διασταλάζοντα υγρά των αστικών απορριμμάτων και στα βιομηχανικά απόβλητα. Η συγκέντρωση χλωριούχων στα νερά αποτελεί παράμετρο σημαντική για τη χρήση τους.
4. *Ελεύθερο χλώριο*: Το χλώριο χρησιμοποιείται ως μέσον απολύμανσης του πόσιμου νερού και των επεξεργασμένων λυμάτων και αποβλήτων.
5. *Αλατότητα – Χλωριότητα*: Αλατότητα του νερού ορίζεται η μάζα των διαλυμένων αλάτων σε δεδομένη μάζα νερού
6. *Οξύτητα*: Είναι η ικανότητα του νερού να εξουδετερώνει ορισμένες ποσότητες υδροξυλίων.
7. *Αλκαλικότητα*: Είναι η ικανότητα του φυσικού νερού να εξουδετερώνει μια ορισμένη ποσότητα υδρογονοκατιόντων.
8. *Σκληρότητα*: Είναι μία χαρακτηριστική ιδιότητα του νερού που σχετίζεται με τη δημιουργία αποθέσεων και οφείλεται στην παρουσία διαλυμένων αλάτων ασβεστίου και μαγνησίου με ανθρακικά και δισανθρακικά ως.
9. *Βαρέα Μέταλλα*: Αναφέρεται στα μεταλλικά στοιχεία που έχουν ειδικό βάρος μεγαλύτερο από αυτό του σιδήρου, όπως ο μόλυβδος, ο υδράργυρος, ο κασσίτερος, ο ψευδάργυρος, κτλ. Δεν αποικοδομούνται αλλά παραμένουν στο περιβάλλον για μεγάλο χρονικό διάστημα και συσσωρεύονται.

1.3.3 Βιολογικά χαρακτηριστικά υδάτων

Τα βιολογικά χαρακτηριστικά του νερού εξαρτώνται από τους πληθυσμούς των υδρόβιων μικροοργανισμών και επιδρούν άμεσα στην ποιότητα του νερού, όπως στη μετάδοση νόσων, στην οσμή και στη γεύση του νερού, στην οξείδωση, καθώς και στο

σχηματισμό αποθέσεων σε επιφάνειες εναλλαγής θερμότητας (biofouling), σε δίκτυα ύδρευσης και εγκαταστάσεις καθαρισμού αποβλήτων [5].

1. *Ιοί*: Οι μικρότερες γνωστές βιολογικές δομές, που δρουν ως παράσιτα, καθώς χρησιμοποιούν άλλον οργανισμό για να ζήσουν και να αναπαραχθούν. Ιός ευθύνεται για τη μετάδοση της λοιμώδους ηπατίτιδας μέσω του νερού.

2. *Πρωτόζωα*: Είναι μονοκύτταροι οργανισμοί, πιο σύνθετοι στη δομή από τα βακτήρια, που δρουν παρασιτικά ή μη και μπορεί να είναι παθογόνοι ή όχι. Από παρασιτικά πρωτόζωα μεταδίδεται η αμοιβαδική δυσεντερία.

3. *Βακτήρια*: Καθορίζονται για την εκτίμηση της παρουσίας παθογενών βακτηρίων και την αποτελεσματικότητα της απολύμανσης. Ορισμένα βακτήρια που προκαλούν ασθένειες μπορούν να μεταφερθούν στα επιφανειακά ή υπόγεια νερά από απορροές υπονόμων, επικίνδυνες διαρροές δεξαμενών ή από υγρά απόβλητα από χώρους εκτροφής ζώων.

4. *Μύκητες*: Είναι αερόβια, μη φωτοσυνθετικά και ετεροτροφικά (χημητετερότροφα) πρώτιστα. Οι μύκητες πλεονεκτούν σε σχέση με τα βακτήρια στο ότι μπορούν να αποδομήσουν σε περιβάλλον με μικρή εργασία και χαμηλό pH, πράγμα που τους επιτρέπει να δρουν τόσο σε επιφανειακό όσο και σε υδρόβιο περιβάλλον.

5. *Φύκη*: Περιλαμβάνουν μια ευρεία κατηγορία μικροοργανισμών που τυπικά είναι φωτοσυνθετικά και αυτότροφοι (Φωτοαυτότροφοι) και περιέχουν χλωροφύλλη.

6. *Ειδικοί μικροοργανισμοί*: Καθορίζονται για την εκτίμηση της παρουσίας ειδικών μικροοργανισμών καθώς και της παρουσίας αυτών που σχετίζονται με την επαναχρησιμοποίηση των λυμάτων

7. *Τοξικότητα*: Όταν τοξικές ουσίες όπως διαλύτες, μικροβιοκτόνα και ορισμένα μέταλλα βρίσκονται σε υψηλές περιεκτικότητες στο νερό μπορούν να προκαλέσουν ασθένειες, γενετικές ανωμαλίες ή ακόμη και το θάνατο ορισμένων οργανισμών. Οι τοξικές χημικές ουσίες καταλήγουν στο νερό μέσω απευθείας διάθεσης από βιομηχανίες ή από ακατάλληλη διάθεση βιομηχανικών, μεταλλευτικών, γεωργικών και αστικών αποβλήτων. Ακόμη και όταν ορισμένες χημικές ενώσεις συναντώνται σε εξαιρετικά χαμηλές συγκεντρώσεις, είναι πιθανό να χαρακτηρίζονται ως επικίνδυνες για την ανθρώπινη υγεία καθώς και τα υδατικά οικοσυστήματα [20].

1.4 Πηγές ρύπανσης νερών

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

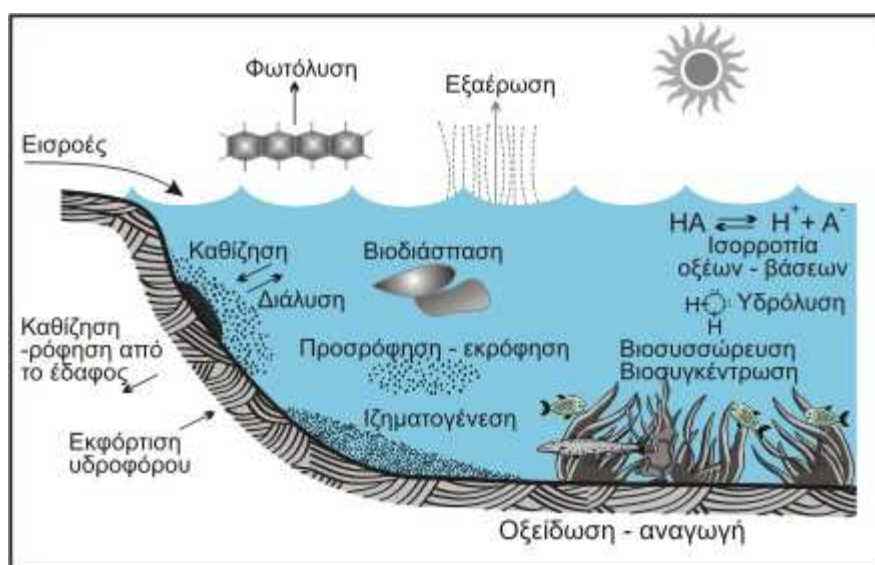
Σημειακές πηγές ρύπανσης : Έτσι χαρακτηρίζονται όλες οι πηγές που εκβάλλουν ρύπους σε εντοπισμένα σημεία. Αυτά είναι τα άκρα αγωγών, τάφρων ή αποχετευτικών δικτύων που καταλήγουν σε υδάτινους αποδέκτες. Σε αυτή την κατηγορία ταξινομούνται οι βιομηχανικές μονάδες, οι μονάδες επεξεργασίας λυμάτων που απομακρύνουν μέρος των ρύπων, ενεργά ή εγκαταλελειμμένα ορυχεία, πετρελαιοπηγές και τάνκερς.

Μη σημειακές πηγές ρύπανσης: Είναι πηγές οι οποίες δεν είναι δυνατόν να εντοπιστούν σε κανένα ειδικό σημείο απορροής. Είναι συνήθως μεγάλες περιοχές που ρυπαίνουν το νερό με επιφανειακή απορροή, υπεδάφια ροή ή απόθεση στην ατμόσφαιρα. Τέτοιες είναι, για παράδειγμα, οι απορροές χημικών στα επιφανειακά νερά και η διαρροή τους στο έδαφος μέσα από χωράφια, υλοτομημένα δάση, ζωοτροφές, δρόμους, αποχετεύσεις κ.ά. Ο έλεγχος της ρύπανσης αυτού του τύπου είναι πολύ δυσχερής, επειδή είναι δύσκολο να εντοπιστούν οι τόσο διαφορετικές και διεσπαρμένες πηγές ρύπανσης.

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

Πίνακας 1: Πηγές ρύπανσης υδάτινων οικοσυστημάτων [54]

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



Εικόνα 1: Μεταφορά ρυπαντών στο υδατικό περιβάλλον

1.5 Επεξεργασία υγρών αποβλήτων

Η απορρύπανση ενός υγρού αποβλήτου μπορεί να ακολουθήσει μία ή περισσότερες από τις παρακάτω διεργασίες επεξεργασίας:

- Προεπεξεργασία
- Πρωτογενή επεξεργασία
- Δευτερογενή επεξεργασία
- Τριτογενή επεξεργασία

1.5.1 Προεπεξεργασία

Η προεπεξεργασία έχει σαν σκοπό να προετοιμάσει το απόβλητο κυρίως από υδραυλικής πλευράς για τις περαιτέρω επεξεργασίες με την απομάκρυνση των μακροσκοπικά ορατών πλην του νερού φάσεων καθώς και την εξομάλυνση των διακυμάνσεων των ρυπαντικών φορτίων.

1.5.2 Πρωτογενή επεξεργασία

Η πρωτογενή επεξεργασία έχει σαν σκοπό την απομάκρυνση των κολλοειδών διασπορών. Μαζί με τις κολλοειδείς διασπορές απομακρύνεται και μέρος του BOD καθώς και μέρος των θρεπτικών συστατικών αζώτου και φωσφόρου. Επίσης επιτυγχάνεται και η εξουδετέρωση των αποβλήτων.

Τα παραπροϊόντα της πρωτογενούς επεξεργασίας είναι μία πρωτογενή λάσπη η οποία πρέπει να παχυνθεί (αύξηση της συγκέντρωσης των αιωρουμένων σε 5%) να σταθεροποιηθεί ή/και να αξιοποιηθεί ενεργειακά με διεργασίες αναερόβιας ή αερόβιας χώνευσης (κομπόστες, βιοαέριο) και τελικά να διατεθεί αν δεν περιέχει τοξικότητες σε χώρους υγειονομικής ταφής.

1.5.3 Δευτερογενή επεξεργασία

Αποτελεί την ουσιαστική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων καθότι περιλαμβάνει τεχνικές οξείδωσης και σταθεροποίησης τους με απομάκρυνση του μεγαλύτερου μέρους του BOD καθώς και των θρεπτικών. Ανάλογα με το περιεχόμενο του αποβλήτου σε τοξικές ουσίες μπορούμε να ακολουθήσουμε τις παρακάτω μεθόδους οξείδωσης.

Χημική οξείδωση των αποβλήτων που βασίζεται στην παραγωγή ριζών υδροξυλίου ($\bullet\text{OH}$) και περιλαμβάνει πρακτικά τις παρακάτω τεχνικές:

- i. φωτοκαταλυτική οξείδωση
- ii. ηλεκτρολυτική οξείδωση
- iii. οξείδωση με αντιδράσεις fenton
- iv. οξείδωση με υπερήχους
- v. οξείδωση με UV σε συνδυασμό με H_2O_2 ή O_3 .

Βιολογική οξείδωση που βασίζεται στη χρήση του οργανικού ρυπαντικού φορτίου από βακτήρια σαν θρεπτικό υπόστρωμα για την ανάπτυξή τους. Ανάλογα με την παρουσία ή όχι οξυγόνου στην αποδόμηση του οργανικού φορτίου από τα βακτήρια, η βιολογική οξείδωση χαρακτηρίζεται σε αερόβια και αναερόβια:

1. *Αερόβια βιολογική οξείδωση*: Η παρουσία οξυγόνου κατά τη διάρκεια της αποδόμησης του BOD παρέχει πλούσια ενέργεια στα αερόβια βακτήρια με αποτέλεσμα η δευτερογενής βιολογική λάσπη που παράγεται αποτελεί μεγάλο μέρος του αρχικού BOD (60% περίπου). Τεχνικές αερόβιας βιολογικής επεξεργασίας είναι:

- i. Ενεργός ιλύς (ενός ή δύο σταδίων)
- ii. Βιόφιλτρα (ενός ή δύο σταδίων)
- iii. Βιοδίσκοι

2. *Αναερόβια βιολογική αποδόμηση*: Η έλλειψη οξυγόνου που απαιτείται κατά την αναερόβια αποδόμηση του BOD αναγκάζει το αναερόβιο οικοσύστημα να καταναλώσει μεγάλο μέρος του υποστρώματος για τις ενεργειακές του ανάγκες και έτσι η δευτερογενής βιολογική λάσπη που παράγεται αποτελεί μικρό μέρος του αρχικού BOD (10% περίπου). Τεχνικές αναερόβιας βιολογικής επεξεργασίας είναι:

- i. Συστήματα ενεργού ιλύος πλήρους αναμίξεως (ενός ή δύο σταδίων)
- ii. Αναερόβια Βιόφιλτρα
- iii. Αντιδραστήρες UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket)

1.5.4 Τριτογενή επεξεργασία

Στη τριτογενή επεξεργασία το επεξεργασμένο απόβλητο «ραφινάρεται» ώστε να μπορεί να διατεθεί στο περιβάλλον σύμφωνα με τις απαιτήσεις του Νόμου.

Προϊόντα της τριτογενούς επεξεργασίας είναι ανόργανες λάσπες από τις διεργασίες διήθησης καθώς και τυχόν παραγωγή βιομάζας από τις υδροπονικές καλλιέργειες των

υδροχαρών φυτών. Οι λάσπες αυτές στο βαθμό που δεν περιέχουν βαρέα μέταλλα μπορούν να διατεθούν στους χώρους απόθεσης των αστικών απορριμμάτων ενώ η βιόμαζα μπορεί να προωθηθεί για ενεργειακή αξιοποίηση [21, 22, 23, 24].

1.6 Προηγμένες Διεργασίες Οξείδωσης (AOP's)

Ο εντοπισμός στο υδατικό περιβάλλον ενός πλήθους τοξικών οργανικών ουσιών (γεωργικά φάρμακα, διαλύτες, χημικά βιομηχανικής προελεύσεως, συντηρητικά, φαρμακευτικές ουσίες, κ.ά.) από τη διάθεση ελλιπώς επεξεργασμένων και μη αστικών λυμάτων και βιομηχανικών αποβλήτων σε επιφανειακά νερά (λίμνες, ποτάμια), από τη γεωργική, την κτηνοτροφική και γενικότερα την ανθρώπινη δραστηριότητα, επιβάλλει ειδική μέριμνα για την επεξεργασία του πόσιμου νερού με στόχο την προστασία της ανθρώπινης υγείας. Η χρήση συμβατικών μεθόδων επεξεργασίας του πόσιμου νερού (όπως η κροκίδωση, η διήθηση με αμμόφιλτρα και η απολύμανση με χρήση χλωρίου) οδηγεί συνήθως σε μικρή έως ελάχιστη απομάκρυνση των παραπάνω συνθετικών οργανικών ουσιών. Επιπλέον, οι συνθετικοί αυτοί οργανικοί ρύποι παρουσιάζουν στην πλειονότητά τους ιδιαίτερη αντοχή απέναντι σε βιολογικές μεθόδους επεξεργασίας. Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, απαιτείται ανάπτυξη αποτελεσματικών τεχνολογιών απορρύπανσης του νερού, ικανών να παρέχουν καθαρό νερό απαλλαγμένο από ίχνη τοξικών μικρορρυπαντών. Η εντατική έρευνα προς αυτή την κατεύθυνση οδήγησε τις τελευταίες δεκαετίες στην ανάπτυξη των "*Προηγμένων Οξειδωτικών Μεθόδων Αντιρρύπανσης - ΠΟΜΑ*" (Advanced Oxidation Processes-AOPs).

Οι Προηγμένες Διεργασίες Οξείδωσης αναπτύχθηκαν, λοιπόν, για την επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων, οι οποίες είναι συμβατική (κλασική) οξείδωση, όπου χρησιμοποιούνται κλασικά οξειδωτικά όπως το CO_2 , ClO_2 , NaOCl , KMnO_4 , οξείδωση η οποία πραγματοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις και τέλος, χρησιμοποιούνται οξειδωτικά όπως το O_3 (όζον).

Παρόλο που οι διεργασίες αυτές έχουν ως πεδίο εφαρμογής κυρίως την επεξεργασία του νερού και των λυμάτων, έχουν χρησιμοποιηθεί και σε άλλους τομείς όπως στην επεξεργασία του υπόγειου ύδατος, της λυματολάσπης, στην αποκατάσταση εδαφών, στην παραγωγή υπερκάθαρου νερού, στην επεξεργασία πτητικών οργανικών συστατικών καθώς και στον έλεγχο οσμών. Επιπλέον χρησιμοποιούνται για την καταστροφή (οξείδωση) οργανικών ρύπων και για τη μείωση του οργανικού φορτίου και τη βελτίωση της βιοαποδόμησης των αποβλήτων. 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 Προηγμένες Διεργασίες Οξειδωσης 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 [6]:

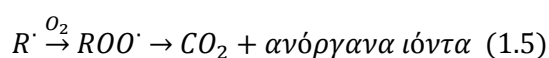
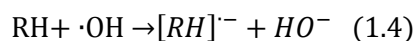
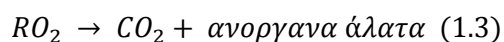
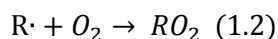
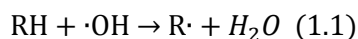
1. Πρωτογενής αποδόμηση: Μεταβολή στη δομή της αρχικής ένωσης
2. Αποδεκτή αποδόμηση (defusing): Μεταβολή στη δομή της αρχικής ένωσης στο βαθμό εκείνο που μειώνεται η τοξικότητα
3. Μέγιστη αποδόμηση (ανοργανοποίηση, mineralization): Μετατροπή του οργανικού άνθρακα σε ανόργανο CO_2
4. Μη αποδεκτή αποδόμηση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

Επιπλέον, έχουν ως κύριο μηχανισμό τη δημιουργία ιδιαίτερα δραστικών ελεύθερων ριζών (κυρίως ριζών υδροξυλίου). Οι ρίζες υδροξυλίου ($\text{HO}\cdot$) αποτελούν το ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο μετά το φθόριο και επιπλέον δε ρυπαίνουν το περιβάλλον. Οι ρίζες αυτές έχουν τη δυνατότητα να οξειδώσουν ένα ευρύ φάσμα οργανικών ενώσεων κατά 109 φορές γρηγορότερα από ότι το όζον [55]. 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. Ο μηχανισμός δράσης των ριζών υδροξυλίου σε οργανικά μόρια είναι πολύπλοκος και περιλαμβάνει μεταφορά ηλεκτρονίων και αποσπάσεις ή προσθήκες ελευθέρων ριζών κάτω από ήπιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης (θερμοκρασία περιβάλλοντος και ατμοσφαιρική πίεση). Η πολυπλοκότητα των μηχανισμών αυτών δεν επιτρέπει τον εύκολο προσδιορισμό όλων των παραγόμενων προϊόντων μιας οξείδωσης [20]. 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, 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 [26]:

- 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

Η ρίζα υδροξυλίου αντιδρά με τα διαλυτά συστατικά, εκκινώντας μία σειρά αντιδράσεων οξείδωσης. Έτσι, στην περίπτωση των αλκανίων και αλκοολών, αφαιρείται ένα άτομο υδρογόνου με ταυτόχρονο σχηματισμό νερού (*Αντίδραση 1.1*). Στην περίπτωση των ολεφινών και των αρωματικών ενώσεων γίνεται ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη της ρίζας στον διπλό δεσμό (*Αντιδράσεις 1.2 & 1.3*), ενώ δύναται επίσης να γίνει άμεση μεταφορά ηλεκτρονίων (*Αντίδραση 1.4*). Με την προσθήκη της ρίζας υδροξυλίου, δημιουργούνται ελεύθερες οργανικές ρίζες ($R\bullet$) οι οποίες αντιδρούν με τη σειρά τους με μοριακό οξυγόνο O_2 παράγοντας περοξειδικές ρίζες ($ROO\bullet$) (*Αντίδραση 1.5*). Κατά αυτό τον τρόπο ενεργοποιείται ένα σύστημα αλυσιδωτών αντιδράσεων που καταλήγει στην πλήρη ανοργανοποίηση του ρύπου και την παραγωγή CO_2 , H_2O και ανόργανων αλάτων [7].



Ένας μεγάλος αριθμός μεθόδων ταξινομούνται υπό την ευρεία έννοια των Προηγμένων Διεργασιών Οξείδωσης (*Πίνακας 2*). Οι περισσότερες από αυτές χρησιμοποιούν συνδυασμό ισχυρά οξειδωτικών μέσων (π.χ H_2O_2 , O_3) με καταλύτες και ακτινοβολία (υπεριώδη, ορατή). Όπως προκύπτει από τη βιβλιογραφία, οι διεργασίες διοξειδίου του τιτανίου/υπεριώδους ακτινοβολία TiO_2/UV , υπεροξείδιο του υδρογόνου /υπεριώδους ακτινοβολία H_2O_2/UV και η αντίδραση Fenton είναι οι πιο δημοφιλείς στην επεξεργασία λυμάτων [25].

Πίνακας 2: Μέθοδοι Προηγμένων Διεργασιών Οξείδωσης

Hydrogen peroxide/UV light	Ozone/Titanium dioxide
Hydrogen peroxide/ozone	Fenton's reactions ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$)
Titanium dioxide/UV	Sonolysis
Ozone/UV	Ozone sonolysis
Ozone/UV/Hydrogen peroxide	Catalytic oxidation
Ozone/Titanium dioxide/Hydrogen peroxide	Supercritical water oxidation

Η ευρεία χρήση των AOPs τα τελευταία χρόνια οφείλεται στους παρακάτω λόγους [6]:

- 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. $\text{Cr(VI)} \rightarrow \text{Cr(III)}$]

Οι κυριότερες φυσικοχημικές παράμετροι της υδατικής μήτρας (νερό και υγρά απόβλητα) οι οποίες επηρεάζουν την απόδοση των Προηγμένων Διεργασιών Οξείδωσης είναι [8]:

- η συγκέντρωση χημικών ειδών (HCO_3^- , CO_3^{2-})
- το pH

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

Οι παραπάνω παράμετροι δρουν είτε παγιδεύοντας τις ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου, δρουν δηλαδή ως παρεμποδιστές (scavengers), είτε απορροφώντας την υπεριώδη ακτινοβολία η οποία απαιτείται για το σχηματισμό των ριζών υδροξυλίου [8].

1.6.1 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των Προηγμένων Διεργασιών Οξειδωσης

Τα πλεονεκτήματα των προηγμένων διεργασιών οξειδωσης είναι τα ακόλουθα [6]:

- 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 Προηγμένων Διεργασιών Οξειδωσης 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 Προηγμένων Διεργασιών Οξειδωσης είναι [6]:

- 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 [25]

- Οι ρίζες υδροξυλίου μπορεί να καταναλωθούν από εκτός στόχου ουσίες (scavenger) [25]
- Δεν είναι κατάλληλες για ορισμένες κατηγορίες τοξικών ενώσεων οι οποίες αντιστέκονται στη δράση των ριζών υδροξυλίου [25]

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.

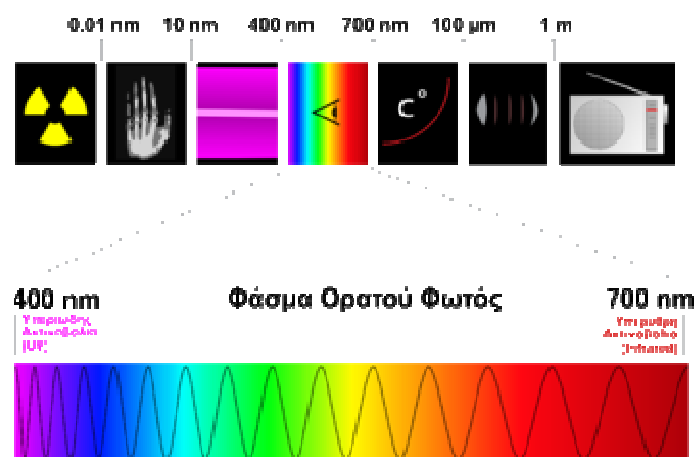
Στην παρούσα εργασία ασχοληθήκαμε με την τεχνολογία UV/H₂O₂ για την οποία ακολουθεί λεπτομερής περιγραφή.

1.7 Υπεριώδης ακτινοβολία

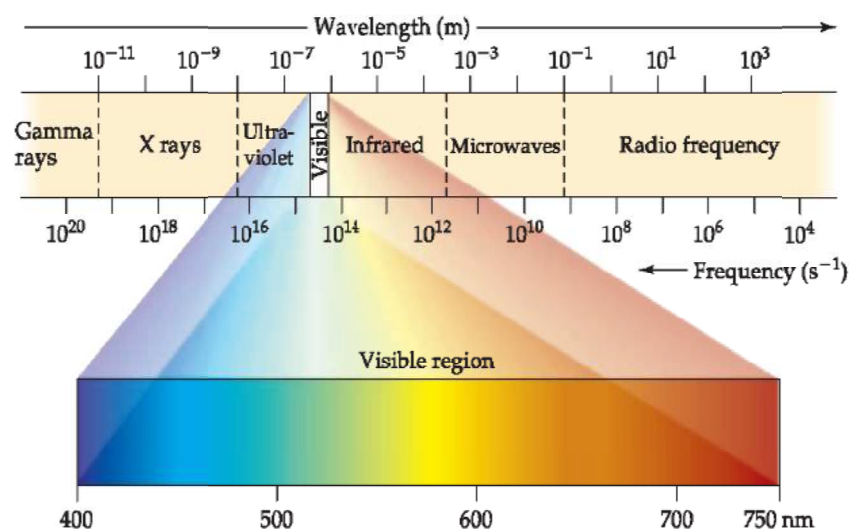
Υπεριώδης ακτινοβολία ονομάζεται η περιοχή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας της οποίας το μήκος κύματος στο κενό κυμαίνεται περίπου μεταξύ 380 και 60 νανομέτρων. Το όνομα προκύπτει από το φάσμα της ακτινοβολίας αυτής, που περιέχει μήκη κύματος με συχνότητες υψηλότερες από το ιώδες χρώμα του ορατού φάσματος. Οι συχνότητες αυτές δεν είναι ορατές στον άνθρωπο ωστόσο είναι ορατές για έναν αριθμό εντόμων και πουλιών. Υπάρχουν τρία είδη υπεριώδους ακτινοβολίας [9]:

- UV-A: Αυτή η ακτινοβολία κυμαίνεται στο κενό μεταξύ 315 και 400 νανόμετρα. Είναι το πιο ακίνδυνο είδος.
- UV-B: Αυτή η ακτινοβολία κυμαίνεται στο κενό μεταξύ 280 και 315 nm. Προκαλεί το μαύρισμα, αλλά μπορεί να γίνει επικίνδυνη.
- UV-C: Αυτή η ακτινοβολία κυμαίνεται στο κενό μεταξύ 40 nm και 280 nm . Είναι το πιο επικίνδυνο είδος της υπεριώδους ακτινοβολίας, καθώς με αυτήν έχουν επιτευχθεί εργαστηριακά μεταλλάξεις.

Κύρια πηγή υπεριώδους ακτινοβολίας είναι ο ήλιος. Φτάνει στη γη μέσω της επανεκπομπής της από τη στρατόσφαιρα. Αυτός είναι ο λόγος που η τρύπα του όζοντος είναι σοβαρό οικολογικό πρόβλημα.

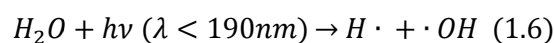


Εικόνα 2: Το φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας



Εικόνα 3: Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα

Ακόμα η περιοχή μεταξύ 100-200 nm (VUV) παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τις προηγμένες διεργασίες οξείδωσης, καθώς οι ακτινοβολίες αυτές απορροφούνται από το νερό, παράγοντας αντιδραστικά στοιχεία τα οποία επάγουν οξειδωτική αποικοδόμηση των διαλυμένων οργανικών ρύπων [26].



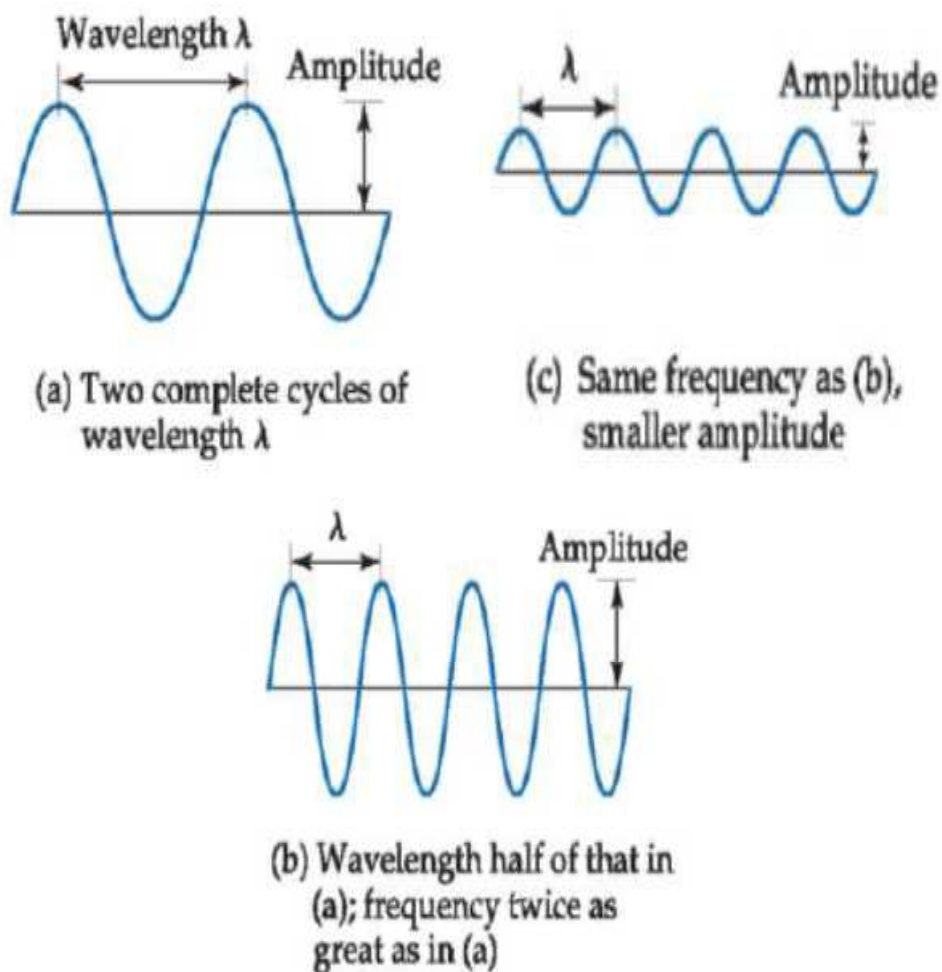
1.8 Φωτόλυση

Φωτόλυση είναι η διεργασία κατά την οποία μία ένωση (οργανική ή ανόργανη) απορροφάει φωτόνια ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και αυτό έχει ως αποτέλεσμα την πρόκληση χημικής αντίδρασης (οξειδωσης ή αναγωγής). Η ταχύτητα της αντίδρασης εξαρτάται από την απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας από την ένωση και την απόδοση κατά την οποία η απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας προκαλεί χημική αντίδραση. Κατά τη φωτόλυση μιας ουσίας, τα φωτόνια από μια πηγή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας δίνουν την ενέργεια η οποία απαιτείται έτσι ώστε να λάβει χώρα η αντίδραση. Τα φωτόνια της υπεριώδους ακτινοβολίας έχουν ενέργεια ικανή να προκαλέσει διάφορες χημικές αντιδράσεις.

Η αποτελεσματικότητα της φωτολυτικής αποδόμησης εξαρτάται από παράγοντες όπως το φάσμα απορρόφησης του ρύπου, την κβαντική απόδοση στη φωτόλυση, τη συγκέντρωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου και το είδος της υδατικής μήτρας [40]. 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. Οι φυσικές οργανικές ενώσεις του νερού (Natural Organic Mater, NOM) απορροφούν στην ορατή αλλά κυρίως στην υπεριώδη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Η απορρόφηση αυτή ποικίλει ανάλογα με τη φύση και την προέλευση των NOM.

Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία διαδίδεται με τη μορφή κυμάτων. Αποτελείται από ταλαντώσεις ηλεκτρικών και μαγνητικών πεδίων, οι οποίες διαδίδονται στο χώρο. Διακρίνεται σε ορατό φως, υπεριώδης και υπέρυθρη ακτινοβολία, ακτίνες Χ, ακτίνες Γ, μικροκύματα και ραδιοκύματα.

Κύμα είναι μια συνεχώς επαναλαμβανόμενη μεταβολή ή ταλάντωση μέσα σε ύλη ή σε ένα φυσικό πεδίο. Τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα μεταφέρουν ορμή και ενέργεια και χαρακτηρίζονται από το μήκος κύματός τους, λ (σε m) και τη συχνότητά τους, ν ή f (σε s^{-1} ή Hz).



1.9 Βασικές αρχές της φωτόλυσης

Το φως συμπεριφέρεται είτε ως κύμα είτε ως σωματίδιο. Η βασική εξίσωση της κυματικής είναι η παρακάτω:

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

όπου c : ταχύτητα του φωτός στο κενό, $c = 3.00 \times 10^8 \text{ m/s}$

λ : μήκος κύματος, σε m

ν : συχνότητα, σε $\text{Hz (s}^{-1}\text{)}$

Η περιοχή συχνοτήτων ή μηκών κύματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας ονομάζεται *ηλεκτρομαγνητικό φάσμα*. Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα εκτείνεται από τα ραδιοκύματα έως τις ακτίνες γάμμα (κατά σειρά ελαττούμενου μήκους κύματος).

Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία αποτελείται από «πακέτα» ενέργειας, τα οποία ονομάστηκαν *φωτόνια (photons)*. Η *Ενέργεια ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας* είναι:

$$E = h * \nu \quad (1.8)$$

Όπου h : η σταθερά του Planck με τιμή $6,62606957 \cdot 10^{-34}$ J·s.

Η ενέργεια της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας είναι κβαντισμένη. Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία συμπεριφέρεται και ως κύμα αλλά και ως σωματίδιο. Συνδυάζοντας τις Εξισώσεις (1.7) και (1.8) έχουμε:

$$E = \frac{h * c}{\lambda} \quad (1.9)$$

Η παραπάνω εξίσωση αναφέρεται στην ενέργεια ενός μόνο φωτονίου. Η ενέργεια της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας είναι αντιστρόφως ανάλογη του μήκους κύματός της.

Η υπεριώδης ακτινοβολία (*ultraviolet*, UV) ορίζεται ως η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκη κύματος από 100 έως 400 nm.

Χωρίζεται σε 4 υπο-περιοχές:

1. Vacuum UV (VUV): 100-200 nm
2. UV-C: 200-280 nm
3. UV-B: 280-315 nm
4. UV-A: 315-400 nm

Η UV-C απορροφάται τελείως από την στοιβάδα του όζοντος στην στρατόσφαιρα και δεν φτάνει στην επιφάνεια της γης. Είναι πολύ επικίνδυνη και καρκινογόνος για το δέρμα. Η UV-B ακτινοβολία διεισδύει στις εξωτερικές στοιβάδες του δέρματος (επιδερμίδα) και είναι το πρωταρχικό αίτιο πρόκλησης εγκαυμάτων από τον ήλιο. Στην επιφάνεια της γης φτάνει σε μικρότερα ποσά λόγω της απορρόφησης μεγάλου μέρους της από τη στοιβάδα του όζοντος. Και πάλι όμως αρκεί για να προκαλέσει ζημιά. Τέλος, η UV-A θεωρείται παλαιότερα ότι δεν είχε ιδιαίτερη επίδραση στο δέρμα. Τα τελευταία χρόνια όμως αποδείχθηκε ότι συνεισφέρει τα μέγιστα στις δερματικές βλάβες. Διεισδύει βαθύτερα στο δέρμα, φτάνοντας μέχρι το χόριο όπου πολλές διαδικασίες φωτογήρανσης λαμβάνουν χώρα.

Η UV-C ακτινοβολία είναι αποτελεσματική τόσο για την απολύμανση όσο και για την διάσπαση διαφόρων οργανικών ρύπων στο νερό. Η μικροβιοκτόνος δράση της UV-C ακτινοβολίας οφείλεται στην απορρόφησή της από το DNA των κυττάρων και στην παρεμπόδιση της αντιγραφής του. Η υπεριώδης ακτινοβολία με μήκη κύματος μικρότερα από 200 nm (Vacuum UV) απορροφάται από το νερό και ως εκ τούτου δεν μπορεί να εφαρμοστεί για την απολύμανσή του.

1.10 Αλληλεπιδράσεις του φωτός με τα μόρια του διαλύματος

Σύμφωνα με τον πρώτο νόμο της φωτοχημείας (νόμος Grotthus - Draper), μόνο το φως που απορροφάται από ένα μόριο είναι ικανό να προκαλέσει φωτοχημική μετατροπή. Κατά συνέπεια είναι απολύτως αναγκαίο να γνωρίζουμε ποσοτικά την απορρόφηση φωτός μιας ένωσης στα διάφορα μήκη κύματος. Τα ποσοτικά χαρακτηριστικά της απορρόφησης του φωτός στο διάλυμα από ένα συγκεκριμένο συστατικό εκφράζεται από το νόμο του Beer – Lambert. Ο νόμος των Lambert - Beer περιγράφει ποσοτικά την απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας από ένα διάλυμα το οποίο περιέχει μια διαλυμένη ουσία σε συγκέντρωση c (σε mol/L).

Έστω ότι στο διάλυμα προσπίπτει μονοχρωματική ακτινοβολία, δηλαδή ακτινοβολία ενός μόνο μήκους κύματος. Έστω P_{λ}^0 και P_{λ} η φασματική ισχύς της προσπίπτουσας και της διερχόμενης ακτινοβολίας αντίστοιχα:

$$P_{\lambda} = P_{\lambda}^0 * 10^{-[\alpha(\lambda) + \varepsilon(\lambda)c]*l} \quad (1.10)$$

Όπου

- P_{λ}^0 : φασματική ισχύς της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, σε $W \cdot m^{-1}$
- P_{λ} : φασματική ισχύς της διερχόμενης ακτινοβολίας, σε $W \cdot m^{-1}$
- $\alpha(\lambda)$: συντελεστής απορρόφησης (attenuation coefficient) του μέσου (διαλύτη), σε cm^{-1}
- $\varepsilon(\lambda)$: μοριακός συντελεστής απορρόφησης (molar absorption coefficient) της διαλυμένης ουσίας, σε $L/(mol \cdot cm)$
- c : συγκέντρωση της ένωσης, σε mol/L
- l : μήκος οπτικής διαδρομής, σε cm
- Ο εκθετικός όρος $[\alpha(\lambda) + \varepsilon(\lambda)c]l$ είναι αδιάστατο μέγεθος.
- Το άθροισμα $\alpha(\lambda) + \varepsilon(l)*C$ ονομάζεται συντελεστής απορρόφησης α (cm^{-1}) του μέσου

Στις περιπτώσεις όπου το μέσο (διαλύτης) δεν απορροφά ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία (όπως σε υδατική μήτρα νερού), τότε $\alpha(\lambda)=0$, άρα ο νόμος των Lambert-Beer γράφεται:

$$P_{\lambda} = P_{\lambda}^0 * 10^{-\varepsilon(\lambda)c*l} \quad (1.11)$$

Ο μοριακός συντελεστής απορρόφησης, $\varepsilon(\lambda)$ της διαλυμένης ουσίας είναι μια σταθερά της ουσίας η οποία εξαρτάται από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, το διαλύτη και το

pH. Εκφράζει την πιθανότητα η αλληλεπίδραση μεταξύ μορίων και φωτονίων να οδηγήσει σε απορρόφηση της ακτινοβολίας.

Συχνά ο νόμος των Lambert-Beer γράφεται ως εξής:

$$T(l) = \frac{P_\lambda}{P_\lambda^0} = 10^{-[\alpha(\lambda) + \varepsilon(\lambda)]c \cdot l} \quad (1.12)$$

$$A(\lambda) = -\log T(l) = -\log \frac{P_\lambda}{P_\lambda^0} = [\alpha(\lambda) + \varepsilon(\lambda) \cdot c] \cdot l \quad (1.13)$$

Όπου

$T(l)$: διαπερατότητα (transmittance), αδιάστατο μέγεθος

$A(\lambda)$: απορρόφηση (absorbance), αδιάστατο μέγεθος

Στην περίπτωση κατά την οποία το διάλυμα περιέχει περισσότερες από μία διαλυμένες ουσίες οι οποίες απορροφούν ακτινοβολία, η απορρόφηση του διαλύματος είναι αθροιστική.

Οπότε ισχύει:

$$A(\lambda) = [\varepsilon(\lambda)_1 c_1 + \varepsilon(\lambda)_2 c_2 + \dots] l \quad (1.14)$$

Ή

$$A(\lambda) = \sum_i \varepsilon(\lambda)_i c_i l \quad (1.15)$$

Ο νόμος των Lambert-Beer δεν ισχύει για πυκνά διαλύματα ($C > 0,01 \text{ M}$), διότι σε αυτά οι αποστάσεις μεταξύ των σωματιδίων που απορροφούν γίνονται τόσο μικρές ώστε καθένα από αυτά να επηρεάζει την κατανομή φορτίου στα γειτονικά σωματίδια και συνεπώς και την ικανότητα τους να απορροφούν ακτινοβολία ορισμένου μήκους κύματος. Στην περίπτωση αυτή η γραμμική σχέση μεταξύ απορρόφησης και συγκέντρωσης παύει να ισχύει [39].

1.11 Κβαντική απόδοση

Η *κβαντική απόδοση* (*quantum yield*), $\Phi(\lambda)$ μιας φωτοχημικής αντίδρασης είναι μια από τις πιο σημαντικές παραμέτρους στον καθορισμό της απόδοσης μιας φωτοχημικής διεργασίας. Ορίζεται ως ο αριθμός των moles της ένωσης τα οποία αντιδρούν προς τον αριθμό των moles φωτονίων (einstein) τα οποία απορροφούνται από το σύστημα:

$$\Phi(\lambda) = \frac{\text{mol της ένωσης που αντιδρούν φωτοχημικά}}{\text{mol φωτονίων που απορροφούνται}} \quad (1.16)$$

Η κβαντική απόδοση είναι αδιάστατο μέγεθος, δηλαδή δεν έχει μονάδες μέτρησης.

Η κβαντική απόδοση μπορεί να οριστεί ως ο ρυθμός φωτοχημικής μετατροπής της ένωσης (ταχύτητα της φωτοχημικής αντίδρασης) προς το ρυθμό απορρόφησης φωτονίων από το σύστημα:

$$\Phi(\lambda) = \frac{-\frac{dC}{dt}}{\frac{q_p^0}{V} [1 - 10^{-A(\lambda)}]} \quad (1.17)$$

Όπου

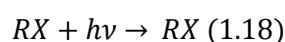
- $-dC/dt$ η ταχύτητα της φωτοχημικής αντίδρασης, σε mol/(L·s).
- q_p^0 : η *προσπίπτουσα ροή φωτονίων (incident photon flux)*, η οποία ορίζεται ως ο αριθμός των moles των φωτονίων (einstein) οσοποιος προσπίπτει στο σύστημα στη μονάδα του χρόνου, μονάδες στο SI, mol/s ή einstein/s.
- V ο όγκος του συστήματος, σε L.
- Ο όρος $q_p^0 [1 - 10^{-A(\lambda)}]/V$ εκφράζει το ρυθμό απορρόφησης φωτονίων από το σύστημα.

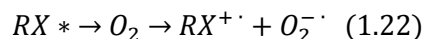
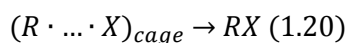
Η κβαντική απόδοση εξαρτάται από τα μήκος κύματος της ακτινοβολίας, το pH του διαλύματος, τη συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας, τη θερμοκρασία, το διαλύτη και τη συγκέντρωση το διαλυμένου οξυγόνου.

Για τον υπολογισμό της κβαντικής απόδοσης, υπολογίζεται ο ρυθμός ροής φωτονίων (photon fluence rate), $E_{p,0}$ ή η ροή φωτονίων (photon flux), q_p^0 , της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Ο ρυθμός ροής φωτονίων μετريέται με κατάλληλα όργανα μέτρησης (ραδιόμετρα, radiometers) και με χημικές μεθόδους (chemical actinometry).

1.12 Μηχανισμοί αντίδρασης στη φωτόλυση με UV ακτινοβολία

Η ηλεκτρονικά διεγερμένη κατάσταση RX^* που παράγεται κατά την απορρόφηση ακτινοβολίας, είναι εξαιρετικά ενεργητική και δύναται είτε να επανέλθει στην αρχική (θεμελιώδη) κατάσταση μέσω φυσικών διαδικασιών (όπως φθορισμός, φωσφορισμός ή non-radiative deactivation) είτε να υποβληθεί σε θερμές χημικές αντιδράσεις. Οι πιο συνηθισμένες χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη διαδικασία διέγερσης περιγράφονται παρακάτω [26]:





Το σπάσιμο του ομολυτικού δεσμού (Αντίδραση 1.19), αποτελεί τον κύριο χημικό μηχανισμό και εμφανίζεται στο 'κλουβί' του διαλύτη. Οι ρίζες που διαφεύγουν από το 'κλουβί' του διαλύτη υφίστανται περαιτέρω οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Οι οργανικοί ρύποι μπορεί να υποβληθούν σε διαφορετικούς μηχανισμούς αντίδρασης ανάλογα με την παρουσία ή απουσία διαλυμένου οξυγόνου, παράγοντας διαφορετικά τελικά προϊόντα [26].

1.13 Κινητική των φωτοχημικών αντιδράσεων

Η ταχύτητα της αντίδρασης γράφεται ως εξής:

$$r(\lambda) = \left(-\frac{dc}{dt} \right)_{\lambda} = I_a(\lambda) * \Phi(\lambda) \quad (1.24)$$

Όπου:

- $r(\lambda)$: η ταχύτητα της φωτοχημικής αντίδρασης, σε mol/(L·s)
- c : η συγκέντρωση της ουσίας, σε mol/L
- $I_a(\lambda)$: ο αριθμός mol φωτονίων ανά μονάδα όγκου και χρόνου ο οποίος απορροφάται από την ένωση R, σε mol/(L·s)
- $\Phi(\lambda)$: η κβαντική απόδοση, αδιάστατο

Ο αριθμός mol φωτονίων ανά μονάδα όγκου και χρόνου ο οποίος απορροφάται από την ένωση, $I_a(\lambda)$, μετρημένος σε mol/(L·s), είναι ανάλογος:

- με την προσπίπτουσα ταχύτητα ροής φωτονίων (photon fluence rate), $E_{p,o}^0$, σε $\text{mol}/(\text{dm}^2 \cdot \text{s})$
- με την επιφάνεια S προς τον όγκο V του αντιδραστήρα, S/V , σε dm^{-1}
- με το κλάσμα της ακτινοβολίας η οποία απορροφάται από το σύστημα (διαλύτης και διαλυμένη ουσία), $F_s(\lambda)$
- με το κλάσμα της ακτινοβολίας η οποία απορροφάται από τη διαλυμένη ουσία, $F_c(\lambda)$

Με βάση τα παραπάνω έχουμε:

$$I_a(\lambda) = E_{p,o}^0(S/V)F_s(\lambda)F_c(\lambda) \quad (1.25)$$

$$r(\lambda) = \left(-\frac{dc}{dt}\right)_\lambda = E_{p,o}^0(S/V)F_s(\lambda)F_c(\lambda)\Phi(\lambda) \quad (1.26)$$

Ισχύει:

$$E_{p,o}^0 \frac{S}{V} = \frac{q_p}{V} \quad (1.27)$$

Κατά συνέπεια, η εξίσωση της κινητικής των φωτοχημικών αντιδράσεων μπορεί να γραφτεί ως εξής:

$$r(\lambda) = \left(-\frac{dc}{dt}\right)_\lambda = \left(q_p^0/V\right)F_s(\lambda)F_c(\lambda)\Phi(\lambda) \quad (1.28)$$

Έστω $E_{p,o}^0$ και $E_{p,o}$ η ταχύτητα ροής φωτονίων της προσπίπτουσας και της διερχόμενης ακτινοβολίας αντίστοιχα. Η ροή φωτονίων η οποία απορροφάται από το σύστημα είναι $E_{p,o}^*$.

Το κλάσμα της ακτινοβολίας το οποίο απορροφάται από το σύστημα, $F_s(\lambda)$, ισούται με:

$$F_s(\lambda) = \frac{E_{p,o}^*}{E_{p,o}^0} = 1 - 10^{-[\alpha(\lambda) + \varepsilon(\lambda)c]l} = 1 - 10^{-A(\lambda)} \quad (1.29)$$

Το κλάσμα της ακτινοβολίας το οποίο απορροφάται από την διαλυμένη ουσία, $F_c(\lambda)$, ισούται με:

$$F_c(\lambda) = \frac{\varepsilon(\lambda)c}{\alpha(\lambda) + \varepsilon(\lambda)c} \quad (1.30)$$

Με βάση τα παραπάνω, η ταχύτητα της φωτοχημικής αντίδρασης γράφεται ως εξής:

$$-\frac{dc}{dt} = E_{p,o}^0(S/V)\{1 - 10^{-[\alpha(\lambda) + \varepsilon(\lambda)c]l}\} \frac{\varepsilon(\lambda)c}{\alpha(\lambda) + \varepsilon(\lambda)c} \Phi(\lambda) \quad (1.31)$$

Στις περισσότερες περιπτώσεις οργανικών ρύπων στο νερό, η απορρόφηση του διαλύματος είναι πολύ μικρή, λόγω κυρίως της πολύ μικρής συγκέντρωσης του οργανικού ρύπου. Στην περίπτωση αυτή το κλάσμα της ακτινοβολίας η οποία απορροφάται από το σύστημα (διαλύτης και διαλυμένη ουσία), $F_s(\lambda)$ μπορεί να απλοποιηθεί ως εξής:

$$(\text{Αλλάζουμε τη βάση του εκθετικού όρου } 10^x = e^{x \ln 10} = e^{2.303x}.)$$

$$F_s(\lambda) = 1 - e^{-2.303[\alpha(\lambda) + \varepsilon(\lambda)c]l} \quad (1.32)$$

Θέτουμε ότι $-2.303[\alpha(\lambda) + \varepsilon(\lambda)c]l = x$, οπότε έχουμε:

$$F_s(\lambda) = 1 - e^{-x} \quad (1.33)$$

Γράφουμε τον όρο e^{-x} ως σειρά Taylor ως εξής:

$$e^{-x} = 1 - x + \frac{x^2}{2!} - \frac{x^3}{3!} + \dots \quad (1.34)$$

Στην περίπτωση κατά την οποία το υδατικό διάλυμα της οργανικής ένωσης R εμφανίζει σχετικά μικρή απορρόφηση, $A(\lambda) < 0,02$, δηλαδή $x < 0,02$ τότε οι όροι $x^2/2!$, $x^3/3!$, ... είναι πολύ μικροί συγκρινόμενοι με το x και μπορούν να παραληφθούν. Έτσι, είναι:

$$F_s(\lambda) = 1 - e^{-x} = 1 - (1 - x) = x \Leftrightarrow$$

$$F_s(\lambda) = x = 2.303[\alpha(\lambda) + \varepsilon(\lambda)c]l \quad (1.35)$$

Κατά συνέπεια έχουμε:

$$-\frac{dc}{dt} = 2.303E_{p,o}^0(S/V)l\Phi(\lambda)\varepsilon(\lambda)c \quad (1.36)$$

$$\text{Θέτω } 2.303E_{p,o}^0(S/V)l\Phi(\lambda)\varepsilon(\lambda) = k_a(\lambda) \text{ σε } s^{-1}.$$

Στην περίπτωση αυτή η αντίδραση ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης:

$$c_t = c_0 e^{-k_a(\lambda)t} \quad (1.37)$$

Η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης $k_a(\lambda)$ εξαρτάται:

- από το ρυθμό ροής φωτονίων στον αντιδραστήρα

- από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα και το αποτελεσματικό (effective) μήκος της οπτικής διαδρομής
- από την κβαντική απόδοση και την απορρόφηση της ουσίας στο συγκεκριμένο μήκος κύματος

Οι φωτοαντιδραστήρες οι οποίοι χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων σχεδιάζονται κατά τέτοιο τρόπο ώστε όλη η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία η οποία εκπέμπεται από τις λάμπες να παραμένει μέσα στον αντιδραστήρα και να απορροφάται. Αυτό επιτυγχάνεται με τη χρήση κατάλληλων επιφανειών ανάκλασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Κατά συνέπεια, η αποτελεσματική οπτική διαδρομή (effective path length) την οποία ακολουθεί η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μέσα στον αντιδραστήρα είναι πολύ μεγαλύτερη από τις φυσικές διαστάσεις του αντιδραστήρα. Η ακτινοβολία ανακλάται στα τοιχώματα του αντιδραστήρα και επανέρχεται στο προς επεξεργασία διάλυμα μέχρι να απορροφηθεί εντελώς.

Στην περίπτωση αυτή, κατά την οποία η αποτελεσματική οπτική διαδρομή είναι σχετικά μεγάλη, αυξάνεται και η απορρόφηση του διαλύματος. Τότε, ο εκθετικός όρος της κινητικής εξίσωσης πλησιάζει προς το μηδέν. Επίσης, αν η απορρόφηση του διαλύτη θεωρηθεί αμελητέα συγκρινόμενη με την απορρόφηση της διαλυμένης ουσίας, τότε η κινητική εξίσωση απλοποιείται ως εξής:

$$-\frac{dc}{dt} = E_{p,o}^0(S/V)\Phi(\lambda) \quad (1.38)$$

Στην περίπτωση αυτή η ταχύτητα της αντίδρασης είναι ανεξάρτητη της συγκέντρωσης της ουσίας και ως εκ τούτου ακολουθεί κινητική μηδενικής τάξης.

$$-\frac{dc}{dt} = E_{p,o}^0(S/V)\Phi(\lambda) \Leftrightarrow -dc = E_{p,o}^0(S/V)\Phi(\lambda) dt$$

$$\Leftrightarrow -\int_{c_0}^{c_t} dc = E_{p,o}^0(S/V)\Phi(\lambda) \int_0^t dt$$

$$c_0 - c = E_{p,o}^0(S/V)\Phi(\lambda) t \quad (1.39)$$

Η ταχύτητα της αντίδρασης εξαρτάται από:

- ο ρυθμό ροής φωτονίων στον αντιδραστήρα
- την κβαντική απόδοση [8]

1.14 Χρήσεις της UV Ακτινοβολίας

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 ΗΠΑ χρησιμοποιείται κυρίως στην επεξεργασία ρύπων (όπως είναι οι MTBE και NDMA) σε υπόγεια ύδατα [39]. 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 [8]:

- Είναι αποτελεσματική στην αδρανοποίηση ενός μεγάλου εύρους μικροοργανισμών που απαντώνται στο νερό και στα υγρά απόβλητα, συμπεριλαμβανομένων μικροοργανισμών ανθεκτικών στην απολύμανση με χλωρίωση (*C. parvum*, *G. lambia*)
- Δεν απαιτείται η προσθήκη χημικών οξειδωτικών αντιδραστηρίων
- Μειώνεται ο κίνδυνος από την παραγωγή, μεταφορά, αποθήκευση και χειρισμό τοξικών χημικών αντιδραστηρίων (π.χ Cl_2 , O_3)
- Πολύ μικροί χρόνοι επαφής (της τάξης των ελαχίστων δευτερολέπτων)
- 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 [8]:

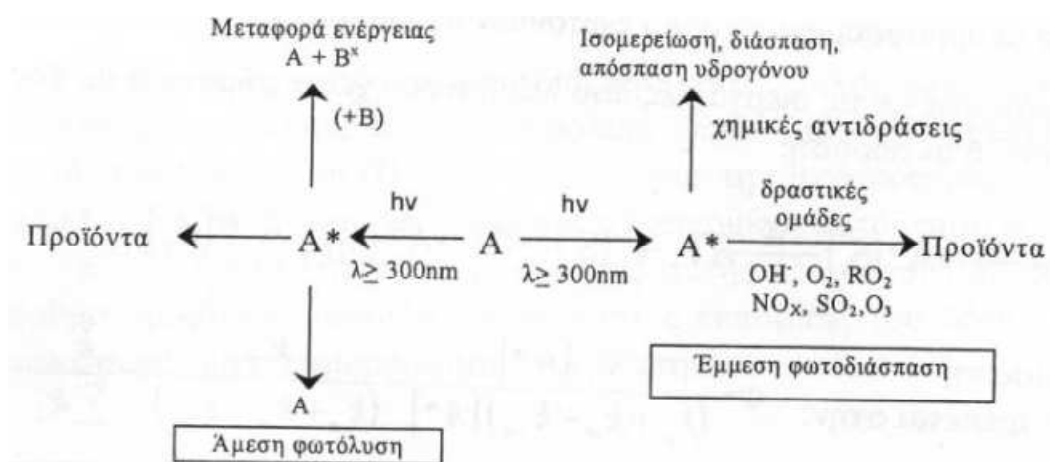
- Δεν υπάρχει υπολειμματική συγκέντρωση του απολυμαντικού για την προστασία του νερού στο δίκτυο παροχής και κατανάλωσης
- Σε μερικές περιπτώσεις μικροοργανισμών παρατηρείται αναγέννησή τους στο σκοτάδι
- Επηρεάζεται σημαντικά από την ύπαρξη αιωρούμενων στερεών και θολότητας

Όσο αφορά την επεξεργασία υγρών αποβλήτων, η ακτινοβολία UV-C έχει χρησιμοποιηθεί για την φωτόλυση οργανικών και ανόργανων ρύπων όπως [8]:

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

1.15 Φωτοχημεία σε περιβαλλοντικά συστήματα

Η φωτοδιάσπαση των ρύπων στα φυσικά υποστρώματα μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε με απ' ευθείας απορρόφηση του φωτός από την ένωση (άμεση φωτόλυση), είτε με αλληλεπίδρασή τους με άλλα συστατικά που βρίσκονται σε διεγερμένη κατάσταση (έμμεση φωτοδιάσπαση) [12].



Εικόνα 4: Φωτοχημεία σε περιβαλλοντικά συστήματα

1.16 Πηγές υπεριώδους ακτινοβολίας

Η σωστή επιλογή του κατάλληλου λαμπτήρα είναι ιδιαίτερης σημασίας. Θα πρέπει, λοιπόν, να λαμβάνονται υπόψη οι εξής παράγοντες [39]:

- 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

Οι πηγές υπεριώδους ακτινοβολίας οι οποίες χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων είναι κυρίως οι εξής:

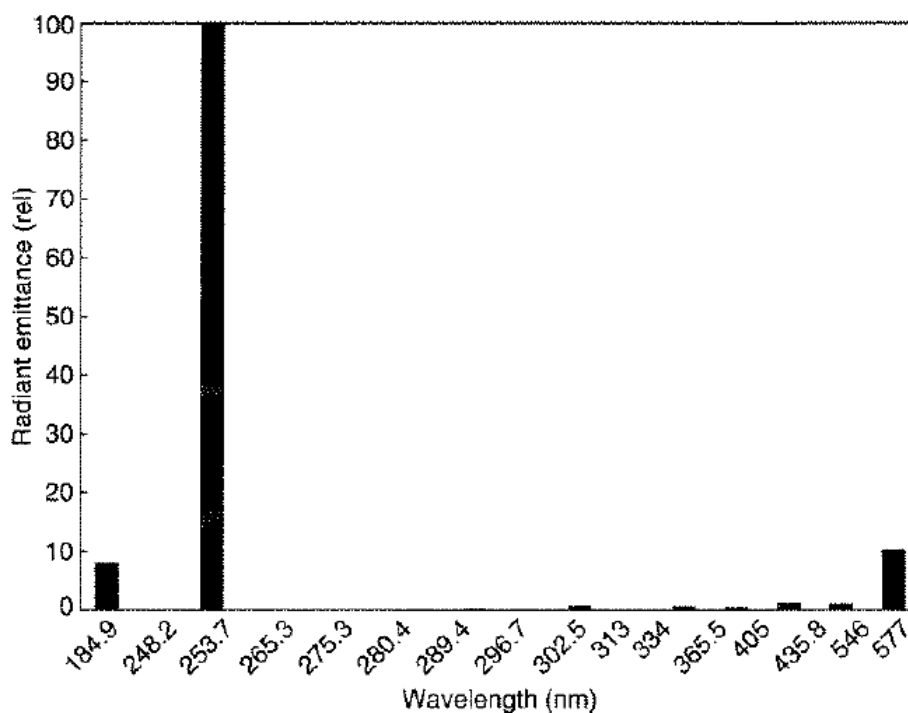
1. Λάμπες υδραργύρου χαμηλής πίεσης (low pressure mercury lamps) και χαμηλής ισχύος
2. Λάμπες υδραργύρου χαμηλής πίεσης (low pressure mercury lamps) και υψηλής ισχύος
3. Λάμπες υδραργύρου μεσαίας πίεσης (medium- pressure mercury lamps) και υψηλής ισχύος

Οι πιο συνηθισμένες από αυτές είναι οι λάμπες υδραργύρου χαμηλής πίεσης και χαμηλής ισχύος. Οι λάμπες αυτές είναι ίδιες με τις κοινές λάμπες φθορισμού χωρίς το εσωτερικό φθοριστικό υλικό.

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

1.16.1 Λάμπες υδραργύρου χαμηλής πίεσης (low pressure mercury lamps)

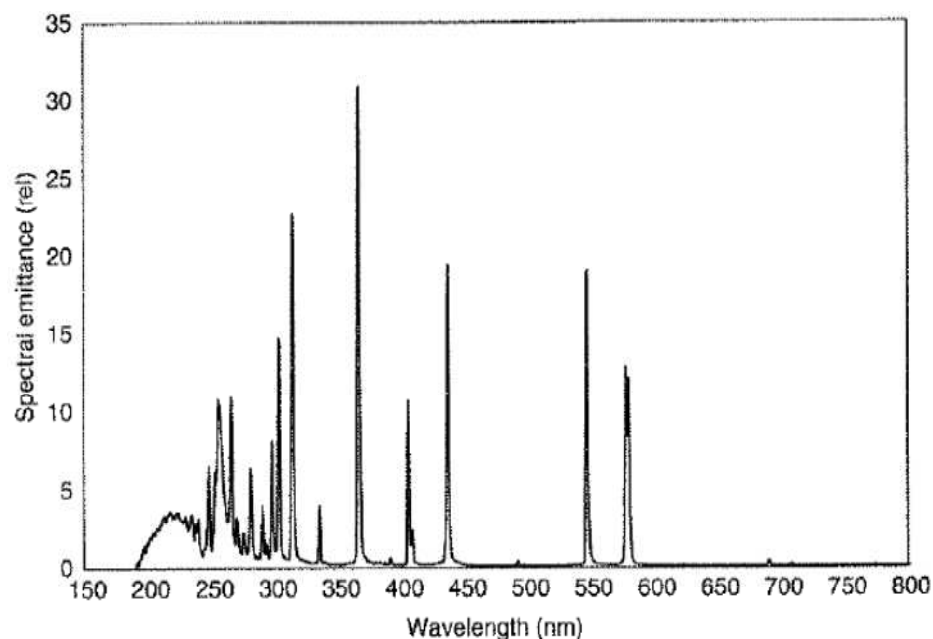
Οι λάμπες υδραργύρου χαμηλής πίεσης περιέχουν μίγμα αερίου, που αποτελείται από αδρανές αέριο, συνήθως αργό (Ar), και υδράργυρο (Hg) σε χαμηλές πιέσεις που κυμαίνονται μεταξύ 0,001-13 mbar. Εκπέμπουν σχεδόν μονοχρωματική ακτινοβολία στην UV-C περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, κυρίως στα 253,7 nm σε ποσοστό 85 – 90 % και στα 184,9 nm σε ποσοστό 7 – 10 %. Η ακτινοβολία με μήκος κύματος 184,9 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 $\cdot OH$, 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 [39, 8].



Εικόνα 5: Φάσμα εκπομπής λάμπας υδραργύρου χαμηλής πίεσης [26]

1.16.2 Λάμπες υδραργύρου μεσαίας πίεσης (medium pressure mercury lamps)

Οι λάμπες υδραργύρου μεσαίας πίεσης περιέχουν αδρανές αέριο και υδράργυρο σε πίεση περίπου 1,33 bar. Εκπέμπουν ένα ευρύ φάσμα πολυχρωματικής ακτινοβολίας από την υπεριώδη ακτινοβολία κενού (VUV) έως την υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. 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 [39, 8].



Εικόνα 6: Φάσμα εκπομπής λάμπας υδραργύρου μεσαίας πίεσης [26]

1.17 Εφαρμογή των Προηγμένων Διεργασιών Οξείδωσης στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων

1.17.1 Η διεργασία H_2O_2/UV

Η αποτελεσματικότητα της άμεσης φωτόλυσης συχνά ενισχύεται όταν η ακτινοβολήση 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 [24]. Η παραγωγή των ριζών μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω της φωτόλυσης του υδροξειδίου του υδρογόνου, H_2O_2 και του όζοντος, O_3 . Παρ' όλα αυτά, η διεργασία UV/O_3 μειονεκτεί διότι το όζον είναι ασταθές αέριο και πρέπει να παράγεται επί τόπου (in situ). Αντίθετα, το H_2O_2 μπορεί να μεταφερθεί και να αποθηκευτεί με ασφάλεια, ενώ οι οξειδωτικές του ιδιότητες είναι ισοδύναμες με εκείνες του όζοντος. Επιπλέον, η μεγάλη διαλυτότητα του H_2O_2 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 [28]. 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

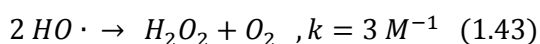
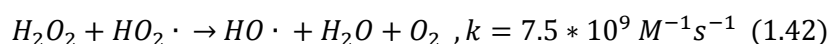
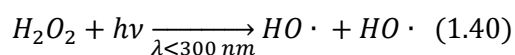
χειρισμός, καταστούν τη διεργασία UV/ H₂O₂ μια από τις συχνότερα εφαρμόσιμες μεθόδους επεξεργασίας του νερού και των αποβλήτων ανάμεσα στις προχωρημένες οξειδωτικές μεθόδους [29, 12, 42].

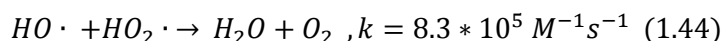
Εκτός από εργαστηριακής κλίμακας εφαρμογές των μεθόδων αυτών, διατίθενται στο εμπόριο μεγάλης κλίμακας εφαρμογές, καθώς επίσης και συνδυαστικές εφαρμογές (O₃/H₂O₂ /UV). Λόγω του υψηλού κόστους του H₂O₂ η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται συνήθως ως στάδιο προ-επεξεργασίας πριν τη βιολογική επεξεργασία [30]. 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 H₂O₂ [25].

Η διεργασία UV/H₂O₂ περιλαμβάνει την προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου (H₂O₂), και στη συνέχεια τη φωτόλυσή του υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας, UV (200 – 280 nm). Η φωτόλυση του υπεροξειδίου του υδρογόνου, υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας, UV, οδηγεί στο σχηματισμό ελευθέρων ριζών υδροξυλίου, HO•. Η διεργασία αυτή έχει μελετηθεί και εφαρμόζεται στην επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων.

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

Η διεργασία UV/H₂O₂ περιλαμβάνει το σχηματισμό ελευθέρων ριζών υδροξυλίου, HO•, μέσω της φωτόλυσης του H₂O₂ υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας, σύμφωνα με την αντίδραση:





Ο σχηματισμός ελευθέρων ριζών υδροξυλίου, κατ' αυτόν τον τρόπο είναι ο πιο άμεσος τρόπος σχηματισμού τους. Κατά τη φωτόλυση του H_2O_2 υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας, σχηματίζονται ρίζες υδροξυλίου με ομολυτική σχάση του δεσμού μεταξύ των ατόμων οξυγόνου του H_2O_2 .

Σύμφωνα με την παραπάνω αντίδραση (1.40) δύο 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 [31]. Το H_2O_2 έχει σχετικά μικρό μοριακό συντελεστή απορρόφησης ϵ ($\epsilon = 19,6 M^{-1} cm^{-1}$ σε μήκος κύματος 253,7 nm, συνηθισμένες τιμές ϵ οργανικών ενώσεων: 1000-10000 $M^{-1} cm^{-1}$). Αυτό σημαίνει ότι για να σχηματιστεί επαρκής 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 [6]. Ωστόσο, υψηλή συγκέντρωση H_2O_2 προκαλεί παρεμπόδιση στο σχηματισμό ελεύθερων ριζών υδροξυλίου, με αποτέλεσμα η απόδοση της διεργασίας να μειώνεται, καθώς οι ρίζες υπεροξειδίου (HO_2^{\cdot}) που σχηματίζονται δεν είναι τόσο ενεργές όσο είναι οι ρίζες $OH \cdot$ [6, 25].

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 [6].

Η τεχνική UV/ H_2O_2 μπορεί να εφαρμοστεί στις παρακάτω περιπτώσεις:

- Μελέτες απομάκρυνσης φυσικών οργανικών ενώσεων (natural organic matter, NOM, χουμικά οξέα) από πόσιμο νερό με τη χρήση UV/ H_2O_2
- Απομάκρυνση βαφών [25]
- MTBE
- Διάσπαση οργανικών ενώσεων στο νερό και στα υγρά απόβλητα:
 - ✓ αρωματικές ενώσεις (βενζόλιο, τολουόλιο)

- ✓ χλωριωμένες αλειφατικές και αρωματικές ενώσεις (τριχλωρο-αιθυλένιο, χλωροβενζόλιο).
- ✓ φαινόλες και χλωριωμένες φαινόλες
- ✓ νιτρο-αρωματικές ενώσεις (νιτρο-βενζόλιο, νιτρο-τολουόλιο, δινιτρο-τολουόλιο)
- ✓ διαταρακτές της ενδοκρινικής δράσης (endocrine disrupting compounds EDCs)
- ✓ φυτοφάρμακα
- Επεξεργασία υγρών αποβλήτων:
 - ✓ Απόβλητα ελαιοτριβείων, κατεργασίας ελιάς και διαλυμάτων φαινολικών ενώσεων
 - ✓ Απόβλητα κλωστοϋφαντουργείων: Αποχρωματισμός, απομάκρυνση της τοξικότητας, βελτίωση της βιο-διάσπασης - Υψηλή απομάκρυνση COD, μικροί χρόνοι αντίδρασης
 - ✓ Απόβλητα χαρτοβιομηχανιών
 - ✓ Διασταλαγμάτων ΧΥΤΑ (landfill leachates)

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

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

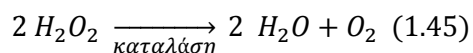
1.17.2 Υπεροξείδιο του υδρογόνου

Το υπεροξείδιο του υδρογόνου [55] (*hydrogen peroxide*), κοινά γνωστό σαν οξιζενέ, είναι ανόργανη χημική ένωση που περιέχει υδρογόνο και οξυγόνο, με χημικό τύπο H_2O_2 . Είναι το απλούστερο υπεροξείδιο, δηλαδή μια χημική ένωση που περιέχει δεσμό O-O, αποκαλούμενο και με τον όρο «υπεροξειδική γέφυρα».



Εικόνα 7: Χημική Δομή του Υπεροξειδίου του Υδρογόνου

Είναι επίσης ένα ισχυρό οξειδωτικό. Το καθαρό υπεροξείδιο του υδρογόνου, στις συνηθισμένες συνθήκες, δηλαδή σε θερμοκρασία 25°C και υπό πίεση 1 atm, είναι ένα διαυγές υγρό, λίγο πιο πυκνότερο από το νερό. Σε αραιό διάλυμα, φαίνεται άχρωμο. Εξαιτίας των οξειδωτικών του ιδιοτήτων, το υπεροξείδιο του υδρογόνου χρησιμοποιείται συχνά ως ένα λευκαντικό ή καθαριστικό μέσο. Η οξειδωτική του δυναμικότητα είναι τόσο ισχυρή ώστε θεωρείται ένα πολύ δραστικό οξυγονωτικό χημικό είδος. Γι' αυτό το λόγο το «πυκνό υπεροξείδιο του υδρογόνου» (high-test peroxide) χρησιμοποιήθηκε ως ένα οξειδωτικό για πυραύλους [34]. Πολλοί ζωντανοί οργανισμοί παράγουν φυσιολογικά υπεροξείδιο του υδρογόνου, ως ένα παραπροϊόν του οξειδωτικού μεταβολισμού. Σχεδόν όλοι οι ζωντανοί οργανισμοί (ειδικότερα, όλοι όσοι είναι προαιρετικά ή και υποχρεωτικά αερόβιοι), διαθέτουν το ένζυμο καταλάση (ή και άλλες υπεροξειδάσες), που ακίνδυνα και καταλυτικά αποσυνθέτουν χαμηλές συγκεντρώσεις υπεροξειδίου του υδρογόνου σε νερό και οξυγόνο:



Κάποτε, η πιο συνηθισμένη οικιακή χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου ήταν για απολύμανση τραυμάτων, αλλά πλέον θεωρείται ότι επιβραδύνει την επούλωση, επηρεάζοντας (αρνητικά) την ανάπτυξη του ιστού, μέσω αρκετών πιθανών παραγόντων.

Το υπεροξείδιο επίσης χρησιμοποιείται ως λευκαντικό για την λεύκανση του πολτού από τον οποίο παράγεται χαρτί. Σε αραιό υδατικό διάλυμα χρησιμοποιείται ως αντισηπτικό, γνωστό με την ονομασία οξυζενέ. Το Οξυζενέ είναι υδατικό διάλυμα του υπεροξειδίου του υδρογόνου 3% κατά βάρος. Το υπεροξείδιο χρησιμοποιείται επίσης στην πυραυλική τεχνολογία, στα υγρά καύσιμα των πυραύλων αλλά και σε σύγχρονες μεθόδους λεύκανσης των δοντιών [55].

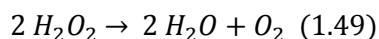
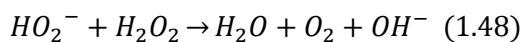
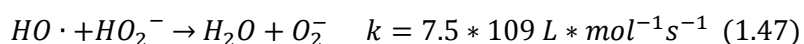
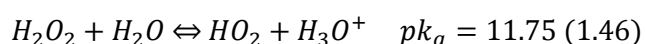
Πίνακας 3: Χαρακτηριστικά και Ιδιότητες του Υπεροξειδίου του Υδρογόνου (H₂O₂)

Χημικά Χαρακτηριστικά	
Χημικός Τύπος	H ₂ O ₂
Μοριακή Μάζα	34.0147 amu
Αριθμός CAS	7722 – 84 – 1
SMILES	OO
Αριθμός EINECS	231 – 765 – 0
PubChem CID	784
ChemSpider ID	763
Δομή	
Διπολική Ροπή	2.26 D
Φυσικές ιδιότητες	
Σημείο Τήξης	-0.43 °C
Σημείο Βρασμού	150.2 °C
Πυκνότητα	1,450 kg/m ³ (20 °C, καθαρό)
Διαλυτότητα στο νερό	Αναμείξιμο
Διαλυτότητα σε άλλους διαλύτες	Διαλυτόσε Διαιθυλαιθέρα Αιθανόλη
	Αδιάλυτο στον πετρελαϊκό αιθέρα
Ιξώδες	1,245 cP (20 °C)
Δείκτης Διάθλασης, n _D	1,4061 (0 °C)

Τάση Ατμών	1740 kPa (21 °C)
Χημικές ιδιότητες	
pK _a	11.75
Ελάχιστη θερμοκρασία Ανάφλεξης	Μη αναφλέξιμο

1.17.3 Επίδραση του pH

Η μεταβολή του pH του διαλύματος επηρεάζει την απόδοση της διεργασίας λόγω της αλλαγής της κατανομής των ανθρακικών / διττανθρακικών ιόντων. Αύξηση του pH του διαλύματος επιφέρει αύξηση της συγκέντρωσης των ανθρακικών ιόντων (CO₃²⁻) με αποτέλεσμα η απόδοση της διεργασίας να μειώνεται, μιας και τα CO₃²⁻ είναι ισχυρότερη παγίδα των ριζών υδροξυλίου (scavenger) σε σύγκριση με τα ιόντα HCO₃⁻ [35]. Επιπλέον, σε αλκαλικό μέσο το H₂O₂ διίσταται (Αντίδραση 2.29) με αποτέλεσμα να σχηματιστεί το υδροϋπεροξειδίο ανιόν (HO₂⁻, Φ=1) το οποίο αντιδρά και παγιδεύει τις ρίζες HO• (Αντίδραση 2.30) [55] κατά δύο τάξεις μεγέθους ταχύτερα από ότι οι ρίζες HO• αντιδρούν με το H₂O₂ [36]. Ακόμη, τα HO₂⁻ μπορούν να προκαλέσουν την αποδόμηση του H₂O₂ (Αντίδραση 2.31) [33]. Επίσης, το ποσοστό της αυτοδιάσπασης του H₂O₂ εμφανίζει ιδιαίτερη αύξηση με αύξηση του pH του διαλύματος (Αντίδραση 1.49) [33].



1.18 Φαρμακευτικές ουσίες

Τα φάρμακα είναι χημικές ενώσεις οι οποίες χρησιμοποιούνται για διάγνωση, θεραπεία, πρόληψη ασθενειών και είναι πολύ σημαντικά για την καλύτερη διαβίωση του ανθρώπου. Με την βοήθεια των φαρμάκων ο άνθρωπος κατάφερε να αυξήσει τον μέσο όρο της ζωής του καθώς αντιμετώπισε ασθένειες οι οποίες πριν την ανάπτυξη της φαρμακευτικής θα οδηγούσαν στον θάνατο. Επίσης συνέβαλαν στην βελτίωση της ποιότητας ζωής καθώς αντιμετώπισε και χειρίστηκε καλύτερα τα προβλήματα υγείας του. Οι φαρμακευτικές ουσίες ταξινομούνται σε δύο κατηγορίες: σε αυτές που χρησιμοποιούνται από τους ανθρώπους και σε αυτές που χορηγούνται στα ζώα. Οι μεν φαρμακευτικές ουσίες που χρησιμοποιούνται από τον άνθρωπο καθώς και οι μεταβολίτες τους, καταλήγουν στο περιβάλλον μέσω των λυμάτων των μονάδων παραγωγής τους, των νοσοκομείων, καθώς και των αστικών λυμάτων. Τα κτηνιατρικά φάρμακα δε, οδηγούνται πιο άμεσα στο περιβάλλον, όπως για παράδειγμα μέσω των ενισχυτών ανάπτυξης που χορηγούνται στις ιχθυοκαλλιέργειες ή μέσω της εναπόθεσης κοπριάς στο έδαφος από ζώα που υπόκεινται σε φαρμακευτική αγωγή.

Η διάθεση φαρμακευτικών ουσιών και των μεταβολικών προϊόντων τους στο περιβάλλον έχει δημιουργήσει έντονη ανησυχία τα τελευταία χρόνια. Πολλοί τύποι φαρμακευτικών ουσιών είναι ειδικά σχεδιασμένοι για να επηρεάζουν το ενδοκρινικό σύστημα του ανθρώπου και ως τέτοιοι (σε αντίθεση με άλλα φάρμακα που ήδη υπόκεινται σε έλεγχο) έχουν την δυνατότητα να δρουν και να διαταράσσουν το ενδοκρινικό σύστημα προκαλώντας είτε ανωμαλίες στην ανάπτυξη, είτε διαταραχές στον μεταβολισμό ή μεταβολές ακόμα και στο φύλο των οργανισμών. Επιπλέον τα περισσότερα φάρμακα σχεδιάζονται να είναι επαρκώς ανθεκτικά, ώστε να διατηρούν τη χημική τους δομή αρκετό χρόνο προκειμένου να εκτελέσουν το θεραπευτικό τους έργο και αυτό σε συνδυασμό με τη συνεχή εισροή τους, τούς επιτρέπει να παραμένουν στο περιβάλλον για σημαντικό χρονικό διάστημα έχοντας πιθανότατα σοβαρές αρνητικές επιπτώσεις στα υδάτινα και εδαφικά οικοσυστήματα.

Οι παραπάνω λόγοι, προβάλλουν άμεσα και επιτακτικά την ανάγκη για την μελέτη της τύχης των φαρμακευτικών ουσιών τόσο στις μονάδες του βιολογικού καθαρισμού, όσο και στα υδάτινα και εδαφικά συστήματα, για να γίνει δυνατή η πρόβλεψη της τελικής συγκέντρωσής τους στα προαναφερθέντα συστήματα και κατ' επέκταση της επικινδυνότητάς τους σε αυτά.

1.18.1 Μεταβολισμός των φαρμακευτικών ουσιών

Τα φάρμακα μετά την χορήγηση απορροφούνται από τον οργανισμό και υφίστανται μεταβολικές αντιδράσεις. Πολλές φαρμακευτικές ουσίες μετατρέπονται σε μεταβολικά προϊόντα μέσω τη φάσης I ή μέσω της φάσης II (Σχήμα 1) πριν αποβληθούν από τον οργανισμό με την βοήθεια των ούρων και καταλήξουν στο περιβάλλον. Στην φάση I γίνονται συνήθως αντιδράσεις οξείδωσης, αναγωγής ή υδρόλυσης (με την χρήση μονοοξυγενασών, αναγωγάσων και υδρολασών αντίστοιχα) και προστίθενται στα μόρια ενεργές ομάδες που ορισμένες φορές οδηγούν σε πιο τοξικές ουσίες από τις αρχικές. Στην φάση II πραγματοποιούνται αντιδράσεις που περιλαμβάνουν ομοιοπολικές συζεύξεις, σχηματίζοντας υδροφιλικά προϊόντα (π.χ. προσθήκη καρβοξυ-, αλογονο-, νίτρο- ή αμινο-ομάδων καθώς και σχηματισμό πεπτιδίων), τα οποία είναι συνήθως ανενεργά. Και στις δύο φάσεις μεταβολισμού αλλάζει η φυσικοχημική συμπεριφορά των ενώσεων και δημιουργούνται μεταβολίτες που είναι πιο πολικοί και κατά συνέπεια πιο διαλυτοί στο νερό και εκκρίνονται ευκολότερα απ' ότι οι αρχικές ουσίες [42].

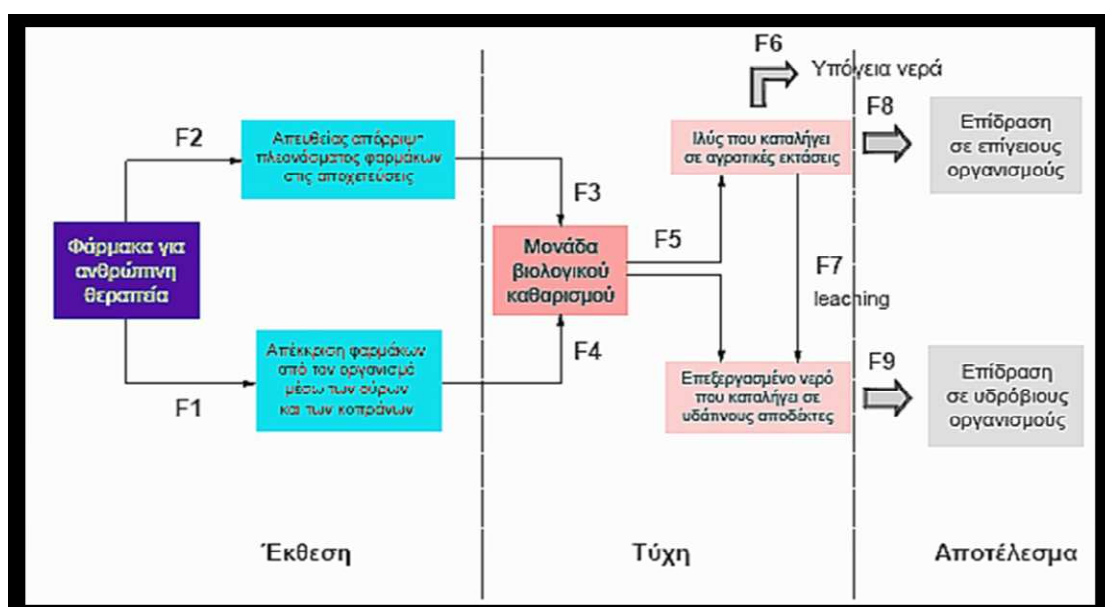
Κάποιοι μεταβολίτες είναι δυνατόν να μετατραπούν πάλι στις αρχικές ενώσεις κατά την απελευθέρωσή τους στο περιβάλλον. Είναι λοιπόν φανερό ότι στο περιβάλλον είναι δυνατόν να καταλήξουν όχι μόνο τα κανονικά φάρμακα αλλά και οι μεταβολίτες τους, προκαλώντας πιθανώς επιπρόσθετα προβλήματα [13].



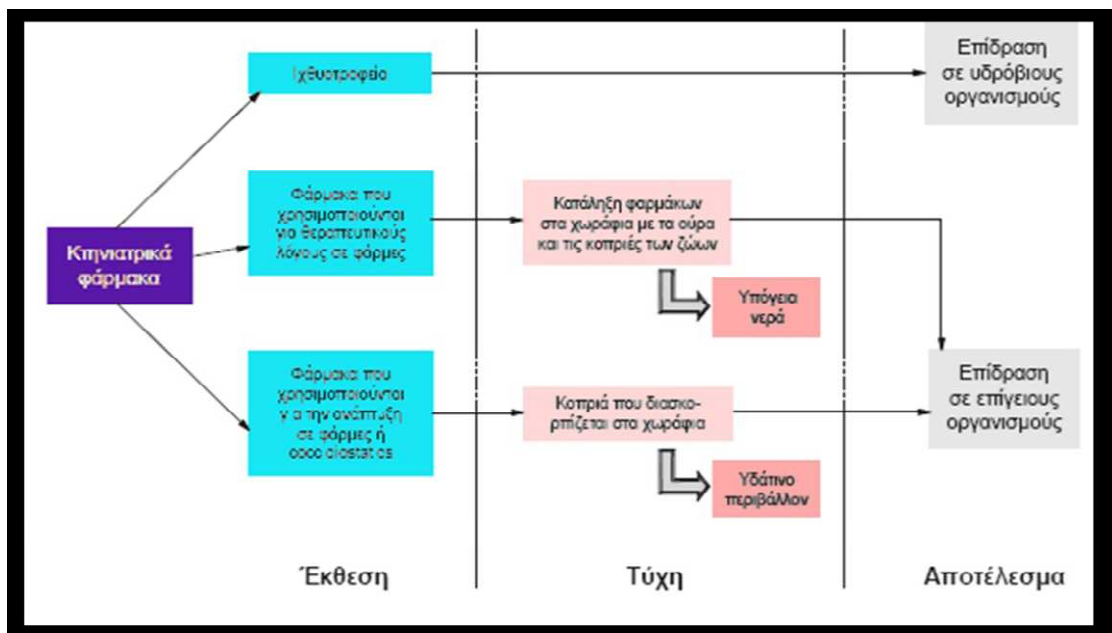
Σχήμα 1: Συνοπτική εικόνα του μεταβολισμού των φαρμάκων στην φάση I και την φάση II [43]

1.18.2 Διαδρομές των φαρμακευτικών ουσιών στο περιβάλλον και η τύχη τους

Οι φαρμακευτικές ουσίες καταλήγουν στο έδαφος, στα επιφανειακά ύδατα και περιστασιακά σε υπόγεια και πόσιμα ύδατα σε μη - μεταβολιζόμενη μορφή ή ως ενεργοί μεταβολίτες κυρίως μέσω των ούρων και των κοπράνων, λόγω της μη αποτελεσματικής απομάκρυνσης των ουσιών αυτών από τους κοινούς βιολογικούς καθαρισμούς. Στα Σχήμα 2 και Σχήμα 3 που ακολουθούν, φαίνονται οι διαδρομές που μπορεί να ακολουθήσει μια φαρμακευτική ουσία που χρησιμοποιείται από τον άνθρωπο ή τα ζώα αντίστοιχα προκειμένου να καταλήξει στο περιβάλλον.



Σχήμα 2: Η κατάληξη των φαρμακευτικών ουσιών ιατρικής χρήσης και οι επιδράσεις τους στο περιβάλλον



Σχήμα 3: Η κατάληξη των φαρμακευτικών ουσιών κτηνιατρικής χρήσης και οι επιδράσεις τους στο περιβάλλον

Η πιθανή κατάληξη των φαρμακευτικών ουσιών όπως και όλων των άλλων ξενοβιοτικών ουσιών που εισάγονται στο υδατικό περιβάλλον είναι κυρίως :

- I. η πλήρης ανοργανοποίηση των συστατικών σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό
- II. τα συστατικά να μην αποδομούνται εύκολα, επειδή είναι λιποφιλικά και εν μέρει παραμένουν στην ενεργό ιλύ
- III. τα συστατικά μεταβολίζονται σε πιο υδροφιλικά μόρια, τα οποία διέρχονται μέσω των μονάδων βιολογικού καθαρισμού και καταλήγουν στο επεξεργασμένο νερό (το οποίο είναι επιφανειακό νερό, κυρίως σε ποτάμια). Αυτά τα συστατικά αποτελούν και την μεγαλύτερη απειλή για το περιβάλλον. Φαρμακευτικές ουσίες έχουν ανιχνευτεί σε υπόγεια και επιφανειακά ύδατα, σε πόσιμο νερό, σε νερό ωκεανών, στην ενεργό ιλύ καθώς και στο έδαφος [6].

Εν κατακλείδι, η παρουσία υπολειμμάτων φαρμάκων στο περιβάλλον και στα υδατικά συστήματα, αποτελεί ένα σοβαρό περιβαλλοντικό πρόβλημα, εφόσον αυτά τα συστατικά είναι ιδιαίτερος ανθεκτικά στις βιολογικές επεξεργασίες αποδόμησης και συνήθως διαφεύγουν άθικτα, από τις μονάδες επεξεργασίας. Επίσης, μπορούν να προκαλέσουν σοβαρά τοξικά και άλλου είδους προβλήματα στους ανθρώπους και σε άλλους ζωντανούς οργανισμούς και τέλος, εντοπίζονται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις, με αποτέλεσμα να απαιτούνται πιο αποτελεσματικά εργαλεία ανάλυσης για τον ακριβή εντοπισμό τους [13].

1.19 Αντιβιοτικές Ουσίες

Τα αντιβιοτικά αποτελούν μία από τις κύριες ομάδες φαρμακευτικών σκευασμάτων. Παρόλο που έχουν χρησιμοποιηθεί σε μεγάλες ποσότητες για πολλές δεκαετίες, μέχρι προσφάτως η παρουσία των συστατικών αυτών στο περιβάλλον τύγχανε μικρής προσοχής. Τα τελευταία μόνο χρόνια, η συνεχής εισροή αντιβιοτικών, αποτέλεσε αντικείμενο μελέτης. Τα αντιβιοτικά είναι ουσίες βιολογικά ενεργές, με αποτέλεσμα να έχουν περιορισμένη βιοαποδόμηση και να μην μπορούν να απομακρυνθούν αποτελεσματικά από τις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων. Είναι χαρακτηριστικό το γεγονός, ότι τις τελευταίες δεκαετίες, η συνεχής αύξηση στην κατανάλωση αντιβιοτικών είχε ως αποτέλεσμα την «δημιουργία» βλαβερών βακτηρίων, τα οποία παρουσιάζουν περισσότερη αντοχή στα αντιβιοτικά [56].

1.19.1 Η πορεία των αντιβιοτικών ουσιών στην φύση

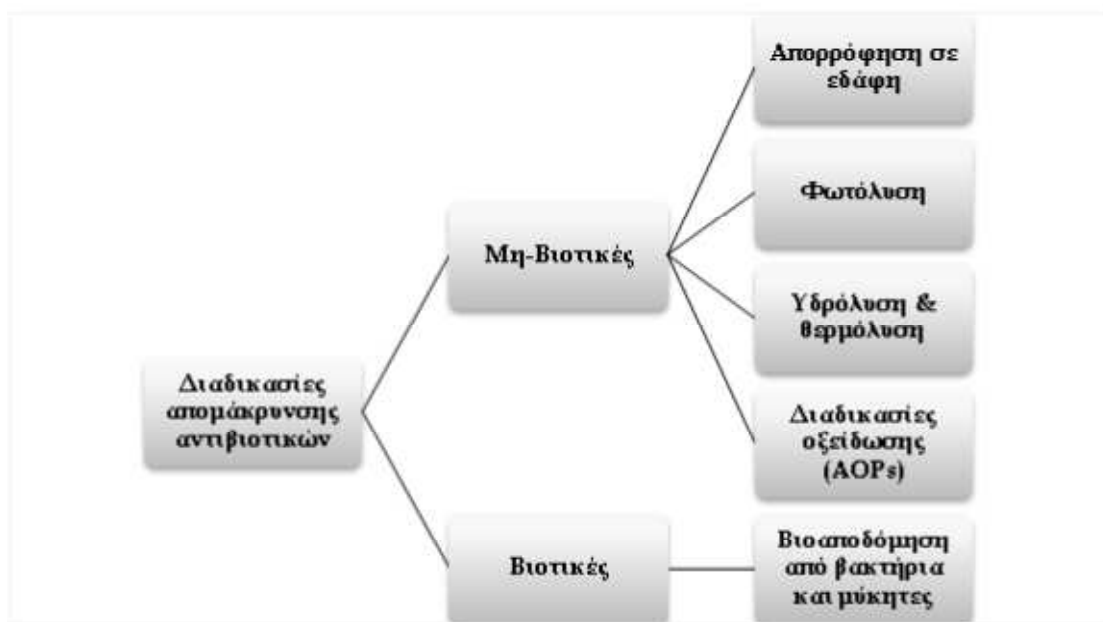
Τα αντιβιοτικά μπορούν λιγότερο ή περισσότερο εκτενώς να μεταβολιστούν από τον άνθρωπο και τα ζώα. Μετά την χρήση, τα αντιβιοτικά για ανθρώπινη χρήση ή οι μεταβολίτες τους, αποβάλλονται στις εκροές και φτάνουν στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (STP). Το μη- μεταβολισμένο κλάσμα, αποβάλλεται ως ένα ακόμα ενεργό συστατικό. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι ότι σχεδόν το 70% της καταναλωθείσας ποσότητας αντιβιοτικών στην Γερμανία, έχει απορριφθεί στα απόβλητα αναλλοίωτη (μη- μεταβολισμένη).

Τα αντιβιοτικά απομακρύνονται εν μέρει στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Εάν δεν απομακρυνθούν κατά την διάρκεια καθαρισμού, τότε μέσω του συστήματος των λυμάτων καταλήγουν στο περιβάλλον και κυρίως στο νερό. Οι εναπομείναντες ποσότητες καταλήγουν στα επιφανειακά νερά, στα υπόγεια νερά ή στο έδαφος. Τα ενεργά συστατικά από τα περιττώματα των ζώων μπορούν να εκπλυθούν από την επιφάνεια του εδάφους μέσω της βροχής. Επιπλέον, η άμεση αποβολή ενεργών συστατικών, κυρίως από την πτηνοτροφία, την κτηνοτροφία και τις υδατοκαλλιέργειες καθώς και από τα κατοικίδια (π.χ ενυδρεία), είναι πιθανό και μπορεί να συντελέσει στην αύξηση της συνολικής συγκέντρωσης των αντιβιοτικών στα λύματα και στα επιφανειακά ύδατα [56].

1.19.2 Μέθοδοι απομάκρυνσης των αντιβιοτικών

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

Η απαλοιφή των αντιβιοτικών στο περιβάλλον είναι το αποτέλεσμα διαφόρων διαδικασιών. Οι διαδικασίες αυτές μπορεί να είναι βιοτικές καθώς και μη-βιοτικές όπως είναι η απορρόφηση σε εδάφη, η φωτόλυση, η υδρόλυση & θερμόλυση, οι διαδικασίες οξείδωσης (AOPs) και η βιοαποδόμηση από βακτήρια και μύκητες.



Σχήμα 4: Διαδικασίες απομάκρυνσης αντιβιοτικών από το περιβάλλον

1.20 Τα αντιμυκητιακά φάρμακα

Τα αντιμυκητιακά φάρμακα είναι αναγκαία στην καθημερινή ιατρική πράξη τόσο για την αντιμετώπιση επιφανειακών λοιμώξεων του δέρματος και των βλεννογόνων όσο και για τη θεραπεία συστηματικών μυκητιάσεων.

Τα κυρίως αντιμυκητιακά φάρμακα διακρίνονται ανάλογα με τη χημική τους δομή σε:

- i. Αντιβιοτικά πολυένια (αμφοτερικίνη Β, νυστατίνη)
- ii. Άλλα αντιβιοτικά (γκριζεοφουλβίνη)
- iii. Αζόλες (κλωτριμαζόλη, εκοναζόλη, κετοконаζόλη, φλουконаζόλη κ.ά.)
- iv. Αλλυλαμίνες (τερβιναφίνη, ναφτφίνη)
- v. Άλλες αντιμυητιακές ενώσεις (φθοριοκυτοσίνη, αμορολφίνη, τολναφτάτη κ.ά.)

Τα προβλήματα στην αντιμετώπιση των συστηματικών μυκητιάσεων οφείλονται στο γεγονός ότι δεν έχει μέχρι σήμερα καθιερωθεί εύκολος τρόπος ελέγχου της ευαισθησίας των μυκήτων στα αντιμυκητιασικά φάρμακα, όπως συμβαίνει με τα βακτήρια και τα αντιβιοτικά. Η αξιολόγηση των αντιμυκητιακών φαρμάκων στηρίζεται περισσότερο σε δεδομένα από την αντιμετώπιση πειραματικών λοιμώξεων σε ζώα και στην κλινική εμπειρία [57].

1.21 Τα αντιικά φάρμακα

Τα τελευταία 20 χρόνια, η ανάπτυξη των αντιικών φαρμάκων έχει αυξηθεί ραγδαία. Τα αντιικά φάρμακα είναι συχνά ανάλογα νουκλεοσιδίων, μόρια πολύ παρόμοια, αλλά όχι πανομοιότυπα με τα δομικά στοιχεία του DNA. Όταν ξεκινάει η αντιγραφή του ιικού DNA, ενσωματώνονται κάποια από αυτά τα ψεύτικα δομικά στοιχεία. Μόλις συμβεί αυτό, η αντιγραφή σταματάει πρόωρα-τα ψεύτικα δομικά στοιχεία δεν έχουν τα βασικά χαρακτηριστικά που επιτρέπουν την περαιτέρω προσθήκη δομικών στοιχείων. Έτσι, η παραγωγή του DNA αναστέλλεται και ο ιός δεν μπορεί πλέον να αναπαραχθεί. Παραδείγματα νουκλεοσιδικών αναλόγων είναι η ακυκλοβίρη(aciclovir) για μολύνσεις από τον ιό του έρπητα και η λαμβουδίνη (lamivudine) για μολύνσεις από τον HIV και τον ιό της ηπατίτιδας Β. Η ακυκλοβίρη είναι ένα από τα παλαιότερα και πιο συχνά συνταγογραφούμενα αντιικά φάρμακα [48].

1.21.1 Ρόλος στην οικολογία

Οι ιοί είναι η πιο άφθονη βιολογική οντότητα στα υδάτινα περιβάλλοντα - υπάρχει ένα εκατομμύριο από αυτούς σε ένα κουταλάκι θαλάσσιο νερό - και είναι ουσιώδεις στη ρύθμιση των οικοσυστημάτων του αλμυρού και του γλυκού νερού. Οι περισσότεροι από αυτούς τους ιούς είναι βακτηριοφάγοι, που είναι ακίνδυνοι στα φυτά και στα ζώα. Προσβάλλουν και καταστρέφουν τα βακτήρια στις υδάτινες μικροβιακές κοινωνίες και αυτός είναι ο πιο σημαντικός μηχανισμός ανακύκλωσης άνθρακα στο θαλάσσιο περιβάλλον. Η απελευθέρωση οργανικών μορίων από τα βακτηριακά κύτταρα μέσω των ιών διεγείρει την εκ νέου ανάπτυξη βακτηρίων και φυκών [49].

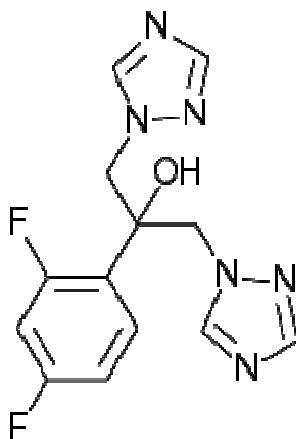
Οι μικροοργανισμοί αποτελούν πάνω από το 90% της βιομάζας στη θάλασσα. Εκτιμάται ότι οι ιοί σκοτώνουν περίπου το 20% αυτής της βιομάζας κάθε μέρα και ότι μάλιστα υπάρχουν στους ωκεανούς δεκαπέντε φορές περισσότεροι ιοί από ό, τι βακτήρια και πρῶτισσα (archaea). Οι ιοί είναι κυρίως υπεύθυνοι για την ταχεία καταστροφή επιβλαβών φυκιών [59] που συχνά σκοτώνουν τη θαλάσσια ζωή [50]. Ο αριθμός των ιών στους ωκεανούς μειώνεται περισσότερο κοντά στις ακτές και βαθύτερα στο νερό, γιατί εκεί υπάρχουν λιγότεροι οργανισμοί ξενιστές [51].

Οι επιπτώσεις τους είναι μακροπρόθεσμες. αυξάνοντας τον όγκο της αναπνοής στους ωκεανούς, οι ιοί είναι έμμεσα υπεύθυνοι για τη μείωση της ποσότητας του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα κατά περίπου τρεις γιγατόνους άνθρακα το χρόνο [51].

1.22 Πληροφορίες για τις εξεταζόμενες φαρμακευτικές ουσίες

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η τύχη δύο φαρμακευτικών ουσιών που χρησιμοποιούνται για διαφορετικούς θεραπευτικούς λόγους. Οι ουσίες αυτές είναι οι Φλουκοναζόλη (Fluconazole) και Ακικλοβίρη (Acyclovir). Στην συνέχεια ακολουθούν ορισμένες πληροφορίες για τις ουσίες.

1.22.1 Φλουκοναζόλη (Fluconazole)



Εικόνα 8: Συντακτικός τύπος της Fluconazole

Πίνακας 4: Χαρακτηριστικά της Fluconazole [55]

Φαρμακοθεραπευτική κατηγορία	Αντιμυκητιακά για συστηματική χρήση, παράγωγα τριαζόλης
IUPAC name	2-(2,4-Difluorophenyl)-1,3-bis(1H-1,2,4-triazol-1-yl)propan-2-ol
Εμπόριο	Diflucan
Χημικά Δεδομένα	
Χημικός τύπος	C ₁₃ H ₁₂ F ₂ N ₆ O
Μοριακό βάρος	306.271 g/mol
Φαρμακοκινητικά Δεδομένα	
Βιολογική διαθεσιμότητα	>90%
Δεσμευτική πρωτεΐνη	11–12%
Μεταβολισμός	Hepatic 11%
Ημιζωή αποβολών	30 ώρες (εύρος 20-50 ώρες)
Έκκριση	61 – 88% (από νεφρά)

Η Fluconazole είναι ένα παράγωγο τριαζόλης, με μυκοστατική δράση, το οποίο αναστέλλει ειδικά τη σύνθεση της εργοστερόλης των μυκήτων, πράγμα το οποίο πιστεύεται ότι προκαλεί βλάβες εντός της κυτταρικής μεμβράνης. Η Fluconazole έχει υψηλή ειδικότητα για τα μυκητιακά ένζυμα του κυτοχρώματος P-450. Χρησιμοποιείται για τη θεραπεία μιας ποικιλίας μυκητιακών λοιμώξεων, κυρίως μολύνσεις από *Candida*. Επίσης, χρησιμοποιείται για την πρόληψη των μολύνσεων σε άτομα με αδύναμο ανοσοποιητικό σύστημα, συμπεριλαμβανομένων εκείνων λόγω καρκίνου (χημειοθεραπεία), μεταμόσχευση, πρόωρα νεογνά μωρά [55].

1.22.1.1 Ιατρικές χρήσεις

Η Fluconazole είναι ένα πρώτης γενιάς τριαζόλιο που χορηγείται για αντιμυκητιακή φαρμακευτική αγωγή. Το φάσμα εφαρμογής συμπεριλαμβάνει έναν αριθμό παθογόνων, συμπεριλαμβανομένου είδη *Candida albicans* και non - *Candida albicans*, είδη κρυπτόκοκκου και δερματόφυτα. Η *Candida krusei* είναι ανθεκτική στη Fluconazole. Σαράντα τοις εκατό της *Candida glabrata* είναι ανθεκτικά στη Fluconazole. Τέλος, λοιμώξεις ο οποίες οφείλονται σε είδη *Aspergillus* δεν πρέπει να θεραπεύονται με Fluconazole. [44]

Οι κοινές χρήσεις περιλαμβάνουν: [50]

- Κρυπτοκοκκικές λοιμώξεις περιλαμβανομένης της κρυπτοκοκκικής μηνιγγίτιδας και της πρόληψης των υποτροπών της σε ασθενείς με AIDS
- Πρόληψη μυκητιασικών λοιμώξεων σε ανοσοκατασταλμένους με κακοήθειες νόσους, σε κίνδυνο ουδετεροπενίας μετά από χημειοθεραπεία ή ακτινοθεραπεία.
- Γενικευμένη καντιντίαση, περιλαμβανομένης της καντινταιμίας, της διάσπαρτης καντιντίας και των εστιακών καντιντιάσεων (περιτοναίου, ενδοκαρδίου, πνευμόνων, ουροποιητικού, γεννητικών οργάνων και βλεννογόνων).
- Ενδημικές μυκητιάσεις μεταξύ των οποίων της κοκκιδιοϊδομυκητιάσης, παρακοκκιδιοϊδομυκητιάσης, σποροτρίχωσης, ιστοπλάσμωσης.
- Δερματοφυτιάσεις και δερματικές καντιντιάσεις.

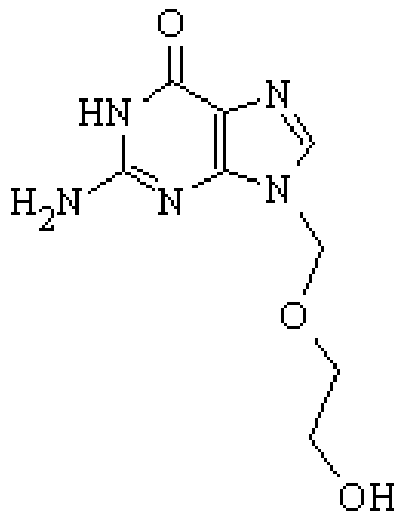
1.22.1.2 Φαρμακευτικά Προϊόντα

Η Fluconazole πωλείται από την Καναδική εταιρεία Monicure και Canesten. [29] Στο Μεξικό, πωλείται με συνταγή όπως Alfumet, Afungil ή Dofil. Στον Περσικό Κόλπο διατίθεται στο εμπόριο υπό την επωνυμία Candivast. Στην Κολομβία, διατίθεται στο εμπόριο ως Batén από την εταιρεία Laboratorios Bussié. Στον Παναμά, διατίθεται στο εμπόριο υπό την ονομασία Ibarin από διαφορετικούς κατασκευαστές. Στην Αίγυπτο, διατίθεται στο εμπόριο υπό την ονομασία Diflucan, Flucoral, Fungican, Triconal Η πρώτη μάρκα στην Ινδία είναι η Zocor, η οποία είναι διαθέσιμη ως δισκία, λοσιόν, ψεκασμοί σε σκόνη και σταγόνες για τα μάτια.

- **FIGALOL/Biomedica-Chemica:** caps 100mg x 7, x 14
- **FLUCODRUG/Med-One:** caps 50mg x 7, x 14, 100mg x 7, x 14
- **FLUSENIL:** caps caps 50mg x 7, 150mg x 1, x 7
- **FUNGUSTATIN/Pfizer:** caps 100mg x 7, 150mg x 1-inj.so.inf 100mg/50ml-vial x 1

- **FUNGUSTERIL/Biospray:** caps 50mg x 7, 150 mg x 1, x
- **FUXILIDIN/Viofar:** caps 100mg x 7, x 14
- **GYNOSANT:** caps 100mg x 7, 150mg x 1, x 7
- **HADLINOL/Medicus:** caps 100mg x 7 – inj.so.inf 100mg/50ml-vial x 1
- **RIFAGEN/Genepharm:** caps 100mg x 7, x 14
- **STABILANOL:** caps 100mg x 7 – inj. so. inf 100mg/50ml-vial x1
- **TIERLITE/Bros:** caps 100mg x 7, x 14
- **ZIDONIL/Rafarm:** caps 100mg x 7 – inj.so.inf 100mg/50ml fl x 50 ml

1.22.2 Ακυκλοβίρη (Acyclovir)



Εικόνα 9: Χημική δομή της Acyclovir

Πίνακας 5: Χαρακτηριστικά της Acyclovir [55]

Φαρμακοθεραπευτική κατηγορία	Αντιβιοτικό, επιβράδυνσης της ανάπτυξης και εξάπλωσης του ιού του έρπητα στο αμάξωμα
IUPAC name	2-Amino-1,9-dihydro-9-((2-hydroxyethoxy)methyl)-6H-purin-6-one
Εμπόριο	Zovirax
Χημικά δεδομένα	
Χημικός τύπος	$C_8H_{11}N_5O_3$
Μοριακό βάρος	225.2122 g/mol
Φαρμακοκινητικά δεδομένα	
Βιολογική διαθεσιμότητα	15 - 20%
Δεσμευση με πρωτεΐνη	9 - 33%
Ημιζωή αποβολών	2 - 4 ώρες
Έκκριση	Από νεφρά, μερικώς με σπειραματική διήθηση και μερικώς με σωληναριακή έκκριση. 62 - 90 %
Φυσικά δεδομένα	
Σημείο τήξης	256.5 °C (493.7 °F)

Η ακικλοβίρη (χημική ονομασία ακυκλογουανοσίνη, συντομογραφία ACV), είναι αντι-ικό φάρμακο ανάλογο της γουανοσίνης, που διατίθεται στο εμπόριο με τις εμπορικές ονομασίες *Cyclovir*, *Herpex*, *Acivir*, *Acivirax*, *Zovirax*, *Zoral*, και *Xovir*. Είναι ένα από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα αντι-ικά φάρμακα και χρησιμοποιείται κυρίως για τη θεραπεία των λοιμώξεων του ιού του απλού έρπητα, καθώς επίσης και τη θεραπεία του ζωστήρα της ανεμοβλογιάς και του έρπητα ζωστήρα. [45] Η Acyclovir θεωρήθηκε ως το ξεκίνημα μιας νέας εποχής στην αντι-ική θεραπεία, καθώς έχει εξαιρετικά επιλεκτική δράση και

χαμηλή κυτταροτοξικότητα. Η βάση για τη σύνθεση της ακικλοβίρης ήταν νουκλεοτίδια, τα οποία απομονώθηκαν από τον σπόγγο *Cryptotethya crypta*. Η ακικλοβίρη διαφέρει από τα υπόλοιπα νουκλεοτιδικά ανάλογα στο ότι περιέχει μία μερική, μόνο, δομή νουκλεοτιδίου. Η ακικλοβίρη αναστέλλει το ένζυμο DNA πολυμεράση του ιού, αποτρέποντας τον περαιτέρω πολλαπλασιασμό του. [46]

1.22.2.1 Ιατρικές χρήσεις

Η ακικλοβίρη ενδείκνυται για την θεραπεία των λοιμώξεων από HSV και VZV, συμπεριλαμβανομένων: [53]

- Απλού έρπητα των γεννητικών οργάνων (θεραπεία και πρόληψη)
- Απλού έρπητα labialis (επιχείλιος έρπης)
- Έρπητα ζωστήρα
- Οξεία ανεμοβλογιά σε ανοσοκατεσταλμένους ασθενείς
- Απλού έρπητα εγκεφαλίτιδας
- Οξεία βλεννογονοδερματική λοίμωξη HSV σε ανοσοκατασταλμένους ασθενείς
- Απλού έρπητα κερατίτιδα (έρπης οφθαλμού)
- Απλού έρπητα βλεφαρίτιδα (δεν πρέπει να συγχέεται με τον έρπητα του οφθαλμού)
- Προφύλαξη έναντι ερπητοϊών σε ανοσοκατεσταλμένους ασθενείς (όπως ασθενείς που υποβάλλονται σε χημειοθεραπεία καρκίνου)

1.22.2.2 Φαρμακευτικά Προϊόντα

Η Acyclovir διατίθεται συνήθως στο εμπόριο σε δισκία (200 mg, 400 mg, 800 mg και 1 γραμμάριο), τοπική κρέμα (5%), ενδοφλέβια ένεση (25 mg / ml) και οφθαλμική αλοιφή (3%). Τα σκευάσματα κρεμών χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο για τον επιχείλιο απλό έρπητα. Η ενδοφλέβια ένεση χρησιμοποιείται όταν απαιτούνται υψηλές συγκεντρώσεις ακικλοβίρης. Το παρασκεύασμα οφθαλμικής αλοιφής χρησιμοποιείται μόνο για την κερατίτιδα από απλό έρπητα. [55]

- **CARGOSIL/Genepharm:** tab 200mg x 25
- **CEVINOLON/Bros:** tab 200mg x 25
- **CYCLOVIRAN/MEDICHROM/Medichrom:** tab 400mg x 70

- **HELPOSOL/Help:** tab 200mg x 25
- **HERZKUR:** tab 200mg x 25, 400mg x 70
- **ZOVIRAX/GlaxoSmithKline:** tab 200mg x 25, 400mg x 70 – disp.tab 800mg x 35 – oral.susp 400mg/5ml fl x 100ml – ly.p.iv.in 250mg*/vial x 5+ ως Ακυκλοβίρη νατριούχος (Aciclovir Sodium). [57]

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται όλες οι χημικές ενώσεις και τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν, όπως επίσης και ο εργαστηριακός εξοπλισμός. Επίσης, περιγράφονται οι πειραματικές διαδικασίες που εφαρμόστηκαν.

2.1 Χημικά Αντιδραστήρια

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

- Acyclovir (ACY, $C_8H_{11}N_5O_3$) από την εταιρεία Fluka Analytical
- Fluconazole (FLU, $C_{13}H_{12}F_2N_6O$, CAS Number 86386-73-4) από την εταιρεία Fluka Analytical
- Μεθανόλη (methyl alcohol, ChromAR HPLC Super Gradient, MACRON Fine Chemicals), οξικό οξύ (Acetic acid, 99.8%, Sigma Aldrich) και $H_2NaO_4P \cdot H_2O$ ($\geq 99.0\%$, Sigma-Aldrich) για την ανίχνευση και ποσοτικοποίηση των ουσιών με χρήση HPLC και LC-MS/MS.
- Υπεροξείδιο του υδρογόνου (hydrogen peroxide, H_2O_2 , 30%, SIGMA-ALDRICH), για τα πειράματα UV-C/ H_2O_2
- 4-chlorobenzoic acid ($ClC_6H_4CO_2H$, 99%, Aldrich), για τα πειράματα ανταγωνιστικής φωτόλυσης
- Titanium (IV) oxysulfate-sulfuric acid solution ($O_5STi \cdot xH_2SO_4$, Fluka Analytical), για τη μέτρηση της συγκέντρωσης του H_2O_2
- $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ and KH_2PO_4 , (για τα ρυθμιστικά διαλύματα σε διάφορες τιμές pH) από την εταιρεία Merck.
- Sodium nitrate ($NaNO_3$, $\geq 99\%$, Sigma Aldrich)
- Sodium bicarbonate ($NaHCO_3$, 99.7%, Riedel de Haën)
- Humic acids (Aldrich)

2.2 Παρασκευή διαλυμάτων

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων παρασκευάστηκαν υδατικά διαλύματα Fluconazole και Acyclovir. Όλες οι χημικές ενώσεις χρησιμοποιήθηκαν δίχως περαιτέρω καθαρισμό, ενώ τα υδατικά διαλύματα που προετοιμάστηκαν για τα πειράματα παρασκευάστηκαν με υπερκάρθο νερό ($18 M\Omega \text{ cm}^{-1}$, Milli-Q) και εμφιαλωμένο νερό της εταιρείας SAMARIA.

2.3 Πειραματική διάταξη

2.3.1 Αντιδραστήρας Φωτόλυσης Διαλείποντος έργου

Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε κατά την πειραματική διαδικασία ήταν κυλινδρικός αντιδραστήρας διαλείποντος έργου (batch reactor) εργαστηριακής κλίμακας τύπου πυρέξ χωρητικότητας 450 mL, με διαστάσεις 23 cm ύψος και 6.3 cm εσωτερική διάμετρο. Αποτελείται από διπλό τοίχωμα, ώστε να κυκλοφορεί συνεχώς νερό προκειμένου το διάλυμα να διατηρηθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (20 - 25 °C) κατά τη διάρκεια των πειραμάτων. Ως πηγή ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκε λάμπα υδραργύρου χαμηλής πίεσης (low pressure mercury lamp) ισχύος 11W (UV-C radiation 3.2 W, ωφέλιμος χρόνος ζωής 9000 hr) (Philips TUV PL-S, G23, Poland), η οποία εκπέμπει μονοχρωματική υπεριώδη ακτινοβολία στην UV-C περιοχή και συγκεκριμένα στα 254 nm. Η λάμπα υπεριώδους ακτινοβολίας (UV-C, 11 W) τοποθετείται μέσα σε ειδικό κυλινδρικό σωλήνα χαλαζία, έτσι ώστε να μην υπάρχει απορρόφηση ακτινοβολίας και η ακτινοβολία να διαχέεται ελεύθερα, καθώς 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. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων τα εξωτερικά τοιχώματα του αντιδραστήρα καλύπτονται από αλουμινόχαρτο έτσι ώστε η εξερχόμενη ακτινοβολία να ανακλάται και να επιστρέφει πίσω στο διάλυμα. Το διάλυμα κατά την διάρκεια του πειράματος είναι σε συνεχή ανάδευση ώστε να επιτευχθεί ομοιογένεια του διαλύματος.



Εικόνα 10: Εργαστηριακός αντιδραστήρας διαλείποντος έργου

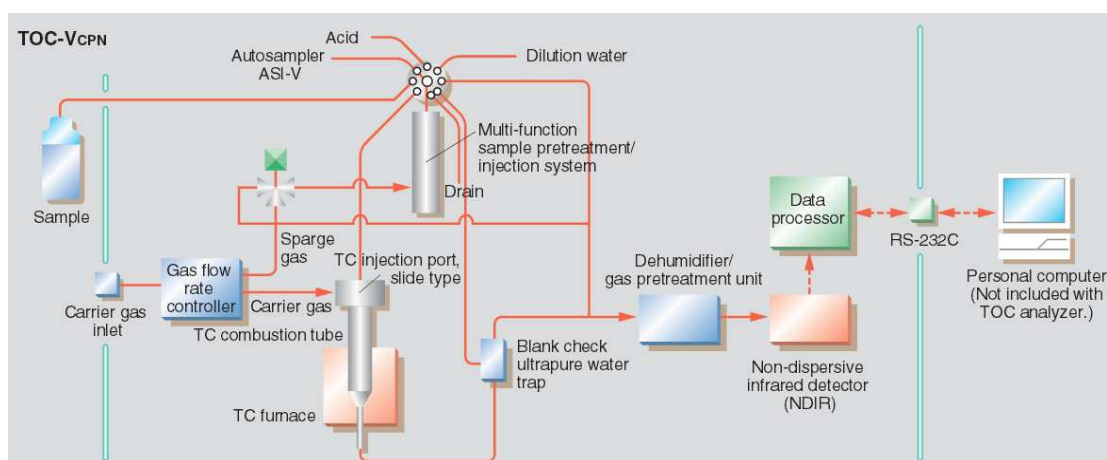
2.3.2 Μέτρηση ολικού οργανικού άνθρακα (TOC - Total Organic Carbon analyzer)

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων λαμβανόταν δείγμα από το διάλυμα, με σκοπό τη μέτρηση του ολικού οργανικού άνθρακα. Για τις μετρήσεις του ολικού οργανικού άνθρακα χρησιμοποιήθηκε αναλυτής τύπου TOC-V CPN της εταιρίας Shimadzu, 5000A.



Εικόνα 11: Αναλυτής ολικού οργανικού άνθρακα

Ο προσδιορισμός του οργανικά δεσμευμένου άνθρακα βασίζεται στην καύση των οργανικών μορίων και τη μετατροπή τους σε διοξείδιο του άνθρακα το οποίο στη συνέχεια μετριέται ποσοτικά. Συγκεκριμένα, 500μL δείγματος εκχύνονται με σύριγγα σε προθερμασμένη κυψελίδα και καίγεται σε ρεύμα αέρα σε θερμοκρασία 700 °C περίπου. Το νερό εξατμίζεται και η οργανική ύλη οξειδώνεται σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Το διοξείδιο του άνθρακα μεταφέρεται στη συνέχεια σε θάλαμο και μετριέται ποσοτικά σε αναλυτή υπερύθρων (Μέθοδος καύσης /υπερύθρων IR) [5]. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον Η/Υ, ο οποίος είναι συνδεδεμένος με το μηχάνημα του TOC.



Εικόνα 12: Διάγραμμα ροής του οργάνου TOC-V CPN Shimadzu

2.3.3 Ποσοτικοποίηση των φαρμακευτικών ουσιών με υγρή χρωματογραφία (HPLC – High performance liquid chromatography)

Για τη μέτρηση της συγκέντρωσης των εξεταζόμενων ουσιών κατά τη διάρκεια των διάφορων πειραμάτων, χρησιμοποιήθηκε υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης και συγκεκριμένα το μοντέλο Waters Alliance 2996.



Εικόνα 13: Υγρός χρωματογράφος τύπου Waters Alliance 2996

Η HPLC χρησιμοποιεί υψηλές πιέσεις και χαμηλές θερμοκρασίες, συνήθως φυσικού περιβάλλοντος, και το γεγονός αυτό προσδίδει στη μέθοδο πολλά πλεονεκτήματα, με βασικότερα την μείωση του χρόνου των αναλύσεων (λόγω υψηλών πιέσεων) και την χρήση της για τον διαχωρισμό ουσιών ευπαθών σε υψηλές θερμοκρασίες π.χ. πρωτεϊνών. Η ανίχνευση και ποσοτικοποίηση των Fluconazole και Acyclovir έγινε με χρήση του συστήματος Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Πίεσης (High Pressure Liquid Chromatography, HPLC). Για τις αναλύσεις χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος LC-MS/MS. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε χρωματογράφος τύπου Alliance 2696 του οίκου Waters (Waters 2996 PDA Detector), ο οποίος φέρει ανιχνευτές υπεριώδους – ορατού (UV/Vis) Diode Array (2996 PDA Detector) και Quattro micro MS από την εταιρεία Waters-Micromass (Manchester, UK). Ο διαχωρισμός των φαρμακευτικών ουσιών πραγματοποιήθηκε σε χρωματογραφική στήλη του τύπου Luna C18 με διαστάσεις 250 x 4.6 mm και μέγεθος σωματιδίων 5 μ m, στην οποία έχει συνδεθεί προ-στήλη (Security guard) διαστάσεων 4 x 3 mm της Phenomenex. Σε διαλύματα με συγκέντρωση ουσίας <100 μ g/L χρησιμοποιήθηκε LC-MS/MS. Η κινητή φάση της μεθόδου LC-MS/MS ήταν ένα υδατικό μίγμα 40% v/v (διαλύτης A που περιείχε 0.1 % οξικό οξύ και 10 % MeOH) και 60 % v/v MeOH (B διαλύτης), σε θερμοκρασία 50 °C με ροή 0.8 ml/min και όγκο λήψης δείγματος στα 100 μ L. Η αναλυτική περιγραφή της μεθόδου ή των συνθηκών μέτρησης στο MS/MS δίνονται στο *Παράρτημα (I)*. Η κινητή φάση (μέθοδος

HPLC) για την ποσοτικοποίηση της Fluconazole και της Acyclovir ήταν 50/50 v/v H₂O/MetOH με ροή 0.8 ml/min, θερμοκρασία 40 °C και σε μήκος κύματος λ=210 nm και λ=252nm αντίστοιχα. Επίσης για τα πειράματα ανταγωνιστικής φωτόλυσης μεταξύ 4-chlorobenzoic acid (4- CBA) και Fluconazole, τα δείγματα ανάλυσης εξετάστηκαν επίσης με την υγρή χρωματογραφία (HPLC). Η κινητή φάση περιλαμβάνει ένα μίγμα 20 mM φωσφορικού διαλύματος σε pH=4.5 και MEtOH με ογκομετρική σχέση 55:45, με ταχύτητα ροής 1 ml/min, σε θερμοκρασία 40 °C και μήκος κύματος λ=210 nm για την Fluconazole και λ=234 nm για το 4 - CBA. Επίσης για τα πειράματα ανταγωνιστικής φωτόλυσης μεταξύ 4-chlorobenzoic acid (4- CBA) και Acyclovir, τα δείγματα ανάλυσης εξετάστηκαν επίσης με την υγρή χρωματογραφία (HPLC). Η κινητή φάση περιλαμβάνει ένα μίγμα 20 mM φωσφορικού διαλύματος σε pH=4.5 και MetOH με ογκομετρική σχέση 55:45, με ροή 1 ml/min, σε θερμοκρασία 40 °C και μήκος κύματος λ = 251 nm για την Acyclovir και λ = 234 nm για το 4 – CBA.

2.3.4 Φασματοφωτομετρική μέτρηση υπεροξειδίου του υδρογόνου

Η ποσοτικοποίηση του υπεροξειδίου του υδρογόνου έγινε φασματοφωτομετρικά σύμφωνα με τη μέθοδο της απλής φασματοφωτομετρίας στο φάσμα του υπεριώδους - ορατού (DIN 38 402 H₁₅-Hydrogenperoxide, Sellers, 1980). Η μέθοδος αυτή βασίζεται στο σχηματισμό ενός κίτρινο-πορτοκαλί συμπλόκου μεταξύ του Ti (IV) OSO₄ · H₂SO₄ και του υπεροξειδίου του υδρογόνου, που συχνά αναφέρεται ως TiO₂²⁺. Το σύμπλοκο αυτό παρουσιάζει μέγιστο μήκος απορρόφησης φωτονίων στο φάσμα του ορατού και συγκεκριμένα στα 410 nm. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή σε 3 mL του υπό μέτρηση δείγματος που περιέχουν H₂O₂ προστίθενται 1 mL Ti(IV)OSO₄·H₂SO₄. Το μίγμα αναμιγνύεται και επώζεται για τουλάχιστον 5 λεπτά και στη συνέχεια μετράται φασματοφωτομετρικά στα 410 nm. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται σε αναλύσεις πόσιμου νερού με όριο ανίχνευσης τα 0,1 mg/L. Για την ποσοτικοποίηση του H₂O₂ δημιουργήθηκαν πρότυπες καμπύλες αναφοράς του H₂O₂ σε υδατική μήτρα υπερκάρθου νερού. Για το σκοπό αυτό παρασκευάστηκαν πρότυπα διαλύματα H₂O₂ γνωστών συγκεντρώσεων στα οποία μετρήθηκε στη συνέχεια η απορρόφησή τους. Για την μέτρηση του H₂O₂ χρησιμοποιήθηκαν πλαστικές κυψελίδες του 1 mL με μήκος διαδρομής 1 cm, στις οποίες γινόταν προσθήκη 100 μL του αντιδραστηρίου Ti(IV)OSO₄·H₂SO₄. Τέλος, χρησιμοποιήθηκε το φασματοφωτόμετρο διπλής δέσμης Lambda 25 UV/VIS της εταιρείας Perkin Elmer (φασματοφωτόμετρο Perkin-Elmer UV/Vis Lambda 25)



Εικόνα 14: Φασματοφωτόμετρο Varian Cary 400 UV/Vis

2.3.5 Πεχάμετρο (pH meter)

Για τη μέτρηση του pH των διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκε όργανο μέτρησης pH τύπου Mettler Toledo MP 225 digital, της εταιρείας Mettler – Toledo Instruments, το οποίο διαθέτει ηλεκτρόδια που πραγματοποιούν τη μέτρηση του pH του διαλύματος. Πριν τη κάθε μέτρηση, το ηλεκτρόδιο ξεπλενόταν με απιονισμένο νερό.



Εικόνα 15: Πεχάμετρο Mettler Toledo MP225

2.4 Πειραματική Διαδικασία Φωτόλυσης

Κατά τη διεξαγωγή του πειράματος της φωτόλυσης, 400mL υδατικό διάλυμα της εκάστοτε φαρμακευτικής ουσίας τοποθετούνται στον αντιδραστήρα διαλείποντος έργου. Πριν την έναρξη της ακτινοβολήσης λαμβάνεται δείγμα για μέτρηση της αρχικής συγκέντρωσης της εκάστοτε ουσίας (φλουκοναζόλης και ακικλοβίρης), του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2), του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) και της τιμής του pH. Λαμβάνονται δείγματα ανά τακτά χρονικά διαστήματα προσέχοντας ο συνολικός όγκος των δειγμάτων που λαμβάνονταν καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων να μην υπερβαίνει το

10% του συνολικού αρχικού όγκου του διαλύματος. Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε σταθερή θερμοκρασία δωματίου (20 – 25 °C). Τα διαλύματα βρίσκονται υπό συνεχή ανάδευση. Επίσης η λάμπα υδραργύρου προθερμαίνεται για 10 λεπτά τουλάχιστον πριν την έναρξη του πειράματος, για τη βέλτιστη απόδοση της λάμπας. Κατά την διάρκεια των πειραμάτων μελετήθηκαν διάφορες παράμετροι όπως, η συγκέντρωση της εκάστοτε ουσίας, η συγκέντρωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου, το pH, η επίδραση της υδατικής μήτρας, η παροχή N_2 και O_2 , η παρουσία διαφόρων ιόντων όπως νιτρικών ιόντων ($NaNO_3$), ανθρακικών ιόντων ($NaHCO_3$), καθώς και η παρουσία χουμικών (humic acid).

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν εξετάστηκε η φωτόλυση των φαρμακευτικών ουσιών Fluconazole και Acyclovir, η επίδραση των διαφορετικών συγκεντρώσεων των εξεταζόμενων ουσιών, η επίδραση της αλλαγής του pH, η επίδραση της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου στο ρυθμό απομάκρυνσης αυτών καθώς και στην απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα και τέλος η επίδραση των ιόντων NaNO_3^- , NaHCO_3 καθώς και χουμικών οξέων στη διάσπαση της ακικλοβίρης. Επίσης, εξετάστηκε η επίδραση διαφορετικής μήτρας (εμφιαλωμένο νερό της εταιρείας Samaria) στην διάσπαση της συγκέντρωσης των εξεταζόμενων ουσιών, όπως και ο εμπλουτισμός των διαλυμάτων με σταθερή παροχή οξυγόνου O_2 και αζώτου N_2 . Τέλος, έγινε προσδιορισμός και μελέτη της κινητικής της αντίδρασης των δύο εξεταζόμενων ουσιών με το υπεροξείδιο του υδρογόνου, H_2O_2 .

Φλουκοναζόλη (Fluconazole)

Στο πρώτο μέρος του 3^{ου} κεφαλαίου παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων που αφορούν την διάσπαση της αντιμυκητιακής ουσίας Fluconazole. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων μελετήθηκε η επίδραση διαφόρων παραμέτρων όπως το pH, η συγκέντρωση της ουσίας, η υδατική μήτρα καθώς και η παρουσία οξειδωτικού (προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου).

3.1 Μοριακή Απορρόφηση

Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η μοριακή απορρόφηση της Fluconazole συγκέντρωσης 106 ppm σε φωτόλυση UV/VIS με φωσφορικό διάλυμα 0.25 mM σε διαφορετικές τιμές pH (3.99, 7.17 και 8.94), συναρτήσει του μήκους κύματος.

Σύμφωνα με το νόμο των Lambert – Beer, ισχύει:

$$A = \varepsilon * P * l \Rightarrow \varepsilon = \frac{A}{P * l} \quad (3.1.)$$

Όπου το μοριακό βάρος της Fluconazole είναι $\text{MW}=306.271 \text{ g/mol}$. Η απορρόφηση της ουσίας είναι ο μέσος όρος της απορρόφησης της Fluconazole στα 254nm, δηλαδή

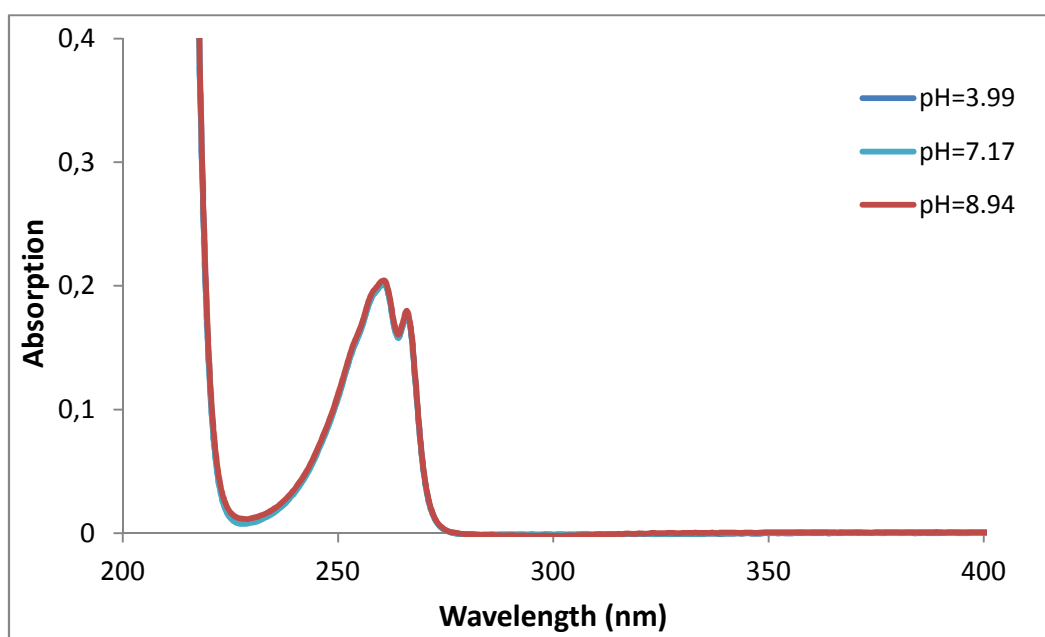
$$A = \frac{0.154 + 0.153 + 0.156}{3} = 1.177$$

Η ισχύς της Fluconazole είναι:

$$P = \frac{106 \frac{mg}{l} * 0.001}{306.271 \frac{g}{mol}} = 0,000346 M = 0,000346099 mol/L$$

Το μήκος της οπτικής διαδρομής είναι $l=1$ cm.

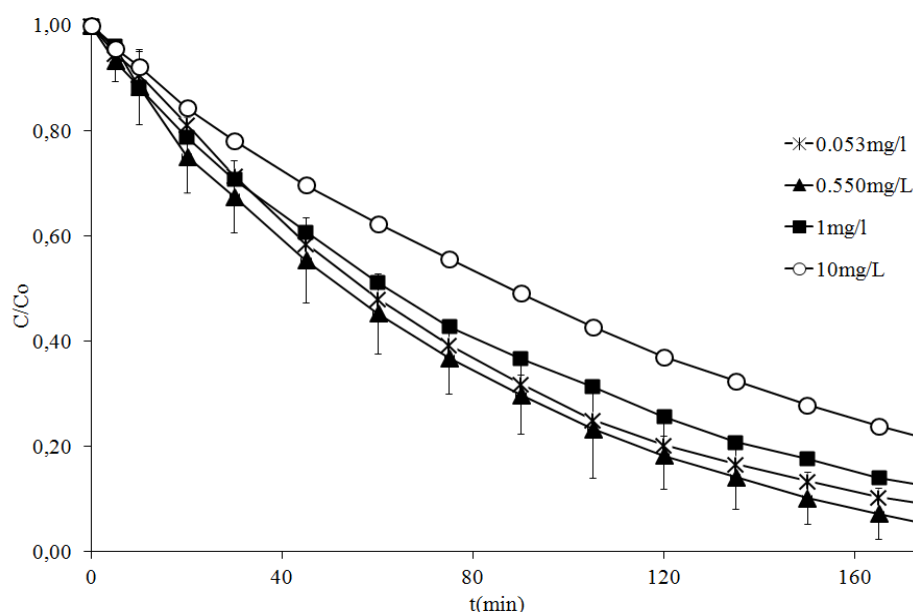
Οπότε, από την Εξίσωση (3.1) προκύπτει ο μοριακός συντελεστής απορρόφησης (molar absorption coefficient) της διαλυμένης ουσίας, $\epsilon = 4,46E+02 L/(mol \cdot cm)$.



Διάγραμμα 3.1-1: Διάγραμμα φάσματος απορρόφησης της Fluconazole συναρτήσει του μήκους κύματος (nm)

3.2 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της ουσίας

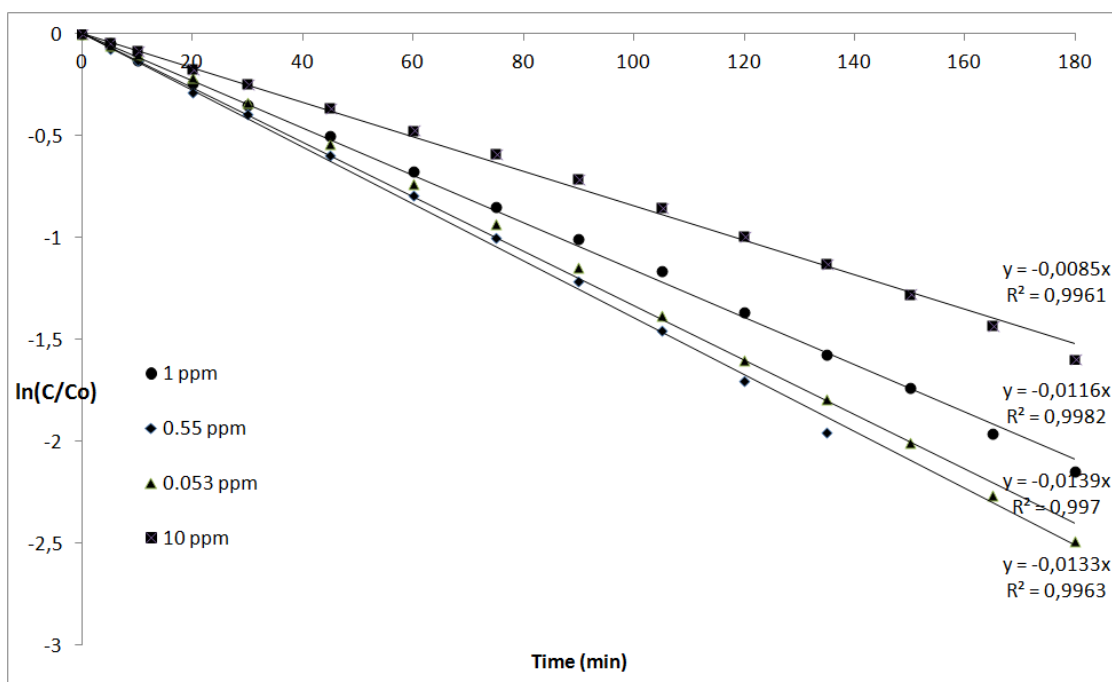
Για τη μελέτη της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης της ουσίας, πραγματοποιήθηκαν πειράματα φωτόλυσης διαφόρων συγκεντρώσεων Fluconazole (55-1000μg/L) σε υπερκάθαρο νερό. Τα διαλύματα όγκου αφέθηκαν σε ανάδευση και παρουσία ακτινοβολίας UV-C για τρεις ώρες.



Διάγραμμα 3.2-1: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης στη φωτόλυση της Fluconazole ([Fluconazole]=0,055-10mg/L, φυσικό pH=5.9, σε υπερκάρθαρο νερό)

Από το Διάγραμμα 3.2-1 φαίνεται ότι η συγκέντρωση της Fluconazole μειώνεται με τον ίδιο ρυθμό, ανεξάρτητα από τη συγκέντρωση του διαλύματος, δηλαδή η άμεση φωτόλυση Fluconazole υπό UV-C ακτινοβολία είναι πρακτικά ανεξάρτητη από την αρχική συγκέντρωση της ουσίας. Συγκεκριμένα για εύρος συγκεντρώσεων από 55μg/L έως 1.04 mg/L και μετά από 180 λεπτά ακτινοβολήσης, τα ποσοστά αποδόμησης της Fluconazole είναι από 88% έως 96% εντός του παραπάνω εύρους των αρχικών συγκεντρώσεων. Μικρή διαφορά παρατηρείται στο πείραμα φωτόλυσης με αρχική συγκέντρωση Fluconazole στα 10 mg/L όπου η ουσία διασπάται ελαφρώς πιο αργά.

Με βάση τα παραπάνω, συμπεραίνεται ότι η άμεση φωτόλυση της Fluconazole ακολουθεί κινητική πρώτης τάξεως, καθώς η φωτόλυση της ουσίας είναι ανεξάρτητη της συγκέντρωσης (Διάγραμμα 3.2-2 και Πίνακας 6), και ο μέσος όρος της σταθεράς του ρυθμού αντίδρασης (πρώτης τάξης) υπολογίστηκε στα 0.0129 min^{-1} . Η κινητική 1^{ης} τάξης ισχύει σε ένα εύρος συγκεντρώσεων, όμως καθώς αυξάνεται η τιμή της συγκέντρωσης, παρατηρούνται αποκλίσεις.



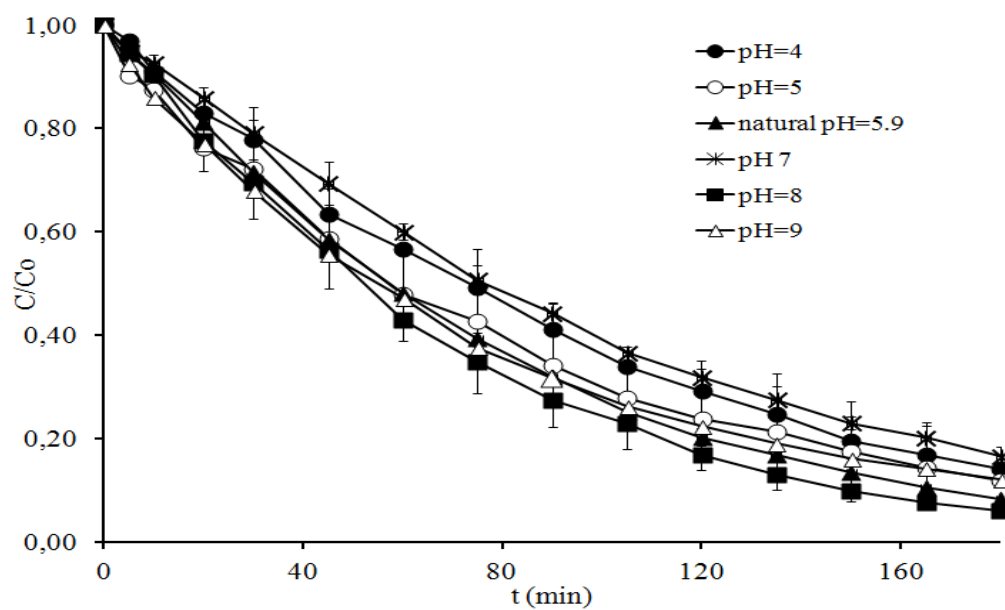
Διάγραμμα 3.2-2: Κινητική 1^{ης} τάξης της άμεσης φωτόλυσης της Fluconazole ([Fluconazole]=0,055-10mg/L, σε υπερκάθαρο νερό, φυσικό pH, 5.9)

Πίνακας 6: Σταθερά κινητικής της αντίδρασης φωτόλυσης της Fluconazole

Συγκέντρωση Fluconazole (mg/L)	Σταθερά κινητικής της αντίδρασης (min ⁻¹)	Συντελεστής συσχέτισης R ²
10	0.0085	0.9961
1	0.0116	0.9982
0.550	0.0133	0.9963
0.053	0.0139	0.997

3.3 Η επίδραση του pH στη φωτόλυση

Για τη μελέτη της επίδρασης του pH του διαλύματος στη φωτόλυση της Fluconazole, πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε pH=4, pH=5, pH=7, pH=8, pH=9 και σε φυσικές συνθήκες της Fluconazole pH=5.9. Η αρχική συγκέντρωση της ουσίας ήταν στα 53μg/L σε ρυθμιστικό φωσφορικό διάλυμα συγκέντρωσης 1mM.

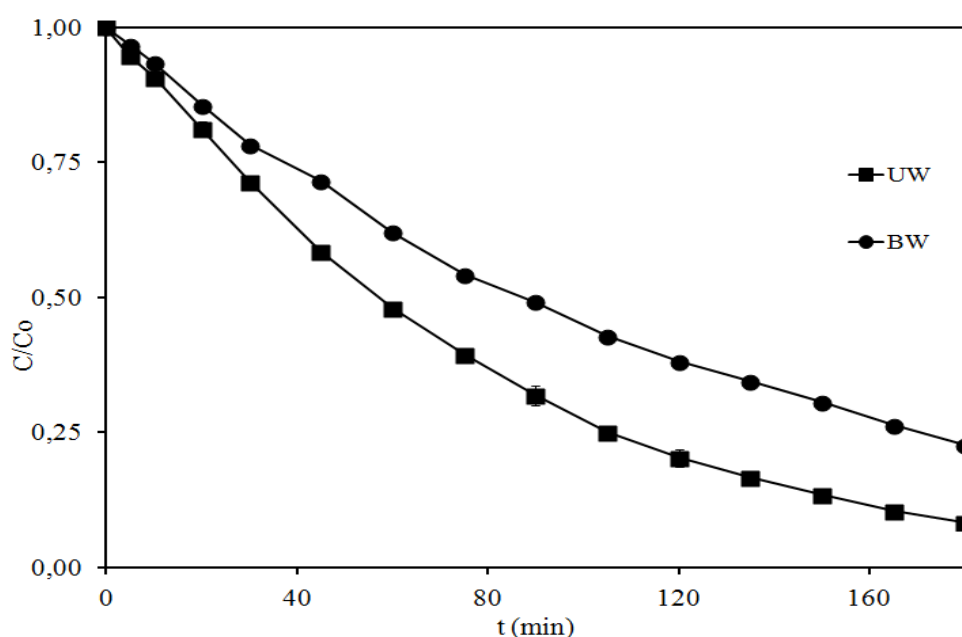


Διάγραμμα 3.3-1: Επίδραση του pH στη φωτόλυση της Fluconazole ($[Fluconazole]=53\mu\text{g/L}$, $\text{pH}=4-9$, σε υπερκάθαρο νερό)

Όπως παρατηρούμε και στο *Διάγραμμα 3.3-1*, η διαδικασία της φωτόλυσης φαίνεται να γίνεται πιο γρήγορα σε αλκαλικά διαλύματα παρά σε όξινα. Σε κάθε περίπτωση, η αλλαγή της τιμής του pH φαίνεται να μην επηρεάζει το ρυθμό διάσπασης της Fluconazole.

3.4 Επίδραση της υδατικής μήτρας στη φωτόλυση

Για τη μελέτη της επίδρασης της υδατικής μήτρας στην φωτόλυση της Fluconazole χρησιμοποιήθηκε μήτρα από εμφιαλωμένο νερό Samaria σε συγκεντρώσεις 1mg/L.



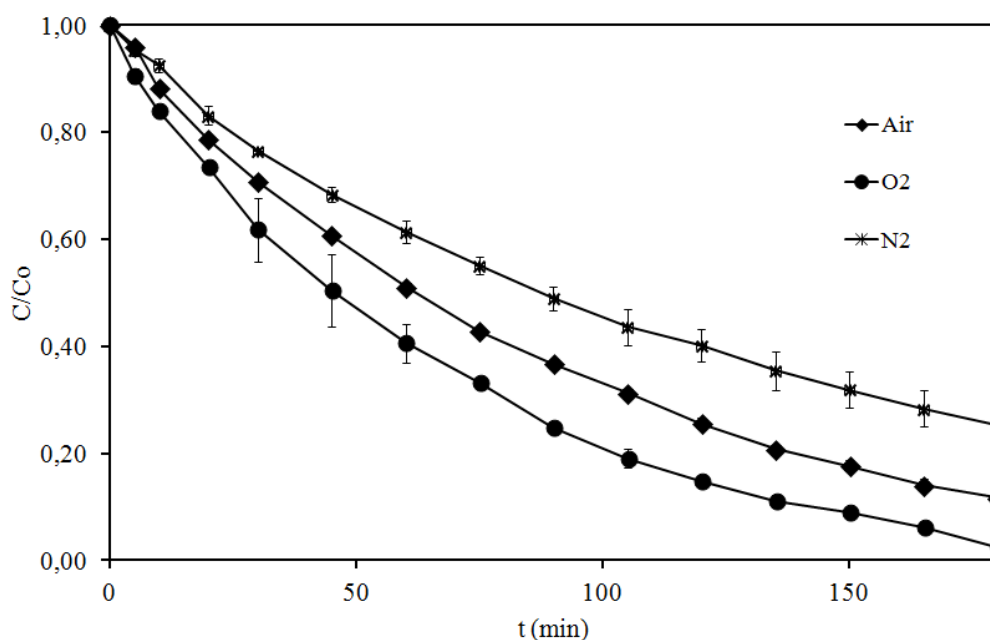
Διάγραμμα 3.4-1: Επίδραση της υδατικής μήτρας στη φωτόλυση της Fluconazole διαλύματος Fluconazole ([Fluconazole]=1 mg/L, σε υπερκάθαρο νερό (UPW) και εμφιαλωμένο νερό Samaria (BW)

Από το παραπάνω διάγραμμα φαίνεται ότι η εξεταζόμενη ουσία απομακρύνεται κατά 75% και 90% σε υδατική μήτρα εμφιαλωμένου νερού και υπερκάθαρου αντίστοιχα. Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 3.4-1, η διάσπαση της ουσίας στη περίπτωση του εμφιαλωμένου νερού επιβραδύνεται ελαφρά κάτι που μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία διαφόρων ιόντων που υπάρχουν στη συγκεκριμένη υδατική μήτρα και κυρίως των όξινων ανθρακικών ιόντων, NaHCO_3 (Παράρτημα III, Ανάλυση συστατικών εμφιαλωμένου νερού ΣΑΜΑΡΙΑ).

3.5 Επίδραση αερισμού στη φωτόλυση της Fluconazole

Το διαλυμένο οξυγόνο (D.O) του διαλύματος μπορεί να συμμετέχει στην απομάκρυνση της Fluconazole μέσω της διεργασίας της οξείδωσης από τις ελεύθερες ρίζες του οξυγόνου. Για το λόγο αυτό εξετάστηκε η επίδραση της συνεχούς παροχής O_2 στη φωτόλυση καθώς και η απουσία του (με συνεχή παροχή N_2). Συγκεκριμένα, σε διάλυμα Fluconazole αρχικής συγκέντρωσης $C=1 \text{ mg/L}$ διαβιβάστηκε οξυγόνο (ή άζωτο) με σταθερή παροχή για περίπου μία ώρα πριν της έναρξη της φωτόλυσης, έτσι ώστε να επέλθει κορεσμός σε οξυγόνο ή πλήρης απουσία οξυγόνου. Οξυγόνο (ή άζωτο) διοχετεύονταν καθ' όλη τη διάρκεια του

πειράματος και δείγματα λαμβάνονταν σε τακτά χρονικά διαστήματα. Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων φωτόλυσης Fluconazole αρχικής συγκέντρωσης 1mg/L χωρίς επιπλέον διαβίβαση αερίου (Air), με παροχή οξυγόνου (O₂) και με παροχή αζώτου (N₂).



Διάγραμμα 3.5-1: Επίδραση της παρουσίας ή απουσίας O₂ ([Fluconazole]=1mg/L, σε υπερκάθαρο νερό, φυσικό pH 5.9)

Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 3.5-1, η συνεχής διαβίβαση οξυγόνου έχει ως αποτέλεσμα την πλήρη διάσπαση της ουσίας σε σχέση με το πείραμα που έγινε χωρίς διαβίβαση αερίων (Air) με ποσοστό διάσπασης 90%. Αντιθέτως η απουσία οξυγόνου (N₂) είχε ως αποτέλεσμα την επιβράδυνση της διάσπασης της ουσίας με τελικό ποσοστό απομάκρυνσης περίπου 70%. Διαπιστώνεται ότι ο εμπλουτισμός του διαλύματος με οξυγόνο φαίνεται να επιταχύνει περισσότερο τη φωτόλυση της Fluconazole. Η συγκέντρωση του οξυγόνου, λοιπόν, επιδρά σε μικρό βαθμό στη διάσπαση της ουσίας. Συνεπώς, παρατηρείται, εκτός από την αντίδραση της φωτόλυσης, και φωτο-οξειδωση σε μικρό βαθμό.

3.6 Πειράματα υπερίωδους ακτινοβολίας UV-C με την παρουσία H₂O₂

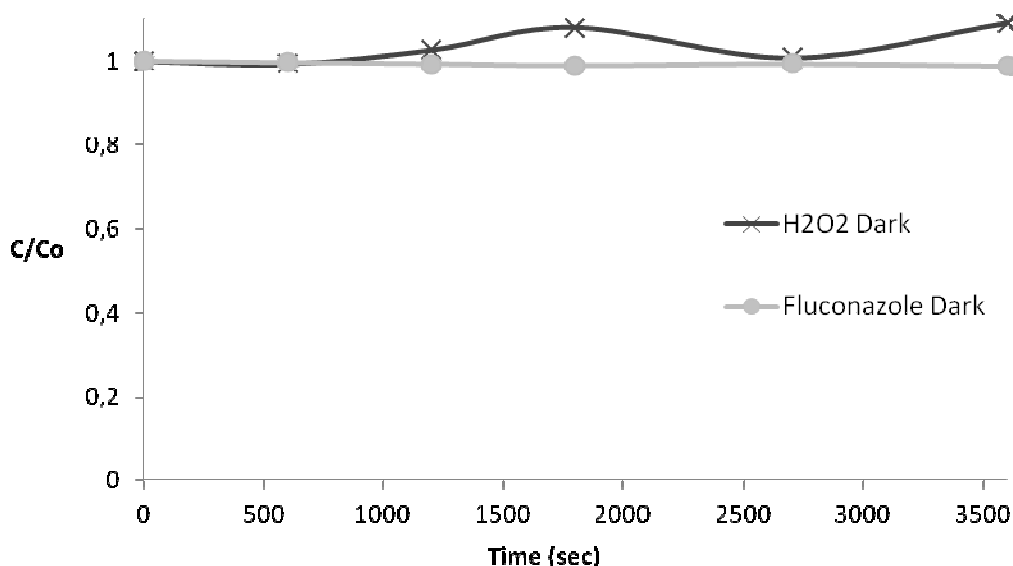
Η ενότητα αυτή αποτελεί τον δεύτερο μέρος των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν, καθώς ο συνδυασμός της ακτινοβολίας UV-C και του H₂O₂ έχει σαν αποτέλεσμα τον σχηματισμό των δραστικών και μη εκλεκτικών ριζών υδροξυλίου. Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν εξετάστηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του H₂O₂ στην

απομάκρυνση της Fluconazole και του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) σε υδατικές μήτρες υπερκάθαρου νερού καθώς και σε εμφιαλωμένο νερό Samaria.

Σκοπός των πειραμάτων αυτών ήταν η μελέτη της μεθόδου UV-C/H₂O₂ στην διάσπαση της Fluconazole.

3.6.1 Επίδραση της συγκέντρωσης του H₂O₂ στη διάσπαση της Fluconazole

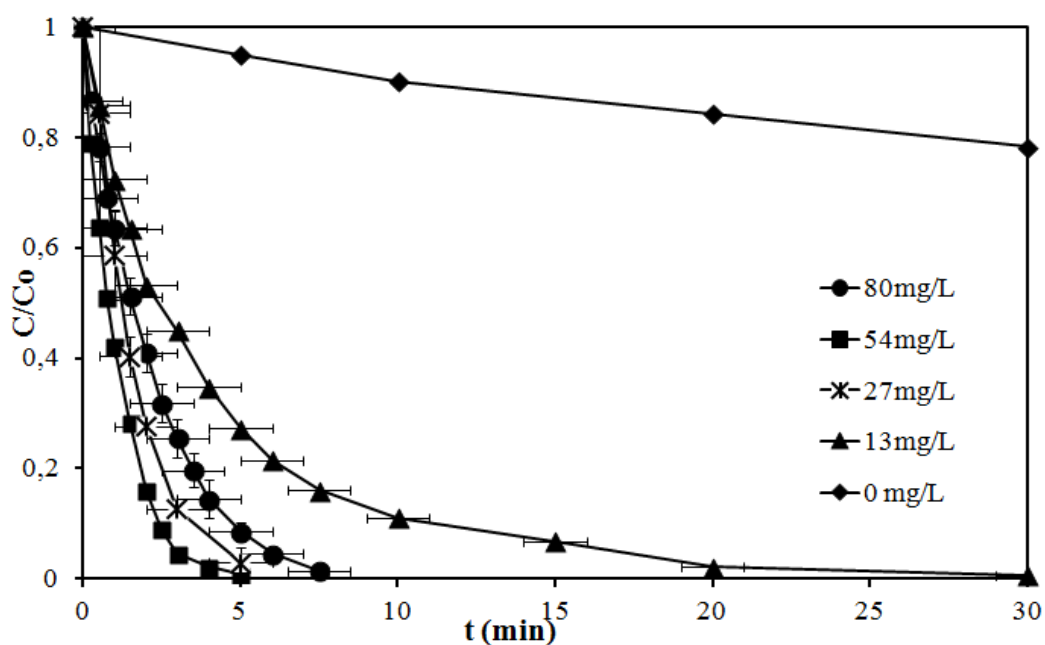
Στην κατηγορία αυτή πειραμάτων μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου τόσο στη διάσπαση της ουσίας όσο και στην διάσπαση του ολικού οργανικού άνθρακα. Κατά την διάρκεια των πειραμάτων αυτών χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές συγκεντρώσεις υπεροξειδίου του υδρογόνου (0-80mg/L) με αρχική συγκέντρωση Fluconazole 10mg/L σε υπερκάθαρο νερό. Κατά την διάρκεια των πειραμάτων μετρήθηκε τόσο η συγκέντρωση της ουσίας ανά τακτά χρονικά διαστήματα όσο και ο ολικός οργανικός άνθρακας αλλά και το υπεροξείδιου του υδρογόνου. Αρχικά, πριν από την πραγματοποίηση των πειραμάτων UV-C/H₂O₂ έγινε έλεγχος της πιθανής οξείδωσης της Fluconazole παρουσία H₂O₂ και απουσία της υπεριώδους ακτινοβολίας UV-C. Σε διάλυμα Fluconazole με αρχική συγκέντρωση 1ppm και όγκο 400 mL, προστέθηκε ποσότητα H₂O₂ συγκέντρωσης 10mg/L. Σε συνεχή ανάδευση, το διάλυμα αφέθηκε στο σκοτάδι για μία ώρα.



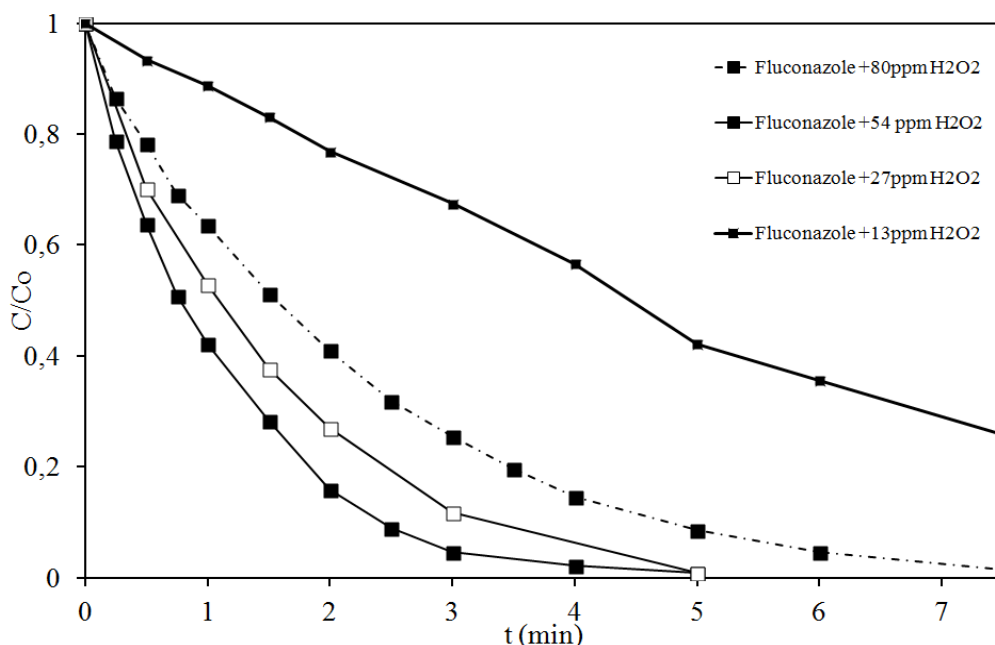
Διάγραμμα 3.6.1-1: Έλεγχος σταθερότητας της Fluconazole στο σκοτάδι παρουσία H₂O₂

Όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 3.6.1-1, η αρχική συγκέντρωση της Fluconazole όπως και του υπεροξειδίου του υδρογόνου παρέμεινε σταθερή, γεγονός που υποδεικνύει ότι το H_2O_2 δεν μπορεί να οξειδώσει τη Fluconazole χωρίς την επίδραση της υπερϊώδους ακτινοβολίας.

Στην συνέχεια ακολουθεί το Διάγραμμα 3.6.1-2 όπου απεικονίζεται η διάσπαση της ουσίας συναρτήσει του χρόνου, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις υπεροξειδίου του υδρογόνου.

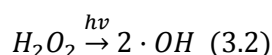


Διάγραμμα 3.6.1-2: Επίδραση της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) στη φωτοχημική διάσπαση της Fluconazole ([Fluconazole]=10mg/L, σε φυσικό pH=5.9, $[H_2O_2]$ =0-80mg/L, σε υπερκάρθαρο νερό)



Διάγραμμα 3.6.1-3: Επίδραση της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H₂O₂) στη φωτοχημική διάσπαση της Fluconazole ([Fluconazole]=10mg/L, σε φυσικό pH=5.9, [H₂O₂]=0-80mg/L, σε υπερκάρθρο νερό)

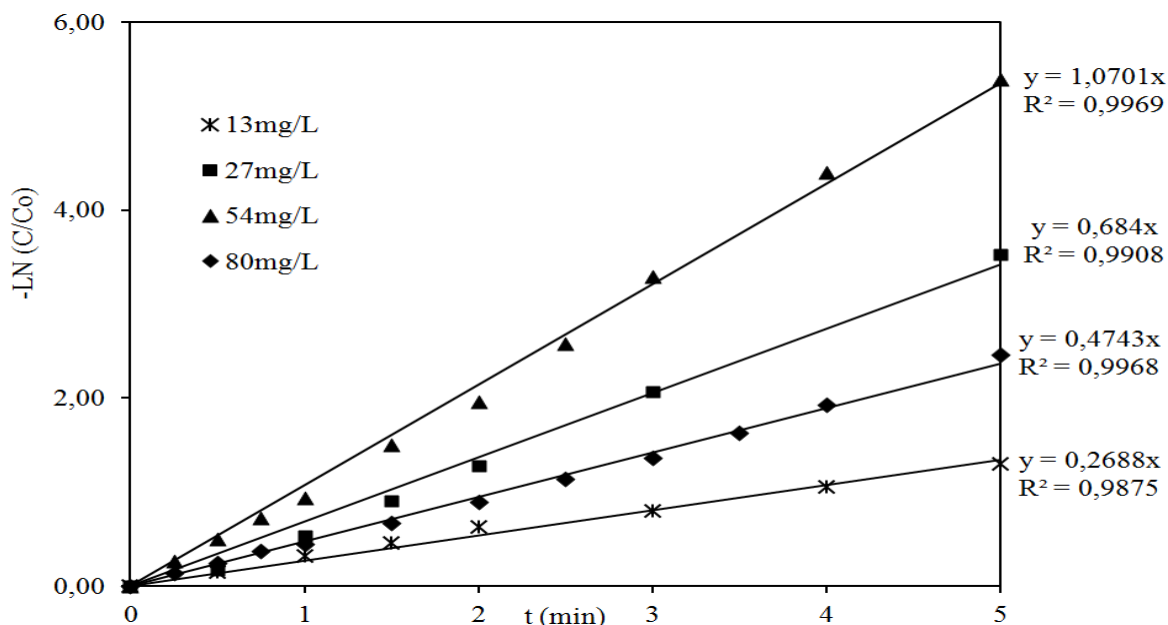
Στα Διαγράμματα 3.6.1-2 και 3.6.1-3 φαίνεται ότι η προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου επιταχύνει σε μεγάλο βαθμό την απομάκρυνση της εξεταζόμενης ουσίας. Σε συγκέντρωση 13mg/L υπεροξειδίου του υδρογόνου, η ουσία διασπάται πλήρως σε 35 λεπτά ενώ για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις υπεροξειδίου του υδρογόνου, η διάσπαση της ουσίας επιταχύνεται ακόμα περισσότερο (πλήρης διάσπαση σε 8 λεπτά). Στο Διάγραμμα 3.6.1-4 (και Πίνακας 7), η σταθερά της κινητικής ψευδο-πρώτης τάξης της Fluconazole αυξάνεται με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου. Αυτό συμβαίνει διότι αυξάνοντας την δοσολογία σε υπεροξείδιο του υδρογόνου, παράγονται περισσότερες ρίζες υδροξυλίου με αποτέλεσμα να αυξάνεται ο ρυθμός διάσπασης της ουσίας σύμφωνα με την Αντίδραση (3.2).



Παρόλα αυτά, δε συμβαίνει το ίδιο και στην περίπτωση όπου η συγκέντρωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου είναι 80mg/L. Αυτό συμβαίνει διότι σε περίσσεια H₂O₂ οι ρίζες υδροξυλίου καταναλώνονται σχηματίζοντας υδροϋπεροξειδικές ρίζες (hydroperoxyl radical) οι οποίες έχουν χαμηλότερη οξειδωτική ικανότητα σύμφωνα με την Αντίδραση (3.3).



Αυτό έχει ως αποτέλεσμα αντί να αυξάνεται ο ρυθμός της αντίδρασης όπως είναι το αναμενόμενο, να μειώνεται [52].



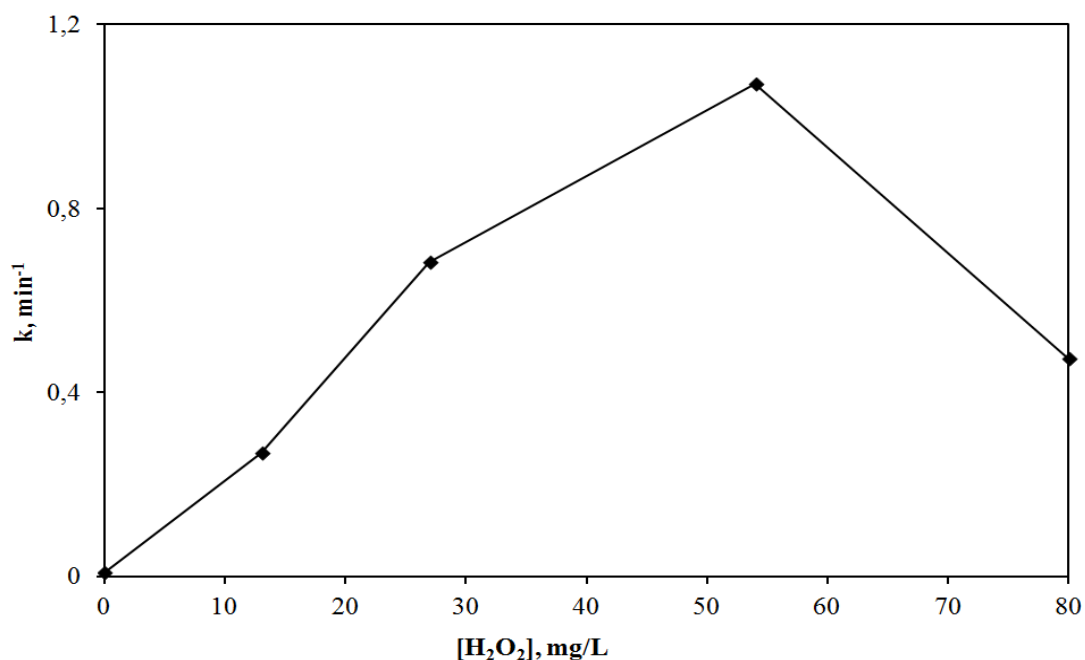
Διάγραμμα 3.6.1-4: Φωτοχημική διάσπαση της ουσίας Fluconazole-Μελέτη της κινητικής της αντίδρασης

Πίνακας 7: Σταθερά κινητικής της αντίδρασης φωτόλυσης της Fluconazole

Συγκέντρωση Fluconazole (mg/L)	Συγκέντρωση H ₂ O ₂ (mg/L)	k(min ⁻¹)	Συντελεστής συσχέτισης R ²
10	0	0.009	0.996
10	13	0.2688	0.9875
10	27	0.684	0.9908
10	54	1.0701	0.9969
10	80	0.4743	0.9968

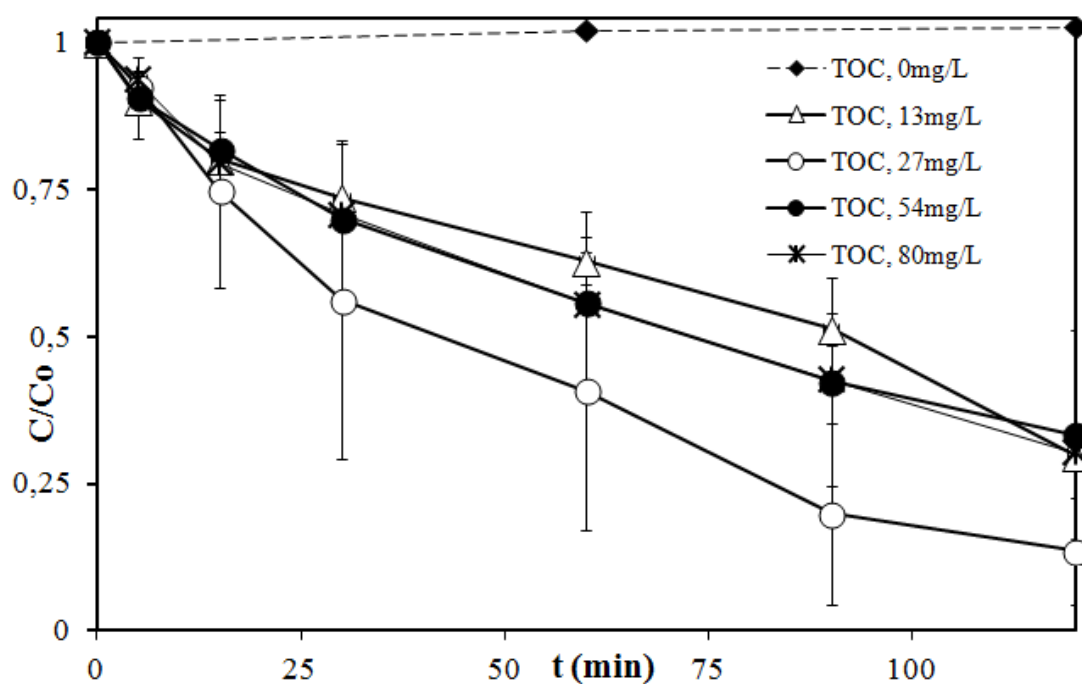
Στο επόμενο διάγραμμα παρουσιάζεται η ταχύτητα της αντίδρασης της Fluconazole συγκέντρωσης 10mg/L, συναρτήσει διαφορετικών συγκεντρώσεων του υπεροξειδίου του υδρογόνου (0, 13, 27, 54 και 80 mg/l). Παρατηρείται ότι καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του H₂O₂, η ταχύτητα της αντίδρασης αυξάνεται. Ενώ για μεγαλύτερη συγκέντρωση H₂O₂

(80 mg/l) δεν υπάρχει καμία βελτίωση της ταχύτητας, το οποίο οφείλεται στο γεγονός ότι οι ρίζες υδροξυλίου αντιδρούν με την περίσσεια ποσότητα H_2O_2 με αποτέλεσμα να παράγονται ρίζες υδρο-υπεροξειδικές, οι οποίες είναι λιγότερο δραστικές από τις ρίζες υδροξυλίου.

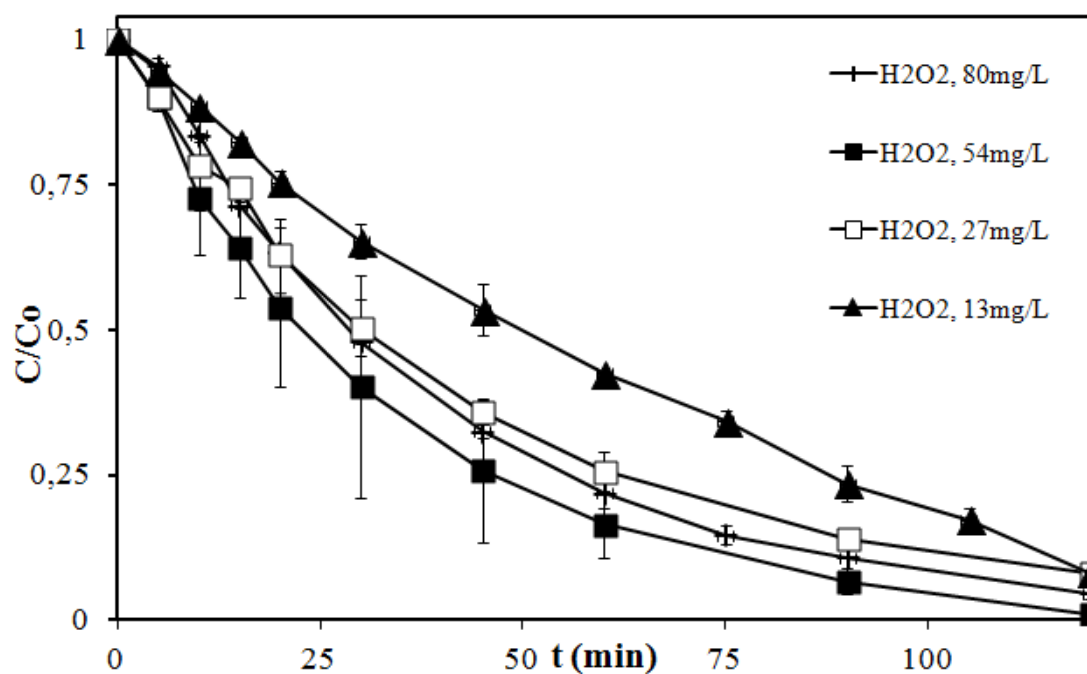


Διάγραμμα 3.6.1-5: Διάγραμμα ταχύτητας αντίδρασης k της Fluconazole συναρτήσει της συγκέντρωσης του H_2O_2

Τέλος, στα επόμενα διαγράμματα παρουσιάζονται η απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) και η κατανάλωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) συναρτήσει του χρόνου σε διαφορετικές συγκεντρώσεις υπεροξειδίου του υδρογόνου.



Διάγραμμα 3.6.1-6: Φωτοχημική διάσπαση της Fluconazole- Απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα ([Fluconazole]=10mg/L, [H₂O₂]=13-80mg/L), φυσικό pH 5.6, σε υπερκάθαρο νερό

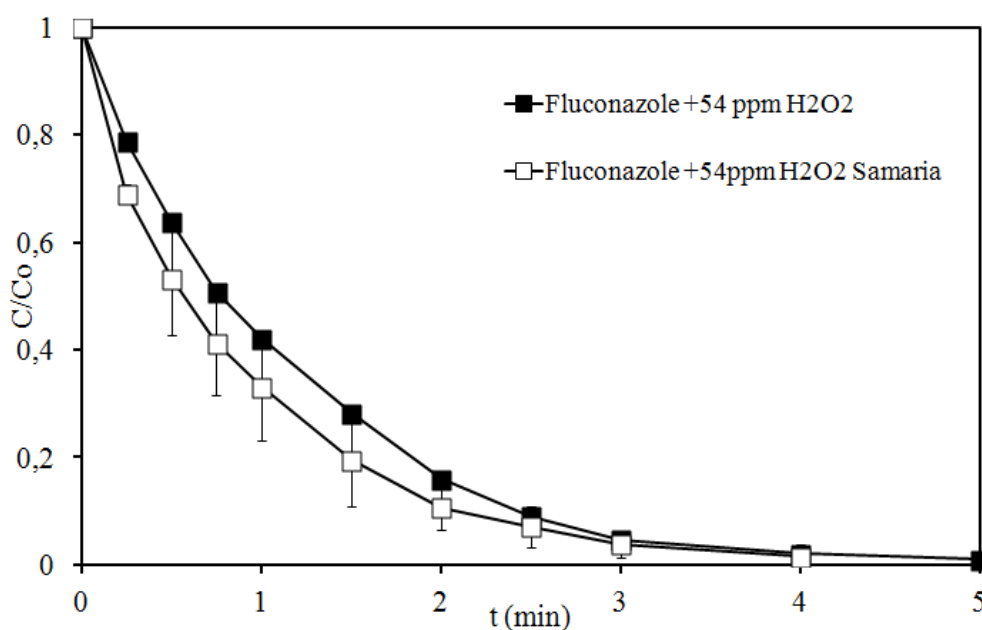


Διάγραμμα 3.6.1-7: Φωτοχημική διάσπαση της Fluconazole- Διάσπαση του H₂O₂ ([Fluconazole]=10mg/L, [H₂O₂]=13-80mg/L), φυσικό pH 5.6, σε υπερκάθαρο νερό

Η προσθήκη ποσότητας H_2O_2 φαίνεται να συμβάλλει στην αποτελεσματικότερη απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα, καθώς κατά την απουσία του H_2O_2 ο οργανικός άνθρακας παραμένει σταθερός. Πρακτικά αυτό σημαίνει ότι η παρουσία του H_2O_2 όχι μόνο βοηθάει στην πλήρη διάσπαση της ουσίας αλλά και στην διάσπαση ενδιάμεσων προϊόντων (παραπροϊόντων) κάτι που μόνη της η UV-C ακτινοβολία δεν μπορούσε να επιτύχει. Ο λόγος που δε γίνεται πλήρης ανοργανοποίηση είναι πιθανόν ότι δεν υπάρχουν επιπλέον ρίζες υδροξυλίου $OH\cdot$ ή τα ίδια τα παραπροϊόντα δε διασπώνται περαιτέρω. Ο οργανικός άνθρακας απομακρύνεται ταχύτερα στην περίπτωση της προσθήκης 27 mg/l H_2O_2 με ποσοστό απομάκρυνσης περίπου 80%. Η επιπλέον προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου (54 και 80mg/L) φαίνεται να μην βελτιώνει, αλλά αντιθέτως να μειώνει τα ποσοστά απομάκρυνσης του ολικού οργανικού άνθρακα. Επίσης, παρατηρείται ότι το υπεροξείδιο του υδρογόνου καταναλώνεται σχεδόν με τον ίδιο ρυθμό σε όλα τα πειράματα κάτι που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η διάσπαση του ακολουθεί κινητική 1^{ης} τάξης.

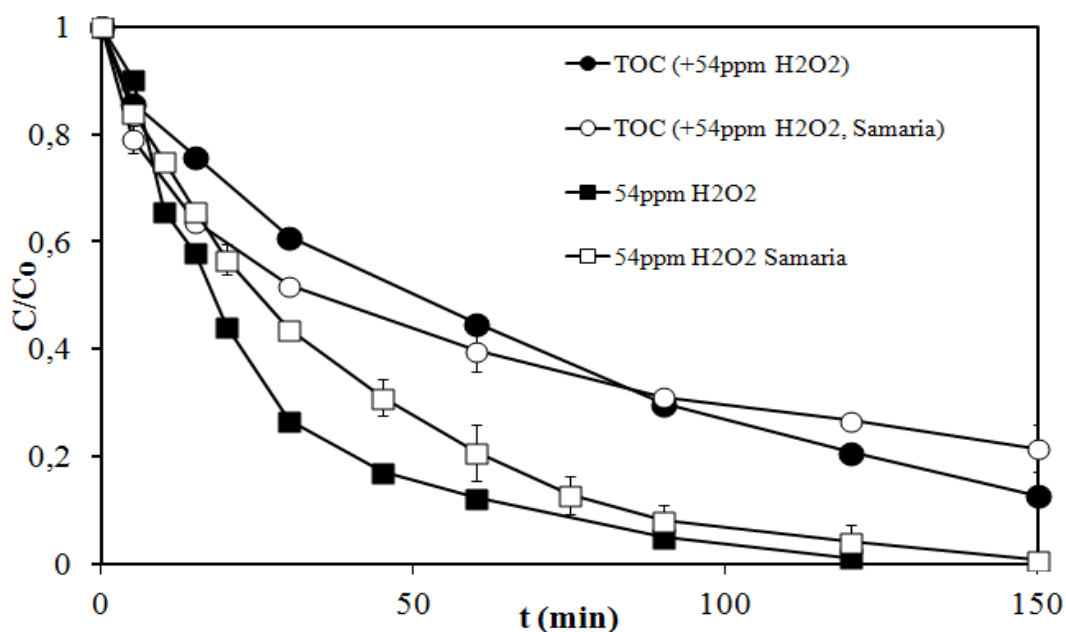
3.6.2 Επίδραση της υδατικής μήτρας στη φωτοχημική διάσπαση της Fluconazole

Σκοπός των πειραμάτων που ακολουθούν είναι να εξεταστεί η συμπεριφορά της ουσίας Fluconazole σε διαφορετικές υδατικές μήτρες. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε υπερκάθαρο νερό καθώς και εμφιαλωμένο νερό (της εταιρείας ΣΑΜΑΡΙΑ). Η αρχική συγκέντρωση της ουσίας Fluconazole ήταν στα 10 mg/L παρουσία 54mg/L H_2O_2 .



Διάγραμμα 3.6.2-1: Επίδραση της υδατικής μήτρας στη διάσπαση της Fluconazole ([Fluconazole]=10 mg/L, φυσικό pH=5.6, [H₂O₂]=54mg/l, σε υπερκάθαρο νερό (UPW) και εμφιαλωμένο νερό Samaria (BW)

Από το παραπάνω διάγραμμα φαίνεται ότι η εξεταζόμενη ουσία απομακρύνεται σχεδόν πλήρως τόσο σε υπερκάθαρο νερό (UPW) όσο και σε εμφιαλωμένο νερό Samaria (BW), χωρίς μεγάλες διαφορές στο βαθμό απομάκρυνσης, αν και η αντίδραση φαίνεται να επιταχύνεται στη φωτόλυση του διαλύματος Fluconazole σε υδατική μήτρα εμφιαλωμένου νερού Samaria όπου η ουσία απομακρύνεται κατά ένα λεπτό γρηγορότερα. Τέλος, στο επόμενο διάγραμμα παρουσιάζονται η μεταβολή του Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC) και η κατανάλωση του Υπεροξειδίου του Υδρογόνου (H₂O₂) σε διαφορετικές υδατικές μήτρες εμφιαλωμένου νερού Samaria (BW) και υπερκάθαρου νερού (UPW).



Διάγραμμα 3.6.2-2: Επίδραση της υδατικής μήτρας στη φωτοχημική διάσπαση της Fluconazole- Απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα και διάσπαση του H₂O₂ ([Fluconazole]=10mg/L, [H₂O₂]=54mg/L), φυσικό pH 5.6, σε υπερκάθαρο νερό (UPW) και εμφιαλωμένο νερό Samaria (BW)

Από το διάγραμμα παρατηρείται ότι η απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα δεν επηρεάζεται σημαντικά από την υδατική μήτρα, το ποσοστό απομάκρυνσης του κυμαίνεται περίπου στο 80%. Παρόλα αυτά, αυτό που φαίνεται να επηρεάζεται στην περίπτωση του εμφιαλωμένου νερού δεν είναι το τελικό ποσοστό απομάκρυνσης του ολικού οργανικού άνθρακα αλλά ο ρυθμός με τον οποίο απομακρύνεται, καθώς φαίνεται ότι στους ενδιάμεσους χρόνους επιταχύνεται, πιθανόν λόγω των συστατικών της συγκεκριμένης υδατικής μήτρας (ιόντα) ή λόγω της τιμής του pH. Επίσης η υδατική μήτρα δεν επηρεάζει το ρυθμό διάσπασης του υπεροξειδίου του υδρογόνου.

Ακυκλοβίρη (Acyclovir)

Στο δεύτερο μέρος του 3^{ου} κεφαλαίου παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων διάσπασης της αντιιοντικής ουσίας Acyclovir.

3.7 Μοριακή Απορρόφηση

Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η απορρόφηση της Acyclovir συγκέντρωσης 19.5 ppm σε φωτόλυση UV/VIS με φωσφορικό διάλυμα 1 mM σε διαφορετικές τιμές pH (3.92, 5.48, 7.13, 8.09 και 9.09), συναρτήσει του μήκους κύματος. Παρατηρούμε, λοιπόν, ότι η απορρόφηση της ουσίας είναι αρκετά μεγάλη ($\epsilon > 0.1$).

Σύμφωνα με το νόμο των Lambert – Beer, ισχύει:

$$A = \epsilon * P * l \Rightarrow \epsilon = \frac{A}{P * l} \quad (3.4)$$

Όπου το μοριακό βάρος της Acyclovir είναι $MW=225.212 \text{ g/mol}$. Η απορρόφηση της ουσίας είναι ο μέσος όρος της απορρόφησης της Acyclovir στα 254nm, δηλαδή

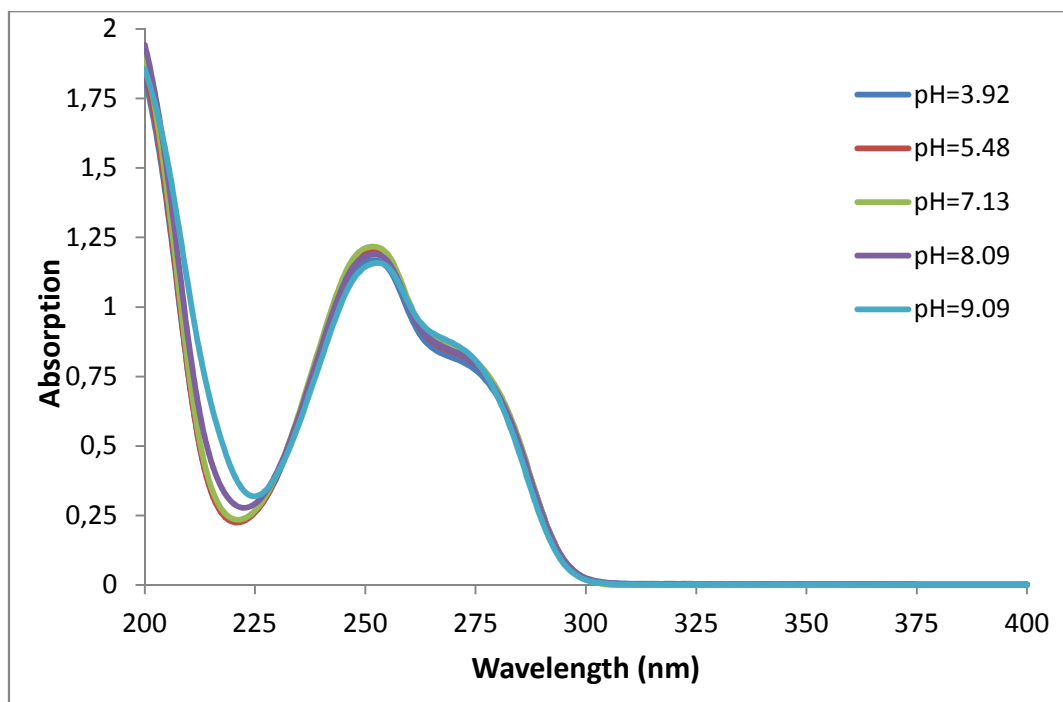
$$A = \frac{1.1564 + 1.1886 + 1.2065 + 1.1799 + 1.1554}{5} = 1.177$$

Η ισχύς της Acyclovir είναι:

$$P = \frac{19.5 \frac{\text{mg}}{\text{l}} * 0.001}{225.212 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 8,65851E - 05 \text{ M} = 8,65851E - 05 \text{ mol/L}$$

Το μήκος της οπτικής διαδρομής είναι $l=1 \text{ cm}$.

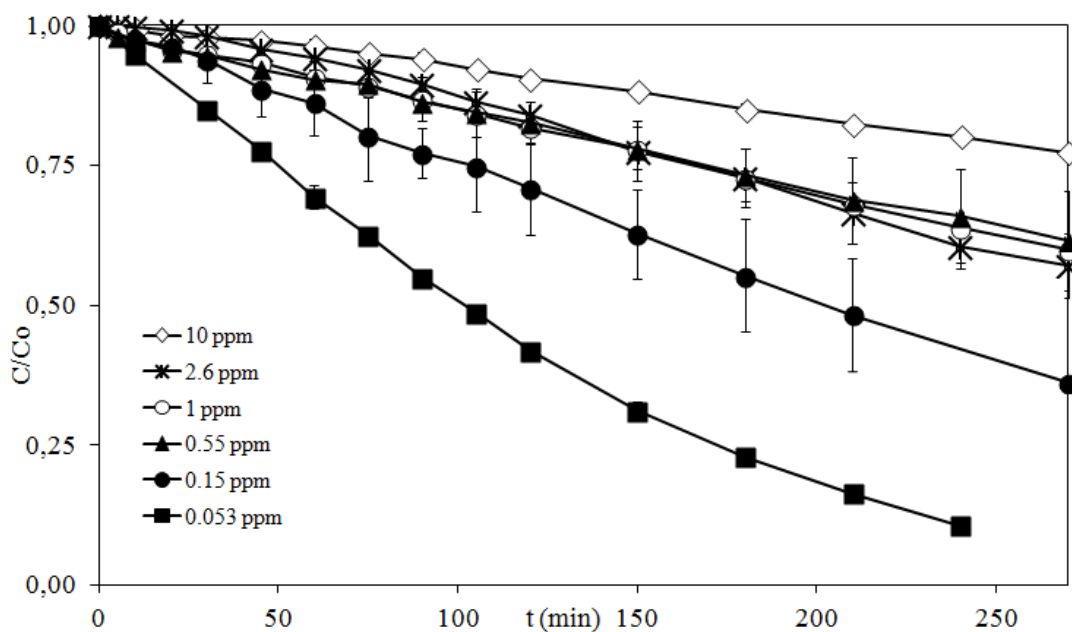
Οπότε, από την Εξίσωση (3.4) προκύπτει ο μοριακός συντελεστής απορρόφησης (molar absorption coefficient) της διαλυμένης ουσίας, $\epsilon = 1,360E+04 \text{ L/(mol}\cdot\text{cm)}$.



Διάγραμμα 3.7-1: Διάγραμμα φάσματος απορρόφησης της Acyclovir συναρτήσει του μήκους κύματος (nm)

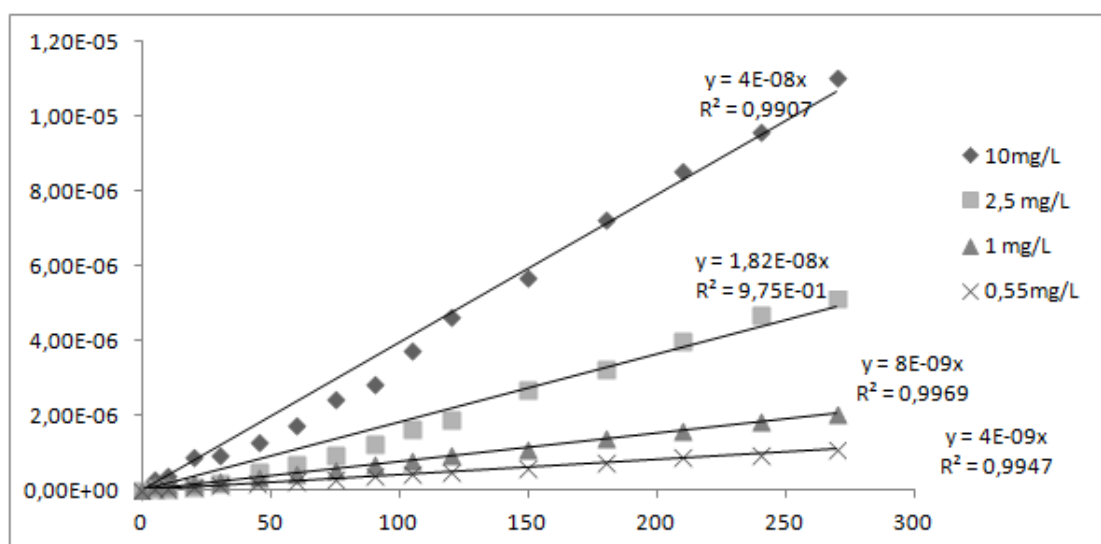
3.8 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης στη Φωτόλυση της Acyclovir

Στόχος των πειραμάτων ήταν η μελέτη της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης της ουσίας στην φωτόλυση. Έτσι, πραγματοποιήθηκαν πειράματα φωτόλυσης διαφόρων συγκεντρώσεων Acyclovir (0.053 – 10mg/L).

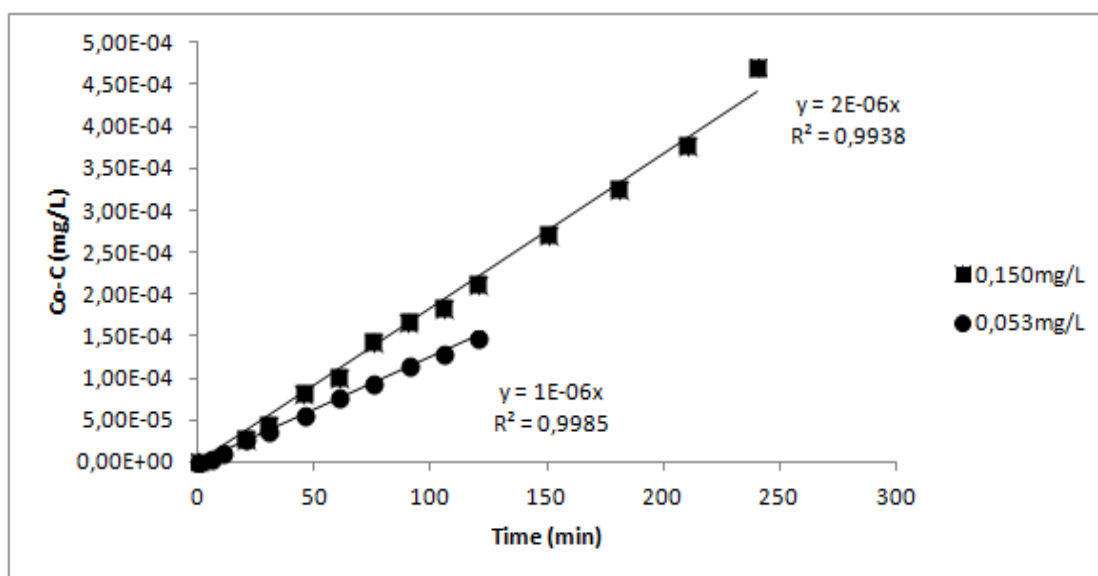


Διάγραμμα 3.8-1: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης στη φωτόλυση της Acyclovir ([Acyclovir]=0,053-10mg/L, φυσικό pH=5.9, σε υπερκάθαρο νερό)

Από το Διάγραμμα 3.8-1 φαίνεται ότι η αρχική συγκέντρωση της Acyclovir επηρεάζει την ταχύτητα διάσπασης της ουσίας. Έτσι καθώς αυξάνεται η τιμή της αρχικής συγκέντρωσης της Acyclovir, μειώνεται ο ρυθμός διάσπασης αυτής. Για συγκεντρώσεις 0.55, 1 και 2.6mg/L, η αρχική συγκέντρωση δεν επηρεάζει το ρυθμό απομάκρυνσης της Acyclovir από το διάλυμα. Από τα παραπάνω διαπιστώνεται ότι η διάσπαση της Acyclovir ακολουθεί έναν πιο πολύπλοκο μηχανισμό σε σχέση με τη Fluconazole η οποία ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης. Επίσης, φαίνεται ότι λαμβάνουν χώρα και άλλες δευτερογενείς αντιδράσεις, πέρα της φωτόλυσης, κυρίως φωτο-οξειδωση. Εξαιτίας της μεγάλης απορρόφησης της ουσίας, δεν ισχύουν οι προσεγγίσεις της πρώτης τάξης, οπότε η διάσπαση της ουσίας ακολουθεί κινητική μηδενικής τάξης, ίσως εκτός από την περίπτωση της αρχικής συγκέντρωσης της ουσίας 0.053 mg/L.



Διάγραμμα 3.8-2: Κινητική 0^{ης} τάξης της άμεσης φωτόλυσης της Acyclovir ([Acyclovir]=0.550-10 mg/l, σε υπερκάθαρο νερό, φυσικό pH, 5.6)



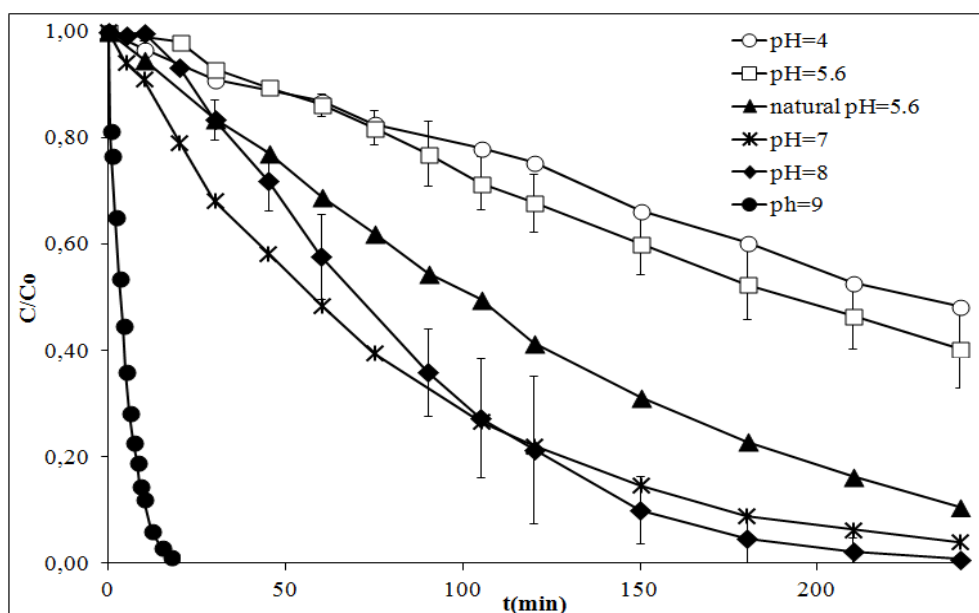
Διάγραμμα 3.8-3: Κινητική 0^{ης} τάξης της άμεσης φωτόλυσης της Acyclovir ([Acyclovir]=0.053-0.150 mg/l, σε υπερκάθαρο νερό, φυσικό pH, 5.6)

Πίνακας 8: Σταθερά κινητικής της αντίδρασης φωτόλυσης της Acyclovir

Συγκέντρωση Acyclovir (mg/L)	Σταθερά κινητικής της αντίδρασης (min ⁻¹)	Συντελεστής συσχέτισης R ²
10	4E-08	0.9907
2.6	1,82E-08	0.9753
1	8E-09	0.9969
0.550	4E-09	0.9947
0.150	2E-06	0.9938
0.053	1E-06	0.9985

3.9 Επίδραση του pH στη φωτόλυση

Για τη μελέτη της επίδρασης του pH του διαλύματος στη φωτόλυση της Acyclovir, πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε pH=4-9. Χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα αρχικής συγκέντρωσης Acyclovir 53μg/L σε ρυθμιστικό φωσφορικό διάλυμα συγκέντρωσης 1mM.

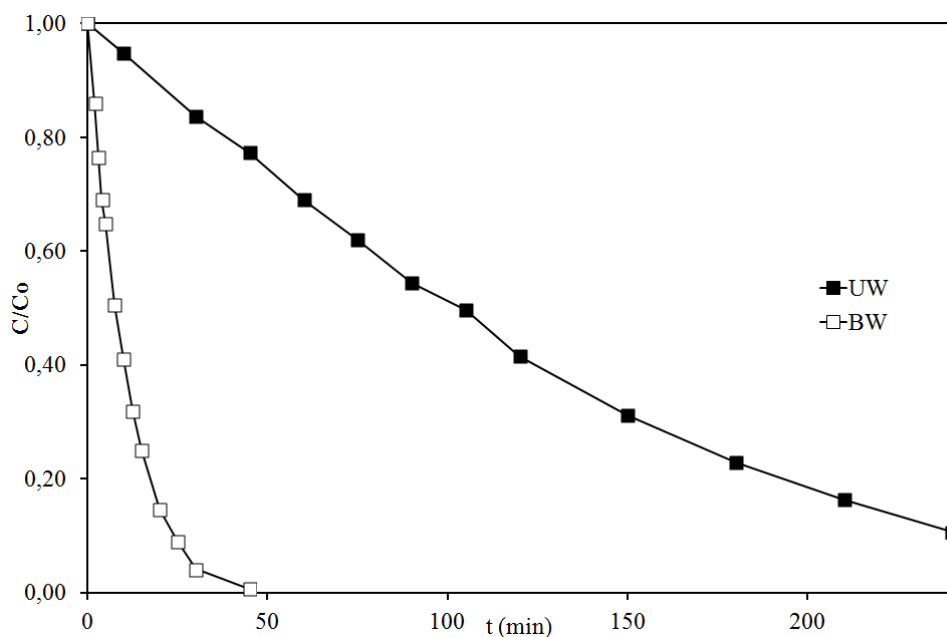


Διάγραμμα 3.9-1: Επίδραση του pH στη φωτόλυση της Acyclovir ([Acyclovir]=53μg/L, pH=4-9, σε υπερκάθαρο νερό)

Όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 3.9-1, η διαδικασία της φωτόλυσης φαίνεται να γίνεται πιο γρήγορα σε αλκαλικά διαλύματα παρά σε όξινα. Σε κάθε περίπτωση η αλλαγή της τιμής του pH φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά το ρυθμό διάσπασης της Acyclovir. Πιο συγκεκριμένα, σε pH=9 παρατηρείται πλήρης διάσπαση της ουσίας και μάλιστα σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα (30 λεπτά περίπου) σε σχέση με τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε pH 7 και 8, στα οποία παρόλο που παρατηρήθηκε πλήρης διάσπαση της ουσίας, αυτή πραγματοποιήθηκε μετά από 270 λεπτά ακτινοβόλησης. Στα πολύ όξινα διαλύματα (pH=4 και pH=5.6) η διάσπαση της ουσίας γίνεται αρκετά αργά ενώ το ποσοστό διάσπασης είναι περίπου 40 και 50% αντίστοιχα.

3.10 Επίδραση της υδατικής μήτρας στη φωτόλυση

Για τη μελέτη της επίδρασης της υδατικής μήτρας στην φωτόλυση της Acyclovir χρησιμοποιήθηκε μήτρα από εμφιαλωμένο νερό Samaria σε συγκέντρωση 1mg/L. Στο παρακάτω διάγραμμα, παρουσιάζεται η διάσπαση της Acyclovir σε σχέση με το χρόνο σε υδατικές μήτρες υπερκάθαρου νερού και εμφιαλωμένου νερού Samaria.



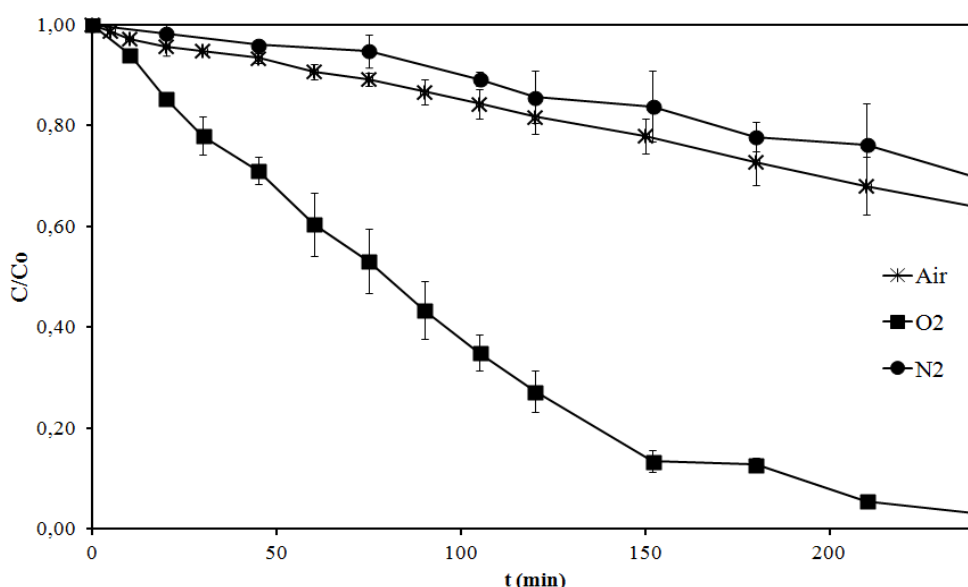
Διάγραμμα 3.10-1: Φωτόλυση διαλύματος Acyclovir αρχικής συγκέντρωσης 1mg/L σε υδατική μήτρα υπερκάθαρου νερού (UPW), pH=5.6 και εμφιαλωμένου νερού Samaria (BW), pH=8

Παρατηρούμε, ότι η χρήση της υδατικής μήτρας του εμφιαλωμένου νερού Samaria επιταχύνει την αντίδραση της εξεταζόμενης ουσίας Acyclovir (λόγω ίσως του pH) και η ουσία απομακρύνεται σχεδόν πλήρως στα 50 λεπτά. Αντίθετα, η χρήση υπερκάθαρου νερού φαίνεται να μην ευνοεί τη διάσπαση της Acyclovir με τελικό ποσοστό διάσπασης περίπου 55% σε 270 λεπτά.

3.11 Επίδραση αερισμού στη φωτόλυση

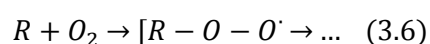
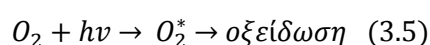
Το διαλυμένο οξυγόνο (D.O) του διαλύματος μπορεί να συμμετέχει στην απομάκρυνση της Acyclovir μέσω της διεργασίας της οξείδωσης από τις ελεύθερες ρίζες του οξυγόνου, εξετάστηκε λοιπόν η επίδραση του στην φωτόλυση της Acyclovir. Για το λόγο αυτό εξετάστηκε η επίδραση της συνεχούς παροχής O₂ στη φωτόλυση καθώς και η απουσία του (με συνεχή παροχή N₂). Συγκεκριμένα, σε διάλυμα Acyclovir αρχικής συγκέντρωσης C= 1 mg/L διαβιβάστηκε οξυγόνο (ή άζωτο) με σταθερή παροχή για περίπου μία ώρα πριν της έναρξη της φωτόλυσης, έτσι ώστε να επέλθει κορεσμός σε οξυγόνο (ή πλήρης απουσία οξυγόνου). Οξυγόνο (ή άζωτο) διοχετεύονταν καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος και δείγματα λαμβάνονταν σε τακτά χρονικά διαστήματα. Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων φωτόλυσης Acyclovir αρχικής

συγκέντρωσης 1mg/L χωρίς επιπλέον διαβίβαση αερίου (Air), με παροχή οξυγόνου (O₂) και με παροχή αζώτου (N₂).



Διάγραμμα 3.11-1: Επίδραση της παρουσίας ή απουσίας O₂ ([Acyclovir]=1mg/L, σε υπερκάθαρο νερό, φυσικό pH 5.6)

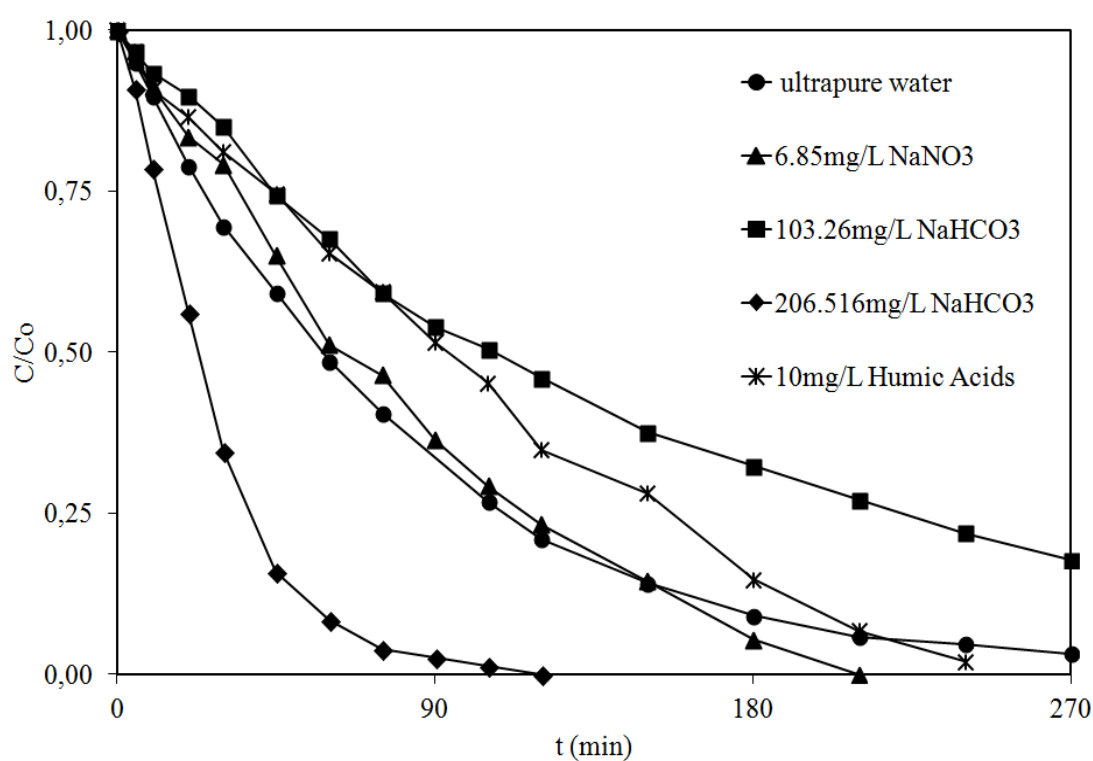
Διαπιστώνεται ότι ο εμπλουτισμός του διαλύματος με οξυγόνο φαίνεται να επιταχύνει τη φωτόλυση της Acyclovir και να επιτυγχάνει σχεδόν πλήρη διάσπαση της σε 4 ώρες. Αντιθέτως στην περίπτωση που υπάρχει το ήδη διαλυμένο οξυγόνο χωρίς καμία άλλη προσθήκη αερίου η διάσπαση της ουσίας είναι περιορισμένη, με ποσοστό απομάκρυνσης περίπου 30%, ενώ απουσία οξυγόνου (προσθήκη N₂) η φωτόλυση επιβραδύνεται ακόμα περισσότερο με τελικό ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας περίπου 25%. Λαμβάνουν χώρα, λοιπόν, και αντιδράσεις φωτοοξειδωσης με O₂, καθώς η αυξανόμενη προσθήκη οξυγόνου επιταχύνει τη διάσπαση της ουσίας. Το O₂ είναι οξειδωτικό και υπό την παρουσία ακτινοβολίας γίνεται πιο δραστικό με αποτέλεσμα να οξειδώνει την ουσία, δηλαδή να τη διασπάει. Πιο συγκεκριμένα, το οξυγόνο που υπάρχει διαλυμένο στο νερό ενεργοποιείται με την επίδραση της ακτινοβολίας, έτσι παράγεται μία πιο διεγερμένη κατάσταση του οξυγόνου, το οποίο με τη σειρά του δίνει αντιδράσεις οξειδωσης οι οποίες δε φωτολύονται απουσία ακτινοβολίας. Δηλαδή ισχύουν,



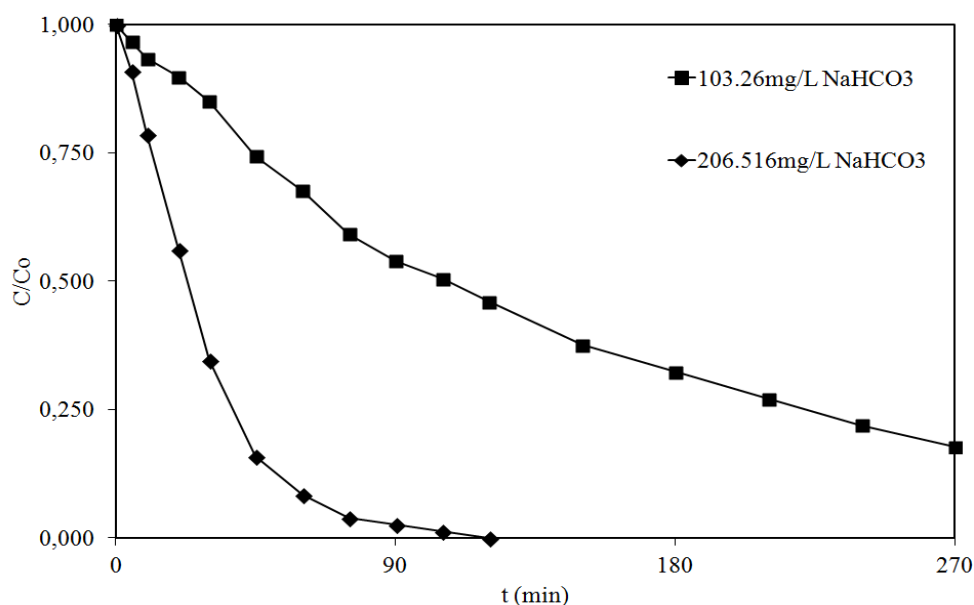
3.12 Επίδραση της παρουσίας ιόντων (NaHCO_3 , NaNO_3 και χουμικών οξέων) στη φωτόλυση σε υπερκάθαρο νερό

Σκοπός των πειραμάτων είναι να εξεταστεί η επίδραση της παρουσίας χουμικών οξέων, όξινων ανθρακικών ιόντων (NaHCO_3) και νιτρικών NO_3^- (NaNO_3) στο διάλυμα στην αντίδραση φωτόλυσης της Acyclovir απουσία H_2O_2 . Οι συγκεντρώσεις στις οποίες μελετήθηκαν ήταν $[\text{Acyclovir}] = 1\text{mg/L}$, $[\text{NaHCO}_3] = 123,26$ και $206,517\text{mg/L}$, $[\text{NO}_3^-] = 6,85\text{mg/L}$, $[\text{humic acid}] = 10\text{mg/L}$ και σε ρυθμιστικό φωσφορικό διάλυμα (1mM) με $\text{pH} = 8$.

Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η γραφική παράσταση C/C_0 συναρτήσει του χρόνου.



Διάγραμμα 3.12-1: Φωτόλυση Acyclovir παρουσία NaNO_3 , NaHCO_3 και χουμικών οξέων



Διάγραμμα 3.12-2: Φωτόλυση Acyclovir παρουσία NaHCO₃

Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 3.12-2, η παρουσία όξινων ανθρακικών ιόντων επηρεάζει την διάσπαση της ουσίας. Συγκεκριμένα αυξάνοντας την αρχική συγκέντρωση των όξινων ανθρακικών από 103.26 mg/l σε 206.516 mg/l επιταχύνεται η διάσπαση της Acyclovir. Επίσης, η παρουσία νιτρικών NO₃⁻ φαίνεται να μην επηρεάζει τη φωτόλυση της Acyclovir. Τέλος, η παρουσία των χουμικών οξέων επιβραδύνει τη διαδικασία της φωτόλυσης εξαιτίας της απορρόφησης τους στα 254nm.

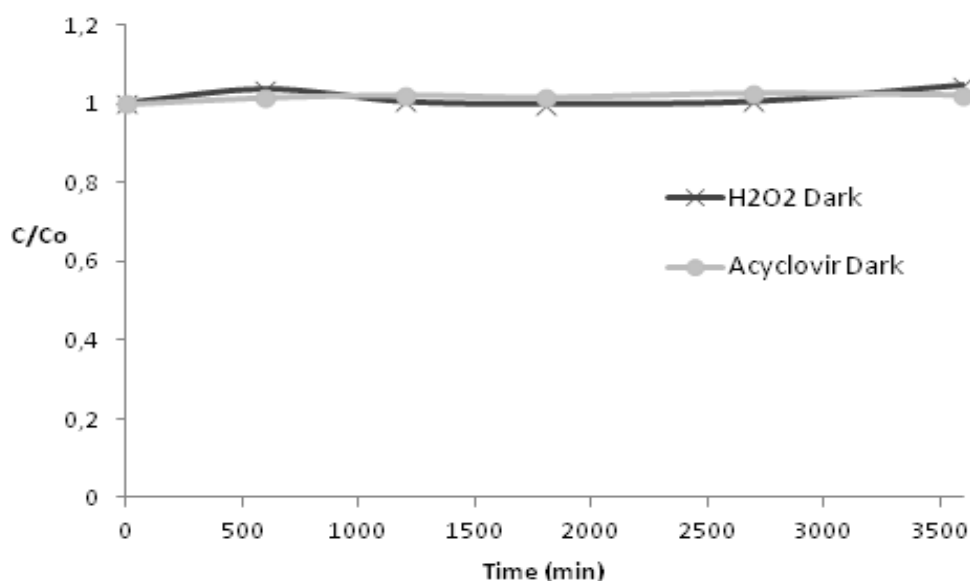
3.13 Πειράματα υπερίωδους ακτινοβολίας UV-C με την παρουσία H₂O₂

Η ενότητα αυτή αποτελεί τον δεύτερο μέρος των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν κατά τη μελέτη διάσπασης της Acyclovir, καθώς ο συνδυασμός της ακτινοβολίας UV-C και του H₂O₂ έχει σαν αποτέλεσμα τον σχηματισμό των δραστικών και μη εκλεκτικών ριζών υδροξυλίου. Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν εξετάστηκαν διάφορες παράμετροι όπως η επίδραση της συγκέντρωσης του H₂O₂ στην απομάκρυνση της Acyclovir και του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) και η επίδραση της υδατικής μήτρας.

3.13.1 Επίδραση της συγκέντρωσης του H₂O₂ στη διάσπαση της Acyclovir

Στην κατηγορία αυτή πειραμάτων μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου τόσο στη διάσπαση της ουσίας όσο και στην διάσπαση του ολικού οργανικού άνθρακα. Κατά την διάρκεια των πειραμάτων αυτών χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές συγκεντρώσεις υπεροξειδίου του υδρογόνου (0-80mg/L) με αρχική συγκέντρωση Acyclovir 10mg/L σε υπερκάρθαρο νερό. Κατά την διάρκεια των πειραμάτων

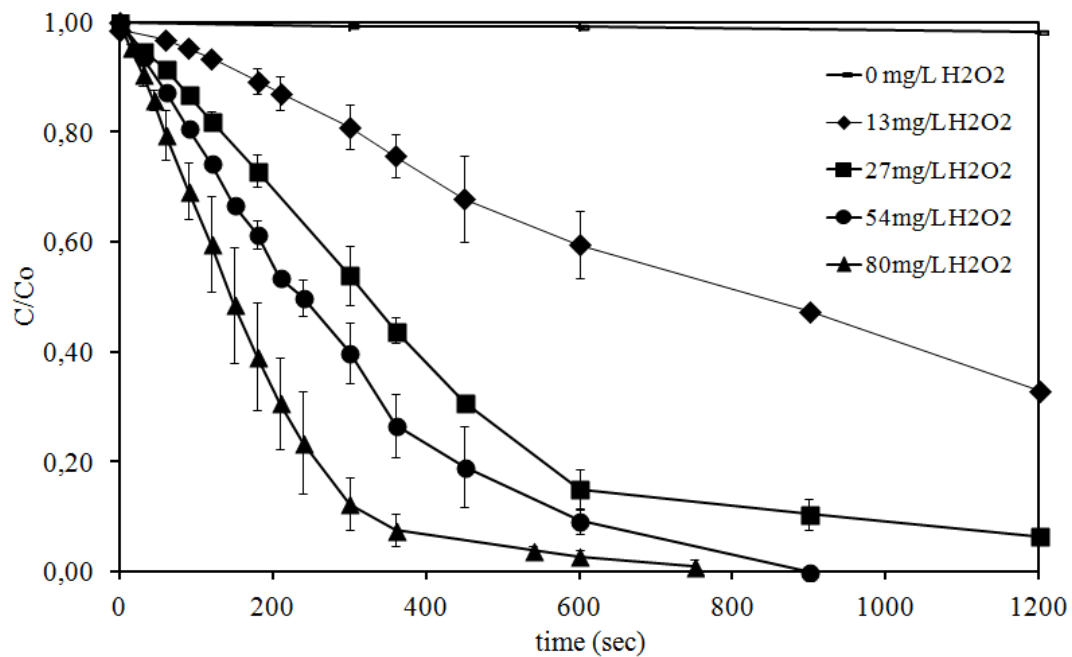
μετρήθηκε τόσο η συγκέντρωση της ουσίας ανά τακτά χρονικά διαστήματα όσο και ο ολικός οργανικός άνθρακας αλλά και το υπεροξειδίου του υδρογόνου. Αρχικά, πριν από την πραγματοποίηση των πειραμάτων UV-C/H₂O₂ έγινε έλεγχος της πιθανής οξείδωσης της Acyclovir παρουσία H₂O₂ και απουσία της υπεριώδους ακτινοβολίας UV-C. Σε διάλυμα Acyclovir με αρχική συγκέντρωση 1ppm και όγκο 400 mL, προστέθηκε ποσότητα H₂O₂ συγκέντρωσης 10mg/L . Σε συνεχή ανάδευση, το διάλυμα αφέθηκε στο σκοτάδι για μία ώρα.



Διάγραμμα 3.13.1-1: Έλεγχος σταθερότητας της Acyclovir στο σκοτάδι παρουσία H₂O₂

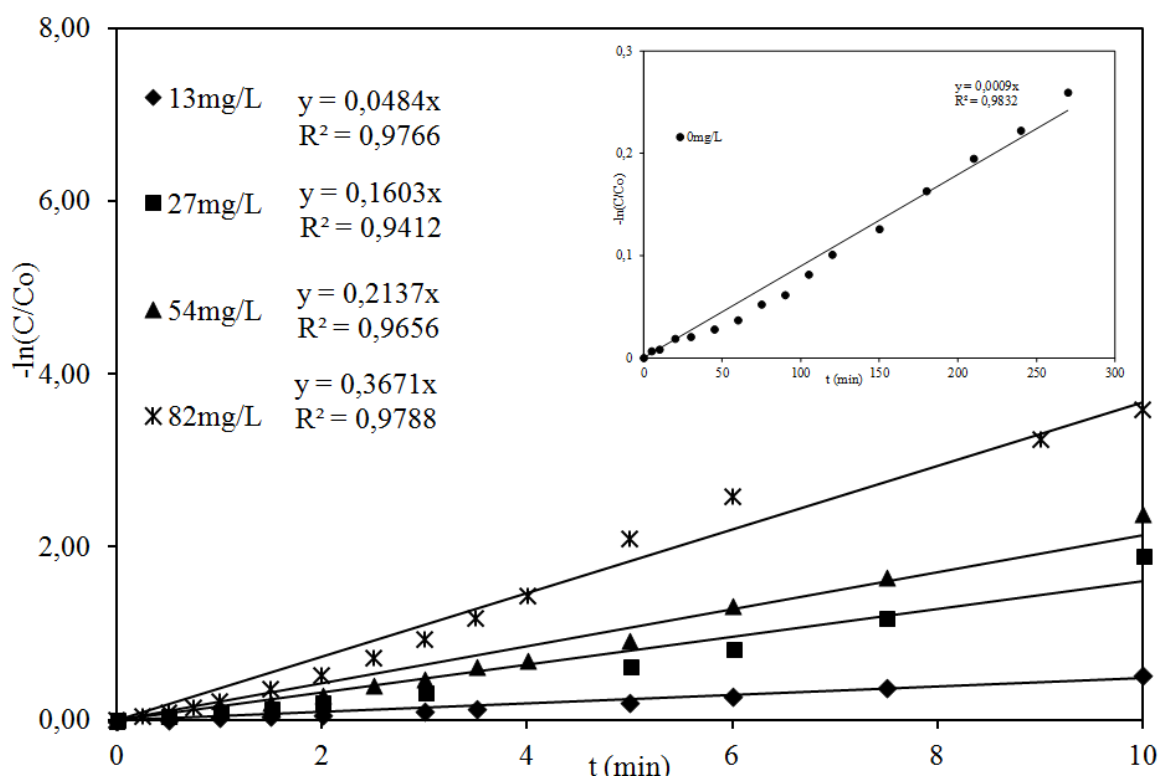
Όπως φαίνεται και στο *Διάγραμμα 3.13.1-1*, η αρχική συγκέντρωση της Acyclovir παρέμεινε σταθερή, γεγονός που υποδεικνύει ότι το H₂O₂ δεν μπορεί να οξειδώσει την Acyclovir χωρίς την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας.

Στην συνέχεια ακολουθεί το *Διάγραμμα 3.13.1-2* όπου απεικονίζεται η διάσπαση της ουσίας συναρτήσει του χρόνου, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις υπεροξειδίου του υδρογόνου.



Διάγραμμα 3.13.1-2: Φωτοχημική διάσπαση της Acyclovir ([Acyclovir]=10mg/L, [H₂O₂]=0-80mg/L, φυσικό pH 5.6, σε υπερκάθαρο νερό

Από το Διάγραμμα 3.13.1-2 φαίνεται ότι η παρουσία του υπεροξειδίου του υδρογόνου ευνοεί στη διάσπαση της ουσίας. Όπως φαίνεται, απουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου η διάσπαση της ουσίας είναι σχεδόν μηδαμινή. Αντιθέτως όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του οξειδωτικού τόσο επιταχύνεται η αντίδραση και τόσο μεγαλώνει το ποσοστό απομάκρυνσης. Πιο συγκεκριμένα, για συγκεντρώσεις H₂O₂ 13, 27, 54 και 80mg/L τα αντίστοιχα ποσοστά απομάκρυνσης είναι 75, 90 και 100% (σε 800 και 600 δευτερόλεπτα). Από τα παραπάνω προκύπτει το συμπέρασμα ότι η διάσπαση της Acyclovir ευνοείται από την παρουσία του υπεροξειδίου του υδρογόνου ενώ φαίνεται να επηρεάζεται ο ρυθμός της αντίδρασης από τη συγκέντρωση του υπεροξειδίου κάτι που φαίνεται στο Διάγραμμα 3.13.1-3 και στον Πίνακα 9 που ακολουθεί.

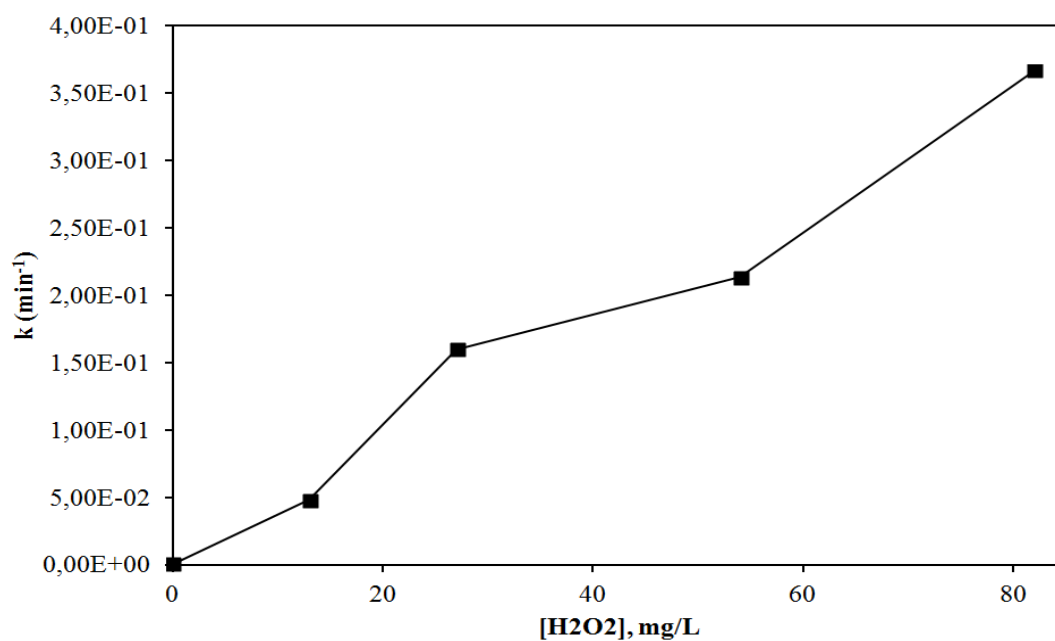


Διάγραμμα 3.13.1-3: Φωτοχημική διάσπαση της ουσίας Acyclovir-Μελέτη της κινητικής της αντίδρασης

Όπως παρατηρείται και στο Διάγραμμα 3.13.1-3, η σταθερά της κινητικής της αντίδρασης φωτόλυσης αυξάνεται με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του H_2O_2 . Στον επόμενο πίνακα δίνονται συνοπτικά τα στοιχεία για τις σταθερές ταχύτητας.

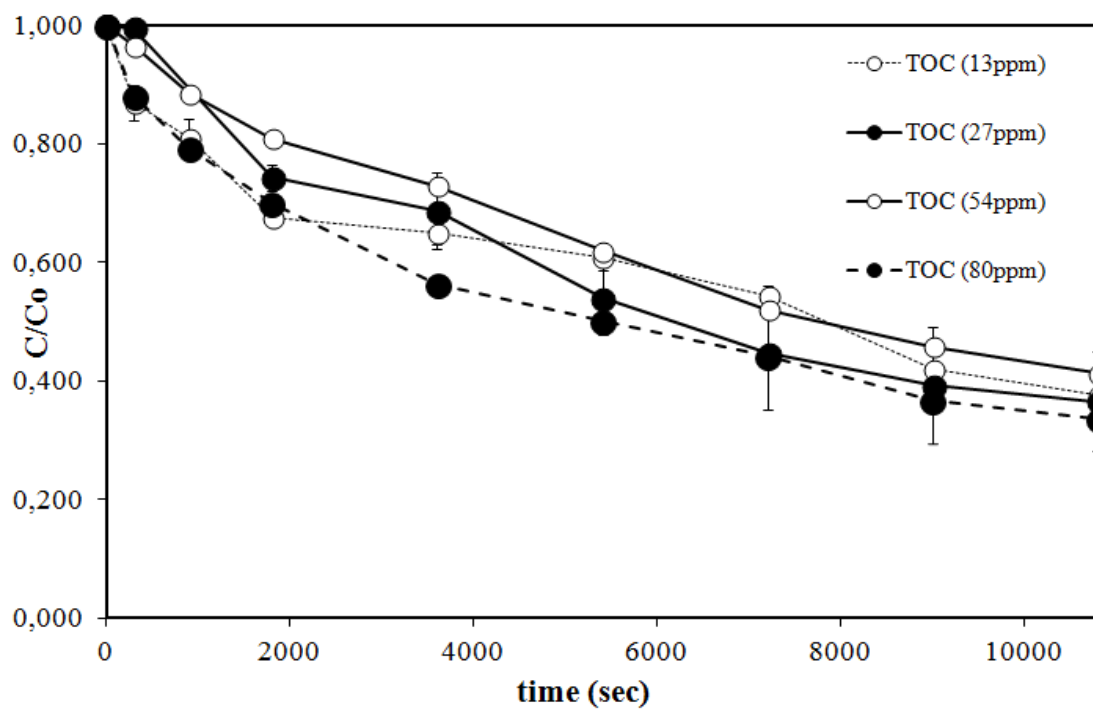
Πίνακας 9: Σταθερά κινητικής της φωτοχημικής διάσπασης της Acyclovir

Acyclovir concentration (mg/L)	H_2O_2 concentration (mg/L)	k, min^{-1}	R^2
10	0	0,0009	0,983
10	13	0,0484	0,977
10	27	0,1603	0,941
10	54	0,2137	0,967
10	82	0,3671	0,979

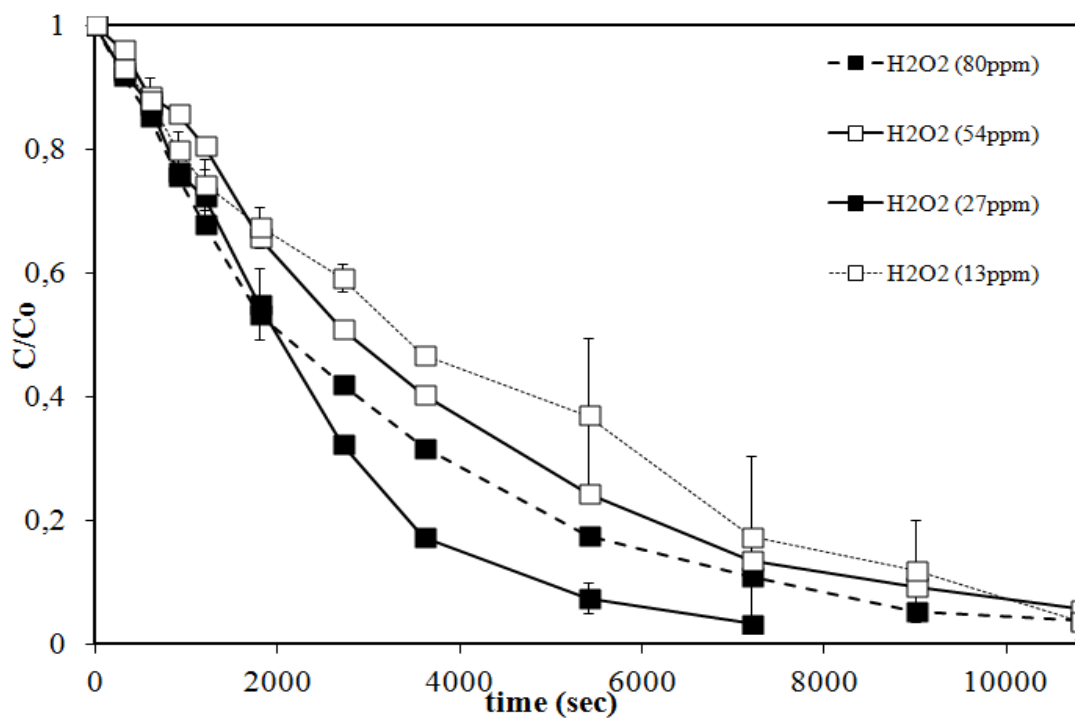


Διάγραμμα 3.13.1-4: Διάγραμμα ταχύτητας αντίδρασης k της Acyclovir συναρτήσει της συγκέντρωσης του H_2O_2

Τέλος, στα επόμενα διαγράμματα παρουσιάζονται η απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) και η διάσπαση του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) συναρτήσει του χρόνου, για διαφορετικές συγκεντρώσεις υπεροξειδίου του υδρογόνου.



Διάγραμμα 3.13.1-5: Φωτοχημική διάσπαση της Acyclovir - Απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα ([Acyclovir]=10mg/L, [H₂O₂]=13-80mg/L), φυσικό pH 5.6, σε υπερκάθαρο νερό

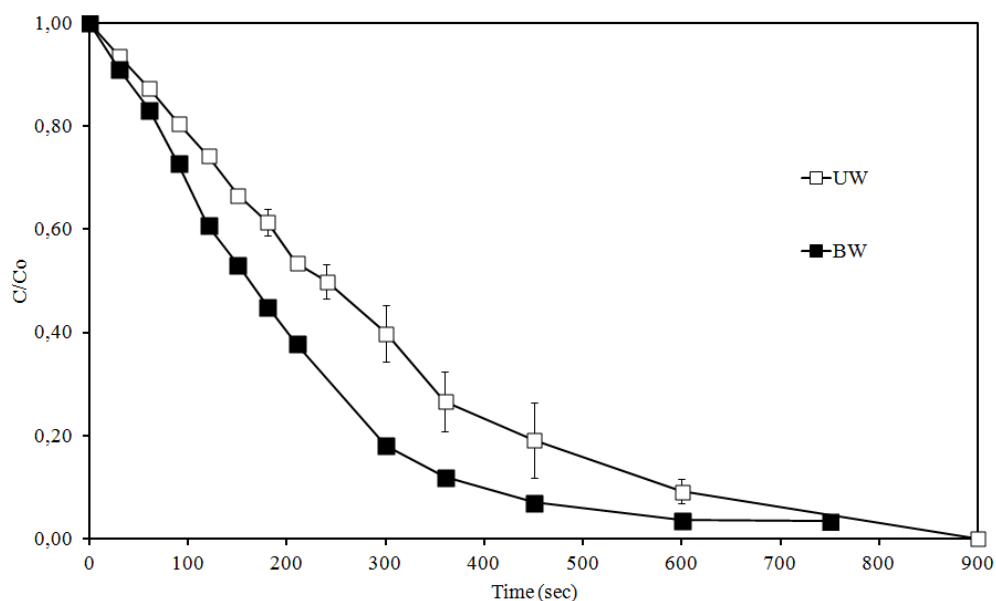


Διάγραμμα 3.13.1-6: Φωτοχημική διάσπαση της Acyclovir - Διάσπαση του H₂O₂ ([Acyclovir]=10mg/L, [H₂O₂]=13-80mg/L), φυσικό pH 5.6, σε υπερκάθαρο νερό

Από το *Διάγραμμα 3.13.1-5* φαίνεται ότι η προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου βοηθάει στην μείωση του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) (απουσία H_2O_2 , η τιμή του TOC είχε παραμείνει σταθερή (δεν έχει απεικονιστεί στο διάγραμμα), που σημαίνει ότι η παρουσία του H_2O_2 όχι μόνο βοηθάει στην πλήρη διάσπαση της ουσίας αλλά και στην διάσπαση ενδιάμεσων προϊόντων (παραπροϊόντων) κάτι που μόνη της η UV-C ακτινοβολία δεν μπορούσε να επιτύχει. Παρόλα αυτά η επιπλέον προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου δεν επηρεάζει τόσο τον ρυθμό απομάκρυνσης του ολικού οργανικού άνθρακα όσο και το τελικό ποσοστό απομάκρυνσης (περίπου 50-55%), δηλαδή δεν έχει επιτευχθεί πλήρης ανοργανοποίηση. Ο λόγος που δε γίνεται πλήρης ανοργανοποίηση είναι πιθανόν ότι δεν υπάρχουν επιπλέον ρίζες υδροξυλίου $OH\cdot$ ή τα ίδια τα παραπροϊόντα δε διασπώνται περαιτέρω. Επίσης, παρατηρούμε ότι το υπεροξείδιο του υδρογόνου καταναλώνεται σχεδόν με τον ίδιο ρυθμό σε όλα τα πειράματα κάτι που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η διάσπαση του ακολουθεί κινητική 1^{ης} τάξης (*Διάγραμμα 3.13.1-6*).

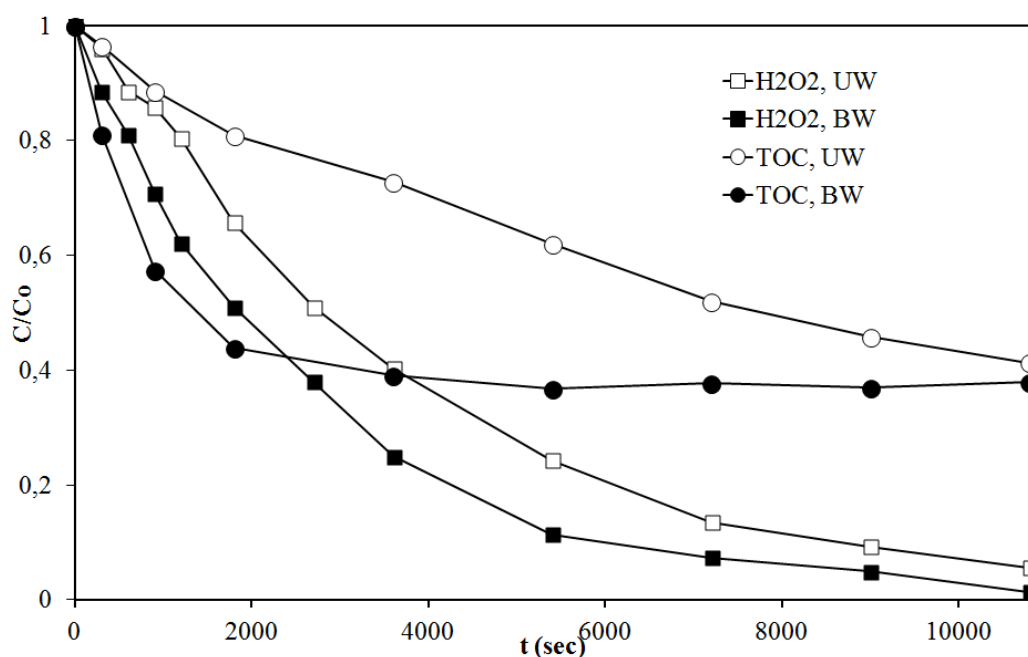
3.13.2 Επίδραση της υδατικής μήτρας στη φωτοχημική διάσπαση της Acyclovir

Σκοπός των πειραμάτων που ακολουθούν είναι να εξεταστεί η φωτοχημική διάσπαση της ουσίας Acyclovir σε διαφορετικά υδατικά περιβάλλοντα. Για τα πειράματα αυτά παρασκευάστηκαν υδατικά διαλύματα Acyclovir, συγκέντρωσης 10mg/L, χρησιμοποιώντας υπερκάθαρο νερό και εμφιαλωμένο νερό από την εταιρεία ΣΑΜΑΡΙΑ ενώ η συγκέντρωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου ήταν στα 54mg/L. Στη συνέχεια ακολουθούν τα διαγράμματα των παραπάνω πειραμάτων.



Διάγραμμα 3.13.2-1: Επίδραση της υδατικής μήτρας στη διάσπαση της Acyclovir ($[Acyclovir]=10 \text{ mg/L}$, φυσικό $pH=5.6$, $[H_2O_2]=54\text{mg/l}$, σε υπερκάθαρο νερό (UPW) και εμφιαλωμένο νερό Samaria (BW)

Από το Διάγραμμα 3.13.2-1 παρατηρείται ότι και στις δύο περιπτώσεις υδατικών μητρών, επιτυγχάνεται πλήρης διάσπαση της ουσίας. Παρόλα αυτά, στην περίπτωση του εμφιαλωμένου νερού, παρατηρείται μία ελαφρά επιτάχυνση της αντίδρασης, πράγμα που ίσως οφείλεται στο pH . Τέλος, στο επόμενο διάγραμμα παρουσιάζονται η μεταβολή του Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC) και η κατανάλωση του Υπεροξειδίου του Υδρογόνου (H_2O_2) σε διαφορετικές υδατικές μήτρες εμφιαλωμένου νερού Samaria (BW) και υπερκάθαρου νερού (UPW).



Διάγραμμα 3.13.2-2: Επίδραση της υδατικής μήτρας στη φωτοχημική διάσπαση της Acyclovir- Απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα και διάσπαση του H₂O₂ ([Acyclovir]=10mg/L, [H₂O₂]=54mg/L), φυσικό pH 5.6, σε υπερκάθαρο νερό (UPW) και εμφιαλωμένο νερό Samaria (BW)

Από το διάγραμμα παρατηρείται ότι η κατανάλωση του Υπεροξειδίου του Υδρογόνου επιταχύνεται ελαφρώς περισσότερο κατά τη χρήση εμφιαλωμένου νερού Samaria, σε σύγκριση με το πείραμα φωτόλυσης της Acyclovir με χρήση υπερκάθαρου νερού. Παρ' όλα αυτά δεν παρατηρείται μεγάλη διαφορά στην ταχύτητα απομάκρυνσης του H₂O₂ στις δύο περιπτώσεις. Τέλος όσον αφορά την απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα, παρατηρείται ότι στους αρχικούς χρόνους η διαδικασία επιταχύνεται κατά τη χρήση εμφιαλωμένου νερού, ενώ μετά από 100 λεπτά αντίδρασης, σταθεροποιείται κάτι που οφείλεται είτε στην απουσία ριζών υδροξυλίου είτε γιατί δεν ανοργανοποιείται περαιτέρω.

3.14 Μέθοδοι Ανταγωνιστικής Κινητικής

Στην παρούσα παράγραφο χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της ανταγωνιστικής κινητικής για τον υπολογισμό της σταθεράς k_2 της 2^{ης} τάξης φωτοχημικής διάσπασης τόσο του Fluconazole όσο και του Acyclovir με χρήση μίας τρίτης ουσίας (4-chlorobenzoic acid) που είναι ήδη γνωστή η σταθερά της k_2 από τη βιβλιογραφία.

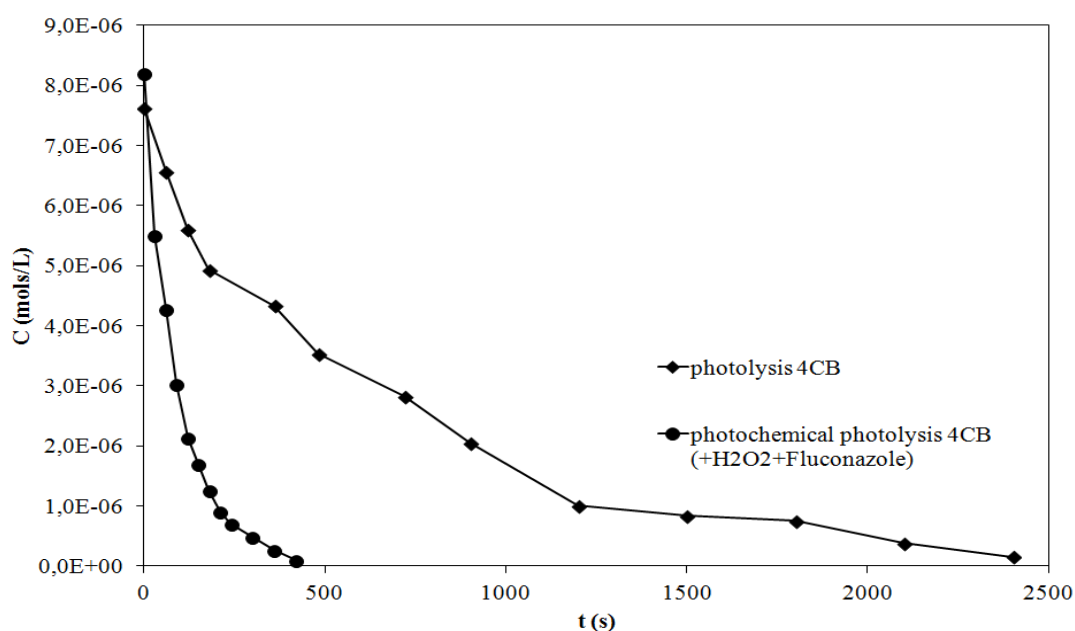
Ισχύει ότι

$$r_{direct} = r_R = k_1[R][\cdot OH] \quad (3.7)$$

Ο υπολογισμός του αριθμού των ριζών υδροξυλίου $[\cdot OH]$ είναι αρκετά δύσκολος, οπότε έμμεσα χρησιμοποιούμε τη μέθοδο ανταγωνιστικής κινητικής.

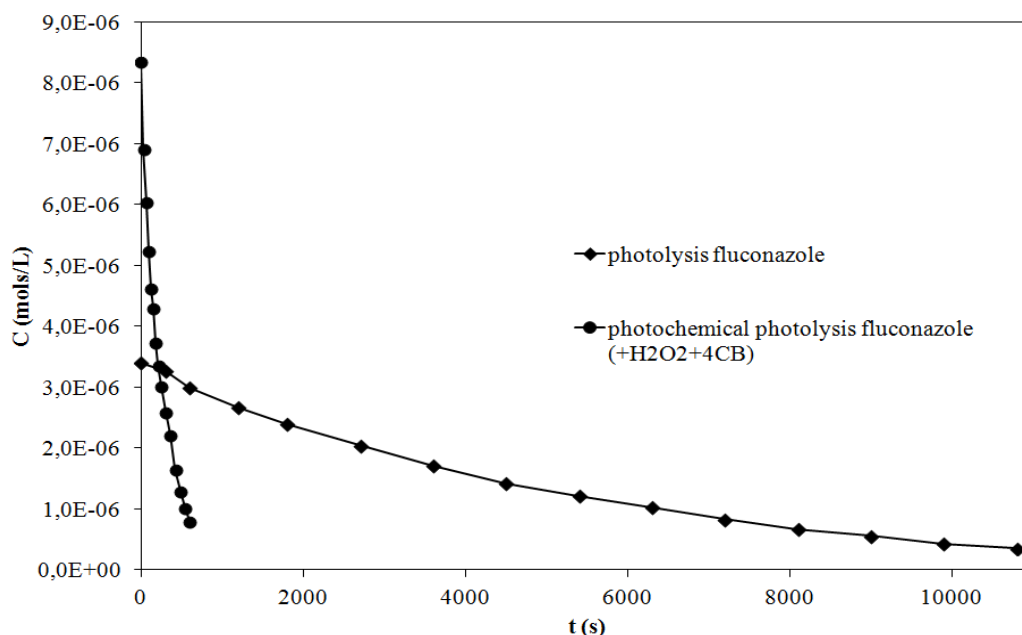
Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, η συγκέντρωση του H_2O_2 ήταν σε περίσσεια (6mg/L) ενώ οι συγκεντρώσεις (μM) των ουσιών ήταν ίδιες ή στην ίδια τάξη μεγέθους: [Acyclovir]=9.32 μM, [Fluconazole]= 8.16 μM και [4-CBA]=8.3μM. Για τον υπολογισμό του k_2 πραγματοποιήθηκαν πειράματα και άμεσης φωτόλυσης για την κάθε ουσία στις ίδιες συγκεντρώσεις καθώς και οι τρεις ουσίες φωτολύονται επομένως είναι απαραίτητο να υπολογισθεί η r_{direct} (δηλαδή η ταχύτητα της άμεσης φωτόλυσης). Τα αποτελέσματα φαίνονται στα διαγράμματα που ακολουθούν.

Για την περίπτωση του Fluconazole ισχύουν τα ακόλουθα:



Διάγραμμα 3.14-1: Διάσπαση του 4-chlorobenzoic acid (8.0μM) (α) άμεση φωτόλυση και (β) έμμεση φωτόλυση παρουσία H_2O_2 (6mg/L) και Fluconazole (8.0μM)

Παρατηρούμε ότι το παραχλωροβενζοϊκό οξύ για να διασπαστεί σε υδατική μήτρα υπερκάθαρου νερού υπό την επίδραση και μόνο της UV-C ακτινοβολίας χρειάζεται 40 λεπτά. Αντίθετα, στο πείραμα φωτοχημικής διάσπασης, στο οποίο το διάλυμα εμπεριέχει και την ουσία Fluconazole, πέρα από το υπεροξείδιο, επιταχύνει περισσότερο τη διάσπαση της ουσίας και απαιτούνται περίπου 7 λεπτά για να καταναλωθεί πλήρως.



Διάγραμμα 3.14-2: Διάσπαση του Fluconazole (8.0μM) (α) άμεση φωτόλυση και (β) έμμεση φωτόλυση παρουσία H₂O₂ (6mg/L) και 4-chlorobenzoic acid (8.0μM)

Ισχύει ότι :

$$r_o = r_{direct} + r_{indirect} \quad (3.8)$$

Όπου r_{direct} είναι η ταχύτητα της αντίδρασης άμεσης φωτόλυσης ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) και $r_{indirect}$ είναι η ταχύτητα της αντίδρασης έμμεσης φωτόλυσης ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

Από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν υπολογίστηκε μέσω του λόγου $\Delta C / \Delta t$, η αρχική ταχύτητα της άμεσης φωτόλυσης, της ανταγωνιστικής κινητικής και εμμέσως η ταχύτητα της έμμεσης φωτόλυσης (Εξίσωση 3.8) για κάθε μία από τις δύο ουσίες, όπως φαίνεται στον πίνακα που ακολουθεί:

Πίνακας 10: Αρχική ταχύτητα της άμεσης φωτόλυσης, της ανταγωνιστικής κινητικής και η ταχύτητα της έμμεσης φωτόλυσης, για κάθε μία από τις δύο ουσίες

Από (ΔC/Δt)		
	Fluconazole (mol*L ⁻¹ *s ⁻¹)	4-chlorobenzoic acid (mol*L ⁻¹ *s ⁻¹)
r _o	4,76408E-08	4,60155E-08
r _{direct}	4,53456E-10	1,74701E-08
r _{indirect}	4,71874E-08	2,85453E-08
k ₂ (σταθερά κινητικής 2 ^{ης} τάξης, M ⁻¹ s ⁻¹)	8,27E+09	5,00E+09

Ισχύει ότι:

$$r_{direct} = r_{FLU} = k_1[FLU][\cdot OH] \quad (3.9)$$

$$r_{indirect} = r_{4-CBA} = k_2[4-CBA][\cdot OH] \quad (3.10)$$

$$k'_1 = k_1[FLU] \quad (3.11)$$

$$k'_2 = k_2[4-CBA] \quad (3.12)$$

Άρα

$$r_{FLU} = k'_1[\cdot OH] \quad (3.13)$$

$$r_{4-CBA} = k'_2[\cdot OH] \quad (3.14)$$

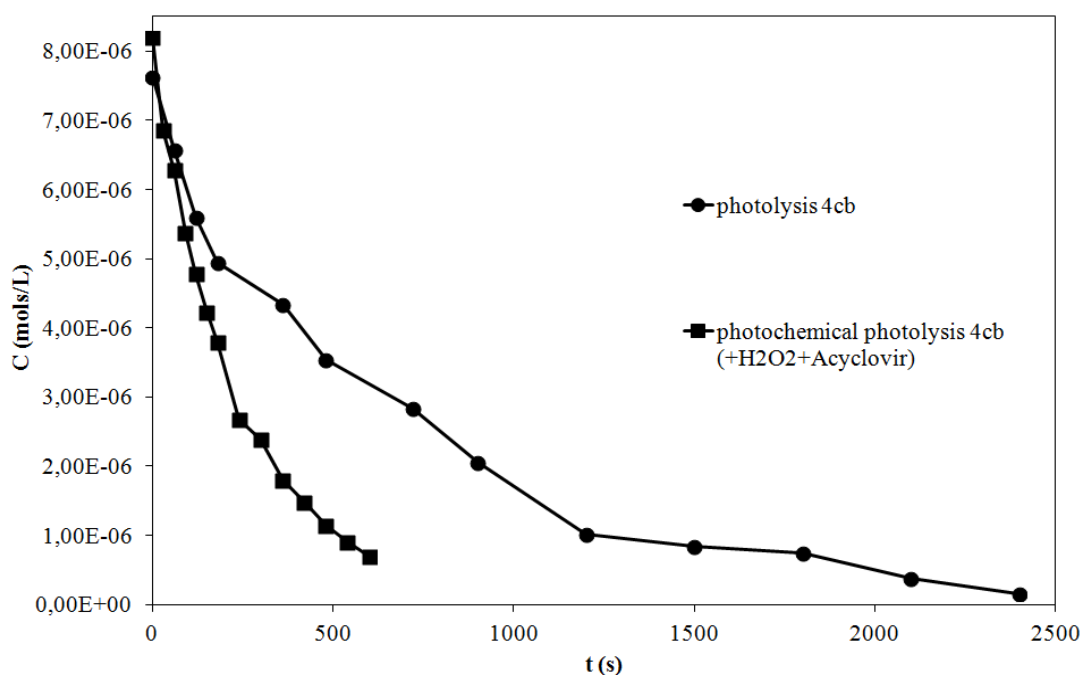
Διαιρώντας κατά μέλη (3.13) και (3.14) (θεωρούμε ότι η συγκέντρωση των ριζών υδροξυλίου και στις δύο εξισώσεις είναι ίδια) έχουμε:

$$\frac{r_{FLU}}{r_{4-CBA}} = \frac{k'_1}{k'_2} = \frac{k_1}{k_2} \quad (3.15)$$

Θεωρώντας ότι k₂=5*10⁹ M⁻¹s⁻¹ έχουμε:

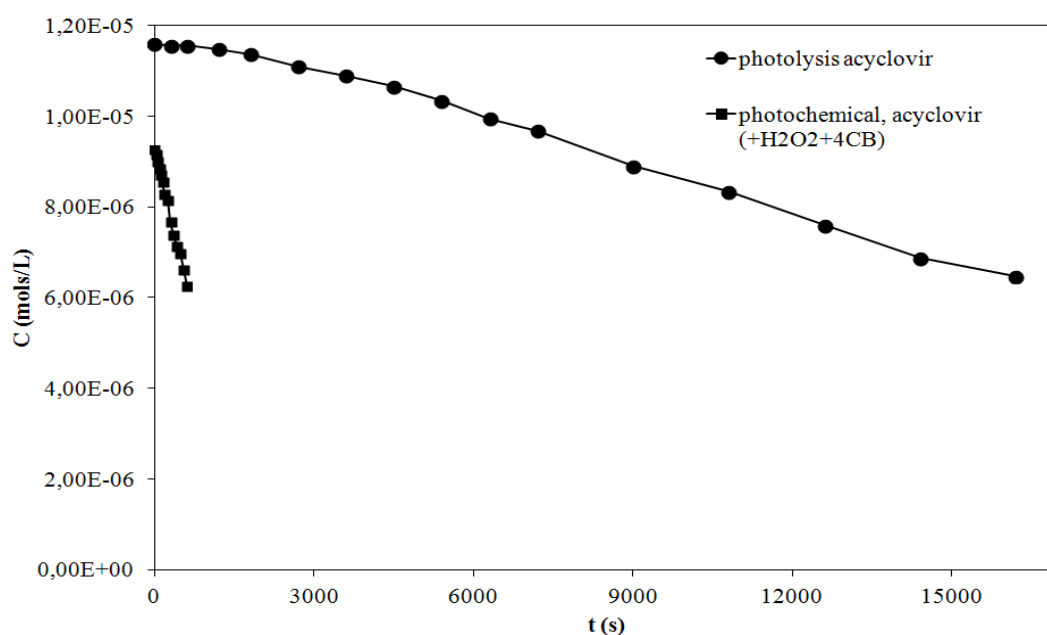
$$\frac{4,71874E-08}{2,85453E-08} = \frac{k_1}{5 * 10^9} \Rightarrow k_{1,FLU} = 8,27 * 10^9 M^{-1} s^{-1}$$

Κατά τον ίδιο τρόπο υπολογίζουμε την σταθερά k_2 2^{ης} τάξης και για το Acyclovir:



Διάγραμμα 3.14-3: Διάσπαση του 4-chlorobenzoic acid (8.0μM) (α) άμεση φωτόλυση και (β) έμμεση φωτόλυση παρουσία H₂O₂ (6mg/L) και Acyclovir (9.0μM)

Παρατηρούμε ότι το παραχλωροβενζοϊκό οξύ για να διασπαστεί σε υδατική μήτρα υπερκάθαρου νερού υπό την επίδραση και μόνο της UV-C ακτινοβολίας χρειάζεται 40 λεπτά. Παρατηρείται ότι το πείραμα φωτοχημικής διάσπασης στο οποίο το διάλυμα εμπεριέχει και την ουσία Acyclovir, πέρα από το υπεροξείδιο, επιταχύνει περισσότερο τη διάσπαση της ουσίας και απαιτούνται περίπου 10 λεπτά για να καταναλωθεί πλήρως.



Διάγραμμα 3.14-4: Διάσπαση του Acyclovir (α) άμεση φωτόλυση, [ACY]=12μM και (β) έμμεση φωτόλυση, [ACY]=9.0μM, παρουσία H₂O₂ (6mg/L) και 4-chlorobenzoic acid (8.0μM)

Ισχύει ότι:

$$r_0 = r_{direct} + r_{indirect} \quad (3.16)$$

Από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν υπολογίστηκε μέσω του λόγου $\Delta C/\Delta t$, η αρχική ταχύτητα της άμεσης φωτόλυσης, της ανταγωνιστικής κινητικής και εμμέσως η ταχύτητα της έμμεσης φωτόλυσης (Εξίσωση 3.16) για κάθε μία από τις δύο ουσίες, όπως φαίνεται στον πίνακα που ακολουθεί:

Πίνακας 11: Αρχική ταχύτητα της άμεσης φωτόλυσης, της ανταγωνιστικής κινητικής και εμμέσως η ταχύτητα της έμμεσης φωτόλυσης, για κάθε μία από τις δύο ουσίες

Από ($\Delta C/\Delta t$)		
	Acyclovir (mol *L ⁻¹ *s ⁻¹)	4-chlorobenzoic acid (mol*L ⁻¹ *s ⁻¹)
r_0	3,75228E-09	4,43067E-08
r_{direct}	1,06975E-10	1,74701E-08
$r_{indirect}$	3,6453E-09	2,68366E-08
k_2 (σταθερά κινητικής 2 ^{ης} τάξης, M ⁻¹ s ⁻¹)	6,79E+08	5,00E+09

Ισχύει ότι

$$r_{direct} = r_{ACY} = k_1[ACY][\cdot OH] \quad (3.17)$$

$$r_{indirect} = r_{4-CBA} = k_2[4-CBA][\cdot OH] \quad (3.18)$$

$$k'_1 = k_1[ACY] \quad (3.19)$$

$$k'_2 = k_2[4-CBA] \quad (3.20)$$

Άρα

$$r_{ACY} = k'_1[\cdot OH] \quad (3.21)$$

$$r_{4-CBA} = k'_2[\cdot OH] \quad (3.22)$$

Διαιρώντας κατά μέλη (3.21) και (3.22) (θεωρούμε ότι η συγκέντρωση των ριζών υδροξυλίου και στις δύο εξισώσεις είναι ίδια) έχουμε:

$$\frac{r_{ACY}}{r_{4-CBA}} = \frac{k'_1}{k'_2} = \frac{k_1}{k_2} \quad (3.23)$$

Θεωρώντας ότι $k_2 = 5 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ έχουμε:

$$\frac{3,6453 \text{ E} - 09}{2,68366 \text{ E} - 08} = \frac{k_1}{5 \cdot 10^9} \Rightarrow k_{1,ACY} = 6,79 \text{ E} + 08 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Οι ουσίες που μελετήθηκαν, Fluconazole και Acyclovir, φωτολύονται υπό την επίδραση της UV-C ακτινοβολίας. Συγκεκριμένα, στη περίπτωση της Fluconazole παρατηρείται πλήρης διάσπαση της ουσίας σε 180 λεπτά. Η διαδικασία της φωτόλυσης ακολουθεί κινητική 1^{ης} τάξης, που σημαίνει ότι η άμεση φωτόλυση της ουσίας υπό UV-C ακτινοβολία είναι πρακτικά ανεξάρτητη από την αρχική συγκέντρωσή της. Αντιθέτως, στη περίπτωση της Acyclovir, ο μηχανισμός διάσπασης είναι πιο πολύπλοκος, καθώς ο ρυθμός διάσπασης της ουσίας φαίνεται να επηρεάζεται από την αρχική συγκέντρωσή της, ενώ φαίνεται, να ακολουθεί κινητική μηδενικής τάξης. Έτσι καθώς αυξάνεται η τιμή της αρχικής συγκέντρωσης της Acyclovir, μειώνεται ο ρυθμός διάσπασης αυτής. Επίσης παρατηρήθηκε ότι υπό την επίδραση της UV-C ακτινοβολίας δεν υπήρξε καμία μείωση του οργανικού ολικού άνθρακα, υποδηλώνοντας την παρουσία παραπροϊόντων στο διάλυμα, τα οποία δεν μπορούν να διασπαστούν μόνο με την επίδραση της ακτινοβολίας.
- Από τις παραμέτρους που μελετήθηκαν στην περίπτωση αλλαγής του pH παρατηρήθηκε ότι για την Fluconazole δεν υπάρχει μεγάλη επίδραση της τιμής του. Αντιθέτως στην περίπτωση της Acyclovir, η αλλαγή του pH σε αλκαλικό φαίνεται να ενισχύει την πλήρη διάσπαση της ουσίας σε σύντομο χρονικό διάστημα.
- Η Fluconazole απομακρύνεται κατά 75% και 90% σε υδατική μήτρα εμφιαλωμένου νερού και υπερκάθαρου αντίστοιχα. Η διάσπαση της ουσίας στη περίπτωση του εμφιαλωμένου νερού επιβραδύνεται ελαφρά. Αντίθετα, η χρήση υπερκάθαρου νερού φαίνεται να μην ευνοεί τη διάσπαση της Acyclovir με τελικό ποσοστό διάσπασης περίπου 55% σε 270 λεπτά.
- Ο εμπλουτισμός του διαλύματος με οξυγόνο έχει ως αποτέλεσμα την πλήρη διάσπαση και των δύο ουσιών. Αντιθέτως, στην περίπτωση που υπάρχει το ήδη διαλυμένο οξυγόνο χωρίς καμία άλλη προσθήκη αερίου (Air) η διάσπαση Acyclovir είναι περιορισμένη, με ποσοστό απομάκρυνσης περίπου 30%, ενώ η Fluconazole διασπάται σχεδόν πλήρως (90%). Η απουσία οξυγόνου (N₂) είχε ως αποτέλεσμα την επιβράδυνση της διάσπασης της Fluconazole με τελικό ποσοστό απομάκρυνσης περίπου 70%, ενώ η φωτόλυση επιβραδύνεται ακόμα περισσότερο στην περίπτωση της Acyclovir με τελικό ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας περίπου 25%.
- Η παρουσία όξινων ανθρακικών ιόντων φαίνεται να επηρεάζει την φωτόλυση του Acyclovir, καθώς αυξάνεται η συγκέντρωσή τους (από 103.26 mg/l σε 206.516 mg/l) επιταχύνεται η διάσπαση της ουσίας Acyclovir. Αντιθέτως η παρουσία νιτρικών ιόντων δεν

έχει καμία επίδραση ενώ η παρουσία χουμικών οξέων επιβραδύνει την διάσπαση του Acyclovir.

- Το H_2O_2 δεν μπορεί να οξειδώσει τις εξεταζόμενες ουσίες χωρίς την επίδραση της υπερϊώδους ακτινοβολίας.
- Η εφαρμογή της μεθόδου H_2O_2 /UVC οδήγησε στη διάσπαση των ουσιών, Fluconazole και Acyclovir.
- Η προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου επιταχύνει σε μεγάλο βαθμό την απομάκρυνση και των δύο ουσιών. Η αύξηση της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού απομάκρυνσης των ουσιών και του ολικού οργανικού άνθρακα. Στη περίπτωση της Fluconazole η περίσσεια σε υπεροξείδιο του υδρογόνου δεν βελτιώνει περαιτέρω τη διάσπαση της ουσίας ενώ στην περίπτωση της Acyclovir η παραπάνω προσθήκη οξειδωτικού επιταχύνει ακόμα περισσότερο τη διάσπαση. Επίσης στη περίπτωση του ολικού οργανικού άνθρακα, η προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου βοηθάει στην απομάκρυνση του τόσο στην περίπτωση της Fluconazole όσο και στην περίπτωση της Acyclovir με τελικό ποσοστό απομάκρυνσης 70% και 60% αντίστοιχα. Επομένως η παρουσία του H_2O_2 όχι μόνο βοηθάει στην πλήρη διάσπαση των ουσιών αλλά και στην διάσπαση ενδιάμεσων προϊόντων (παραπροϊόντων) κάτι που μόνη της η UV-C ακτινοβολία δεν μπορούσε να επιτύχει.
- Το υπεροξείδιο του υδρογόνου καταναλώνεται σχεδόν με τον ίδιο ρυθμό σε όλα τα πειράματα κάτι που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η διάσπαση του ακολουθεί κινητική 1^{ης} τάξης.
- Οι εξεταζόμενες ουσίες υπό την παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου απομακρύνονται σχεδόν πλήρως τόσο σε υπερκάρθαρο νερό (UW) όσο και σε εμφιαλωμένο νερό Samaria (BW), χωρίς μεγάλες διαφορές στο βαθμό απομάκρυνσης, αν και η αντίδραση φαίνεται να επιταχύνεται στη φωτόλυση του διαλύματος Fluconazole σε υδατική μήτρα εμφιαλωμένου νερού Samaria.
- Η απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα δεν επηρεάζεται σημαντικά από την υδατική μήτρα τόσο στην περίπτωση της Fluconazole όσο και στην περίπτωση της Acyclovir.
- Τέλος, με τη μέθοδο της ανταγωνιστικής κινητικής, υπολογίστηκε η τιμή της σταθεράς k_2 της κινητικής 2^{ης} τάξης. Έτσι για την περίπτωση του Fluconazole, $k_{2,Fluconazole} = 8,27 * 10^9 M^{-1} s^{-1}$, και για την περίπτωση του Acyclovir, $k_{2,Acyclovir} = 6,79 E + 08 M^{-1} s^{-1}$.

5. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Οι προτάσεις που προκύπτουν από τα παραπάνω και πιθανόν θα βοηθούσαν στην πλήρη μελέτη της αποδόμησης των ουσιών Acyclovir και Fluconazole είναι οι ακόλουθες:

- Μελέτη της διάσπασης των Fluconazole και Acyclovir με χρήση και άλλων υδατικών μητρών, όπως υδατική μήτρα υγρών αποβλήτων (waste water) και υπόγεια ύδατα
- Ανίχνευση και ταυτοποίηση των παραγόμενων παραπροϊόντων που παράγονται κατά την διάρκεια της φωτόλυσης
- Μελέτη της τοξικότητας των παραπροϊόντων.
- Μελέτη της διάσπασης των δύο φαρμακευτικών ουσιών με χρήση άλλων προηγμένων διεργασιών οξείδωσης όπως φωτοκατάλυση με χρήση TiO_2 και UV-A ακτινοβολήση ή οζονισμό.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική

1. Νικόλαος Π. Νικολαΐδης (2005), Υδατική Χημεία. Θεωρία, Μοντέλα και Περιβαλλοντικές Εφαρμογές, Πολυτεχνείο Κρήτης – Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος.
2. Κωνσταντίνος Δ. Ξένος, Ευγενία Ξένου (2005), Ρύπανση & Τεχνικές ελέγχου ποιότητας του νερού.
3. Μιχάλης Λαζαρίδης (2010), Ατμοσφαιρική Ρύπανση με στοιχεία μετεωρολογίας, Πολυτεχνείο Κρήτης.
4. Μανασσής Μήτρακας (2001), Ποιοτικά Χαρακτηριστικά και Επεξεργασία Νερού
5. Αλέξανδρος Π. Οικονομόπουλος και Μαρία Α. Οικονομοπούλου (2005), Ρύπανση και Έλεγχος Ρύπανσης Νερών, Τμήμα Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, , Τμήμα Μηχανογράφησης, ΥΠΕΠΘ.
6. Δρόσου, Κ., 2009. Κινητική μελέτη της φωτοκαταλυτικής διάσπασης της φαρμακευτικής ουσίας σουλφαμεθοξαζόλιο σε υδατικές μήτρες. Μεταπτυχιακή διατριβή, Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
7. Κατσώνη, Α., 2010. Μηχανιστική μελέτη της καταλυτικής υγρής οξείδωσης του βενζοϊκού οξέος με ιόντα χαλκού. Μεταπτυχιακή Διατριβή, διατριβή, Γενικό τμήμα επιστημών, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
8. Ξεκουκουλωτάκης, Ν., 2008. Προηγμένες Διεργασίες Οξείδωσης για την επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων, Πανεπιστημιακές Παραδόσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Χανιά.
9. «Βασικές Γνώσεις Εργασίας με Υπεριώδη Ακτινοβολία» (aspx). The Center for research & Tecnology Hellas. 2010.
10. Πετράκης Ι., 2012. Διάσπαση της φαρμακευτικής ουσίας σεφτραλίνης σε υδατικά διαλύματα, υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου (UV/H₂O₂). Τμήμα Μηχανικών περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης. Χανιά.
11. Κωνσταντίνου., Ι., 2006. Προηγμένες Τεχνολογίες Προστασίας Περιβάλλοντος. Πανεπιστημιακές σημειώσεις. Τμήμα Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων, Αγρίνιο 2006.
12. Ξεκουκουλωτάκης, Ν., 2014. Προηγμένες Διεργασίες Οξείδωσης για την επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων, Πανεπιστημιακές Παραδόσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Χανιά.

13. Δρίλια Γ. Π., Διδακτορική Διατριβή, Τύχη των φαρμακευτικών ουσιών κατά την επεξεργασία υγρών αποβλήτων με διεργασία ενεργού ιλύος και κατά την διάθεση τους σε υδάτινους αποδέκτες και στο έδαφος, Πάτρα, 2005 Daughton and Ternes, 1999.

ΞΕΝΗ

14. Ladner, L. and U. Wahlgren (1988). Eutrophication of Lakes and Reservoirs in Warm Climates. Environmental Health 30. World Health Organization. Regional Office for Europe. Copenhagen.

15. Pescod, M.B. (1992). Wastewater treatment and use in agriculture. FAO irrigation and drainage paper 47.

16. Tchobanoglous G. and E.D. Schroeder, (1985). Water Quality Characteristics, Modeling, Modification, Addison – Wesley.

17. Water Environment Federation (1999). “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.” 20th Edition.

18. WHO, (1995). Guidelines for drinking water quality. Vol. 1 and Addendum to Vol. 1: Recommendations. 2nd Edition. World Health Organization. Geneva].

19. O’ Neill (1993). Environmental Chemistry, Chapman & Hall.

20. Vandas S.J., T.C. Winter and W.A. Battaglin (2002). Water and the environment. American Geological Institute in cooperation with Bureau of Reclamation, National Park Service, U.S. Army Corps of Engineers, USDA Forest Service, U.S. Geological Survey, ISBN: 0-922152-63-2.

21. Jorgensen, E. S., and Johnsen, I. (1989) Principles of Environmental Science and Technology. Elsevier, Amsterdam.

22. Metcalf & Eddy (1991) 3d edn, McGraw Hill , Inc., New York.

23. Noyes, R. (1991) Handbook of Pollution Control Processes, Noyes Publications, New Jersey.

24. WPCF Manual of Practice No 8 (1977) Wastewater Treatment Plant Design, 2d edn., Lancaster Press, Inc, Lancaster.

25. 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.

26. Parsons, S.A., Williams, M., 2004. Introduction. In: Advanced Oxidation Processes for Waste and Wastewater Treatment, Simon Parsons (eds), IWA Publishing.

27. Matilainen, A., Sillanpaa, M., 2010. Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes. Chemosphere 80, 351–365.

28. Lee, H.J., Kang, D.W., Chi, J., Lee, D.H., 2003. Degradation Kinetics of Recalcitrant Organic Compounds in a Decontamination Process with UV/H₂O₂ and UV/H₂O₂/TiO₂ Processes. *Korean J. Chem. Eng.*, 20(3), 503-508.
29. Alaton, I.A., Balcioglu, I.A., Bahnemann, D.W., 2002. Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes. *Water Research* 36, 1143–1154.
30. Pouloupoulos, S.G., Arvanitakis, F., Philippopoulos, C.J., 2006. Photochemical treatment of phenol aqueous solutions using ultraviolet radiation and hydrogen peroxide. *Journal of Hazardous Materials B* 129, 64-68.
31. Lopez, A., Bozzi, A., Mascolo, G., Kiwi, J., 2003. Kinetic investigation on UV and UV/H₂O₂ degradations of pharmaceutical intermediates in aqueous solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 156, 121-126.
32. Tuhkanen, T.A., 2004. UV/H₂O₂ processes. In: *Advanced Oxidation Processes for Waste and Wastewater Treatment*, Simon Parsons (eds), IWA Publishing.
33. Abramovic, B.F., Banic', N.D., Šojic, D.V., 2010. Degradation of thiacloprid in aqueous solution by UV and UV/H₂O₂ treatments. *Chemosphere* 81, 114–119.
34. Hessler, D. P., Gorenflo, V., Frimmel F.H., 1993. Degradation of Aqueous Atrazine and Metazachlor Solutions by UV and UV/H₂O₂ - Influence of pH and Herbicide Concentration. *Acta hydrochim. hydrobiol.* 21, 209-214.
35. Crittenden, J.C., Hu, S., Hand, D.W., Green, S.A., 1999. A kinetic model for H₂O₂/UV process in a completely mixed batch reactor. *Wat. Res.* Vol. 33, No. 10, 2315-2328.
36. Hill, C. N. (2001). *A Vertical Empire: The History of the UK Rocket and Space Programme, 1950–1971*. Imperial College Press. ISBN 978-1-86094-268-6.
37. Effects of Hydrogen Peroxide on Wound Healing in Mice in Relation to Oxidative Damage - The research concluded: "In our study, we found... implies that H₂O₂ can cause poor healing by other mechanisms besides causing oxidation of these biological substrates."
38. Shaw A, Cooperman A, Fusco J. Gas embolism produced by hydrogen peroxide. *N Engl J Med* 1967; 277: 238–41.
39. Stefan, M.I., 2004. UV photolysis: background. In: *Advanced Oxidation Processes for Waste and Wastewater Treatment*, Simon Parsons (ed), IWA Publishing.
40. Aleboyeh, A., Kasiri, M.B., Olya, M.E., Aleboyeh, H., 2008. Prediction of azo dye decolorization by UV/H₂O₂ using artificial neural networks. *Dyes and Pigments* 77, 288-294.
41. AlHamedi, F.H., Rauf, M.A., Ashraf, S.S., 2009. Degradation studies of Rhodamine B in the presence of UV/H₂O₂. *Desalination* 239, 159–166.

42. Halling - Sorensen et.al.,1998, Daughton and Ternes, 1999.
43. Kummerer K., Antibiotics in the aquatic environment-A review-Part I, Chemosphere (2009).
44. de Clercq, Erik; Field, Hugh J (5 October 2005). «Antiviral prodrugs – the development of successful prodrug strategies for antiviral chemotherapy». British Journal of Pharmacology (Wiley-Blackwell), January 2006.
45. Garrison, Tom (1999). Oceanography: An Invitation to Marine Science, 3rd ed.. Belmont, CA: Wadsworth Publishing Company.
46. Rossi S, editor. Australian Medicines Handbook 2006. Adelaide: Australian Medicines Handbook; 2006.
47. Gonzalez O., Sans C., Esplugas S., Sulfamethoxazole abatement by photo-Fenton Toxicity, inhibition and biodegradability assessment of intermediates, Journal of Hazardous Materials 146 (2007) 459-464.
48. Witthoft T., Moller B., Wiedmann K.H., Mauss S., Link R., Lohmeyer J., Lafrenz M.
49. Suttle CA (September 2005). «Viruses in the sea». Nature 437.
50. Suttle CA (October 2007). «Marine viruses--major players in the global ecosystem». Nature Reviews. Microbiology 5.
51. Hall, A; Jepson, P; Goodman, S; Harkonen, T (2006). «Phocine distemper virus in the North and European Seas – Data and models, nature and nurture». Biological Conservation 131.
52. Z; Zhang, Y; Feng, Yu Liu, Q; Sun, P; Gao, N; Ren (2010). «Kinetic degradation model and estrogenicity changes of EE₂ (17a – ethinylestradiol) in aqueous solution by UV and UV/H₂O₂ technology.

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΔΙΕΥΘΥΝΣΕΙΣ

53. <http://www.lifesos.eu/index.php/el/pollution>
54. www.ecodonet.gr
55. www.wikipedia.com
56. www.galinos.gr
57. www.ema.europa.eu
58. Pitfalls in Regulating Physicians (Science Based Medicine organization website)
59. www.cdc.gov , «Harmful Algal Blooms: Red Tide: Home | CDC HSB»

Παράρτημα Ι

Στο παράρτημα Ι θα παρουσιαστεί η τελική μέθοδος για μέτρηση των Acyclovir και Fluconazole.

1. Μέθοδος MS

Πίνακας 12: Παράμετροι της μεθόδου MS/MS για τις εξεταζόμενες ουσίες Fluconazole και Acyclovir

	Parent (m/z)	Daughter (m/z)	Dwell (secs)	Cone	Coll Energy	Capillary (kV)
Fluconazole	307.40	220.23	0.1	12.00	22.00	3.5
Acyclovir	226.41	152.2	0.1	12.00	15.00	3.5

	Acyclovir	Fluconazole
Ionization	EST	EST
Inter_Channel Delay	0.05	0.05
Inter_Scan Delay	1	1
Repeats	1	1
Start	0	4
End	4	7
Span	0.05	0.5

Ροή στο MS → 0.32 ml/min

ES +Source

Voltages		Temperatures	
Capillary (kV)	350 (ACY+FLU)	Source temperature (°C)	120
Cone (V)	12	Desolvation Temperature (°C)	400
Extrator	2	Gas Flow	
RL Lens	0.1	Desolvation (L/hr)	500
		Cone (L/hr)	50

2. Μέθοδος HPLC

40% H₂O + 0.1% acetic acid +1/10 MeOH (B solvent)

60% MeOH (D solvent)

50°C, 0.8 ml/min, 100ml

Luna C₁₈

Παράρτημα II

Στο παράρτημα II θα παρουσιαστούν οι πίνακες των αποτελεσμάτων των πειραμάτων που διεξήχθησαν για τις δύο εξεταζόμενες ουσίες Fluconazole και Acyclovir.

Fluconazole

1. Επίδραση του pH στη φωτόλυση

a) Concentration Fluconazole 53 ppb, 400 mL solution, Phosphate buffer 1mM, pH~4

<i>1^ο Πείραμα</i>			
Time (min)	C (ppb, Fluconazole)	C/Co Fluconazole	pH
0	47.34134	1.00	4.31
5	45.75368	0.97	
10	43.18842	0.92	
20	37.0098	0.80	
30	33.0383	0.73	
45	23.6665	0.55	
60	23.47944	0.54	4.26
75	19.31994	0.46	
90	14.90758	0.38	
105	11.2773	0.31	
120	8.39244	0.25	4.23
135	7.30768	0.23	
150	3.66894	0.16	
165	2.80508	0.14	
180	2.27492	0.13	4.22

<i>Επαναληπτικό Πείραμα</i>			
Time (min)	C (ppb, Fluconazole)	C/Co Fluconazole	pH
0	41.93258	1.00	3.95
5	41.9401		
10	37.3247	0.90	
20	35.3084	0.86	
30	34.15784	0.83	
45	28.99724	0.72	
60	22.8675	0.59	3.97
75	19.57092	0.52	
90	16.11454	0.45	
105	12.50212	0.37	
120	10.73398	0.33	4
135	7.45808	0.26	
150	6.0509	0.23	
165	4.23858	0.19	
180	2.21006	0.15	4.03

b) Concentration Fluconazole 53 ppb, 400 mL solution, Phosphate buffer 1mM, pH~5.1

<i>1^ο Πείραμα</i>				<i>Επαναληπτικό Πείραμα</i>			
Time (min)	C (ppb, Fluconazole)	C/Co Fluconazole	pH	Time (min)	C (ppb, Fluconazole)	C/Co Fluconazole	pH
0	43.89624	1.00	5.17	0	44.94835	1.00	5.17
5	38.87758	0.90		5	40.8543	0.91	
20	37.33692	0.87		10	39.7961	0.89	
30	30.75692	0.73		20	35.60215	0.79	
45	23.31964	0.58		30	31.9336	0.71	
60	17.61572	0.46	5.2	45	26.64075	0.60	
75	13.36598	0.37		60	22.3099	0.50	5.2
90	9.1106	0.28		75	21.51255	0.48	
105	6.49552	0.23		90	17.7552	0.40	
120	4.39838	0.19	5.18	105	14.49365	0.33	
135	2.53342	0.15		120	12.6973	0.29	5.18
150	1.07548	0.12		135	12.26625	0.28	
165	-0.15874	0.09		150	10.13135	0.23	
180	-0.88442	0.08	5.29	165	8.37755	0.19	
				180	6.89015	0.16	5.29

c) Concentration Fluconazole 53 ppb, 400 mL solution, Phosphate buffer 1mM, pH~5.9
(natural)

<i>1^ο Πείραμα</i>			<i>Επαναληπτικό Πείραμα</i>			
Time (min)	C (ppb, Fluconazole)	C/Co Fluconazole	Time (min)	C (ppb, Fluconazole)	C/Co Fluconazole	pH
0	54.50	1.00	0	55.17	1.00	5.96
5	51.84	0.95	5	51.60	0.94	
10	49.04	0.91	10	49.83	0.91	
20	43.03	0.80	20	44.69	0.82	
30	37.93	0.71	30	38.46	0.71	
45	30.14	0.58	45	31.23	0.59	
60	24.35	0.48	60	24.79	0.48	5.41
75	18.96	0.39	75	20.05	0.40	
90	14.29	0.31	90	15.97	0.33	
105	10.84	0.25	105	11.57	0.26	
120	7.60	0.19	120	9.14	0.21	4.56
			135	6.36	0.17	
			150	4.47	0.13	
			165	2.68	0.10	
			180	1.45	0.08	4.72

d) Concentration Fluconazole 53 ppb, 400 mL solution, Phosphate buffer 1mM, pH~7.3

<i>1^ο Πείραμα</i>				<i>Επαναληπτικό Πείραμα</i>			
Time(min)	C (ppb, Fluconazole)	C/Co Fluconazole	pH	Time(min)	C (ppb, Fluconazole)	C/Co Fluconazole	pH
0	60.79744	1.00	7.32	0	59.395	1.00	7.50
5	57.46514	0.95		5	59.395		
10	55.19598	0.91		10	55.6543	0.94	
20	50.50256	0.84		20	51.8766	0.87	
30	44.74694	0.76		30	48.98135	0.83	
45	38.76384	0.66		45	42.8893	0.72	
60	33.8185	0.59	7.23	60	36.1442	0.61	7.52
75	27.17928	0.49		75	31.1085	0.53	
90	23.26888	0.43		90	26.95155	0.46	
105	19.25414	0.37		105	18.25285		
120	14.76	0.30	7.24	120	20.0492	0.34	7.52
135	12.11108	0.26		135	17.1447	0.29	
150	9.71878	0.22		150	13.90535	0.24	
165	7.12344	0.18		165	12.93225	0.22	
180	5.19926	0.15	7.23	180	10.29045	0.18	7.50

e) Concentration Fluconazole 53 ppb, 400 mL solution, Phosphate buffer 1mM, pH~8

<i>1^ο Πείραμα</i>				<i>Επαναληπτικό Πείραμα</i>			
Time (min)	C (ppb, Fluconazole)	C/Co Fluconazole	pH	Time (min)	C (ppb, Fluconazole)	C/Co Fluconazole	pH
0	56.65674	1.00	7.74	0	32.28066	1.00	7.76
5	53.92792	0.96		5	29.7624	0.93	
10	50.93778	0.91		10	28.71054	0.90	
20	43.15458	0.78		20	23.8545	0.77	
30	36.6714	0.67		30	21.8053	0.72	
45	28.0093	0.53		45	17.30458	0.60	
60	18.63092	0.38	7.95	60	13.01912	0.48	7.73
75	14.34922	0.31		75	9.51104	0.38	
90	9.75262	0.24		90	6.83298	0.31	
105	7.77956	0.20		105	4.72832	0.26	
120	3.0617	0.13	7.88	120	2.94984	0.21	7.81
135	0.87056	0.09		135	1.52574	0.17	
150	-0.5714	0.07		150	0.0302	0.13	
165	-1.65052	0.05		165	-0.89476	0.10	
180	-2.5736	0.03	7.84	180	-1.58942	0.08	7.7

f) Concentration Fluconazole 53 ppb, 400 mL solution, Phosphate buffer 1mM, pH~9

<i>1^ο Πείραμα</i>				<i>Επαναληπτικό Πείραμα</i>			
Time (min)	C (ppb, Fluconazole)	C/Co Fluconazole		Time (min)	C (ppb, Fluconazole)	C/Co Fluconazole	pH
0	41.6487	1.00		0	37.20908	1.00	9
5	39.05994	0.94		5	33.32782	0.91	
10	36.07356	0.88		10	30.47586	0.84	
20	32.07386	0.79		20	26.69706	0.75	
30	27.72918	0.70		30	22.9615	0.66	
45	21.86264	0.57		45	17.83944	0.54	
60	17.31492	0.48		60	14.88784	0.47	9.6
75	14.09918	0.41		75	9.7263	0.34	
90	11.17766	0.34		90	7.38476	0.29	
105	8.38022	0.28		105	5.37974	0.24	
120	6.31316	0.24		120	4.1004	0.21	9.47
135	4.89846	0.21		135	2.53436	0.17	
150	3.2356	0.17		150	1.5765	0.15	
165	2.36046	0.15		165	0.7305	0.13	
180	1.553	0.14		180	-0.29974	0.11	9.29

2. Επίδραση της συγκέντρωσης στη φωτόλυση

a) Concentration Fluconazole 53 mg/l, 400 mL solution, Phosphate buffer 1mM

<i>1^ο Πείραμα</i>			<i>Επαναληπτικό Πείραμα</i>			
Time (min)	C (ppb, Fluconazole)	C/Co Fluconazole	Time (min)	C (ppb, Fluconazole)	C/Co Fluconazole	pH
0	54.50	1.00	0	55.17	1.00	5.96
5	51.84	0.95	5	51.60	0.94	
10	49.04	0.91	10	49.83	0.91	
20	43.03	0.80	20	44.69	0.82	
30	37.93	0.71	30	38.46	0.71	
45	30.14	0.58	45	31.23	0.59	
60	24.35	0.48	60	24.79	0.48	5.41
75	18.96	0.39	75	20.05	0.40	
90	14.29	0.31	90	15.97	0.33	
105	10.84	0.25	105	11.57	0.26	
120	7.60	0.19	120	9.14	0.21	4.56
			135	6.36	0.17	
			150	4.47	0.13	
			165	2.68	0.10	
			180	1.45	0.08	4.72

b) Concentration Fluconazole 555 mg/l, 400 mL solution, Phosphate buffer 1mM

<i>1^ο Πείραμα</i>				<i>Επαναληπτικό Πείραμα</i>			
Time (min)	C (ppb, Fluconazole)	C/Co Fluconazole	pH	Time (min)	C (ppb, Fluconazole)	C/Co Fluconazole	pH
0	0.542	1.00	5.29	0	0.569	1.00	5.37
5	0.520	0.96		5	0.515	0.91	
10	0.506	0.93		10	0.473	0.83	
20	0.434	0.80		20	0.399	0.70	
30	0.392	0.72		30	0.356	0.63	
45	0.331	0.61		45	0.282	0.50	
60	0.275	0.51	5.52	60	0.227	0.40	5.38
75	0.226	0.42		75	0.182	0.32	
90	0.189	0.35		90	0.139	0.25	
105	0.162	0.30		105	0.095	0.17	
120	0.123	0.23	5.32	120	0.079	0.14	3.35
135	0.100	0.18		135	0.057	0.10	
150	0.074	0.14		150	0.038	0.07	
165	0.058	0.11		165	0.022	0.04	
180	0.039	0.07	5.4	180	0.008	0.01	5.17

c)

d) Concentration Fluconazole 1040 mg/l, 400 mL solution, Phosphate buffer 1mM

1 ^ο Πείραμα			Επαναληπτικό Πείραμα		
Time (min)	C (ppb, Fluconazole)	C/Co Fluconazole	Time (min)	C (ppb, Fluconazole)	C/Co Fluconazole
0	1.056	1.00	0	1.024	1
5	1.016	0.96	5	0.981	0.959314614
10	0.924	0.88	10	0.909	0.891309066
20	0.827	0.78	20	0.804	0.79145437
30	0.752	0.71	30	0.711	0.703403344
45	0.640	0.61	45	0.611	0.609040044
60	0.539	0.51	60	0.509	0.511973505
75	0.447	0.42	75	0.425	0.432895531
90	0.387	0.37	90	0.356	0.367725317
105	0.325	0.31	105	0.304	0.318076313
120	0.263	0.25	120	0.247	0.2637851
135	0.215	0.20	135	0.193	0.213235017
150	0.179	0.17	150	0.162	0.183423913
165	0.140	0.13	165	0.125	0.14886681
180	0.113	0.11	180	0.103	0.127627755

3. Επίδραση της υδατικής μήτρας στη φωτόλυση

a) Bottled Water «Σαμαριά» (BW), Concentration Fluconazole 1ppm, 400 mL solution

1 ^ο Πείραμα				Επαναληπτικό Πείραμα			
Time (min)	C (ppm, Fluconazole)	C/Co Fluconazole	pH	Time (min)	C (ppb, Fluconazole)	C/Co Fluconazole	pH
0	0.982	1.00	7.56	0	1.014	1.00	7.89
10	0.890	0.91		10	0.933	0.92	
20	0.778	0.79		20	0.877	0.86	
30	0.709	0.72		30	0.843	0.83	
45	0.621	0.63	7.52	60	0.694	0.68	7.93
60	0.528	0.54		90	0.580	0.57	
75	0.470	0.48		120	0.472	0.47	7.98
90	0.387	0.39		135	0.420	0.41	
105	0.338	0.34		150	0.357	0.35	
120	0.269	0.27	7.87	165	0.335	0.33	
135	0.226	0.23		180	0.304	0.30	7.93
150	0.178	0.18					
165	0.150	0.15					
180	0.131	0.13	8.02				

b) Ultrapure Water (UW), Concentration Fluconazole 1ppm, 400 mL solution

1 ^ο Πείραμα			Επαναληπτικό Πείραμα		
Time (min)	C (ppb, Fluconazole)	C/Co Fluconazole	Time (min)	C (ppb, Fluconazole)	C/Co Fluconazole
0	1.056	1.00	0	1.024	1
5	1.016	0.96	5	0.981	0.959
10	0.924	0.88	10	0.909	0.891
20	0.827	0.78	20	0.804	0.791
30	0.752	0.71	30	0.711	0.703
45	0.640	0.61	45	0.611	0.609
60	0.539	0.51	60	0.509	0.512
75	0.447	0.42	75	0.425	0.432
90	0.387	0.37	90	0.356	0.368
105	0.325	0.31	105	0.304	0.318
120	0.263	0.25	120	0.247	0.264
135	0.215	0.20	135	0.193	0.213
150	0.179	0.17	150	0.162	0.183
165	0.140	0.13	165	0.125	0.149
180	0.113	0.11	180	0.103	0.128

4. Επίδραση αερισμού στη φωτόλυση

a) Concentration Fluconazole 1ppm, 400 mL solution

1 ^ο Πείραμα			Επαναληπτικό Πείραμα		
Time (min)	C (ppb, Fluconazole)	C/Co Fluconazole	Time (min)	C (ppb, Fluconazole)	C/Co Fluconazole
0	1.056	1.00	0	1.024	1
5	1.016	0.96	5	0.981	0.959
10	0.924	0.88	10	0.909	0.891
20	0.827	0.78	20	0.804	0.791
30	0.752	0.71	30	0.711	0.703
45	0.640	0.61	45	0.611	0.609
60	0.539	0.51	60	0.509	0.512
75	0.447	0.42	75	0.425	0.433
90	0.387	0.37	90	0.356	0.368
105	0.325	0.31	105	0.304	0.318
120	0.263	0.25	120	0.247	0.264
135	0.215	0.20	135	0.193	0.213
150	0.179	0.17	150	0.162	0.183
165	0.140	0.13	165	0.125	0.149
180	0.113	0.11	180	0.103	0.128

b) Inclusion O₂, Concentration Fluconazole 1ppm, 400 mL solution

Time (min)	C (ppb, Fluconazole)	C/Co Fluconazole
0	0.999	1.00
5	0.911	0.92
10	0.840	0.85
20	0.725	0.73
30	0.649	0.66
45	0.536	0.55
60	0.413	0.43
75	0.312	0.33
90	0.232	0.26
105	0.177	0.20
120	0.122	0.15
135	0.090	0.12
150	0.055	0.08
165	0.040	0.07
180	0.019	0.05

c) Inclusion N₂, Concentration Fluconazole 1ppm, 400 mL solution

1^ο Πείραμα			Επαναληπτικό Πείραμα		
Time (min)	C (ppb, Fluconazole)	C/Co Fluconazole	Time (min)	C (ppb, Fluconazole)	C/Co Fluconazole
0	0.967	1.00	0	0.967	1.00
5	0.913	0.95	5	0.929	0.96
10	0.884	0.92	10	0.901	0.93
20	0.786	0.82	20	0.811	0.84
30	0.736	0.77	30	0.728	0.76
45	0.661	0.69	45	0.641	0.67
60	0.596	0.63	60	0.567	0.60
75	0.529	0.56	75	0.507	0.54
90	0.473	0.51	90	0.442	0.47
105	0.427	0.46	105	0.379	0.41
120	0.391	0.42	120	0.348	0.38
135	0.348	0.38	135	0.296	0.33
150	0.310	0.34	150	0.263	0.30
165	0.275	0.31	165	0.228	0.26
180	0.247	0.28	180	0.194	0.23

5. Επίδραση συγκέντρωσης του H₂O₂ στη Φωτόλυση της Fluconazole

a) Photolysis UV_C/H₂O₂ Fluconazole, Concentration Fluconazole 10 ppm, 13 ppm H₂O₂, 400 mL solution

Time (min)	C (ppm, Fluconazole)	Time (sec)	Ads H ₂ O ₂	Concentration (mg/L)	C/Co
Initial	10.144	Initial			
0	10.144	0	0.30394	13.849	1
0.5	10.056	5	0.28414	12.932	0.933813
1	9.003	10	0.27032	12.293	0.887616
1.5	8.054	15	0.25335	11.507	0.830889
2	6.984	20	0.23475	10.646	0.768714
3	6.479	30	0.20666	9.346	0.674815
4	5.250	45	0.17436	7.850	0.566844
5	4.464	60	0.13102	5.844	0.421968
6	3.734	75	0.11112	4.923	0.355447
7.5	2.999	90	0.08169	3.560	0.25707
10	2.218	105	0.06059	2.583	0.186537
15	1.381	120	0.03112	1.219	0.088026
20	0.448				
30	0.136				

b) Photolysis UV_C/H₂O₂ Fluconazole, Concentration Fluconazole 10 ppm, 27 ppm H₂O₂, 400 mL solution

1 ^ο Πείραμα		
Time	C ppm fluconazole	C/Co
0		
0	10.93	1.000
1	7.03	0.643
1.5	4.68	0.428
2	3.11	0.285
3	1.47	0.134
5	0.54	0.050
7.5	0.00	0.000

Time	TOC	C ppm TOC	C/Co	pH	Time	Ads	C mg/L H ₂ O ₂	C/Co
				5.02				
0	21.43	4.385514	1.000		0	0.60932	27.986	1.000
1.5	20.63	4.185674			5	0.53899	24.730	0.884
3	20.33	4.110734			10	0.4448	20.370	0.728
5	19.79	3.975842	0.907		15	0.41548	19.013	
30	14.97	2.771806	0.632		20	0.35787	16.346	0.584
60	10.4	1.63022	0.372		30	0.28832	13.126	0.469
90	8.109	1.0579282	0.241	4.5	45	0.21317	9.647	0.345
120	5.463	0.3969574	0.091		60	0.14497	6.490	0.232
180	5.138	0.3157724	0.072		90	0.09371	4.117	0.147

Επαναληπτικό Πείραμα		
Time	C ppm fluconazole	C/Co
0		
0	10.78	1.000
0.5	7.57	0.703
1	5.70	0.528
1.5	4.07	0.378
2	2.91	0.270
3	1.27	0.118
5	0.10	0.009

Time	C ppm TOC	C/Co	Time	Ads	C mg/L H ₂ O ₂	C/Co
0	4.487932	1.000	0	0.61452	28.227	1.000
3	4.325562		5	0.56421	25.898	0.917
5	4.225642	0.942	10	0.51701	23.713	0.840
15	3.875922	0.864	15	0.4585	21.004	0.744
30	3.37882	0.753	20	0.4156	19.018	0.674
60	2.576962	0.574	30	0.33329	15.208	0.539
90	1.3771726	0.307	45	0.23205	10.521	0.373
120	0.8925606	0.199	60	0.17616	7.934	0.281
			90	0.08681	3.797	0.135
			120	0.0543	2.292	0.081

c) Photolysis UV_C/H₂O₂ Fluconazole, Concentration Fluconazole 10 ppm, 54 ppm H₂O₂, 400 mL solution

<i>1^ο Πείραμα</i>	
Time	C/Co
0	1.000
0.25	0.744
0.5	0.575
0.75	0.462
1	0.357
1.5	0.160
2	0.122
2.5	0.061
3	0.027
3.5	0.012
4	0.004
5	0.000

Time	TOC	C ppm TOC	C/Co	Time	Ads	C mg/L H ₂ O ₂	C/Co
0	21.95	5.25348	1.000	0	1.21712	56.124	1.000
5	20.27	4.816008	0.917	5	0.9832	45.295	0.807
15	18.98	4.480092	0.853	10	0.8336	38.369	0.684
30	16.97	3.956688	0.753	15	0.67894	31.209	0.556
60	13.79	3.128616	0.596	20	0.596	27.370	0.488
90	10.85	2.36304	0.450	30	0.40128	18.355	0.327
120	8.068	1.6386072	0.312	45	0.2516	11.426	0.204
150	6.289	1.1753556	0.224	60	0.15874	7.127	0.127
				75	0.09471	4.163	0.074
				90	0.06371	2.728	0.049
				120	0.0196	0.686	0.012

d) Photolysis UV_C/H₂O₂ Fluconazole, Concentration Fluconazole 10 ppm, 80 ppm H₂O₂,
400 mL solution

<i>1^ο Πείραμα</i>		
Time	C ppm fluconazole	C/Co
0		
0	11.17	1.000
0.25	9.56	0.856
0.5	8.54	0.765
0.75	7.64	0.684
1	6.85	0.614
1.5	5.45	0.488
2	4.30	0.385
2.5	3.29	0.294
3	2.58	0.231
3.5	1.95	0.175
4	1.35	0.121
5	0.81	0.073
6	0.44	0.039
7.5	0.12	0.011

Time	C ppm TOC	C/Co	Time	Ads	C mg/L H ₂ O ₂	C/Co
0	9.594348	1.000	0	1.759	81.210	1.000
5	8.883456	0.926	5	1.67111	77.141	0.950
15	7.49292	0.781	10	1.46303	67.508	0.831
30	6.657036	0.694	15	1.2494	57.618	0.709
60	5.295144	0.552	20	1.11617	51.450	0.634
90	4.0947	0.427	30	0.85359	39.294	0.484
120	2.787492	0.291	45	0.58895	27.043	0.333
150	2.0651424	0.215	60	0.41874	19.164	0.236
			75	0.28201	12.834	0.158
			90	0.19181	8.658	0.107
			120	0.09901	4.362	0.054
			150	0.06207	2.652	0.033

<i>Επαναληπτικό Πείραμα</i>		
Time	C ppm fluconazole	C/Co
0		
0	11.22	1.000
0.25	9.84	0.877
0.5	8.98	0.801
0.75	7.83	0.698
1	7.37	0.657
1.5	6.00	0.535
2	4.88	0.435
2.5	3.85	0.343
3	3.14	0.280
3.5	2.45	0.218
4	1.90	0.169
5	1.10	0.098
6	0.60	0.054
7.5	0.21	0.019

Time	C ppm TOC	C/Co	Time	Ads	C mg/L H ₂ O ₂	C/Co
0	9.349572	1.000	0	1.78	82.182	1.000
5	8.849604	0.947	5	1.70387	78.657	0.957
15	7.573644	0.810	10	1.49117	68.811	0.837
30	6.735156	0.720	15	1.27914	58.995	0.718
60	5.22744	0.559	20	1.12587	51.899	0.632
90	-0.4623		30	0.85023	39.139	0.476
120	2.943732	0.315	45	0.56665	26.011	0.317
150	2.062278	0.221	60	0.36184	16.529	0.201
			75	0.2465	11.190	0.136
			90		-0.222	
			120	0.07514	3.257	0.040
			150	0.04954	2.072	0.025

6. Φωτόλυση της Fluconazole με UV_C Ακτινοβολία σε διαφορετική υδατική μήτρα παρουσία H_2O_2

Bottled Water «Σαμαριά» (BW), Concentration Fluconazole 10 ppm, 54 ppm H_2O_2 400 mL solution

<i>1^ο Πείραμα</i>		
Time	C ppm fluconazole	C/Co
0		
0	10.25	1.000
0.25	6.97	0.680
0.5	4.70	0.459
0.75	3.53	0.345
1	2.67	0.261
1.5	1.36	0.133
2	0.79	0.078
2.5	0.45	0.044
3	0.22	0.021
4	-0.03	0.000

Time	C ppm TOC	C/Co	Time	Ads	C mg/L H_2O_2	C/Co
0	5.022	1.000	0	1.21596	56.070	1.000
5	3.884	0.773	5	1.03589	47.734	0.851
15	3.178	0.633	10	0.9187	42.309	0.755
30	2.613	0.520	15	0.81	37.277	0.665
60	2.128	0.424	20	0.7151	32.883	0.586
90	1.582	0.315	30	0.54281	24.907	0.444
120	1.338	0.266	45	0.40841	18.685	0.333
150	0.926	0.184	60	0.30151	13.737	0.245
			75	0.19143	8.640	0.154
			90	0.12867	5.735	0.102
			120	0.08248	3.597	0.064
			150	0.01965	0.688	0.012

<i>Επαναληπτικό Πείραμα</i>		
Time	C ppm fluconazole	C/Co
0		
0	10.58	1.000
0.25	7.45	0.704
0.5	6.42	0.606
0.75	5.10	0.482
1	4.24	0.401
1.5	2.71	0.256
2	1.43	0.135
2.5	1.04	0.098
3	0.59	0.056
3.5	0.33	0.031
4	0.15	0.014

Time	C ppm TOC	C/Co	Time	Ads	C mg/L H2O2	C/Co
0	5.16234	1.000	0	1.22026	56.269	1.000
5	4.178028	0.809	5	1.01588	46.808	0.832
15	3.3135	0.642	10	0.914	42.091	0.748
30	2.665104	0.516	15	0.79277	36.479	0.648
			20	0.66956	30.775	0.547
			30	0.52702	24.176	0.430
			45	0.35191	16.070	0.286
60	1.9091628	0.370	60	0.21176	9.582	0.170
			75	0.13	5.797	0.103
90	1.5925164	0.308	90	0.07889	3.431	0.061
120	1.3964352	0.271	120	0.02902	1.122	0.020
150	1.2736566	0.247	150	0,01099	0,287	0,005

Acyclovir

1. Επίδραση του pH στη φωτόλυση

a) Concentration Acyclovir 53 ppb, 400 mL solution, Phosphate buffer 1mM, pH~4

1 ^ο Πείραμα				Επαναληπτικό Πείραμα			
Time (min)	C (ppb)	C/Co	pH	Time (min)	C (ppb)	C/Co	pH
0	69.89	1.00	4.09	0	70.51	1.00	4.15
5	72.71	1.04		5	69.27	0.98	
10	69.44	0.99		10	66.39	0.94	
20	71.09	1.02		20	65.80	0.94	
30	67.87	0.97		30	59.54	0.85	
45	50.35			45	59.43		
60	64.32	0.92	4.13	60	57.07	0.82	4.15
75	60.88	0.88		75	54.28	0.78	
90	60.47	0.87		90	41.85		
105	59.67	0.86		105	48.94	0.70	
120	57.92	0.83	4.19	120	46.64	0.67	4.17
150	52.03	0.75		150	39.30	0.57	
180	48.54	0.71	4.22	180	34.03	0.50	4.18
210	43.24	0.63		210	28.54	0.43	
240	41.85	0.61	4.15	240	23.18	0.35	4.13
270	38.97	0.57		270	19.17	0.30	

b) Concentration Acyclovir 53 ppb, 400 mL solution, Phosphate buffer 1mM, pH~5.6

1 ^ο Πείραμα			Επαναληπτικό Πείραμα		
Time (min)	C (ppb)	C/Co	Time (min)	C (ppb)	C/Co
0	60.33	1.00	0	62.43	1.00
5	62.28		5	65.06	
10	62.88		10	62.54	
20	58.77	0.98	20	61.59	0.99
30	56.86	0.94	30	56.86	0.91
45	52.33	0.87	45	57.16	0.92
60	49.02	0.82	60	56.31	0.91
75	46.74	0.78	75	53.04	0.86
90	43.53	0.73	90	50.01	0.81
105	39.91	0.68	105	46.54	0.76
120	37.17	0.63	120	44.56	0.73
150	32.50	0.56	150	39.30	0.64
180	27.14	0.47	180	34.95	0.58
210	24.25	0.43	210	30.31	0.51
240	20.38	0.36	240	26.24	0.44
270	17.81	0.32	270	23.26	0.40

c) Concentration Acyclovir 53 ppb, 400 mL solution, Phosphate buffer 1mM, pH=7

Time (min)	C (ppb)	C/Co	pH
0	54.36	1.00	7.05
5	51.04	0.94	
10	49.29	0.91	
20	42.54	0.79	
30	36.25	0.68	
45	30.65	0.58	
60	25.09	0.49	7.24
75	19.94	0.40	
105	12.61	0.27	
120	10.01	0.22	
150	5.78	0.15	
180	2.51	0.09	
210	1.06	0.06	7.09
240	-0.28	0.04	
270	-1.26	0.02	7.16

d) Concentration Acyclovir 53 ppb, 400 mL solution, Phosphate buffer 1mM, pH~5.9 (naural)

1 ^ο Πείραμα			Επαναληπτικό Πείραμα		
Time (min)	C (ppb)	C/Co	Time (min)	C (ppb)	C/Co
0	53.71	1.00	0	55.17	1.00
5	55.03	1.02	5	52.42	
			10	52.19	0.95
20	50.13	0.94	20	46.55	
30	46.11	0.87	30	45.72	0.84
45	41.44	0.78	45	42.07	0.77
60	36.64	0.70	60	37.30	0.69
75	32.92	0.63	75	33.26	0.62
90	28.57	0.55	90	28.91	0.55
105	24.14	0.47	105	26.13	0.50
120	21.29	0.42	120	21.41	0.42
			150	15.47	0.31
			180	10.66	0.23
			210	6.89	0.16
			240	3.57	0.11

e) Concentration Acyclovir 53 ppb, 400 mL solution, Phosphate buffer 1mM, pH=8

<i>1^ο Πείραμα</i>				<i>Επαναληπτικό Πείραμα</i>			
Time (min)	C (ppb)	C/Co	pH	Time (min)	C (ppb)	C/Co	pH
0	58.13	1.00	8.05	0	42,48	1,00	8,02
5	60.76			5	42,20	0,99	
10	58.67	1.01		10	41,95	0,99	
20	53.75	0.93		20	39,71	0,94	
30	46.53	0.81		30	36,22	0,86	
45	38.72	0.68		45	31,50	0,76	
60	29.03	0.52	7.9	60	25,83	0,63	7,95
75	19.28	0.36		90	18,66	0,48	
90	12.25	0.24		105	15,32	0,40	
105	6.25	0.15		120	12,53	0,34	7,92
120	2.70	0.09	7.92	150	5,09	0,18	
150	-1.14	0.02		180	0,99	0,09	
180	-2.24	0.01	7.9	210	-1,02	0,04	7,85
210	-2.43	0.00		240	-2,33	0,01	7,87
240	-2.51	0.00	7.89				

f) Concentration Acyclovir 53 ppb, 400 mL solution, Phosphate buffer 1mM, pH=9

Time (min)	C (ppb)	C/Co
0	48.93	1.00
0.5	39.39	0.81
1	37.02	0.77
2	30.98	0.65
3	25.03	0.54
4	20.50	0.45
5	16.02	0.36
6	11.99	0.28
7	9.14	0.23
8	7.24	0.19
9	5.00	0.15
10	3.68	0.12
12	0.56	0.06
15	-1.06	0.03
17.5	-1.95	0.01

2. Επίδραση της συγκέντρωσης στη φωτόλυση

a) Concentration Acyclovir 53 ppb, 400 mL solution, Phosphate buffer 1mM

<i>1^ο Πείραμα</i>			<i>Επαναληπτικό Πείραμα</i>		
Time (min)	C (ppb)	C/Co	Time (min)	C (ppb)	C/Co
0	53.71	1.00	0	55.17	1.00
5	55.03	1.02	5	52.42	
			10	52.19	0.95
20	50.13	0.94	20	46.55	
30	46.11	0.87	30	45.72	0.84
45	41.44	0.78	45	42.07	0.77
60	36.64	0.70	60	37.30	0.69
75	32.92	0.63	75	33.26	0.62
90	28.57	0.55	90	28.91	0.55
105	24.14	0.47	105	26.13	0.50
120	21.29	0.42	120	21.41	0.42
			150	15.47	0.31
			180	10.66	0.23
			210	6.89	0.16
			240	3.57	0.11

b) Concentration Acyclovir 150 ppb, 400 mL solution, Phosphate buffer 1mM

<i>1^ο Πείραμα</i>			<i>Επαναληπτικό Πείραμα</i>		
Time (min)	C/Co	C (ppm)	Time (min)	C (ppm)	C/Co
0	1.00	162.39	0	159.72	1.00
10	0.97	158.11	10	164.05	
20	0.95	153.34	20	156.51	0.98
30	0.91	147.38	30	154.90	0.97
45	0.85	137.87	45	147.34	0.92
60	0.82	132.80	60	143.96	0.90
75	0.75	120.61	75	136.97	0.86
90	0.74	119.55	90	127.82	0.80
105	0.69	111.35	105	128.28	0.81
120	0.65	104.63	120	121.88	0.77
150	0.57	91.43	150	108.45	0.68
180	0.48	76.88	180	98.62	0.62
210	0.41	65.34	210	87.35	0.55
240	0.35	55.09			
270	0.29	45.48	270	67.48	0.43

c) Concentration Acyclovir 550 ppb, 400 mL solution, Phosphate buffer 1mM

<i>1^ο Πείραμα</i>				<i>Επαναληπτικό Πείραμα</i>			
Time (min)	C (ppm)	C/Co	pH	Time (min)	C (ppm)	C/Co	pH
0	0.55	1.00	5.05	0	0.57	1.00	5.5
5	0.54	0.99		5	0.55	0.97	
10	0.54	0.98		10	0.55	0.97	
20	0.52	0.96		20	0.54	0.95	
30	0.52	0.95		30	0.53	0.94	
45	0.50	0.92		45	0.52	0.92	
60	0.48	0.89	5.63	60	0.52	0.92	5.59
75	0.47	0.88		75	0.51	0.91	
90	0.45	0.84		90	0.50	0.89	
105	0.43	0.81		105	0.49	0.87	
120	0.42	0.80	5.3	120	0.48	0.85	5.61
150	0.39	0.75		150	0.45	0.81	
180	0.36	0.70		180	0.42	0.77	5.44
210	0.32	0.63	5.67	210	0.40	0.74	
240	0.30	0.60		240	0.39	0.72	5.37
270	0.27	0.55	5.67	270	0.36	0.68	

d) Concentration Acyclovir 1 ppm, 400 mL solution, Phosphate buffer 1mM

Time (min)	C (ppm)	C/Co
0	1.08	1.00
5	1.01	0.94
10	0.97	0.90
20	0.87	0.82
30	0.76	0.72
45	0.64	0.62
60	0.54	0.54
75	0.47	0.47
90	0.40	0.41
105	0.34	0.36
120	0.29	0.31
150	0.24	0.27
180	0.18	0.22
210	0.13	0.18
240	0.10	0.16
270	0.07	0.13

e) Concentration Acyclovir 2.6 ppm, 400 mL solution, Phosphate buffer 1mM

<i>1^ο Πείραμα</i>				<i>Επαναληπτικό Πείραμα</i>			
Time (min)	C (ppm)	C/Co	pH	Time (min)	C (ppm)	C/Co	pH
0	2.66	1.00	5.61	0	2.57	1.00	5.74
5	2.65			5	2.56	1.00	
10	2.65	1.00		10	2.56	1.00	
20	2.61	0.98		20	2.56	1.00	
30	2.59	0.97		30	2.54	0.99	
45	2.55	0.96		45	2.45	0.96	
60	2.51	0.95	5.39	60	2.40	0.94	5.82
75	2.44	0.92		75	2.36	0.92	
90	2.35	0.89		90	2.31	0.90	
105	2.25	0.85		105	2.24	0.88	
120	2.21	0.84	5.5	120	2.15	0.84	5.54
150	1.94	0.74		150	2.07	0.81	
180	1.81	0.69	5.23	180	1.94	0.76	5.33
210	1.63	0.63		210	1.78	0.70	
240	1.50	0.58	5.26	240	1.60	0.64	5.53
270	1.37	0.53		270	1.54	0.61	

f) Concentration Acyclovir 10 ppm, 400 mL solution, Phosphate buffer 1mM

<i>1^ο Πείραμα</i>				
Time (min)	C (ppm)	C/Co	TOC ppm	C/Co TOC
0	10.79	1.00	3.446	1.000
5	10.73	0.99		
10	10.71	0.99		
20	10.58	0.98		
30	10.59	0.98		
45	10.49	0.97		
60	10.48	0.97	3.496	1.014
75	10.29	0.95		
90	10.22	0.95		
105	9.99	0.93		
120	9.71	0.90	3.614	1.049
150	9.46	0.88		
180	9.07	0.84	3.614	1.049
210	8.83	0.82		
240	8.62	0.80	3.639	1.056
270	8.32	0.77		

<i>Επαναληπτικό Πείραμα</i>				
Time (min)	C (ppm)	C/Co	pH	TOC ppm
0	10.83	1.00	5.72	3.461
5	10.74	0.99		
10	10.72	0.99		
20	10.63	0.98		
30	10.58	0.98		
45	10.53	0.97		
60	10.34	0.96	5.5	3.559
75	10.22	0.94		
90	10.09	0.93		
105	9.92	0.92		
120	9.81	0.91	5.59	3.649
150	9.58	0.89		
180	9.26	0.86	5.64	3.664
210	8.93	0.83		
240	8.65	0.80	5.71	3.709
270	8.32	0.77		

3. Επίδραση της υδατικής μήτρας στη φωτόλυση

a) Bottled Water «Σαμαριά» (BW), Concentration Acyclovir 1ppm, 400 mL solution

<i>1^ο Πείραμα</i>				<i>Επαναληπτικό Πείραμα</i>			
Time (min)	C (ppm)	C/Co	pH	Time (min)	C (ppm)	C/Co	pH
0	1.01	1.00	7.87	0	1.01	1.00	7.82
5	0.93	0.92		5	0.92	0.92	
10	0.86	0.85		10	0.85	0.85	
20	0.75	0.74		20	0.75	0.74	
30	0.68	0.67		30	0.68	0.67	
45	0.59	0.59		45	0.60	0.59	
60	0.51	0.50	7.91	60	0.50	0.50	7.99
90	0.42	0.41		90	0.40	0.40	
120	0.32	0.32	7.85	120	0.32	0.31	7.99
150	0.25	0.25		150	0.26	0.26	
180	0.19	0.19	7.92	180	0.21	0.21	8.03
210	0.15	0.15		210	0.16	0.16	
240	0.09	0.09	8.09	240	0.10	0.10	7.98
270	0.06	0.06		270	0.03	0.03	

b) Ultrapure Water (UW), Concentration Acyclovir 1ppm, 400 mL solution

<i>1^ο Πείραμα</i>				<i>Επαναληπτικό Πείραμα</i>			
Time (min)	C (ppm)	C/Co	pH	Time (min)	C (ppm)	C/Co	pH
0	1.05	1.00	5.64	0	1.06	1.00	4.67
5	1.01	0.96		5	1.05	0.99	
10	1.02	0.97		10	1.03	0.97	
20	1.00	0.95		20	1.01	0.96	
30	0.99	0.94		30	1.00	0.94	
45	0.98	0.94		45	0.98	0.92	
60	0.96	0.91	5.07	60	0.94	0.89	5.17
75	0.94	0.89		75	0.93	0.87	
90	0.92	0.88		90	0.89	0.84	
105	0.90	0.85		105	0.86	0.81	
120	0.87	0.83	4.98	120	0.83	0.78	5.15
150	0.83	0.79		150	0.78	0.74	
180	0.78	0.74		180	0.71	0.67	
210	0.74	0.70	4.92	210	0.65	0.61	5.45
240	0.69	0.66		240	0.60	0.57	
270	0.65	0.62	5.02	270	0.56	0.52	

4. Επίδραση ιόντων (NaHCO₃, NaNO₃ κα χουμικών οξέων) στη φωτόλυση σε υπερκάθαρο νερό

a) Concentration Acyclovir 53 ppb, 6.85 NaNO₃ 400 mL solution, Phosphate buffer 1mM, pH=8

<i>1^ο Πείραμα</i>				<i>Επαναληπτικό πείραμα</i>			
Time	pH	C (ppm)	C/Co	Time	pH	C (ppm)	C/Co
0	7.92	0.99	1.000	0	7.9	1.08	1.000
5		0.94	0.953	5		1.00	0.930
10		0.90	0.912	10		0.94	0.873
20		0.82	0.835	20		0.89	0.828
30		0.78	0.791	30		0.84	0.783
45		0.64	0.650	45		0.81	0.750
60		0.51	0.512	60		0.72	0.670
75	7.93	0.46	0.465	75	7.97	0.67	0.624
90		0.36	0.364	90		0.63	0.587
105		0.29	0.293	105		0.61	0.567
120	7.93	0.23	0.233	120	7.96	0.60	0.562
150		0.14	0.145	150		0.48	0.448
180	7.86	0.05	0.053	180		0.48	0.447

b) Concentration Acycovir 53 ppb, 103.26 NaHCO₃ 400 mL solution, Phosphate buffer 1mM, pH=8

<i>1^ο Πείραμα</i>					<i>Επαναληπτικό πείραμα</i>				
Time (min)	C (ppm)	C/Co	pH		Time (min)	C (ppm)	C/Co	pH	
0	1.0703	1.000	7.92		0	1.071971	1.000	7.9	
5	1.015427	0.952			5	1.050915	0.982		
10	1.000152	0.939			10	0.990255	0.929		
20	0.939215	0.886			20	0.970361	0.912		
30	0.868242	0.824			30	0.930152	0.877		
45	0.766972	0.736			45	0.787079	0.752		
60	0.6442	0.629	7.95		60	0.754955	0.724	7.91	
75	0.504078	0.507			75	0.700747	0.677		
90	0.459558	0.468			90	0.625777	0.612		
105	0.393493	0.410			105	0.610787	0.599		
120	0.333859	0.359	8.07		120	0.568666	0.562	7.94	
150	0.209708	0.250			150	0.498607	0.501		
180	0.176218	0.221	8.03		180	0.410748	0.425	7.91	
210	0.138268	0.188			210	0.330115	0.355		
240	0.090468	0.147	8.05		240	0.259501	0.293	7.98	
270	0.020513	0.086			270	0.232017	0.269		

c) Concentration Acycovir 53 ppb, 206.517 NaHCO₃ 400 mL solution, Phosphate buffer 1mM, pH=8

<i>1^ο Πείραμα</i>				<i>Επαναληπτικό Πείραμα</i>			
Time (min)	C (ppm)	C/Co	pH	Time (min)	C (ppm)	C/Co	pH
0	1.097528	1.000	7.91	0	0.950533	1.000	8.13
5	1.006524	0.923		5	0.845643	0.898	
10	0.907714	0.838		10	0.678715	0.736	
20	0.688667	0.652		20	0.406248	0.471	
30	0.443418	0.443		30	0.177555	0.248	
45	0.194433	0.232		45	0.012374	0.088	
60	0.101359	0.152	7.89	60	-0.05948	0.018	8.1
75	0.013424	0.078		75		0.000	
90	-0.01546	0.053		90		0.000	
105	-0.04639	0.027		105		0.000	
			7.89	120		0.000	8.04

d) Concentration Acycovir 53 ppb, Humic Acid, 400 mL solution, Phosphate buffer 1mM, pH=8

<i>1^ο Πείραμα</i>				<i>Επαναληπτικό Πείραμα</i>			
Time (min)	C (ppm)	C/Co	pH	Time (min)	C (ppm)	C/Co	pH
0	1.1153	1.000	7.96	0	1.047029	1.000	7.94
5	0.9998			5	1.012556	0.967	
10	0.9740	0.873		10	0.988855	0.944	
20	0.9255	0.830		20	0.944662	0.902	
30	0.8941	0.802		30	0.858195	0.820	
45	0.8230	0.738		45	0.790675	0.755	
60	0.7418	0.665	7.82	60	0.672678	0.642	7.96
75	0.7221	0.647		75	0.565979	0.541	
90	0.6378	0.572		90	0.4814	0.460	
105	0.5818	0.522		105	0.401558	0.384	
120	0.5304	0.476	7.84	120	0.231215	0.221	7.98
150	0.4796	0.430		150	0.137113	0.131	
180	0.2755	0.247	7.89	180	0.049552	0.047	7.99
210	0.1509	0.135		210	-0.00261	0.000	
240	0.0666	0.060	7.85	240	-0.02135	-0.020	
270	0.0148	0.013		270	-0.06045	-0.058	

5. Επίδραση αερισμού στη φωτόλυση

a) Inclusion O₂, Concentration Acyclovir 1ppm, 400 mL solution, Ultrapure water

<i>1^ο Πείραμα</i>			<i>Επαναληπτικό Πείραμα</i>		
Time (min)	C (ppm)	C/Co	Time (min)	C (ppm)	C/Co
0	1.053	1.00	0	1.024	1.00
5	1.028		5	0.964	
10	0.983	0.94	10	0.963	0.94
20	0.856	0.83	20	0.892	0.88
32	0.783	0.76	30	0.802	0.80
45	0.675	0.67	45	0.754	0.76
60	0.555	0.56	60	0.638	0.65
75	0.477	0.49	75	0.552	0.57
90	0.384	0.41	90	0.428	0.46
105	0.284	0.32	105	0.339	0.38
120	0.213	0.26	120	0.239	0.29
152	0.063	0.12	152	0.082	0.15
180	0.057		180	0.063	0.13
210	-0.021	0.05	210	-0.011	0.06
240	-0.045	0.03	240	-0.042	0.03

b) Inclusion N₂, Concentration Acyclovir 1ppm, 400 mL solution, Ultrapure water

1 ^ο Πείραμα			Επαναληπτικό Πείραμα		
Time (min)	C (ppm)	C/Co	Time (min)	C (ppm)	C/Co
0	0.961	1.00	0	1.002	1.00
5	0.999	1.04	5	0.977	0.98
10	0.924	0.96	10	0.964	0.96
20	0.967	1.01	20	0.959	0.96
32	0.911	0.95	32	0.930	0.93
45	0.958	1.00	45	0.921	0.92
60	0.917	0.96	60	0.849	0.86
75	0.929	0.97	75	0.924	0.93
90	0.909	0.95	90	0.823	0.83
105	0.866	0.91	105	0.868	0.88
120	0.882	0.92	120	0.775	0.79
152	0.843	0.89	152	0.776	0.79
180	0.766	0.81	180	0.725	0.74
210	0.692	0.74	210	0.768	0.78
240	0.666	0.72	240	0.654	0.68
270	0.617	0.67	270	0.558	0.59

c) Concentration Acyclovir 1ppm, 400 mL solution

1 ^ο Πείραμα				Επαναληπτικό Πείραμα			
Time (min)	C (ppm)	C/Co	pH	Time (min)	C (ppm)	C/Co	pH
0	1.05	1.00	5.64	0	1.06	1.00	4.67
5	1.01			5	1.05	0.99	
10	1.02	0.97		10	1.03	0.97	
20	1.00	0.96		20	1.01	0.96	
30	0.99	0.95		30	1.00	0.95	
45	0.98	0.94		45	0.98	0.93	
60	0.96	0.92	5.07	60	0.94	0.90	5.17
Επα75	0.94	0.90		75	0.93	0.88	
90	0.92	0.88		90	0.89	0.85	
105	0.90	0.86		105	0.86	0.82	
120	0.87	0.84	4.98	120	0.83	0.79	5.15
150	0.83	0.80		150	0.78	0.75	
180	0.78	0.76		180	0.71	0.70	
210	0.74	0.72	4.92	210	0.65	0.64	5.45
240	0.69	0.68		240	0.60	0.60	
270	0.65	0.64	5.02	270	0.56	0.56	

6. Επίδραση της παρουσίας H₂O₂ δίχως την παρουσία ακτινοβολίας UV-C
Concentration Acyclovir 1ppm, 10 mg/l H₂O₂, 400 mL solution

<i>1^ο Πείραμα</i>						
Time (sec)	C mg/L	C/Co Acyclovir	Time (sec)	Ads H ₂ O ₂	C(mg/L)	C/Co
0	1.037	1.00	0	0.21936	9.933	1
15	0.870	0.85	300	0.20385	9.215	0.927717
30	0.785	0.77	600	0.1535	6.885	0.693065
45	0.688	0.69	900	0.12849	5.727	0.576508
60	0.566	0.58	1200	0.11007	4.874	0.490663
75	0.504	0.52	1800	0.078	3.389	0.341204
90	0.430	0.46	2700	0.07404	3.206	0.322749
120	0.277	0.32	3600	0.03617	1.453	0.146259
180	0.131	0.19				
210	-0.004	0.07				
300						

<i>Επαναληπτικό Πείραμα</i>						
Time (sec)	C mg/L	C/Co Acyclovir	Time (sec)	Ads H ₂ O ₂	Concentration (mg/L)	C/Co
0	1.030	1.00	0	0.19149	8.643	1.000
600	1.048	1.02	600	0.19839	8.963	1.037
1200	1.055	1.02	1200	0.19228	8.680	1.004
1800	1.049	1.02	1800	0.19103	8.622	0.998
2700	1.060	1.03	2700	0.19232	8.682	1.004
3600	1.056	1.02	3600	0.2003	9.051	1.047

7. Επίδραση συγκέντρωσης του H₂O₂ στη Φωτόλυση της Acyclovir

a) Photolysis UV_C/H₂O₂ Acyclovir, Concentration Acyclovir 10 ppm, 13 ppm H₂O₂, 400 mL solution

<i>1^ο Πείραμα</i>		
Time (sec)	C ppm	C/Co Acyclovir
Initial	10.723	
0	10.672	1.00
0.5	10.445	0.98
60	10.247	0.96
90	10.071	0.94
120	9.892	0.93
180	9.351	0.88
210	9.055	0.85
300	8.339	0.78
360	7.775	0.73
450	6.642	0.62
600	5.887	0.55
900	5.030	0.47
1200	3.460	0.32

Time (sec)	Ads H ₂ O ₂	C (mg/L)	C/Co	Time (sec)	C ppm TOC	C/Co
0	0.2938	13.380	1	0	4.25312	1.000
300	0.27664	12.585	0.940626	300	3.611134	0.849
600	0.26648	12.115	0.905471	900	3.348844	0.787
900	0.24168	10.967	0.819662	1800	2.911694	0.685
1200	0.22767	10.318	0.771187	3600	2.70436	0.636
1800	0.19284	8.706	0.650673	5400	2.646906	0.622
2700	0.17136	7.711	0.576352	7200	2.259716	0.531
3600	0.13907	6.217	0.464627	9000	1.6552	0.389
5400	0.08625	3.771	0.281867	10800	1.485336	0.349
7200	0.02838	1.092	0.081634			
9000	0.02238	0.814	0.060873			
10800	0.00956	0.221	0.016516			

<i>Επαναληπτικό Πείραμα</i>		
Time (sec)	C mg/L	C/Co Acyclovir
Initial		
0	10.681	1.00
0.5	10.591	0.99
60	10.427	0.98
90	10.279	0.96
120	10.052	0.94
180	9.710	0.91
210	9.528	0.89
300	8.949	0.84
360	8.390	0.79
450	7.840	0.73
600	6.819	0.64
900	5.075	0.48
1200	3.570	0.33

Time (sec)	Ads H ₂ O ₂	C (mg/L)	C/Co	Time (sec)	C ppm TOC	C/Co
Initial						
0	0.29922	13.630	1	0	4.070766	1.000
300	0.27582	12.547	0.920525	300	3.626122	0.891
600	0.25575	11.618	0.85236	900	3.393808	0.834
900	0.23371	10.598	0.777505	1800	2.719348	0.668
1200	0.21494	9.729	0.713755	3600	2.706858	0.665
1800	0.20998	9.499	0.696909	5400	2.414592	0.593
2700	0.18369	8.282	0.607619	7200	2.259716	0.555
3600	0.14324	6.410	0.470236	9000	1.840052	0.452
5400	0.13959	6.241	0.45784	10800	1.635216	0.402
7200	0.08304	3.623	0.265776			
9000	0.05682	2.409	0.176723			
10800	0.02119	0.759	0.055711			

b) Photolysis UV_C/H₂O₂ Acyclovir, Concentration Acyclovir 10 ppm, 27 ppm H₂O₂, 400 mL solution

<i>1^ο Πείραμα</i>		
Time (sec)	C mg/L	C/Co
Initial	10.895	
0	10.752	1.00
30	10.297	
60	9.941	0.93
90	9.478	
120	8.937	0.83
180	8.054	0.75
300	6.171	0.58
360	4.853	0.46
450	3.189	0.30
600	1.830	0.18
900	1.271	0.12
1200	0.647	0.07
1800	0.312	0.04

Time (sec)	Ads H ₂ O ₂	C (mg/L)	C/Co	Time (sec)	C ppm TOC	C/Co
Initial						
0	0.60179	27.638	1	0	3.318868	1.000
300	0.566675	26.012		300	3.298884	0.994
600	0.52843	24.242	0.87712	1800	2.36713	0.713
900	0.49042	22.482		3600	1.887514	0.569
1200	0.45501	20.843	0.754139	5400	1.40565	0.424
1800	0.35694	16.303	0.589868	7200	1.109387	0.334
2700	0.20264	9.159	0.331411	9000	1.034697	0.312
3600	0.10924	4.836	0.174963	10800	1.003222	0.302
5400	0.03848	1.560	0.056437			
7200	0.01984	0.697	0.025215			

<i>Επαναληπτικό Πείραμα</i>		
Time (sec)	C (mg/L)	C/Co
Initial	11.185	
0	10.946	1.00
30	10.364	0.95
60	9.915	0.91
90	9.488	0.87
120	8.829	0.81
180	7.738	0.71
300	5.451	0.50
360	4.575	0.42
450	3.403	0.32
600	1.290	0.12
900	0.853	0.08
1200	0.593	0.06
1800	0.273	0.03

Time (sec)	Ads H ₂ O ₂	C (mg/L)	C/Co	Time (sec)	C ppm TOC	C/Co
Initial						
0	0.6052	27.796	1	0	4.29	1.000
300	0.56068	25.735	0.925851	300	4.271772	0.996
600	0.52593	24.126	0.867974	1800	3.188508	0.743
900	0.46295	21.210	0.76308	3600	2.83176	0.660
1200	0.42071	19.255	0.692728	5400	2.191176	0.511
1800	0.31093	14.173	0.509888	7200	2.013323	0.469
2700	0.19426	8.771	0.315571	9000	1.932859	0.451
3600	0.10639	4.704	0.169222	10800	1.802659	0.420
5400	0.05942	2.529	0.090993		1.482888	0.346
7200	0.02873	1.108	0.039878			

c) Photolysis UV_C/H₂O₂ Acyclovir, Concentration Acyclovir 10 ppm, 54 ppm H₂O₂, 400 mL solution

<i>1^ο Πείραμα</i>		
Time (sec)	C (mg/L)	C/Co
Initial	11.397	
0	10.954	1.00
30	10.203	0.93
60	9.553	0.87
90	8.838	0.81
120	8.112	0.74
180	6.904	0.63
240	5.685	0.52
300	4.747	0.44
360	3.306	0.31
360	2.596	0.24
450	1.121	0.11

Time (sec)	Ads H ₂ O ₂	C (mg/L)	C/Co	Time (sec)	C ppm TOC	C/Co
Initial						
0	1.2279	56.623	1	0	3.558676	1.000
300	1.18042	54.425	0.961181	300	3.436274	0.966
600	1.08861	50.175	0.886118	900	3.151502	0.886
900	1.05376	48.561	0.857626	1800	2.881718	0.810
1200	0.98917	45.571	0.804818	3600	2.594448	0.729
1800	0.80936	37.247	0.657808	5400	2.20476	0.620
2700	0.62848	28.873	0.509923	7200	1.850044	0.520
3600	0.49783	22.825	0.403105	9000	1.63022	0.458
5400	0.30202	13.760	0.243014	10800	1.469848	0.413
7200	0.16987	7.642	0.13497	12600	1.103142	0.310
9000	0.11737	5.212	0.092046			
10800	0.07358	3.185	0.056244			
12600	0.0531	2.237	0.0395			

<i>Επαναληπτικό Πείραμα</i>		
Time (sec)	C (mg/L)	C/Co
Initial	11.520	
0	10.998	1.00
30	10.349	0.94
60	9.614	0.87
90	8.835	0.80
120	8.155	0.74
150	7.311	0.67
180	6.525	0.60
210	5.847	0.53
240	5.190	0.48
300	3.902	0.36
360	2.424	0.23
450	1.471	0.14
600	0.760	0.08
900	-0.078	0.00

Time (sec)	Ads H ₂ O ₂	C (mg/L)	C/Co	Time (sec)	C ppm TOC	C/Co
Initial						
0	1.18634	54.699	1	0	3.656098	1.000
300	1.12137	51.691	0.945013	300	3.573664	0.977
600	1.05841	48.776	0.891727	900	2.974144	0.813
900	0.93764	43.186	0.789514	1800	2.664392	0.729
1200	0.82123	37.796	0.690991	3600	2.21725	0.606
1800	0.61677	28.331	0.517948	5400	1.99243	0.545
2700	0.39225	17.937	0.327927	7200	1.4671006	0.401
3600	0.25838	11.740	0.214627	9000	1.178082	0.322
5400	0.09754	4.294	0.078501	10800	0.854591	0.234
7200	0.04691	1.950	0			

d) Photolysis UV_C/H₂O₂ Acyclovir, Concentration Acyclovir 10 ppm, 27 ppm H₂O₂, 400 mL solution

<i>1^ο Πείραμα</i>		
Time (sec)	C (mg/L)	C/Co
Initial	10.853	
0	10.384	1.00
0.25	9.946	0.96
0.5	9.238	0.89
0.75	8.777	0.85
1	7.914	0.76
1.5	6.792	0.66
2	5.509	0.53
2.5	4.222	0.41
3	3.305	0.32
3.5	2.517	0.25
4	1.691	0.17
5	0.850	0.09
6	0.491	0.05
9	0.386	0.04
10	0.289	0.04
12.5	0.102	0.02

Time (sec)	Ads H ₂ O ₂	C (mg/L)	C/Co	Time (sec)	C ppm TOC	C/Co
Initial						
0	1.77936	82.152	1	0	5.48784	1.000
300	1.63357	75.403	0.917845	300	4.842048	0.882
600	1.51669	69.992	0.851981	900	4.349892	0.793
900	1.34659	62.117	0.756127	1800	3.839508	0.700
1200	1.20797	55.700	0.678013	3600	3.086952	0.563
1800	0.94857	43.691	0.531837	5400	2.75364	0.502
2700	0.7496	34.480	0.419714	7200	2.430744	0.443
3600	0.56817	26.081	0.317475	9000	2.0112396	0.366
5400	0.31644	14.428	0.175621	10800	1.8440628	0.336
7200	0.19874	8.979	0.109296			
9000	0.09834	4.331	0.052719			
10800	0.07333	3.173	0.038625			

<i>Επαναληπτικό Πείραμα</i>		
Time (sec)	C (mg/L)	C/Co
Initial	11.022	
0	10.383	1.00
15	9.863	0.95
30	9.560	0.92
45	9.036	0.87
60	8.582	0.83
90	7.560	0.73
120	6.798	0.66
150	5.779	0.56
180	4.744	0.46
210	3.750	0.37
240	3.068	0.30
300	1.564	0.16
360	0.921	0.10
540	0.266	0.03

Time (sec)	Ads H ₂ O ₂	C (mg/L)	C/Co	Time (sec)	C ppm TOC	C/Co
Initial						
0	1,7513	80,853	1	0	5,542524	1,000
300	1,6434	75,858	0,93822	300	5,204004	0,939
600	1,57796	66,252	0,819412	900	4,480092	0,808
900	1,4359	61,021	0,754717	1800	4,058244	0,732
1200	1,32291	47,603	0,588763	3600	3,61296	0,652
1800	1,03307	34,073	0,421413	5400	3,167676	0,572
2700	0,74079	26,005	0,321631	7200	2,881236	0,520
3600	0,56652	14,505	0,179405	9000	2,511468	0,453
5400	0,31812	8,194	0,101341	10800	2,001084	0,361
7200	0,18178	4,543	0,056188			
9000	0,10292		0			
10800	0,06859		0			

8. Φωτόλυση της Ακυκλοβίρης με UV_C Ακτινοβολία σε διαφορετική υδατική μήτρα παρουσία H_2O_2

Bottled Water «Σαμαριά» (BW), Concentration Acyclovir 10 ppm, 54 ppm H_2O_2 400 mL solution

<i>1^ο Πείραμα</i>		
Time (sec)	C (mg/L)	C/Co
Initial	11.526	
0	11.103	1.00
30	10.097	0.91
60	9.225	0.83
90	8.058	0.73
120	6.720	0.61
150	5.870	0.53
180	4.956	0.45
210	4.145	0.38
300	1.939	0.18
360	1.258	0.12
450	0.707	0.07
600	0.321	0.04
750	0.304	0.03

Time (sec)	Ads H_2O_2	C (mg/L)	C/Co	Time (sec)	C ppm TOC	C/Co
Initial						
0	1.17305	54.084	1	0	3.50372	1.000
300	1.03811	47.837	0.884495	300	2.709356	0.773
600	0.95089	43.799	0.809837	900	1.832558	0.523
900	0.83192	38.291	0.708002	1800	1.4186394	0.405
1200	0.73088	33.614	0.621515	3600	1.2695088	0.362
1800	0.6005	27.578	0.509914	5400	1.210556	0.346
2700	0.44857	20.544	0.379866	7200	1.2123046	0.346
3600	0.29672	13.515	0.249886	9000	1.2138034	0.346
5400	0.13726	6.133	0.113393	10800	1.2098066	0.345
7200	0.09066	3.975	0.073505			
9000	0.06222	2.659	0.049161			
10800	0.02008	0.708	0.013091			

<i>Επαναληπτικό Πείραμα</i>		
Time (sec)	C (mg/L)	C/Co
Initial	11.313	
0	10.891	1.00
30	9.838	0.90
60	8.747	0.80
90	7.714	0.71
120	6.855	0.63
150	6.058	0.56
180	5.381	0.50
210	4.647	0.43
240	4.105	0.38
300	3.012	0.28
360	1.986	0.19
450	1.165	0.11
600	0.477	0.05
750	0.250	0.03

Time (sec)	Ads H ₂ O ₂	C (mg/L)	C/Co	Time (sec)	C ppm TOC	C/Co
Initial						
0	1.17972	54.392	1	0	3.50	1.000
300	1.07419	49.507	0.910182	300	2.97	0.850
600	1.04617	48.210	0.886334	900	2.19	0.625
900	0.92956	42.811	0.787086	1800	1.65	0.472
1200	0.89807	41.354	0.760284	3600	1.47	0.419
1800	0.77468	35.641	0.655266	5400	1.37	0.391
2700	0.6407	29.439	0.541233	7200	1.43	0.408
3600	0.48004	22.001	0.404494	9000	1.37	0.393
5400	0.31214	14.229	0.261592	10800	1.45	0.414
7200	0.19515	8.813	0.16202			
9000	0.14495	6.489	0.119295			
10800	0.0904	3.963	0.072866			

Μέθοδος ανταγωνιστικής κινητικής

1. Acyclovir

a. Photolysis UV_C/H₂O₂ Acyclovir, Concentration Acyclovir 9.32μM, 400 mL solution

PHOTOLYSIS ACYCLOVIR			
t (min)	t (s)	MO (concentration, mols/L)	C/Co
0	0	1,15959E-05	1
5	300	1,15638E-05	0,997232
10	600	1,15671E-05	0,997517
20	1200	1,1488E-05	0,990688
30	1800	1,13751E-05	0,980956
45	2700	1,11031E-05	0,957501
60	3600	1,09002E-05	0,94
75	4500	1,06569E-05	0,919017
90	5400	1,03469E-05	0,892287
105	6300	9,95168E-06	0,858204
120	7200	9,68254E-06	0,834994
150	9000	8,90629E-06	0,768052
180	10800	8,33575E-06	0,718851
210	12600	7,58997E-06	0,654537
240	14400	6,88345E-06	0,593609
270	16200	6,46834E-06	0,557811

b. Photolysis UV_C/H₂O₂ Acyclovir, Concentration Acyclovir 9.32μM, [4-CBA] = 8.3μM, [H₂O₂]=6mg/l, 400 mL solution

ACYCLOVIR (+H ₂ O ₂ +4CB)			
t (min)	t (s)	MO (Concentration, mols/L)	C/Co
0	0	9,25712E-06	1
0,5	30	9,14455E-06	0,98783982
1	60	9,00125E-06	0,972359173
1,5	90	8,83406E-06	0,954298417
2	120	8,71582E-06	0,941525947
2,5	150	8,53586E-06	0,922085201
3	180	8,28378E-06	0,894854486
4	240	8,13174E-06	0,878430581
5	300	7,67407E-06	0,828990503
6	360	7,36593E-06	0,795703801
7	420	7,11587E-06	0,768691812
8	480	6,96482E-06	0,752373673
9	540	6,61875E-06	0,714990168
10	600	6,2411E-06	0,6741941

PHOTOLYSIS 4-CBA			
Time (min)	Time (s)	C (mols/L)	C/Co
0	0	7,61889E-06	1
1	60	6,57068E-06	0,86242
2	120	5,60148E-06	0,735209
3	180	4,93713E-06	0,648011
6	360	4,33342E-06	0,568773
8	480	3,53432E-06	0,463889
12	720	2,83095E-06	0,37157
15	900	2,05099E-06	0,269198
20	1200	1,01332E-06	0,133001
25	1500	8,4255E-07	0,110587
30	1800	7,51191E-07	0,098596
35	2100	3,78514E-07	0,049681
40	2400	1,55828E-07	0,020453

4 CBA (+H ₂ O ₂ +Acyclovir)			
Time (min)	Time (s)	C (mols/L)	C/Co
0	0	8,18688E-06	1
0,5	30	6,85768E-06	0,837642571
1	60	6,27148E-06	0,766040474
1,5	90	5,37563E-06	0,656615593
2	120	4,77597E-06	0,58336818
2,5	150	4,22407E-06	0,515955438
3	180	3,79269E-06	0,463264733
4	240	2,67825E-06	0,327138756
5	300	2,38827E-06	0,291718806
6	360	1,79948E-06	0,219800752
7	420	1,47721E-06	0,180435631
8	480	1,13704E-06	0,138885335
9	540	8,98186E-07	0,109710412
10	600	6,89762E-07	0,084252079

2. Fluconazole

a. Photolysis UV_C/H₂O₂ Fluconazole, Concentration Fluconazole 8.16μM, 400 mL solution

PHOTOLYSIS FLUCONAZOLE			
t (min)	t (s)	MO (concentration, mols/L)	C/Co
0	0	3,39602E-06	1
5	300	3,25998E-06	0,959942
10	600	2,99337E-06	0,881436
20	1200	2,66272E-06	0,784072
30	1800	2,38811E-06	0,70321
45	2700	2,04275E-06	0,601513
60	3600	1,7104E-06	0,503649
75	4500	1,42435E-06	0,419417
90	5400	1,2141E-06	0,357508
105	6300	1,02687E-06	0,302376
120	7200	8,31392E-07	0,244814
135	8100	6,65864E-07	0,196072
150	9000	5,5543E-07	0,163554
165	9900	4,33334E-07	0,127601
180	10800	3,51733E-07	0,103572

b. Photolysis UV_C/H₂O₂ Fluconazole, Concentration Fluconazole 8.16μM, [4-CBA] = 8.3μM, [H₂O₂]=6mg/l, 400 mL solution

FLUCONAZOLE (+H ₂ O ₂ +4CBA)			
t (min)	t (s)	MO (Concentration, mols/L)	C/Co
0	0	8,34437E-06	1
0,5	30	6,91515E-06	0,828720008
1	60	6,03863E-06	0,723677044
1,5	90	5,23547E-06	0,627425224
2	120	4,61927E-06	0,553579143
2,5	150	4,30528E-06	0,515949429
3	180	3,73981E-06	0,448182843
3,5	210	3,36904E-06	0,403749354
4	240	3,01632E-06	0,361479316
5	300	2,59719E-06	0,311250411
6	360	2,21949E-06	0,26598582
7	420	1,64772E-06	0,197464432
8	480	1,2897E-06	0,154559328
9	540	1,01966E-06	0,122196788
10	600	7,93425E-07	0,095084988

PHOTOLYSIS 4CBA			
Time (min)	Time (s)	C (mols/L)	C/Co
0	0	7,61889E-06	1
1	60	6,57068E-06	0,86242
2	120	5,60148E-06	0,735209
3	180	4,93713E-06	0,648011
6	360	4,33342E-06	0,568773
8	480	3,53432E-06	0,463889
12	720	2,83095E-06	0,37157
15	900	2,05099E-06	0,269198
20	1200	1,01332E-06	0,133001
25	1500	8,4255E-07	0,110587
30	1800	7,51191E-07	0,098596
35	2100	3,78514E-07	0,049681
40	2400	1,55828E-07	0,020453

4 CBA (+H ₂ O ₂ +Fluconazole)			
Time (min)	Time (s)	C (mols/L)	C/Co
0	0	4,19E-06	1
0,5	30	2,81347E-06	0,670842932
1	60	2,18596E-06	0,521219076
1,5	90	1,55272E-06	0,370229688
2	120	1,09126E-06	0,260199256
2,5	150	8,68492E-07	0,207082861
3	180	6,43061E-07	0,15333119
3,5	210	4,62747E-07	0,110337171
4	240	3,58199E-07	0,085408815
5	300	2,45537E-07	0,058545825
6	360	1,35409E-07	0,03228697
7	420	5,25711E-08	0,012535024

Παράρτημα ΙΙΙ

Χημική Ανάλυση Εμφιαλωμένου Νερού ΣΑΜΑΡΙΑ

Στον πίνακα που ακολουθεί δίνεται η χημική ανάλυση του εμφιαλωμένου νερού «Σαμαριά»

<i>Παράμετρος</i>	<i>Μονάδα μέτρησης</i>	<i>Τιμή</i>
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 NH₄	mg/l	<0.2
Σίδηρος Fe	μg/l	<100
Μαγγάνιο Mn	μg/l	<5
Ανιόντα / Anions		
Οξυανθρακικά HCO₃	mg/l	153
Χλωριούχα Cl	mg/l	11.7
Θειικά SO₄	mg/l	5.7
Νιτρικά NO₃	mg/l	<5
Νιτρώδη NO₂	mg/l	< 0.02