



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος
Εργαστήριο Υδατικής Χημείας

Μεταπτυχιακή εργασία

‘Φωτολυτική τύχη της ουσίας 2,3-δібρωμο-5,6-διμέθυλ-1,4-βενζοκινόνης σε υδατικά περιβαλλοντικά δείγματα’

Εκπόνηση: Κουρουνιώτη Ευσταθία

Επιβλέπουσα καθηγήτρια:

Αναπλ.Καθηγήτρια Ψυλλάκη Ελευθερία

Μέλη της εξεταστικής επιτροπής:

Διαμαντόπουλος Ευάγγελος

Καλογεράκης Νικόλαος

Χανιά, 2015

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την επιβλέπουσα καθηγήτρια Ψυλλάκη Ελευθερία για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, την πολύτιμη βοήθεια και την καθοδήγηση στην πραγματοποίηση της παρούσας εργασίας. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, τον κ. Καλογεράκη Νικόλαο και τον κ. Διαμαντόπουλο Ευάγγελο.

Πολύτιμη επίσης υπήρξε και η συμβολή της Γιαντζή Ελίνας και της Τσουρουνάκη Κωνσταντίνας καθ' όλη τη διάρκεια των πειραματικών διαδικασιών και τις ευχαριστώ πολύ. Θα ήθελα τέλος να ευχαριστήσω τη Ζουμπουλάκη Ροδόπη, τη Δόβρου Ελένη και το Χριστοφιλόπουλο Σταύρο για την κατανόηση, τη συνεργασία και την παρέα στο εργαστήριο.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την οικονομική αλλά και ψυχολογική στήριξη, που συνέβαλε στην ολοκλήρωση των προπτυχιακών αλλά και μεταπτυχιακών σπουδών μου.

Περίληψη

Οι αλοβενζοκινόνες (halobenzoquinones) αποτελούν μια νέα ομάδα παραπροϊόντων απολύμανσης, τα οποία με τη σειρά τους ανήκουν στην ομάδα των αναδιδόμενων ρυπαντών (emerging contaminants). Τέτοιες ενώσεις έχουν ανιχνευθεί σε πόσιμο νερό σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 4.5-275 ng/L ενώ πρόσφατα ανιχνεύθηκαν και σε νερά πισίνας. Η δημιουργία τους προέρχεται κατά την αντίδραση των απολυμαντικών μέσων με το φυσικό οργανικό υλικό που υπάρχει ήδη στο νερό, όπως προϊόντα προσωπικής φροντίδας, φαρμακευτικές ουσίες, φυτοφάρμακα καθώς τα περισσότερα από αυτά διαθέτουν αρωματικούς δακτυλίους που μπορούν γρήγορα να αντιδράσουν με οξειδωτικά όπως το χλώριο και το όζον και να παράγουν παραπροϊόντα .

Η υπεριώδης ακτινοβολία αποτελεί έναν ευρέως χρησιμοποιούμενο τρόπο απολύμανσης νερού. Η υπεριώδης ακτινοβολία οδηγεί στη δημιουργία παραπροϊόντων απολύμανσης αλλά δύναται να οδηγήσει στην περεταίρω μετατροπή αυτών σε υδροξυλιωμένα παραπροϊόντα, τα οποία μελετώνται τελευταία για την τοξικότητα και την τύχη τους στο περιβάλλον.

Πρόσφατα ανιχνεύθηκε η ουσία 2,3-διβρωμο-5,6-διμέθυλ-1,4-βενζοκινόνη (dibromo-dimethyl-benzoquinone) σε νερό πισίνας ως παραπροϊόν απολύμανσης. Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η φωτολυτική τύχη της ουσίας 2,3-διβρωμο-5,6-διμέθυλ-1,4-βενζοκινόνης σε διάφορα υδατικά δείγματα. Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκε η επίδραση διαφόρων παραμέτρων στο ρυθμό φωτοδιάσπασης της ουσίας, παρουσία υπεριώδους ακτινοβολίας (UVC, 254 nm, 2x18W). Οι παράμετροι που εξετάστηκαν ήταν το pH, η αρχική συγκέντρωση, η επίδραση βουτανόλης, η επίδραση νιτρικών ιόντων, χουμικών οξέων καθώς και η επίδραση NaCl 3.5% w:v. Ακόμα μελετήθηκε η επίδραση της υδατικής μήτρας στο ρυθμό φωτοδιάσπασης της ουσίας. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν υδατικά δείγματα από ποτάμι, θάλασσα και από το βιολογικό καθαρισμό της πόλης των Χανίων ως υδατικές μήτρες για τη φωτοδιάσπαση της βενζοκινόνης.

Από την πειραματική διαδικασία προέκυψε ότι η επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας οδήγησε στη διάσπαση της 2,3-διβρωμο-5,6-διμέθυλ-1,4-βενζοκινόνης σε χρονικό

διάστημα 45 λεπτών. Ο χρόνος ημιζωής υπολογίστηκε ότι είναι 8.37 λεπτά, στην περίπτωση της φωτόλυσης της ουσίας σε υπερκάθαρο νερό, με αρχική συγκέντρωση 50ppm. Ο ρυθμός φωτοδιάσπασης δεν επηρεάστηκε σημαντικά από τη μεταβολή του pH. Σε πολύ βασικό pH η ουσία διασπάστηκε πολύ γρήγορα, απουσία της υπεριώδους ακτινοβολίας, ενώ σε pH 7, υπολογίστηκε ο μικρότερος χρόνος ημιζωής. Επιπλέον, η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης της ουσίας οδήγησε στη μείωση του ρυθμού φωτοδιάσπασης. Η παρουσία νιτρικών ιόντων, βουτανόλης και αλατιού δεν επηρέασαν σημαντικά το ρυθμό φωτοαποδόμησης. Η προσθήκη χουμικών οξέων στην υδατική μήτρα καθυστέρησε σημαντικά το ρυθμό φωτοδιάσπασης της ουσίας, λόγω της απορρόφησης της ακτινοβολίας από τα χουμικά οξέα. Πιο συγκεκριμένα, στα 45 λεπτά ακτινοβολίας η ουσία είχε απομακρυνθεί σε ποσοστό 40% παρουσία χουμικών οξέων.

Τέλος, η σύσταση της υδατικής μήτρας φαίνεται να παίζει σημαντικό ρόλο στη φωτοδιάσπαση της ουσίας. Η ύπαρξη οργανικών και ανόργανων ενώσεων επηρεάζει τη φωτοαποδόμηση καθώς μεταβάλλεται η δόση της υπεριώδους ακτινοβολίας που απορροφάται από την ουσία. Στην περίπτωση του θαλασσινού νερού, η απομάκρυνση ήταν 50% σε χρόνο 45 λεπτών, 63% για το νερό από ποτάμι και 93% στο δείγμα νερού από το βιολογικό καθαρισμό.

Κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων, τα χρωματογραφήματα από την ανάλυση στην υγρή χρωματογραφία, εμφάνισαν επιπλέον κορυφές σε ορισμένες περιπτώσεις, γεγονός που υποδεικνύει ότι η φωτόλυση της ουσίας μπορεί να οδηγεί στη δημιουργία άλλων ενώσεων-παραπροϊόντων. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία και με βάση τις χημικές ιδιότητες των βενζοκινονών, οι αλοβενζοκινόνες φαίνεται να σχηματίζουν, μέσω οξειδωτικών διεργασιών, υδροξυλιομένες μορφές στο νερό, οι οποίες μελετώνται για την τοξικότητα αλλά και τη σταθερότητά τους στο νερό.

Περιεχόμενα

Περίληψη	1
1.Εισαγωγή	7
1.1. Παραπροϊόντα απολύμανσης	9
1.2.Halobenzoquinones-Αλοβενζοκινόνες	10
1.2.1 Ιδιότητες	10
1.2.2 2,3-Διβρωμο-5,6-διμέθυλ-1,4-βενζοκινόνη	11
1.2.2.1 Ιδιότητες	11
1.2.2.2 Τοξικότητα	12
1.2.2.3 Τύχη στο περιβάλλον	12
1.3 Υπεριώδης ακτινοβολία	15
1.4 Φωτόλυση.....	16
1.4.1 Γενικά	16
1.4.2 Απολύμανση με χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας	16
1.4.3 Πηγές ακτινοβολίας.....	17
1.4.3.1 Λάμπες υδραργύρου χαμηλής πίεσης (Low pressure Hg lamps)	18
1.4.3.2 Λάμπες υδραργύρου μεσαίας πίεσης (Medium pressure mercury lamps) ..	19
1.6 Στόχος της παρούσας έρευνας.....	20
2. Πειραματικό μέρος.....	21
2.1 Αντιδραστήρια.....	21
2.2 Παρασκευή stock διαλυμάτων	21
2.3 Παρασκευή δειγμάτων για ανάλυση	22
2.3.1 Παρασκευή δειγμάτων για την πρώτη σειρά πειραμάτων	22
2.3.2 Παρασκευή δειγμάτων για δεύτερη σειρά πειραμάτων	23

2.4 Χαρακτηριστικά των φυσικών υδατικών δειγμάτων	23
2.5 Περιγραφή μεθόδου ανάλυσης με φασματοφωτόμετρο.....	25
2.6 Περιγραφή μεθόδου ανάλυσης της φωτοαποδόμησης.....	25
2.7 Περιγραφή μεθόδου ανάλυσης της LC-MS (Liquid Chromatography-Mass Spectrometry)	26
3. Αποτελέσματα και συζήτηση	28
3.1 Γενικά	28
3.2 Φωτόλυση της 2,3-διβρωμο-5,6-διμεθυλ-1,4-βενζοκινόνης.....	28
3.3 Επίδραση παραμέτρων στη φωτοδιάσπαση της 2,3-διβρωμο-5,6-διμεθυλ-1,4-βενζοκινόνης.....	30
3.3.1 Επίδραση του pH.....	30
3.3.2 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης.....	32
3.3.3 Επίδραση προσθήκης βουτανόλης	33
3.3.4 Επίδραση προσθήκης νιτρικών ιόντων	34
3.3.5 Επίδραση προσθήκης χουμικών οξέων	36
3.3.6 Επίδραση προσθήκης άλατος	37
3.4 Φωτόλυση της διβρωμο-διμεθυλ-βενζοκινόνης σε φυσικά υδατικά δείγματα και επεξεργασμένα λύματα.....	38
4. Συμπεράσματα και μελλοντικές κατευθύνσεις	41
5. Βιβλιογραφία	43

Εικόνα 1: Δομή βενζοκινονών.....	10
Εικόνα 2: Δομή της 2,3-διβρωμο-5,6-διμέθυλ-1,4-βενζοκινόνης	12
Εικόνα 3: Προϊόντα μετασχηματισμού της μέθυλ-βενζοκινόνης (R=methyl)	13
Εικόνα 4: Μετασχηματισμός της μέθυλ-βενζοκινόνης (διαδρομή 1) (Gan et al.2008)	14
Εικόνα 5: Μετασχηματισμός της μέθυλ-βενζοκινόνης (διαδρομή 2)(Gan et al.2008)	14
Εικόνα 6: Μετασχηματισμός αλοβενζοκινονών υπό τη δράση υπεριώδους ακτινοβολίας (254nm) στο νερό(Qian et al.2013).....	15
Εικόνα 7: Φάσμα εκπομπής λάμπας υδραργύρου χαμηλής πίεσης	18
Εικόνα 8: Φάσμα εκπομπής λάμπας υδραργύρου μεσαίας πίεσης.....	19
Εικόνα 9: Συσκευή φωτόλυσης (photobox).....	26
 Διάγραμμα 1: Φωτόλυση της 2,3-διβρωμο-5,6-διμέθυλ-1,4-βενζοκινόνης σε υπερκάθαρο νερό.....	28
Διάγραμμα 2: Κινητική της αντίδρασης φωτοδιάσπασης της 2,3-διβρωμο-5,6-διμέθυλ-1,4-βενζοκινόνης.....	29
Διάγραμμα 3: Σχηματισμός και απομάκρυνση παραπροϊόντων κατά τη φωτόλυση της διβρωμο-διμέθυλ-βενζοκινόνης	30
Διάγραμμα 4: Επίδραση του pH στο ρυθμό φωτοδιάσπασης της 2,3-διβρωμο-5,6-διμέθυλ-1,4-βενζοκινόνης	31
Διάγραμμα 5: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης στο ρυθμό φωτοδιάσπασης της 2,3-διβρωμο-5,6-διμέθυλ-1,4-βενζοκινόνης.....	32
Διάγραμμα 6: Επίδραση προσθήκης βουτανόλης στο ρυθμό φωτοδιάσπασης της 2,3-διβρωμο-5,6-διμέθυλ-1,4-βενζοκινόνης.....	34
Διάγραμμα 7: Επίδραση προσθήκης νιτρικών ιόντων στο ρυθμό φωτοδιάσπασης της 2,3-διβρωμο-5,6-διμέθυλ-1,4-βενζοκινόνης.....	35

Διάγραμμα 8: Επίδραση προσθήκης χουμικών οξέων στο ρυθμό φωτοδιάσπασης της 2,3-διβρωμο-5,6-διμέθυλ-1,4-βενζοκινόνης.....	36
Διάγραμμα 9: Επίδραση προσθήκης NaCl 3,5% w:v στο ρυθμό φωτοδιάσπασης της 2,3-διβρωμο-5,6-διμέθυλ-1,4-βενζοκινόνης.....	38
Διάγραμμα 10: Επίδραση υδατικής μήτρας στη φωτοδιάσπασης της 2,3-διβρωμο-5,6-διμέθυλ-1,4-βενζοκινόνης	39
Πίνακας 1: Φυσικοχημικές ιδιότητες της 2,3-διβρωμο-5,6-διμέθυλ-1,4-βενζοκινόνης ...	11
Πίνακας 2: Χαρακτηριστικά των φυσικών δειγμάτων	24
Πίνακας 3: Υπολογισμός σταθερών ταχυτήτων, χρόνου ημιζωής και συντελεστών R^2 ...	31
Πίνακας 4: Υπολογισμός σταθερών ταχυτήτων, χρόνου ημιζωής και συντελεστών R^2 ...	33
Πίνακας 5: Υπολογισμός σταθερών ταχυτήτων, χρόνου ημιζωής και συντελεστών R^2 ...	34
Πίνακας 6: Υπολογισμός σταθερών ταχυτήτων, χρόνου ημιζωής και συντελεστών R^2 ...	35
Πίνακας 7: Υπολογισμός σταθερών ταχυτήτων, χρόνου ημιζωής και συντελεστών R^2 ...	37
Πίνακας 8: Υπολογισμός σταθερών ταχυτήτων, χρόνου ημιζωής και συντελεστών R^2 ...	39
Πίνακας 9: Ποσοστό απομάκρυνσης της 2,3-διβρωμο-5,6-διμέθυλ-1,4-βενζοκινόνης σε κάθε υδατική μήτρα.....	40

1.Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια, η εμφάνιση αναδυόμενων ρυπαντών στο περιβάλλον έχει προκαλέσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας καθώς η εμφάνισή τους εκτείνεται σε περιβαλλοντικά ύδατα (επιφανειακά και υπόγεια) αλλά και σε λύματα. Η πρόοδος στην περιβαλλοντική αναλυτική χημεία έχει οδηγήσει στην ανίχνευση ενός μεγάλου αριθμού οργανικών αναδυόμενων ρυπαντών σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Επιπλέον, αυξάνεται ολοένα και περισσότερο το ενδιαφέρον για τα παραπροϊόντα απολύμανσης (disinfection byproducts), τα οποία βρίσκονται στο υδατικό περιβάλλον σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις (Vergeynst et al. 2015). Η συνεχής εισαγωγή των μικρορυπαντών στο περιβάλλον, η πιθανότητα της βιοσυσσώρευσής τους αλλά και της τοξικότητάς τους αποτελούν απειλή για τα υδάτινα οικοσυστήματα.

Η απολύμανση αποτελεί βασικό στάδιο της επεξεργασίας του νερού. Το χλώριο, το υποχλωριώδες νάτριο, το διοξείδιο του χλωρίου, οι χλωραμίνες, το όζον αλλά και συνδυασμοί των προηγούμενων, αποτελούν τα πλέον βασικά απολυμαντικά μέσα που χρησιμοποιούνται στην απολύμανση. Τα απολυμαντικά αδρανοποιούν τους παθογόνους μικροοργανισμούς στο νερό που προορίζεται για πόση, ωστόσο μπορούν να αντιδράσουν με το φυσικό οργανικό υλικό και το βρώμιο ή το ιώδιο και να παράγουν τα παραπροϊόντα απολύμανσης (Zhao et al., 2012). Τα παραπροϊόντα απολύμανσης έχουν γίνει αντικείμενο ερευνητική μελέτης καθώς, επιδημιολογικές έρευνες έχουν δείξει πως υπάρχει μεγάλη συσχέτιση αυτών με αυξημένο κίνδυνο εμφάνισης καρκίνου της ουροδόχου κύστης (Zhao et al., 2012).

Εκτός από το χλωριωμένο πόσιμο νερό, το χλωριωμένο νερό της πισίνας αποτελεί άλλη μια περίπτωση περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος. Καθώς και σε αυτήν την περίπτωση υδατικής μήτρας έχουν βρεθεί παραπροϊόντα απολύμανσης και ήδη έχει παρατηρηθεί συσχέτιση εμφάνισης καρκίνου με το κολύμπι σε χλωριωμένο νερό (Wang et al., 2013). Οι πισίνες αποτελούν υδατικές μήτρες με μεγάλες συγκεντρώσεις παραπροϊόντων απολύμανσης εξ' αιτίας της συνεχούς απολύμανσης και της συνεχούς εισροής οργανικού υλικού (βιολογικά υγρά, προϊόντα προσωπικής φροντίδας) από τους χρήστες (Chowdhury et al. 2014).

Η χρήση της υπεριώδους ακτινοβολίας στην απολύμανση του νερού χρησιμοποιείται πλέον ευρέως. Ωστόσο, ένα από τα μειονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι το γεγονός ότι μπορεί να αλλάξει τη χημική σύσταση της υδατικής μήτρας, οδηγώντας στο σχηματισμό πρόδρομων ενώσεων (Qian et al. 2013). Κατά τη φωτόλυση των αλοβενζοκινονών έχουν ανιχνευθεί έως τώρα τρεις ομάδες προϊόντων μετασχηματισμού (transformation products): υδροξυλιωμένες αλοβενζοκινόνες (hydroxylated OH-HBQs), οι halobenzenetriols (HBTs) και οι αποχλωριωμένες/αποβρωμιωμένες υδροξυλιωμένες βενζοκινόνες (dechlorinated/debrominated OH-HBQs) (Qian et al., 2013), (Wang et al., 2014). Η τελευταία ομάδα φαίνεται να παράγεται σε υψηλότερες δόσεις ακτινοβολίας από ότι οι προηγούμενες. Έρευνες έχουν δείξει ότι με τη συνεχή παροχή υπεριώδους ακτινοβολίας (συνεπώς αύξηση της δόσης), άτομα χλωρίου/βρωμίου μπορούν να εγκαταλείψουν το βενζοϊκό δακτύλιο στην περίπτωση των αρωματικών και ετεροκυκλικών ενώσεων (Hong et al., 2000), (Qian et al., 2013).

Σύμφωνα με έρευνα ο σχηματισμός των προϊόντων αυτών (OH-HBQs) και η συγκέντρωσή τους φαίνεται να σχετίζεται με μείωση της συγκέντρωσης της αρχικής αλοβενζοκινόνης (parent compound). Με την αύξηση της δόσης υπεριώδους ακτινοβολίας, και οι ενώσεις αυτές (OH-HBQs) φαίνεται να διασπώνται περαιτέρω παράγοντας άλλες μορφές ενώσεων (transformation products) (Qian et al., 2013).

Παρ'όλο που λίγες έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί γύρω από τη φωτοδιάσπαση των αλοβενζοκινονών, ωστόσο υποστηρίζεται ότι οι κινόνες ακολουθούν παρόμοια μονοπάτια κατά τη διάσπασή τους λόγω των κοινών τους χαρακτηριστικών. Οι αλοβενζοκινόνες θεωρείται ότι παρουσιάζουν παρόμοια χαρακτηριστικά με τις βενζοκινόνες. Οι βενζοκινόνες φωτοδιασπώνται σε 1,2,3-benzenetriol, υδροξυλιωμένες κινόνες και υδροκινόνες κάτω από διαφορετικές συνθήκες (Von Sonntag et al. 2004). Σύμφωνα με τη θεωρία (spin trapping theory), η βενζοκινόνη στη διεγερμένη κατάσταση δεσμεύει άτομα υδρογόνου από το νερό και παράγει ρίζες υδροξυλίου ($\text{OH}\bullet$) στο διάλυμα κατά την περίοδο ακτινοβολίας. Οι ρίζες αυτές μπορούν να δράσουν μετατρέποντας τη βενζοκινόνη (parent compound) σε υδροξυλιωμένη κινόνη και υδροκινόνη (Alegría et al. 1999). Ωστόσο άλλη έρευνα οδηγείται στο συμπέρασμα ότι δεν παράγονται ρίζες υδροξυλίου αλλά ότι κατά την ηλεκτρονιακή διέγερση της βενζοκινόνης δημιουργείται

ένα ενδιάμεσο προϊόν το οποίο στη συνέχεια καταλήγει σε υδροξυλιομένες μορφές μέσω μιας οξειδωτικής διαδικασίας (Qian et al., 2013). Μια άλλη έρευνα για τον τρόπο μετασχηματισμού των βενζοκινονών υπό την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας, και πιο συγκεκριμένα της μέθυλ-βενζοκινόνης υποστηρίζει ότι σε υψηλές συγκεντρώσεις της μεθυλ-βενζοκινόνης (>2mM) λαμβάνει χώρα μια βιομοριακή αντίδραση ανάμεσα στην αρχική και την διεγερμένη κατάσταση που οδηγεί στο σχηματισμό υδροξυλιομένων ενώσεων. Ενώ σε μικρές συγκεντρώσεις της μεθυλ-βενζοκινόνης το νερό δρα καθοριστικά και αντιδρά με τη βενζοκινόνη στη διεγερμένη κατάσταση σχηματίζοντας την 3-methyl-1,2,4-benzenetriol, η οποία στην συνέχεια οδηγεί στο σχηματισμό των ίδιων προϊόντων (Gan et al.2008).

Σύγχρονες έρευνες στον τομέα της αναλυτικής χημείας, σε συνδυασμό με την τοξικολογία και την επιδημιολογία οδηγούν ολοένα και σε περισσότερες μελέτες, οι οποίες αφορούν στην ανίχνευση και την επίδραση παραπροϊόντων απολύμανσης νερού και στην επίδρασή τους στην ανθρώπινη υγεία (Richardson & Ternes, 2014). Η διαφορετικότητα στον τρόπο απολύμανσης και τα χαρακτηριστικά των πηγών του νερού οδηγούν στη δημιουργία μεγάλης ποικιλίας τέτοιων παραπροϊόντων (byproducts).

1.1. Παραπροϊόντα απολύμανσης

Η δημιουργία των παραπροϊόντων απολύμανσης του νερού γίνεται κατά την αντίδραση των απολυμαντικών μέσων (χλωρίου, χλωραμινών, όζοντος, κ.α) με το φυσικό οργανικό υλικό (natural organic matter) και με το βρώμιο ή το ιώδιο που μπορεί να υπάρχει στο νερό (Richardson & Ternes, 2014). Περισσότερα από 600 παραπροϊόντα απολύμανσης έχουν ανιχνευθεί σε πόσιμο νερό, επεξεργασμένο με τα παραπάνω οξειδωτικά (Zhao et al. 2010). Σύμφωνα με επιδημιολογικές μελέτες, η κατανάλωση νερού που έχει απολυμανθεί και προορίζεται για πόση παρουσιάζει μεγάλη συσχέτιση με αυξημένο κίνδυνο εμφάνισης καρκίνου της ουροδόχου κύστης, ωστόσο οι αιτιολογικοί παράγοντες ακόμα ερευνώνται (Zhao et al., 2012).

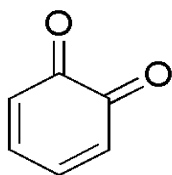
Τα τριαλομεθάνια αποτελούν την πρώτη ομάδα παραπροϊόντων απολύμανσης που ανιχνεύθηκε στο πόσιμο νερό, το 1974. Από τότε, μεγάλο μέρος της ερευνητικής κοινότητας στράφηκε στην κατανόηση του τρόπου δημιουργίας αυτών των προϊόντων κατά τη χλωρίωση, στην εύρεση τρόπου περιορισμού της δημιουργίας τους, αλλά και στη μελέτη των επιπτώσεων που έχουν στην ανθρώπινη υγεία (Hrudey, 2009). Άλλες ομάδες ενώσεων που ανήκουν σε αυτήν την κατηγορία είναι τα αλο-οξικά οξέα (haloacetic acids), haloacetonitriles, οι αλοβενζοκινόνες (halobenzoquinones) κ.α. Τα βρωμιούχα παραπροϊόντα απολύμανσης έχουν αποδειχθεί περισσότερο καρκινογόνα από ότι τα χλωριούχα ενώ προσφάτως διαπιστώθηκε ότι τα ιωδιούχα είναι τα πλέον τοξικά παραπροϊόντα (Richardson & Ternes, 2014).

1.2.Halobenzoquinones-Αλοβενζοκινόνες

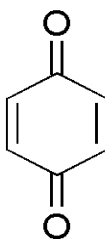
1.2.1 Ιδιότητες

Οι βενζοκινόνες είναι κινόνες με ένα δακτύλιο βενζολίου και μπορεί να είναι της μορφής:

- 1,4-benzoquinone (para benzoquinone,p-benzoquinone)
- 1,2-benzoquinone (ortho-benzoquinone,o-benzoquinone)



o-Benzoquinone



p-Benzoquinone

Εικόνα 1: Δομή βενζοκινονών

Οι αλοβενζοκινόνες (στο δακτύλιο προστίθενται άτομα αλογόνων) εντάχθηκαν πρόσφατα στην ομάδα των παραπροϊόντων απολύμανσης (DBPs) και μελετώνται για τις πιθανές τοξικολογικές επιδράσεις που μπορεί να έχουν. Σε έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί, έχουν ανιχνευθεί τέτοιες ενώσεις σε πόσιμο νερό αλλά και σε νερά πισίνας, τα οποία είχαν

απολυμανθεί με χλωρίωση ή ακόμα και με υπεριώδη ακτινοβολία. Στην περίπτωση της υπεριώδους ακτινοβολίας ανιχνεύθηκαν και δευτερεύοντα προϊόντα, τα οποία δημιουργήθηκαν από τις αρχικές ενώσεις (parent compounds) (Qian et al., 2013). Μερικές τέτοιες ενώσεις είναι οι 2,6-dichloro-1,4-benzoquinone, 2,6-dibromo-1,4-benzoquinone, 2,3,6-trichloro-1,4-benzoquinone, κα). Οι περισσότερες από αυτές έχουν χαρακτηριστική οσμή και μπορούν να βλάψουν το δέρμα.

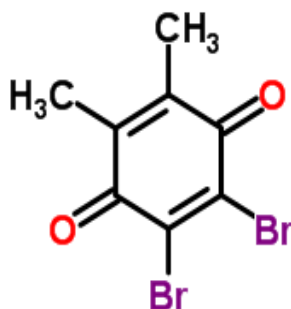
1.2.2 2,3-Δίβρωμο-5,6-διμέθυλ-1,4-βενζοκινόνη

1.2.2.1 Ιδιότητες

Η ουσία 2,3-δίβρωμο-5,6-διμέθυλ-1,4-βενζοκινόνη ($C_8H_6Br_2O_2$) ανήκει στην κατηγορία των αλοβενζοκινονών όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Στον πίνακα φαίνονται οι φυσικοχημικές ιδιότητες. Πρόκειται για μια ουσία σε στερεή κρυσταλλική μορφή, η οποία έχει κίτρινο χρώμα και έντονη μυρωδιά.

Πίνακας 1: Φυσικοχημικές ιδιότητες της 2,3-δίβρωμο-5,6-διμέθυλ-1,4-βενζοκινόνης

2,3-Dibromo- 5,6-Dimethyl- 1,4- benzoquinone	Molecular formula	Formula weight	Melting point (°C)	Log Kow	Water solubility (25°C,mg/L)	VP(mmHg, 25deg C)
	$C_8H_6Br_2O_2$	293.94	121.64	2.13	202.7	$4.25 \cdot 10^{-5}$



Εικόνα 2: Δομή της 2,3-δίβρωμο-5,6-διμέθυλ-1,4-βενζοκινόνης

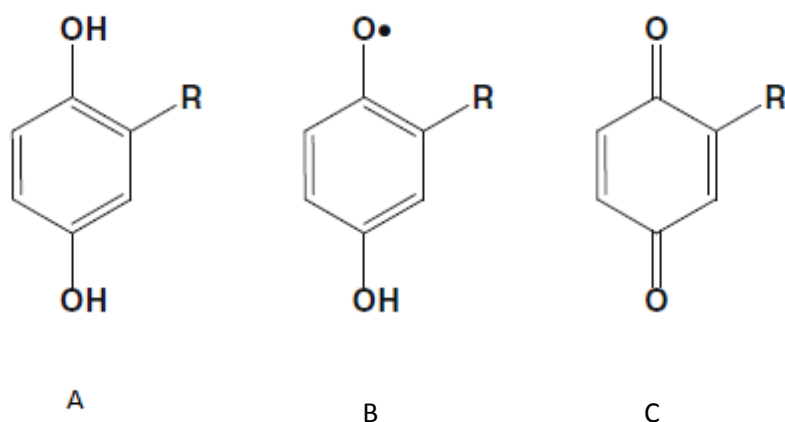
1.2.2.2 Τοξικότητα

Όπως αναφέρθηκε και στην παράγραφο 1.1, τα παραπροϊόντα απολύμανσης και πιο συγκεκριμένα η κατηγορία των αλοβενζοκινονών (HBQs) μελετώνται για την τοξικολογική επίδρασή τους. Σύμφωνα με έρευνες η κατηγορία των αλοβενζοκινονών φαίνεται να έχει 10000 φορές χαμηλότερα κατώτερα όρια εμφάνισης αρνητικών επιδράσεων (lowest observed adverse effect levels, LOAEL) από άλλα ήδη απαγορευμένα προϊόντα απολύμανσης όπως το χλωροφόρμιο (Wang et al., 2013) , (Anichina et al. 2011). Επιπλέον μελετάται το ενδεχόμενο οι αρχικές ενώσεις (parent compounds) να μετατρέπονται σε άλλες οξυγονομένες δραστικές μορφές, οι οποίες φαίνεται να καταστρέφουν την κυτταρική μεμβράνη του DNA και τις πρωτεΐνες (Wang et al., 2014).

1.2.2.3 Τύχη στο περιβάλλον

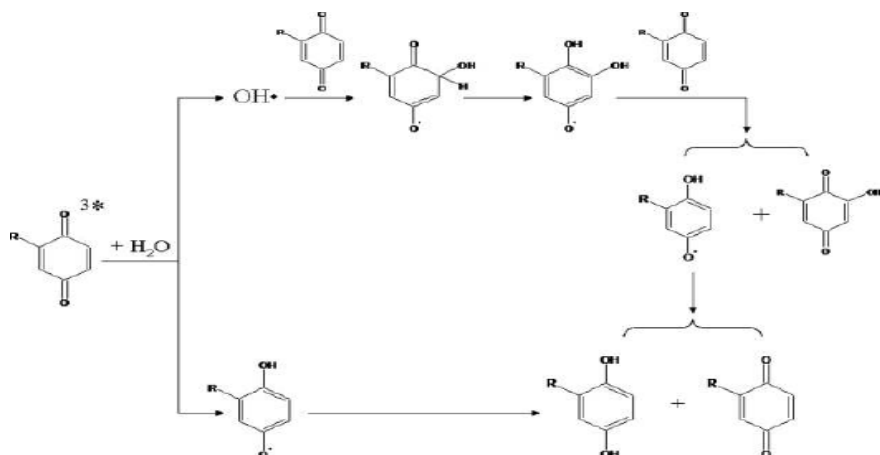
Όπως περιγράφηκε και σε προηγούμενη παράγραφο, οι αλοβενζοκινόνες είναι παραπροϊόντα απολύμανσης, δημιουργούνται δηλαδή κατά την απολύμανση του νερού. Έως τώρα έχουν ανιχνευθεί σε πόσιμο νερό αλλά και σε νερά πισίνας. Ειδικότερα η υπό εξέταση ουσία (dibromo-dimethyl-benzoquinone) ανιχνεύθηκε πρόσφατα σε νερό πισίνας σε συγκεντρώσεις της τάξεως των ng/L (Wang et al., 2013). Στην ίδια έρευνα μελετήθηκε και η επίδραση της θερμοκρασίας του νερού στη δημιουργία των αλοβενζοκινονών και παρατηρήθηκε ότι σε υψηλότερη θερμοκρασία οι συγκεντρώσεις των παραπροϊόντων παρουσίαζαν αύξηση. Παράλληλα, σε νερά πισίνας οι τιμές των συγκεντρώσεων αυτών των ενώσεων είναι μεγαλύτερες από ότι στο νερό της βρύσης, κάτι που οφείλεται στη μεγαλύτερη δόση χλωρίου που υπάρχει στην πρώτη υδατική μήτρα, στη μεγαλύτερη ποσότητα διαλυμένου οργανικού άνθρακα και στις υψηλότερες θερμοκρασίες (Wang et

al., 2013). Η τύχη της υπό εξέταση ουσίας στο υδάτινο περιβάλλον και τα μονοπάτια που ακολουθεί δεν έχουν μελετηθεί αρκετά. Ωστόσο, ενδέχεται η ομάδα των κινονών να ακολουθεί παρόμοια μονοπάτια διάσπασης. Οι κινόνες, όπως ήδη αναφέρθηκε στην παράγραφο 1.2.1, εμφανίζονται σε δύο μορφές, την 1,4-benzoquinone (para-benzoquinone, p-benzoquinone) και την 1,2-benzoquinone (ortho-benzoquinone, o-benzoquinone). Η ουσία που μελετήσαμε ανήκει στην πρώτη κατηγορία. Στο υδάτινο περιβάλλον, η κατηγορία αυτή των κινονών, ανάλογα με τις επικρατούσες συνθήκες οξειδοαναγωγής, μπορεί να μειωθούν πλήρως, σχηματίζοντας υδροκινόνες (A), να οξειδωθούν (C) ή να σχηματίσουν μια ενδιάμεση μορφή (B, semiquinone) (Uchimiya & Stone, 2009).

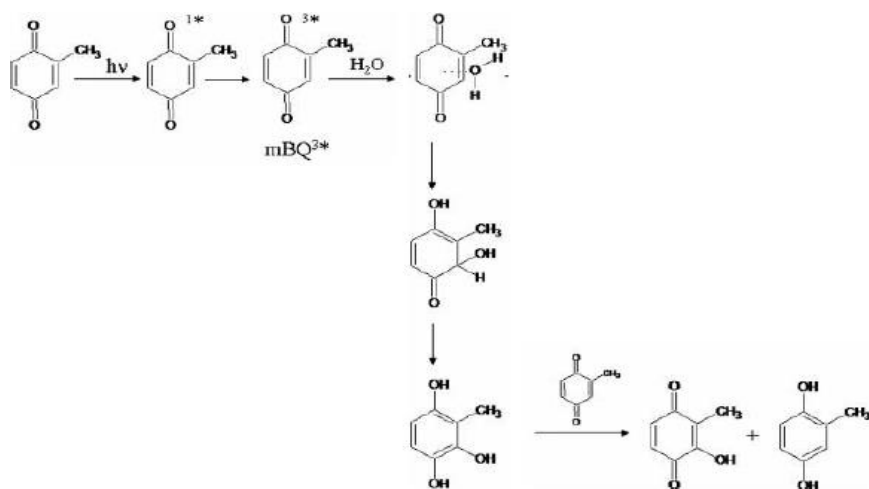


Εικόνα 3: Προϊόντα μετασχηματισμού της μέθυλ-βενζοκινόνης (R=methyl)

Όπως ήδη αναφέρθηκε στην εισαγωγή, η μελέτη της φωτοδιάσπασης της μέθυλ-βενζοκινόνης σε νερό από διάφορους ερευνητές, έχει οδηγήσει στο συμπέρασμα ότι τα προϊόντα-ενώσεις που δημιουργούνται είναι υδροκινόνες και υδροξυλιωμένες κινόνες. Το μονοπάτι που ακολουθείται για το σχηματισμό τους δεν έχει εξακριβωθεί ακόμα, ωστόσο έχουν προταθεί διάφοροι τρόποι σχηματισμού τους. Στις εικόνες που ακολουθούν φαίνονται δύο πιθανοί τρόποι διάσπασης της μεθυλ-βενζοκινόνης και σχηματισμού παραπροϊόντων.

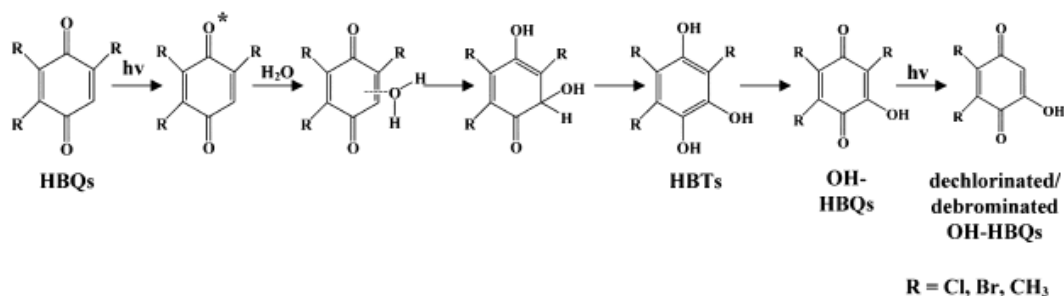


Εικόνα 4: Μετασχηματισμός της μέθυλ-βενζοκινόνης (διαδρομή 1) (Gan et al.2008)



Εικόνα 5: Μετασχηματισμός της μέθυλ-βενζοκινόνης (διαδρομή 2) (Gan et al.2008)

Στην περίπτωση όπου στο μόριο της ένωσης υπάρχουν άτομα αλογόνου, ενδεικτική έρευνα, όπου μελετήθηκε η φωτοδιάσπαση αλοβενζοκινονών και ο σχηματισμός παραπροϊόντων, έδειξε ότι σε μαγάλη δόση ακτινοβολίας, οι υδροξυλιωμένες αλοβενζοκινόνες έχαναν άτομα αλογόνων (Qian et al., 2013).



Εικόνα 6: Μετασχηματισμός αλοβενζοκινονών υπό τη δράση υπεριώδους ακτινοβολίας (254nm) στο νερό (Qian et al. 2013)

1.3 Υπεριώδης ακτινοβολία

Υπεριώδης ακτινοβολία ονομάζεται η περιοχή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με μήκος κύματος μικρότερο από του ορατού φωτός και μεγαλύτερο από της x-ray και κυμαίνεται μεταξύ 400 και 100 νανομέτρων. Οι συχνότητες αυτές δεν είναι ορατές στον άνθρωπο ωστόσο είναι ορατές για έναν αριθμό εντόμων και πουλιών.

Η υπεριώδης ακτινοβολία χωρίζεται σε 4 υποπεριοχές:

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

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

1.4 Φωτόλυση

1.4.1 Γενικά

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

Η αποδόμηση των οργανικών ενώσεων μπορεί να λάβει χώρα είτε μέσω της άμεσης φωτόλυσης είτε μέσω της έμμεσης. Η έμμεση φωτόλυση βασίζεται κυρίως στο σχηματισμών ριζών υδροξυλίου ($\bullet\text{OH}$) ή μέσω διαδικασιών όπως η αντίδραση φώτο-Fenton και η φωτοκατάλυση. Στην άμεση φωτόλυση ο ρύπος απορροφά την προσπίπτουσα ακτινοβολία και υπόκειται σε αποδόμηση ξεκινώντας από τη διεγερμένη κατάσταση. Ένα οργανικό μόριο μπορεί να υποστεί φωτοχημικό μετασχηματισμό εάν απορροφήσει ενέργεια ώστε να μεταβεί σε ηλεκτρονιακά διεγερμένη κατάσταση και συγχρόνως, ο χημικός μετασχηματισμός της διεγερμένης κατάστασης να είναι ανταγωνιστικός της διαδικασίας επαναφοράς στη θεμελιώδη κατάσταση.

1.4.2 Απολύμανση με χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας

Η υπεριώδης ακτινοβολία χρησιμοποιείται πλέον σε αρκετά συστήματα απολύμανσης νερού. Η χρήση της UV ακτινοβολίας είναι αποτελεσματική στην απενεργοποίηση μικροοργανισμών, ανθεκτικών στο υπολειματικό χλώριο και επιπλέον η απολύμανση γίνεται χωρίς τη χρήση χημικών ουσιών (Qian et al., 2013). Ωστόσο έχει αποδειχθεί ότι η υπεριώδης ακτινοβολία μπορεί να αλλάξει τη χημική σύσταση της υδατικής μήτρας. Η φωτόλυση του φυσικού οργανικού υλικού αλλά και των ανόργανων ουσιών μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό προϊόντων-πρόδρομων ουσιών, τα οποία με τη σειρά τους οδηγούν στο σχηματισμό παραπροϊόντων απολύμανσης (disinfection byproducts) (Qian et al., 2013). Συνήθως εφαρμόζεται συνδυασμός μεθόδων απολύμανσης για μεγαλύτερη

αποτελεσματικότητα (Wang et al., 2013). Σύμφωνα με τον παγκόσμιο οργανισμό υγείας (WHO), η ποσότητα ελεύθερου χλωρίου θα πρέπει να βρίσκεται μεταξύ 1-3mg/L στις πισίνες και 2-5mg/L σε θερμές σωληνώσεις (Wang et al., 2013). Συνήθως η υπεριώδης ακτινοβολία χρησιμοποιείται αμέσως μετά τη χλωρίωση προκειμένου να απενεργοποιηθούν οι παθογόνοι μικροοργανισμοί που είναι ανθεκτικοί στο χλώριο.

1.4.3 Πηγές ακτινοβολίας

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

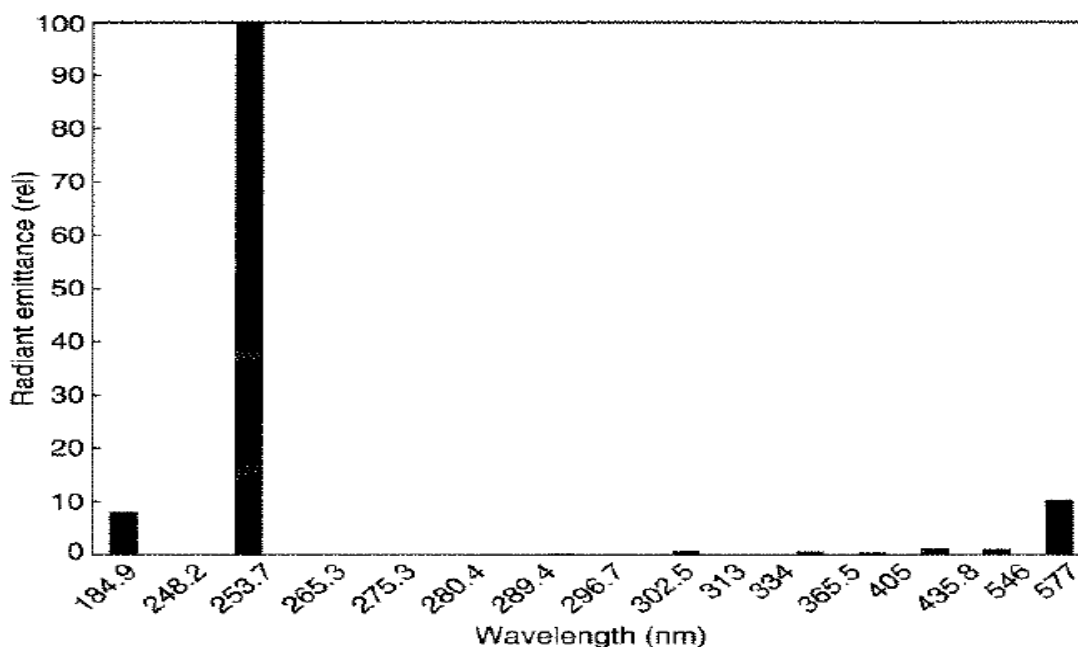
- Το φάσμα εκπομπής της λάμπας θα πρέπει να καλύπτει όσο το δυνατόν περισσότερο το φάσμα απορρόφησης του ρύπου.
- Το φάσμα απορρόφησης των συστατικών του νερού. Το διαλυμένο οργανικό υλικό και τα ανόργανα συστατικά του νερού παρουσιάζουν απορρόφηση σε μήκη κύματος $\lambda < 230\text{nm}$ και μπορεί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

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

1.4.3.1 Λάμπες υδραργύρου χαμηλής πίεσης (Low pressure Hg lamps)

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

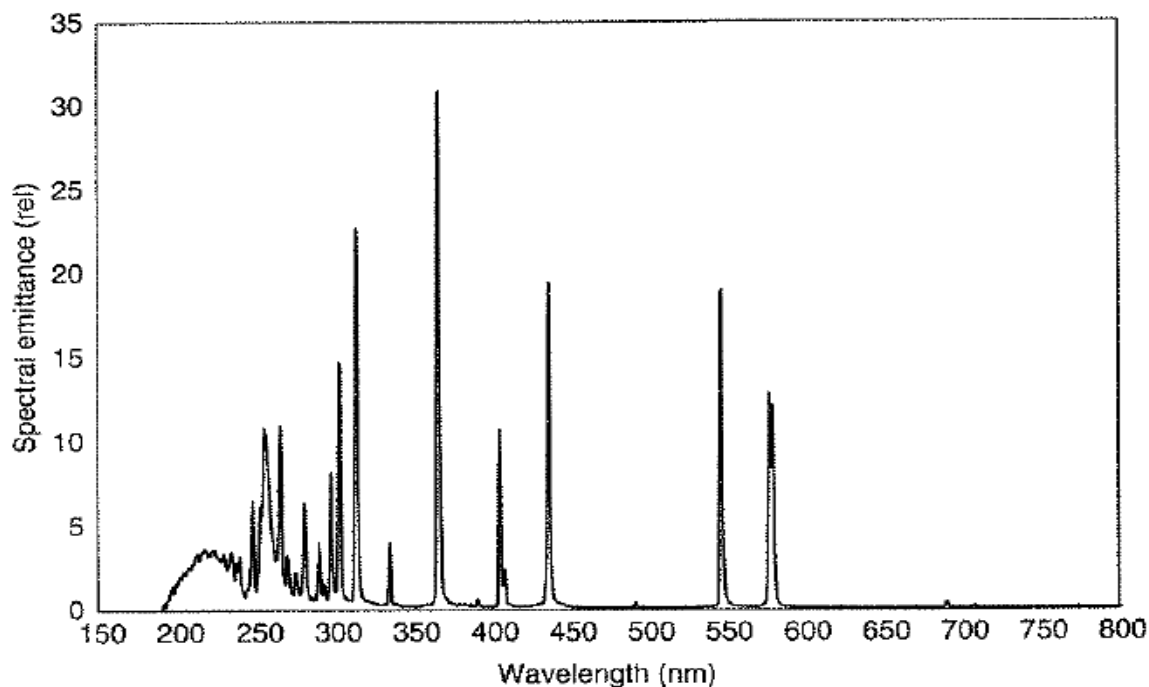
Γενικά, οι λάμπες υδραργύρου χαμηλής πίεσης χρησιμοποιούνται σχεδόν αποκλειστικά σε πρακτικές εφαρμογές της ακτινοβολίας UVC στην επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων λόγω του χαμηλού κόστους και των λειτουργικών πλεονεκτημάτων (IWA, 2004).



Εικόνα 7: Φάσμα εκπομπής λάμπας υδραργύρου χαμηλής πίεσης

1.4.3.2 Λάμπες υδραργύρου μεσαίας πίεσης (Medium pressure mercury lamps)

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



Εικόνα 8: Φάσμα εκπομπής λάμπας υδραργύρου μεσαίας πίεσης

1.6 Στόχος της παρούσας έρευνας

Στόχος της παρούσας έρευνας αποτελεί η μελέτη της τύχης της ουσίας 2,3-διβρωμο-5,6-διμέθυλ-1,4-βενζοκινόνης σε φυσικά και επεξεργασμένα νερά και πιο συγκεκριμένα η μελέτη της επίδρασης της ηλιακής ακτινοβολίας μέσω της εργαστηριακής προσομοίωσης με χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας UVC. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η επίδραση διαφόρων παραμέτρων στο ρυθμό φωτοδιάσπασης της ουσίας υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας UVC (254nm). Οι παράμετροι που εξετάστηκαν ήταν το pH, η αρχική συγκέντρωση της ουσίας, η επίδραση βουτανόλης, η επίδραση νιτρικών ιόντων, χουμικών οξέων καθώς και η επίδραση NaCl 3.5% w:v. Στη συνέχεια μελετήθηκε ο ρυθμός φωτοδιάσπασης της ουσίας σε πιο σύνθετα περιβαλλοντικά δείγματα. Ειδικότερα, οι υδατικές μήτρες που μελετήθηκαν προέρχονταν από νερό θάλασσας, ποταμού καθώς και από το βιολογικό σταθμό της πόλης των Χανίων. Τέλος, η παρούσα εργασία περιλαμβάνει μια βιβλιογραφική ανασκόπηση γύρω από τα παραπροϊόντα που σχηματίζονται κατά την οξείδωση των αλοβενζοκινονών και τους πιθανούς τρόπους σχηματισμού τους.

2. Πειραματικό μέρος

2.1 Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των δειγμάτων για ανάλυση αλλά και των διαλυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν κατά την πειραματική διαδικασία είναι τα παρακάτω:

- 2,3-δibρωμο-5,6-διμέθυλ-1,4-βενζοκινόνη (DBDMBQ, dibromo dimethyl benzoquinone), Sigma Aldrich S843881
- Μεθανόλη (HPLC 99.9%) Sigma Aldrich 34860
- Βουτανόλη 99% (1-Butanol) Lab Scan
- Χλωριούχο νάτριο, Panreac
- Χουμικά οξέα, Humic Acid, Fluka, 53680
- Οξικό οξύ 98% Ammonium acetate, Fluka
- Νιτρικό κάλιο KNO_3 Fluka
- Οξικό νάτριο (Sodium acetate) Sigma Aldrich
- Formic Acid puriss HPLC 50% in water, Fluka 09676

2.2 Παρασκευή stock διαλυμάτων

Αρχικά παρασκευάστηκε το πρότυπο διάλυμα για την ένωση δίβρωμο-διμέθυλ-βενζοκινόνη. Σε 1 mL μεθανόλης διαλύθηκαν ύστερα από ζύγιση 10mg της ουσίας. Έτσι έγινε η παρασκευή των stock διαλυμάτων με συγκέντρωση 10000ppm. Το διάλυμα φυλασσόταν σε φιαλίδιο των 2 mL στην κατάψυξη. Από το πυκνό αυτό διάλυμα παρακευάζονταν καθημερινά τα δείγματα προς φωτοδιάσπαση, στην επιθυμητή συγκέντρωση σε υπερκάθαρο νερό ή στην υπό εξέταση υδατική μήτρα κάθε φορά.

2.3 Παρασκευή δειγμάτων για ανάλυση

2.3.1 Παρασκευή δειγμάτων για την πρώτη σειρά πειραμάτων

Η πρώτη σειρά πειραμάτων αφορά στη μελέτη της επίδρασης διαφόρων παραμέτρων στη φωτολυτική τύχη της ουσίας (dibromo dimethyl benzoquinone). Με βάση το νόμο της αραίωσης παρασκευάζονταν δείγματα με συγκέντρωση της ουσίας 50 ppm.

Ένας παράγοντας που μπορεί να επηρεάσει τη φωτολυτική τύχη μιας ουσίας είναι το pH, το οποίο και μελετήθηκε. Η φωτοαποδόμηση της υπό εξέταση ουσίας μελετήθηκε για τιμές pH 3, 5, 7, 9, 11. Για τη διεξαγωγή αυτών των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν ρυθμιστικά διαλύματα, η παρασκευή των οποίων περιγράφεται παρακάτω. Όπως ήδη έχει προαναφερθεί τα πειράματα έγιναν για τελική συγκέντρωση της ουσίας 50 ppm ενώ η φωτοδιάσπαση έγινε για τους χρόνους 0min, 2.5min, 5min, 10min, 15min, 30 min και 45min.

Μια δεύτερη παράμετρος που μελετήθηκε είναι η αρχική συγκέντρωση της ουσίας και η επίδραση που μπορεί να έχει στο ρυθμό φωτοδιάσπασης. Για τη διεξαγωγή αυτών των πειραμάτων παρασκευάστηκαν δείγματα με αρχικές συγκεντρώσεις, 10ppm, 25ppm και 100 ppm.

Στη συνέχεια μελετήθηκε η επίδραση προσθήκης βουτανόλης στη φωτοαποδόμηση της υπό εξέταση ουσίας, ως αναστολέας ριζών υδροξυλίου της αντίδρασης (hydroxyl radical scavenger). Για τη διεξαγωγή αυτών των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε συγκέντρωση βουτανόλης 10 mM.

Η επόμενη παράμετρος που μελετήθηκε για την επίδρασή της στο ρυθμό φωτοδιάσπασης της βρωμοβενζοκινόνης είναι τα νιτρικά ιόντα, τα οποία απαντώνται σε φυσικά επιφανειακά νερά. Παρασκευάστηκε διάλυμα KNO_3 συγκέντρωσης 50ppm σε 100mL H_2O , το οποίο αποτέλεσε και τη μήτρα την οποία επιμολύνουμε με την ουσία προκειμένου να μελετηθεί η φωτόλυση.

Για τη μελέτη των χουμικών οξέων ως φυσικό χαρακτηριστικό των επιφανειακών νερών, παρασκευάστηκε διάλυμα συγκέντρωσης 350ppm χουμικών οξέων.

Τέλος, μελετήθηκε η επίδραση NaCl στο ρυθμό φωτοδιάσπασης. Για τα πειράματα αυτά παρασκευάστηκε διάλυμα NaCl 3.5% w:v.

2.3.2 Παρασκευή δειγμάτων για δεύτερη σειρά πειραμάτων

Στη δεύτερη σειρά πειραμάτων μελετήθηκε ο ρυθμός φωτοδιάσπασης της ουσίας σε φυσικά υδατικά δείγματα και πιο συγκεκριμένα, σε φυσικό νερό από ποτάμι, από θάλασσα αλλά και σε δείγμα προερχόμενο από το βιολογικό σταθμό Χανίων. Η αρχική συγκέντρωση της βρωμοβενζοκινόνης που χρησιμοποιήθηκε σε αυτή τη σειρά πειραμάτων ήταν 50ppm. Τα φυσικά δείγματα, αμέσως μετά τη δειγματοληψία φυλάχτηκαν στο σκοτάδι. Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων παίρναμε τον επιθυμητό όγκο και αφού πρώτα διηθούσαμε τον όγκο με τη χρήση φίλτρου διαμέτρου πόρων 0.47μm, στην συνέχεια πραγματοποιούσαμε την πειραματική διαδικασία της φωτόλυσης.

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε υπερκάθαρο νερό που παρεχόταν από όργανο EASYpureRF της εταιρείας Barnsted / Thermolyne Corporation (Dubuque, IO, USA).

2.4 Χαρακτηριστικά των φυσικών υδατικών δειγμάτων

Για τη διεξαγωγή της δεύτερης σειράς πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν φυσικά υδατικά δείγματα. Τα δείγματα αυτά πάρθηκαν αντίστοιχα από θάλασσα, από ποτάμι και από την έξοδο του βιολογικού Χανίων. Συγκεκριμένα η δειγματοληψία θαλασσινού νερού έγινε στην περιοχή Κυανής Ακτής, η δειγματοληψία από ποτάμι έγινε από τις εκβολές του Κοιλιάρη στην περιοχή της Κυανής Ακτής, στις Καλύβες και τέλος, έγινε δειγματοληψία από το βιολογικό Χανίων, στο στάδιο πριν τη χλωρίωση. Για τις ανάγκες των πειραμάτων συλλέχτηκαν 500 mL για κάθε δείγμα, προκειμένου να ακολουθήσει διήθηση αυτών και η παρασκευή των δειγμάτων. Η διήθηση έγινε υπό κενό με τη χρήση διηθητικού χαρτιού διαμέτρου 47μm. Στον πίνακα δίνονται τα χαρακτηριστικά των φυσικών δειγμάτων.

Πίνακας 2: Χαρακτηριστικά των φυσικών δειγμάτων

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	ΘΑΛΑΣΣΙΝΟ ΝΕΡΟ	ΝΕΡΟ ΕΞΟΔΟΥ ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΥ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ	ΝΕΡΟ ΠΟΤΑΜΟΥ
ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ(μS/cm)	53300	952	1195
ΑΛΑΤΟΤΗΤΑ(‰)	35.20	0.47	0.59
pH	8.04	7.34	8.14
ΑΝΤΙΣΤΑΣΗ (Ω cm)	18.7	1051	837
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (° C)	23.6	20.1	23.70
DO (mg/L)	8.07	8.75	8.02
TSS (mg/L)	10	4	3
TDS (mg/L)	33800	468	592
NO ₂ ⁻ (mg/L)	0.003	0.072	0.003
NO ₃ ⁻ (mg/L)	0.24	3.42	0.68
PO ₄ ³⁻ (mg/L)	<DL	0.07	<DL
Cl ⁻ (mg/L)	21675	116.19	246
HCO ₃ ⁻ (mg/L)		225.22	
TOC(mg/L)		10.70	
NH ₄ ⁺ (mg/L)	0.11	2.05	0.12

Όπου DO (Dissolved Oxygen) είναι το διαλυμένο οξυγόνο, TSS (Total Suspended Solids) τα ολικά αιωρούμενα στερεά, TDS (Total Dissolved Solids) τα ολικά διαλυμένα στερεά, TOC (Total Organic Carbon) ολικός οργανικός άνθρακας.

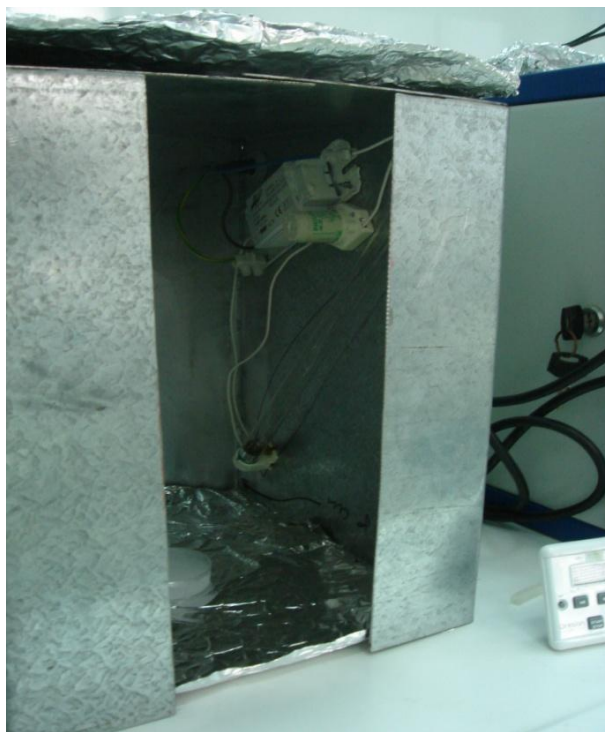
Για την μέτρηση των παραμέτρων της αγωγιμότητας, της αλατότητας, του pH , της αντίστασης, της θερμοκρασίας και του διαλυμένου οξυγόνου έγινε χρήση πολυμέτρου. Η μέτρηση των ολικών αιωρούμενων στερεών έγινε με τη ζύγιση φίλτρου πριν και μετά τη διήθηση των διαλυμάτων. Οι ποσότητες των NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} και των HCO_3^- μετρήθηκαν με φασματοφωτόμετρο.

2.5 Περιγραφή μεθόδου ανάλυσης με φασματοφωτόμετρο

Το φασματοφωτόμετρο που χρησιμοποιήθηκε για τη λήψη του φάσματος ήταν φασματοφωτόμετρο τύπου Perkin-Elmer UV-ορατού Vis Lamda 25. Τα μήκη κύματος του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος που καλύπτει είναι 190-400nm και 400-800nm αντίστοιχα. Όταν μια ουσία εκτίθεται σε ακτινοβολία, είτε προκαλείται διάσπαση των χημικών δεσμών, είτε η ουσία απορροφά την ακτινοβολία, προκαλώντας διέγερση ηλεκτρονίων της στοιβάδας σθένους. Η ένταση της εξερχόμενης μονοχρωματικής ακτινοβολίας I από ένα διάλυμα εξαρτάται από τη συγκέντρωση του διαλύματος και το μήκος της διατομής από την οποία διέρχεται η ακτινοβολία.

2.6 Περιγραφή μεθόδου ανάλυσης της φωτοαποδόμησης

Η διαδικασία της φωτόλυσης έλαβε χώρα σε ειδικά διαμορφωμένη κατασκευή (photobox). Πρόκειται για μια μεταλλική κατασκευή με διαστάσεις 28cm x 28cm x 28cm. Στο εσωτερικό της, ήταν τοποθετημένες δύο λάμπες υδραργύρου υπεριώδους ακτινοβολίας μήκους κύματος 254nm, έντασης 8 Watt χαμηλής πίεσης (Philips TUV 8W G8 T5). Το διάλυμα τοποθετούνταν στο κέντρο της κατασκευής και σε ίση απόσταση από τις δύο λάμπες.



Εικόνα 9: Συσκευή φωτόλυσης (photobox)

Το υπό εξέταση διάλυμα τοποθετούνταν σε ειδικό φιαλίδιο από χαλαζία, χωρητικότητας 9 ml. Το φιαλίδιο κλείνεται με ειδική βαλβίδα και στη συνέχεια τοποθετείται στο photobox για το επιθυμητό χρονικό διάστημα όπου και εκτίθεται στην υπεριώδη ακτινοβολία. Στη συνέχεια, μετά το πέρας του επιθυμητού χρόνου, κλείνουν οι λάμπες και με ειδική σύριγγα προσθέτουμε στο ακτινοβολημένο διάλυμα φορμικό οξύ. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η προσθήκη φορμικού οξέος συμβάλλει στη σταθεροποίηση των αλο-βενζοκινονών και επιπλέον βελτιώνει τον ιονισμό (Zhao et al. 2010) , (Huang et al. 2013). Κάθε φορά, μετά το τέλος της φωτόλυσης προσθέταμε ποσότητα φορμικού οξέος ίση με 0.25% με κατάλληλη σύριγγα. Στη συνέχεια, με σύριγγα παίρναμε ποσότητα ίση με 30 μ L την οποία τοποθετούσαμε σε φιαλίδιο και στη συνέχεια στην Υγρή Χρωματογραφία για ανάλυση.

2.7 Περιγραφή μεθόδου ανάλυσης της LC-MS (Liquid Chromatography-Mass Spectrometry)

Η υγρή χρωματογραφία (LC) αποτελεί την ευρύτερα χρησιμοποιούμενη χρωματογραφική τεχνική, με πεδία εφαρμογής τις επιστήμες υγείας, περιβάλλοντος, βιοτεχνολογίας κλπ. Στην τεχνική αυτή η κινητή φάση είναι υγρή. Με αυτήν την τεχνική είναι εύκολος ο

διαχωρισμός και ο ποσοτικός προσδιορισμός πολικών , μη πτητικών ενώσεων αλλά και ενώσεων υψηλού μοριακού βάρους οι οποίες δε μπορούν να αναλυθούν απευθείας στην αέρια χρωματογραφία. Η υγρή χρωματογραφία συνδεδεμένη με ανιχνευτή μάζας χρησιμοποιείται κατά κόρον στην ανάλυση οργανικών μικρορύπων επιτυγχάνοντας την ανίχνευση πολύ μικρών συγκεντρώσεων (sub ng/L) (Vergeynst et al., 2015).

Η διάταξη LC-MS αποτελείται από τους διαλύτες, την αντλία, τον ανιχνευτή και τη χρωματογραφική στήλη. Ο διαχωρισμός ενός μίγματος επιτυγχάνεται μέσα στη χρωματογραφική στήλη. Κάθε ουσία παρουσιάζει διαφορετικό χρόνο κατακράτησης, κάτι που καθορίζεται από την πολικότητα της ουσίας και την επιλεγμένη κινητή φάση αλλά και τα χαρακτηριστικά της στήλης. Η κινητή φάση επιλέγεται έτσι ώστε να διαφέρει η πολικότητά της από αυτή της στατικής φάσης για να γίνει ο διαχωρισμός, στην περίπτωση μίγματος ουσιών.

Στην παρούσα εργασία, το σύστημα που χρησιμοποιήθηκε αποτελείται από ένα αυτόματο δειγματολήπτη της Agilent 1200 Series LC System (Agilent Technologies, USA). Διαθέτει δύο ανιχνευτές , έναν ανιχνευτή ακτινοβολίας UV και έναν ανιχνευτή μάζας. Η χρωματογραφική στήλη που χρησιμοποιήθηκε είναι στήλη Thermo Scientific Betasil C18 (2.1mm ID x 100 mm x 5 μm). Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε στην ανάλυση είχε συνολική διάρκεια 35 λεπτά. Ειδικότερα, η κινητή φάση περιείχε δύο διαλύτες, τον A:Μεθανόλη με 0.25% Φορμικό οξύ (MeOH-0.25%FA) και τον B:Υπερκάθαρο νερό με 0.25% Φορμικό οξύ (H₂O-0.25%FA). Για την ανάλυση, το πρώτο λεπτό η αναλογία διαλυτών ήταν 60:40 H₂O/FA : MeOH/FA. Στη συνέχεια, από το πρώτο λεπτό μέχρι το 21 η αναλογία άλλαζε έως ότου γίνει 10:90 H₂O/FA:MeOH/FA. Τα επόμενα τέσσερα λεπτά παρέμενε σε αυτή την αναλογία και από το 25^ο λεπτό μέχρι το 26^ο επανερχόταν στην αρχική αναλογία 40:60 όπου και παρέμενε μέχρι το τέλος της ανάλυσης για την εξισορρόπηση της πίεσης. Η ροή μέσα στη στήλη είχε επιλεγεί 0.2ml/min. Ο όγκος του δείγματος προς ανάλυση ήταν 30μl ενώ ο όγκος της ένεσης (injection) ήταν 20μl.

Ο χρόνος κατακράτησης της ουσίας ήταν 19min.

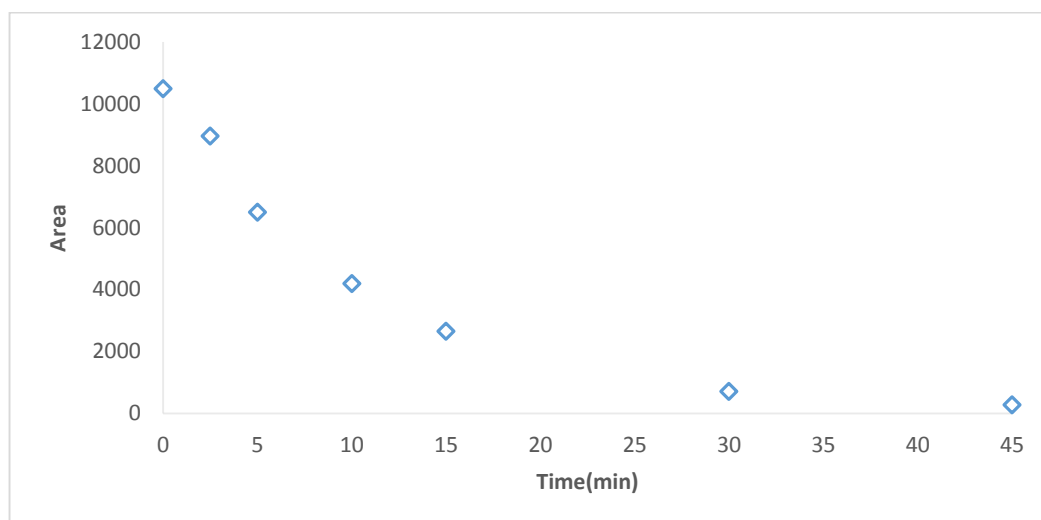
3. Αποτελέσματα και συζήτηση

3.1 Γενικά

Η φωτοδιάσπαση των οργανικών ρύπων εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως είναι οι φυσικοχημικές ιδιότητές τους, το μήκος κύματος και η ένταση της ακτινοβολίας αλλά και τα χαρακτηριστικά της υδατικής μήτρας, όπως είναι το pH, η συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου (DO), η παρουσία ιόντων κ.α (Du et al. 2014). Για τη μέθοδο ανάλυσης, πήραμε το φάσμα απορρόφησης της ουσίας και επιλέξαμε μήκος κύματος 285nm , καθώς σε αυτό το μήκος κύματος παρουσίασε τη μέγιστη απορρόφηση. Τέτοιες ουσίες φαίνεται να απορροφούν το μέγιστο σε μήκος κύματος μεταξύ 270-280nm (Qian et al., 2013).

3.2 Φωτόλυση της 2,3-διβρωμο-5,6-διμέθυλ-1,4-βενζοκινόνης

Αρχικά εξετάστηκε η διάσπαση της ουσίας υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας UVC (254nm). Παρασκευάστηκε διάλυμα με αρχική συγκέντρωση της ουσίας 50ppm σε υπερκάθαρο νερό. Οι χρόνοι που μελετήθηκαν ήταν 0min, 2.5min, 5min, 10min, 15min, 30min, 45min. Παράλληλα, σε όλα τα πειράματα φωτόλυσης, έτρεχαν τυφλά δείγματα, όπου το διάλυμα φυλασσόταν στο σκοτάδι προκειμένου να επιβεβαιωθεί ότι η απομάκρυνση της υπό εξέταση ένωσης οφειλόταν στην επίδραση της ακτινοβολίας και μόνο. Στο διάγραμμα 1 φαίνονται τα αποτελέσματα της φωτόλυσης.



Διάγραμμα 1: Φωτόλυση της 2,3-διβρωμο-5,6-διμέθυλ-1,4-βενζοκινόνης σε υπερκάθαρο νερό

Από το διάγραμμα φαίνεται ότι η έκθεση της ουσίας σε ακτινοβολία οδηγεί σε μείωση της συγκέντρωσης (όπως αυτή εκφράζεται με την επιφάνεια της κορυφής) και σε χρόνο 45 λεπτών η απομάκρυνση φτάνει το 97%. Η εκθετική μορφή του γραφήματος υποδεικνύει πιθανή κινητική της αντίδρασης πρώτης τάξης.

Η ταχύτητα της αντίδρασης γράφεται

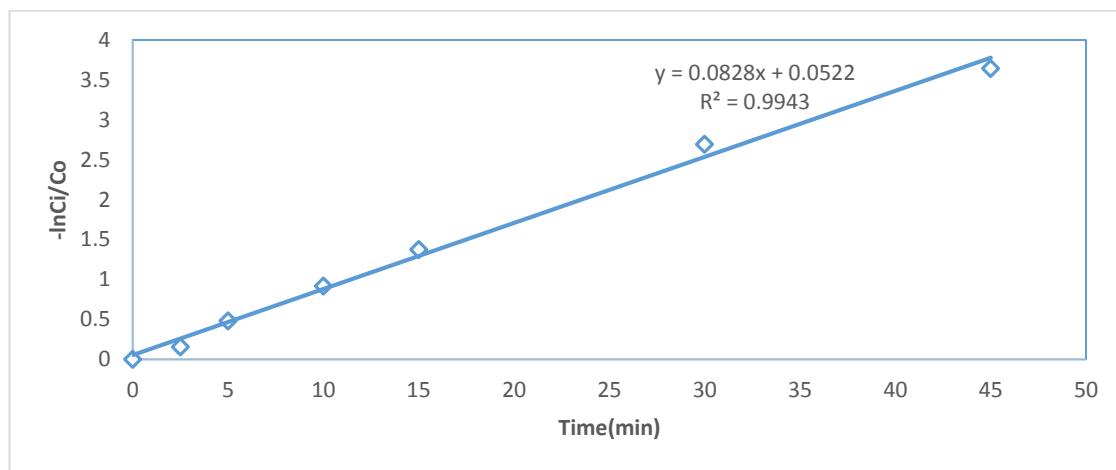
$$r = -\frac{dC_t}{dt} = kC_t \Rightarrow \frac{dC_t}{C_t} - kdt \Rightarrow \int_{C_0}^C \frac{dC_t}{C_t} = -k \int_0^t dt \Rightarrow \ln \frac{C_t}{C_0} = -kt \Rightarrow$$

$$C_t = C_0 e^{-kt} \quad \text{ή} \quad \ln C_t = \ln C_0 - kt \quad (1)$$

όπου

C_0, C_t είναι η συγκέντρωση τη χρονική στιγμή μηδέν και για κάθε χρονική στιγμή αντίστοιχα

k η σταθερά της ταχύτητας της αντίδρασης

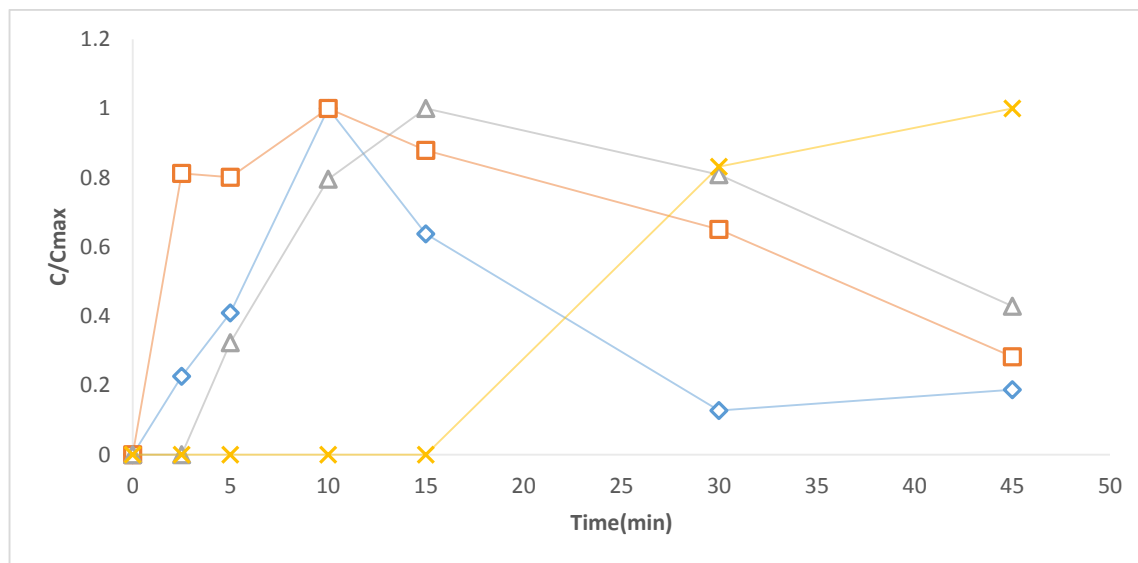


Διάγραμμα 2: Κινητική της αντίδρασης φωτοδιάσπασης της 2,3-διβρωμο-5,6-διμέθυλ-1,4-βενζοκινόνης

Η σταθερά της ταχύτητας της αντίδρασης υπολογίζεται από την κλίση της ευθείας $k=0.0828\text{min}^{-1}$ ($R^2=0.9943$). Ο χρόνος ημιζώης υπολογίστηκε 8.37 min κάνοντας αντικατάσταση στην εξίσωση (1) το $C_t = C_0/2$

$$C_t = C_0 e^{-kt_{\frac{1}{2}}} \Rightarrow \frac{1}{2} C_0 = C_0 e^{-kt_{\frac{1}{2}}} \Rightarrow t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k} \Rightarrow t_{\frac{1}{2}} = 8.37 \text{ min}$$

Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί ότι η έκθεση της ουσίας σε υπεριώδη ακτινοβολία οδήγησε σε μείωση της αρχικής συγκέντρωσης και στο σχηματισμό τεσσάρων παραπροϊόντων, η απομάκρυνση των οποίων φαίνεται στο διάγραμμα 3.

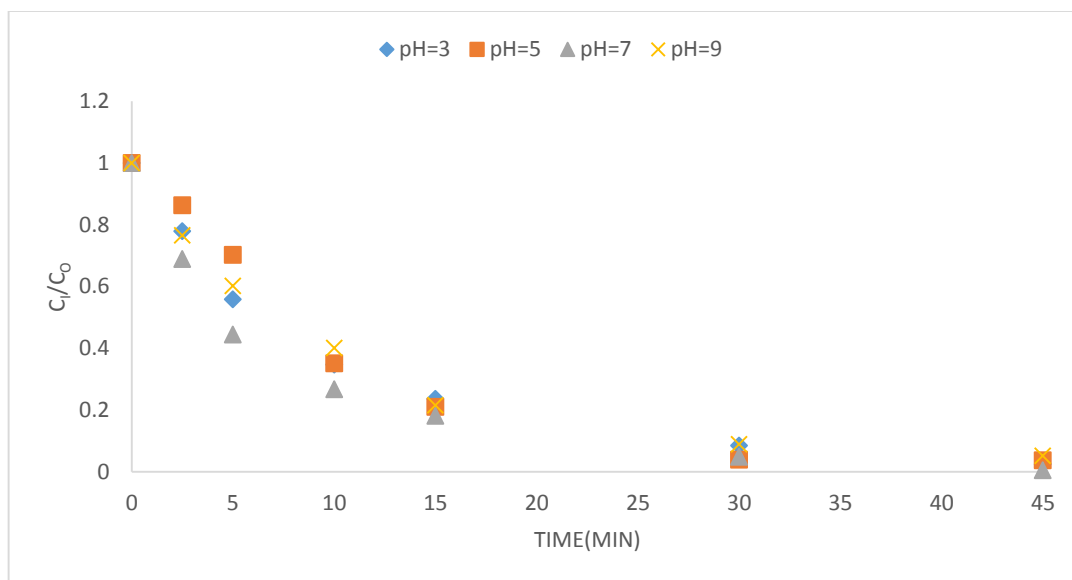


Διάγραμμα 3: Σχηματισμός και απομάκρυνση παραπροϊόντων κατά τη φωτόλυση της διβρωμο-διμέθυλ-βενζοκινόνης

3.3 Επίδραση παραμέτρων στη φωτοδιάσπαση της 2,3-διβρωμο-5,6-διμέθυλ-1,4-βενζοκινόνης

3.3.1 Επίδραση του pH

Για τη μελέτη της επίδρασης του pH στη φωτοδιάσπαση της ουσίας παρασκευάστηκαν πέντε διαλύματα-buffer με αντίστοιχες τιμές pH 3, 5, 7, 9 και 11. Η επίδραση στο ρυθμό της φωτοδιάσπασης φαίνεται στο γράφημα που ακολουθεί. Η αρχική συγκέντρωση της ουσίας ήταν 50 ppm. Στο διάγραμμα 4 φαίνεται η επίδραση του pH στο ρυθμό απομάκρυνσης της υπό εξέταση ουσίας.



Διάγραμμα 4: Επίδραση του pH στο ρυθμό φωτοδιάσπασης της 2,3-διβρωμο-5,6-διμέθυλ-1,4-βενζοκινόνης

Πίνακας 3: Υπολογισμός σταθερών ταχυτήτων, χρόνου ημιζωής και συντελεστών R²

	K(min ⁻¹)	t _{1/2} (min)	R ²
pH=3	0.0797	8.69	0.9941
pH=5	0.0815	8.50	0.9287
pH=7	0.1105	6.27	0.9875
pH=9	0.0667	10.39	0.9634

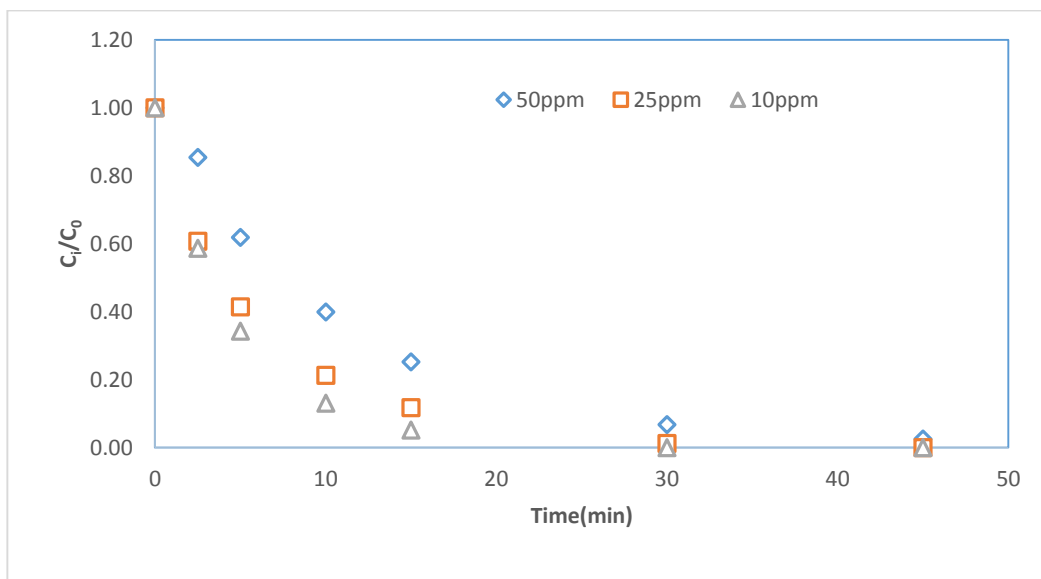
Υπολογίζοντας τους χρόνους ημιζωής για τις διαφορετικές τιμές του pH παρατηρείται ότι η πιο γρήγορη απομάκρυνση επιτυγχάνεται σε τιμή του pH ίση με 7. Στο pH αυτό, υπολογίστηκε ο μικρότερος χρόνος ημιζωής $t_{1/2}=6.27$ min. Σε pH 3 και 5 δε φαίνεται μεγάλη διαφορά στην απομάκρυνση καθώς ο χρόνος ημιζωής είναι παρόμοιος. Σε pH 9 ο χρόνος ημιζωής υπολογίστηκε 10.39 min. Μετά από 45 λεπτά ακτινοβολίας η απομάκρυνση της ουσίας και για τις τέσσερις τιμές του pH ξεπερνά το 95%.

Σε αυτό το σημείο πρέπει να επισημανθεί ότι προβλήματα παρουσιάστηκαν κατά τη μελέτη του pH=11. Το διάλυμα άλλαζε χρώμα αμέσως μετά την επιμόλυνση της υδατικής μήτρας και από διάφανο γινόταν ροζ. Κατά την ανάλυση δείγματος τη χρονική στιγμή 0 (πριν την ακτινοβολία), στο χρωματογράφημα δεν εμφανιζόταν η κορυφή της ουσίας

(peak) παρά κάποιες κορυφές ίσως παραπροϊόντων σε λιγότερο χρόνο κατακράτησης (retention time). Σε ουδέτερο και όξινο pH οι αλοβενζοκινόνες φαίνεται να είναι περισσότερο σταθερές από ότι σε βασικό (Zhao et al., 2012). Σε βασικό pH οι αλοβενζοκινόνες δεν είναι σταθερές κάτι που μπορεί να οφείλεται στην υδρόλυση λόγω παρουσίας βασικού περιβάλλοντος (Wang et al., 2014).

3.3.2 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης

Στο γράφημα 5 φαίνεται η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της διβρωμο-διμέθυλ-βενζοκινόνης στη φωτόλυση. Για τη μελέτη της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης στο ρυθμό φωτοδιάσπασης της ουσίας παρασκευάστηκαν διαλύματα με τρεις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις. Οι τιμές των αρχικών συγκεντρώσεων που μελετήθηκαν ήταν 10ppm, 25 ppm και 50 ppm και τα αποτελέσματα φαίνονται στο διάγραμμα 5. Τα πειράματα φωτόλυσης έγιναν σε υδατική μήτρα απιονισμένου νερού.



Διάγραμμα 5: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης στο ρυθμό φωτοδιάσπασης της 2,3-διβρωμο-5,6-διμέθυλ-1,4-βενζοκινόνης

Πίνακας 4: Υπολογισμός σταθερών ταχυτήτων, χρόνου ημιζωής και συντελεστών R^2

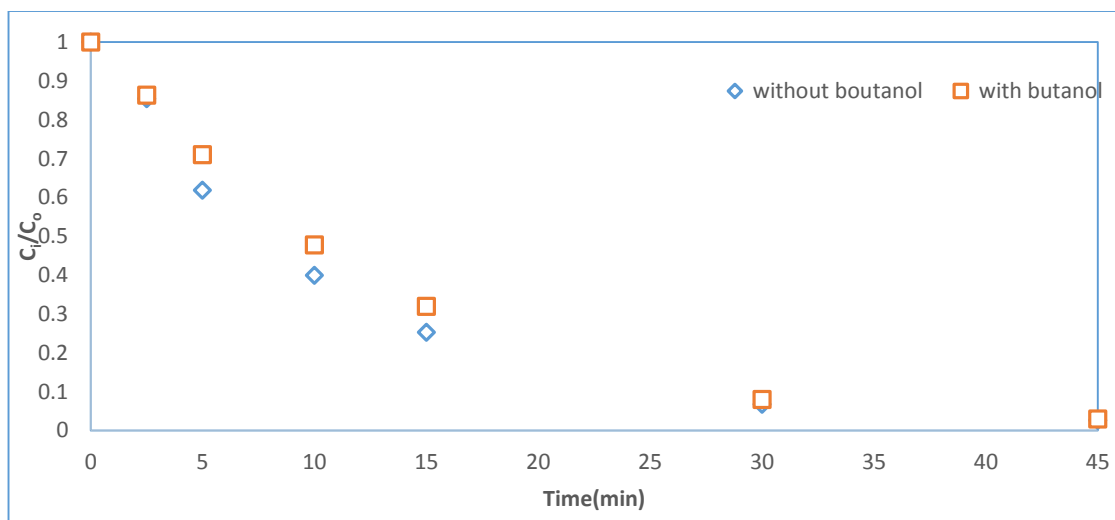
	$K(\text{min}^{-1})$	$t_{1/2}(\text{min})$	R^2
50ppm	0.0828	8.37	0.9943
25ppm	0.1421	4.87	0.9978
10ppm	0.1963	3.53	0.999

Η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης συνέβαλε στη μείωση του ρυθμού φωτοδιάσπασης της ουσίας. Σε αρχική συγκέντρωση 50ppm παρατηρείται απομάκρυνση της ουσίας 75% στα πρώτα 15 λεπτά ακτινοβολίας, ενώ σε αρχική συγκέντρωση 25 και 10ppm η απομάκρυνση φτάνει σε ποσοστό 85%. Ενώ για αρχική συγκέντρωση 50ppm ο χρόνος ημιζωής υπολογίστηκε 8.37min, σε μικρότερες τιμές αρχικής συγκέντρωσης, ο χρόνος ημιζωής υπολογίστηκε μικρότερος. Σημαντικό ωστόσο είναι ότι στα 30 λεπτά η απομάκρυνση ξεπερνά το 90% και για τις τρεις συγκεντρώσεις.

3.3.3 Επίδραση προσθήκης βουτανόλης

Η φωτοδιάσπαση της υπό εξέταση ουσίας δύναται να συμβεί είτε άμεσα είτε έμμεσα μέσω της δράσης δευτερευόντων οξειδωτικών μέσων, όπως είναι οι ρίζες υδροξυλίου $\text{OH}\bullet$, $\text{HO}_2\bullet$, κ.α. Η βουτανόλη, ως αναστολέας των ριζών υδροξυλίου αποτελεί μια παράμετρο, η εξέταση της οποίας μπορεί να δείξει εάν λαμβάνουν χώρα τέτοιες αντιδράσεις (Kusa & Kallas, 2009). Η μείωση του ρυθμού φωτοδιάσπασης της ουσίας, παρουσία της βουτανόλης οδηγεί στο συμπέρασμα πως λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις ελευθέρων ριζών.

Η επίδραση της παρουσίας βουτανόλης (ως αναστολέας των ριζών υδροξυλίου της αντίδρασης), στο ρυθμό φωτοδιάσπασης της ουσίας δίβρωμο-διμέθυλ-βενζοκινόνης φαίνεται στο διάγραμμα 6. Η αρχική συγκέντρωση της ουσίας ήταν 50ppm και προστέθηκαν στην υδατική μήτρα 10 mM 1-βουτανόλης, συγκέντρωση η οποία επιτρέπει να εξετάσουμε πιθανή δράση ελευθέρων ριζών (Kusa & Kallas, 2009).



Διάγραμμα 6: Επίδραση προσθήκης βουτανόλης στο ρυθμό φωτοδιάσπασης της 2,3-δίβρωμο-5,6-διμέθυλ-1,4-βενζοκινόνης

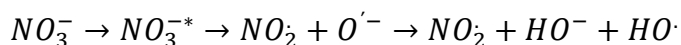
Πίνακας 5: Υπολογισμός σταθερών ταχυτήτων, χρόνου ημιζωής και συντελεστών R^2

	$K(\text{min}^{-1})$	$t_{1/2}(\text{min})$	R^2
Χωρίς βουτανόλη	0.0828	8.37	0.9943
με βουτανόλη	0.0798	8.68	0.9949

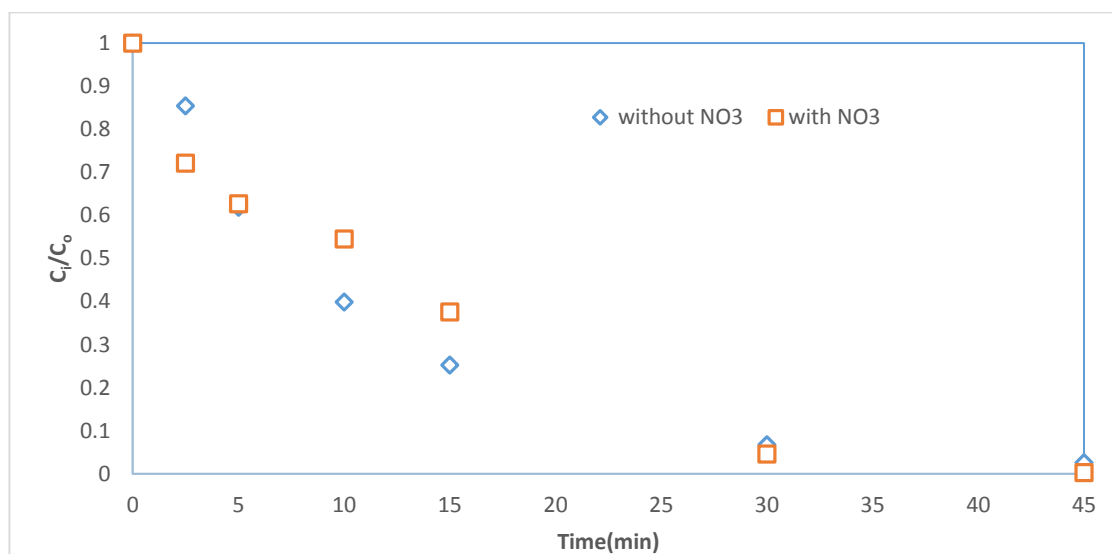
Από το γράφημα φαίνεται ότι η προσθήκη βουτανόλης στην υδατική μήτρα, δεν επηρέασε το ρυθμό διάσπασης. Ο χρόνος ημιζωής και στις δύο περιπτώσεις υπολογίστηκε 8min. Η απομάκρυνση της ουσίας και στις δυο περιπτώσεις είναι πάω από 95%.

3.3.4 Επίδραση προσθήκης νιτρικών ιόντων

Τα νιτρικά ιόντα τα συναντάμε σε φυσικά νερά και μπορούν να επηρεάσουν τη φωτολυτική τύχη των οργανικών ρύπων. Τέτοιες ουσίες μπορούν να δράσουν είτε απορροφώντας ακτινοβολία οδηγώντας στη δημιουργία άλλων οξειδωτικών μέσων (photosensitizers), είτε να δρουν ως παρεμποδιστές και να 'εμποδίζουν' τη φωτόλυση των οργανικών ρύπων. Στην πρώτη περίπτωση η αντίδραση που πραγματοποιείται είναι (Andreozzi et al. 2003):



Στο γράφημα φαίνονται τα αποτελέσματα της εξέτασης πιθανής επίδρασης των νιτρικών ιόντων στο ρυθμό φωτοδιάσπασης της ουσίας. Η αρχική συγκέντρωση της ουσίας ήταν 50ppm και η συγκέντρωση του νιτρικού καλίου ήταν 50ppm.



Διάγραμμα 7: Επίδραση προσθήκης νιτρικών ιόντων στο ρυθμό φωτοδιάσπασης της 2,3-δίβρωμο-5,6-διμέθυλ-1,4-βενζοκινόνης

Πίνακας 6: Υπολογισμός σταθερών ταχυτήτων, χρόνου ημιζωής και συντελεστών R^2

	$K(\text{min}^{-1})$	$t_{1/2}(\text{min})$	R^2
χωρίς νιτρικά ιόντα	0.0828	8.37	0.9943
με νιτρικά ιόντα	0.1272	5.44	0.9584

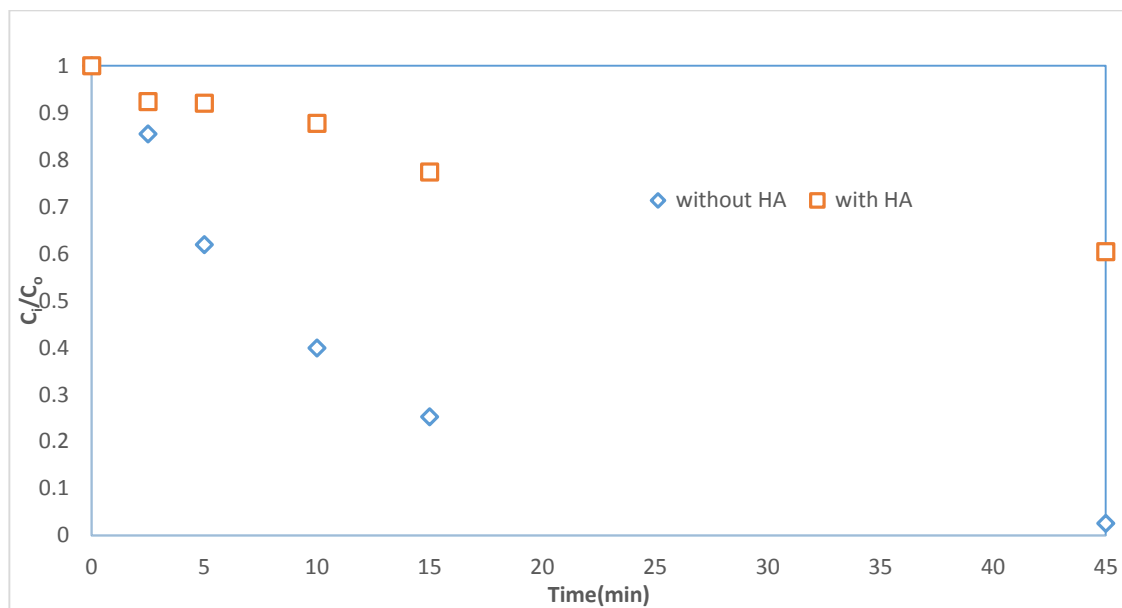
Από τα αποτελέσματα φαίνεται ότι η προσθήκη νιτρικών ιόντων στην υδατική μήτρα επηρέασε ελάχιστα το ρυθμό φωτοδιάσπασης. Ο χρόνος ημιζωής παρουσία νιτρικών ιόντων υπολογίστηκε 5.44 min. Η επίδραση των νιτρικών ιόντων στη φωτόλυση μιας ουσίας εξαρτάται από την ισχύ της ακτινοβολίας, η οποία μειώνεται όταν η ουσία απορροφά στο ίδιο μήκος κύματος με τα νιτρικά ιόντα (Andreozzi et al., 2003). Στην

παρούσα μελέτη, φαίνεται ότι η παρουσία νιτρικών ιόντων αύξησε ελάχιστα το ρυθμό φωτοδιάσπασης της ένωσης.

3.3.5 Επίδραση προσθήκης χουμικών οξέων

Όπως και τα νιτρικά ιόντα, τα χουμικά οξέα υπάρχουν στα φυσικά νερά και αποτελούν οργανικές ενώσεις που μπορούν να επηρεάσουν τη φωτόλυση οργανικών ρυπαντών. Για τη μελέτη της επίδρασης αυτών στο ρυθμό φωτοδιάσπασης της ουσίας παρασκευάσαμε διάλυμα χουμικών οξέων συγκέντρωσης 350 ppm. Η αρχική συγκέντρωση της ουσίας ήταν 50ppm.

Από το γράφημα φαίνεται ότι η παρουσία των χουμικών οξέων επηρέασε το ρυθμό φωτοδιάσπασης της ουσίας. Παρατηρούμε ότι στα 45 λεπτά ακτινοβολίας η απομάκρυνση της ουσίας είναι μόλις 40%. Τα χουμικά οξέα δρουν σα παρεμποδιστές και δεν επιτρέπουν την υπεριώδη ακτινοβολία να διασπάσει την ουσία.



Διάγραμμα 8: Επίδραση προσθήκης χουμικών οξέων στο ρυθμό φωτοδιάσπασης της 2,3-διβρωμο-5,6-διμέθυλ-1,4-βενζοκινόνης

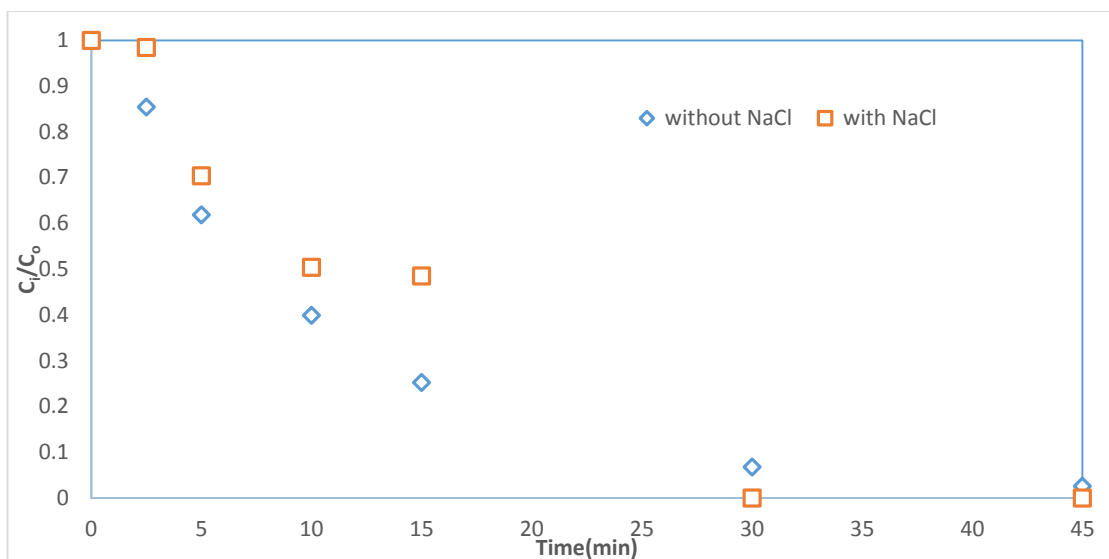
Πίνακας 7: Υπολογισμός σταθερών ταχυτήτων, χρόνου ημιζωής και συντελεστών R^2

	$K(\text{min}^{-1})$	$t_{1/2}(\text{min})$	R^2
χωρίς χουμικά οξέα	0.0828	8.37	0.9943
με χουμικά οξέα	0.0107	64.77	0.9949

Τα χουμικά οξέα μπορούν να δρουν είτε ως παρεμποδιστές είτε ως ευαισθητοποιητές στην περίπτωση της φωτοδιάσπασης οργανικών μορίων στο νερό (Andreozzi et al., 2003). Λόγω της ικανότητάς τους να απορροφούν την υπεριώδη ακτινοβολία σε αρκετά μεγάλο εύρος μήκους κύματος, οδηγούν στη μείωση της διαθέσιμης ενέργειας για τα οργανικά μόρια που υπάρχουν στο διάλυμα, με αποτέλεσμα να δρουν σα φίλτρα και να μειώνουν το ρυθμό φωτοδιάσπασης αυτών. Σε αντίθετη περίπτωση, τα χουμικά οξέα μπορούν να αντιδράσουν με το οξυγόνο που υπάρχει στο διάλυμα δημιουργώντας δραστικές ρίζες ή να αντιδράσουν απ'ευθείας με τα οργανικά μόρια (Andreozzi et al., 2003). Στην παρούσα περίπτωση, η προσθήκη χουμικών οξέων μείωσε το ρυθμό φωτοδιάσπασης της υπό εξέταση ουσίας, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα χουμικά οξέα έδρασαν ως παρεμποδιστές, απορροφώντας μεγάλο μέρος της προσπίπτουσας στο διάλυμα ακτινοβολίας. Ο χρόνος ημιζωής παρουσία χουμικών οξέων υπολογίστηκε 64.77 min ενώ χωρίς χουμικά οξέα βρέθηκε 8.37min.

3.3.6 Επίδραση προσθήκης άλατος

Η τελευταία παράμετρος που εξετάστηκε ήταν η προσθήκη άλατος NaCl 3.5% w/v στην υδατική μήτρα. Στο γράφημα φαίνονται τα αποτελέσματα ύστερα από την προσθήκη αλατιού κατά τη φωτόλυση της διβρωμο-διμέθυλ-βενζοκινόνης. Η αρχική συγκέντρωση της ουσίας ήταν 50 ppm.



Διάγραμμα 9: Επίδραση προσθήκης NaCl 3,5% w:v στο ρυθμό φωτοδιάσπασης της 2,3-διβρωμο-5,6-διμεθυλ-1,4-βενζοκινόνης

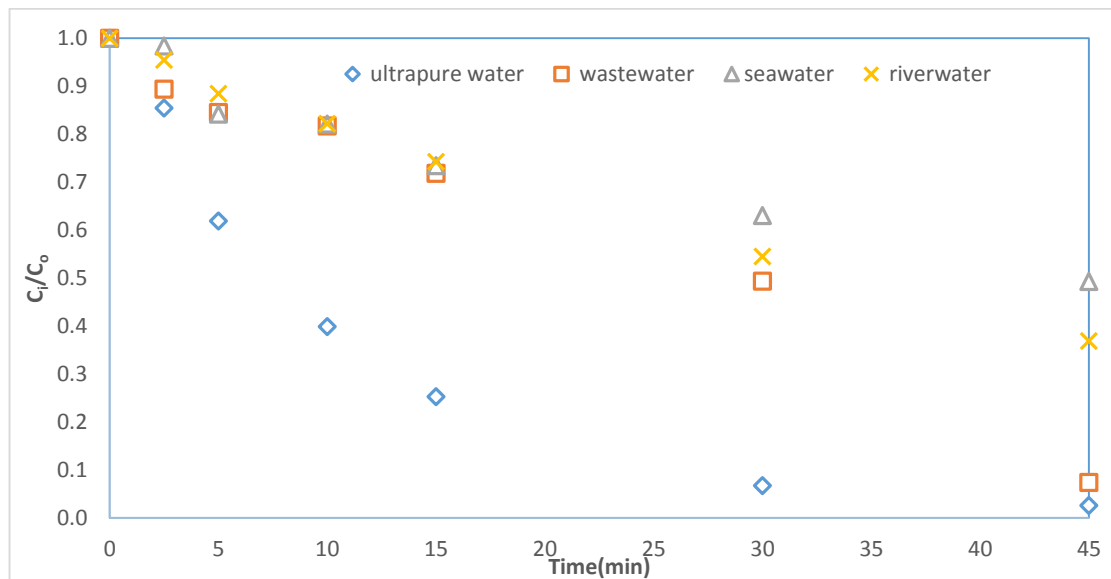
Η προσθήκη άλατος επηρέασε την απομάκρυνση, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 9. Έγιναν τρεις (έναντι δύο) επαναλήψεις του πειράματος παρουσία άλατος και σε κάθε περίπτωση το τελικό διάγραμμα είχε την ίδια μορφή. Η παρουσία ανιόντων χλωρίου κατά τη φωτοδιάσπαση οργανικών ουσιών οδηγεί κατά βάση στη μείωση του ρυθμού φωτοδιάσπασης και αυτό συμβαίνει καθώς τα ανιόντα χλωρίου αντιδρούν με τις οξειδωτικές ρίζες $\bullet Ox + Cl^- \rightarrow Cl\bullet + Ox^-$ (Andreozzi et al., 2003). Ωστόσο, φαίνεται ότι η απομάκρυνση γίνεται με συνδυασμό διαφορετικών κινητικών ταχυτήτων κάνοντας μη εφικτό τον υπολογισμό του χρόνου ημιζωής.

3.4 Φωτόλυση της διβρωμο-διμεθυλ-βενζοκινόνης σε φυσικά υδατικά δείγματα και επεξεργασμένα λύματα

Τέλος εξετάστηκε η φωτολυτική τύχη της ουσίας σε φυσικά υδατικά δείγματα. Πιο συγκεκριμένα, πήραμε φυσικά δείγματα από ποτάμι και θάλασσα καθώς και από την έξοδο του βιολογικού σταθμού της πόλης των Χανίων, στο στάδιο πριν τη χλωρίωση. Στα διαγράμματα που ακολουθούν φαίνεται ο ρυθμός διάσπασης της ουσίας στα αντίστοιχα

φυσικά υδατικά δείγμα και σε απιονισμένο νερό, προκειμένου να γίνει η σύγκριση. Η αρχική συγκέντρωση της ουσίας σε όλα τα διαλύματα ήταν 50ppm.

Η μελέτη σε φυσικά υδατικά δείγματα έγινε προκειμένου να μελετηθεί η πιθανή επίδραση κάποιων συστατικών των φυσικών νερών στο ρυθμό διάσπασης της ουσίας. Τέτοιες ουσίες μπορεί να είναι είτε οργανικές, όπως τα χουμικά οξέα που προαναφέρθηκαν, είτε ανόργανες όπως τα νιτρικά ιόντα, τα φωσφορικά ιόντα, το χλώριο κ.α.



Διάγραμμα 10: Επίδραση υδατικής μήτρας στη φωτοδιάσπαση της 2,3-διβρωμο-5,6-διμέθυλ-1,4-βενζοκινόνης

Πίνακας 8: Υπολογισμός σταθερών ταχυτήτων, χρόνου ημιζωής και συντελεστών R^2

	K(min ⁻¹)	t1/2(min)	R ²
ultrapure water	0.0828	8.37	0.9943
wastewater	0.0205	33.80	0.9456
seawater	0.019	36.47	0.9244
River water	0.0193	35.91	0.9912

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 10, η ταχύτερη αποδόμηση γίνεται στην υδατική μήτρα του απιονισμένου νερού, με χρόνο ημιζωής 8.37min. Η πιο βραδεία αποδόμηση λαμβάνει

χώρα στο δείγμα του θαλασσινού νερού, με χρόνο ημιζωής 36.47min. Ακόμα, παρατηρούμε ότι η φωτοδιάσπαση στο δείγμα του νερού από ποτάμι γίνεται πιο αργά από τη φωτόλυση στο δείγμα από το βιολογικό καθαρισμό. Στην περίπτωση του δείγματος από το βιολογικό καθαρισμό, ο χρόνος ημιζωής υπολογίστηκε 33.80min, ενώ στο νερό από το ποτάμι 35.91min.

Λαμβάνοντας υπόψη τον πίνακα με τα αποτελέσματα της ανάλυσης των φυσικών δειγμάτων, παρατηρούμε ότι στο δείγμα του θαλασσινού νερού, η ποσότητα των ολικών διαλυμένων στερεών είναι πολύ μεγαλύτερη από τις αντίστοιχες τιμές στα άλλα φυσικά δείγματα, γεγονός που μπορεί να εξηγεί τη μείωση του ρυθμού φωτοδιάσπασης της ουσίας στο θαλασσινό νερό. Επίσης, η ποσότητα χλωροανιόντων στο θαλασσινό νερό είναι μεγαλύτερη από την ποσότητά τους στο ποτάμι και στο δείγμα του βιολογικού.

Στον πίνακα 3 φαίνεται το ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας σε 45 λεπτά ακτινοβόλησης. Σε 45 λεπτά φωτόλυσης, η ουσία έχει απομακρυνθεί σε ποσοστό 97% στο απιονισμένο νερό. Στο φυσικό δείγμα νερού από θάλασσα έχει απομακρυνθεί σε ποσοστό 51%, στο δείγμα από ποτάμι σε ποσοστό 63% ενώ στο δείγμα του βιολογικού παρουσιάζει μεγάλη απομάκρυνση, της τάξης του 93%. Η παρουσία πολλών διαλυμένων ενώσεων στα φυσικά υδατικά δείγματα συμβάλει στη μείωση του ρυθμού φωτοδιάσπασης.

Πίνακας 9: Ποσοστό απομάκρυνσης της 2,3-διβρωμο-5,6-διμέθυλ-1,4-βενζοκινόνης σε κάθε υδατική μήτρα

Compound	Deionized water	Seawater	Riverwater	Wastewater
DBDMBQ	97%	51%	63%	93%

4. Συμπεράσματα και μελλοντικές κατευθύνσεις

Η φωτοδιάσπαση της 2,3-διβρωμο-5,6-διμέθυλ-1,4-βενζοκινόνης σε υδατικά δείγματα υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας UVC (254nm), υπό εργαστηριακές συνθήκες, φαίνεται να γίνεται σχετικά γρήγορα και σε χρονικό διάστημα 45 λεπτών. Η παράμετρος του pH δεν επηρέασε σημαντικά το ρυθμό φωτοδιάσπασης της υπό εξέταση ουσίας. Ωστόσο σε πολύ βασικό pH (=11) η ουσία αμέσως διασπάστηκε χωρίς την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας, δημιουργώντας άλλα προϊόντα. Μεταβάλλοντας την αρχική συγκέντρωση της ουσίας φάνηκε ότι η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης συνέβαλε στη μείωση του ρυθμού φωτοδιάσπασης. Η παρουσία βουτανόλης, αλατιού και νιτρικών ιόντων δεν επηρέασε το ρυθμό φωτοδιάσπασης, γεγονός που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η φωτοδιάσπαση δε λαμβάνει χώρα μέσω της δράσης οξειδωτικών ριζών αλλά το βασικό ρόλο στη φωτοδιάσπαση παίζει η δόση της ακτινοβολίας. Ακόμα, η παρουσία χουμικών οξέων μείωσε σημαντικά το ρυθμό φωτοδιάσπασης, αφού λειτούργησαν ως παρεμποδιστές, απορροφώντας μεγάλο μέρος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Τέλος, η υδατική μήτρα φαίνεται να παίζει σημαντικό ρόλο στη φωτοδιάσπαση της ουσίας. Η ύπαρξη διαφόρων συστατικών στα φυσικά υδατικά δείγματα φαίνεται να επηρεάζει το ρυθμό φωτοδιάσπασης της ουσίας, η οποία απομακρύνθηκε στις περιπτώσεις αυτές με αργότερο ρυθμό.

Η χρήση της υπεριώδους ακτινοβολίας αποτελεί έναν αποτελεσματικό τρόπο απολύμανσης των νερών. Ωστόσο η ιδιότητα που έχει να μεταβάλλει τη χημική σύσταση της εκάστοτε υδατικής μήτρας δημιουργεί τις κατάλληλες προϋποθέσεις για τη δημιουργία παραπροϊόντων, ουσιών επικίνδυνων για την ανθρώπινη υγεία. Η εφαρμογή συνδυασμών των τρόπων απολύμανσης φαίνεται να είναι πιο αποτελεσματικός στην προστασία των υδάτινων αποδεκτών.

Μελλοντικές κατευθύνσεις γύρω από τη δημιουργία των αλοβενζοκινονών και την περεταίρω μελέτη τους θα μπορούσαν να είναι:

- ✓ Ταυτοποίηση προϊόντων μετασχηματισμού των αλοβενζοκινονών στο σύστημα διανομής πόσιμου νερού και εκτίμηση της τοξικότητας αυτών.
- ✓ Μελέτη της φωτοδιάσπασης της υπό εξέταση ουσίας με τη χρήση άλλων λαμπτήρων (άλλου μήκους κύματος) και ηλιακής ακτινοβολίας.

- ✓ Μελέτη του σχηματισμού αλοβενζοκινονών με την εφαρμογή άλλων προηγμένων μεθόδων οξείδωσης.
- ✓ Μελέτη της τοξικότητας των προϊόντων σχηματισμού (OH-HBQs) για πιθανή επίδραση των ουσιών αυτών στην ανθρώπινη υγεία.

5. Βιβλιογραφία

- Alegria, A. E., Ferrer, A., Santiago, G., Sepúlveda, E., & Flores, W. (1999). Photochemistry of water-soluble quinones. Production of the hydroxyl radical, singlet oxygen and the superoxide ion. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 127(1-3), 57–65. doi:10.1016/S1010-6030(99)00138-0
- Andreozzi, R., Marotta, R., & Paxéus, N. (2003). Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere*, 50(10), 1319–1330. doi:10.1016/S0045-6535(02)00769-5
- Anichina J.a b Zhao, Y. . H. S. E. . S. A. . L. X.-F. . (2011). Electrospray ionization tandem mass spectrometry analysis of the reactivity of structurally related bromo-methyl-benzoquinones toward oligonucleotides. *Analytical Chemistry*, 83(21), 8145–8151. doi:10.1021/ac201646z
- Chowdhury, S., Al-hooshani, K., & Karanfil, T. (2014). Disinfection byproducts in swimming pool: Occurrences, implications and future needs. *Water Research*, 53, 68–109. doi:10.1016/j.watres.2014.01.017
- Du, Y., Chen, H., Zhang, Y., & Chang, Y. (2014). Photodegradation of gallic acid under UV irradiation: Insights regarding the pH effect on direct photolysis and the ROS oxidation-sensitized process of DOM. *Chemosphere*, 99, 254–260. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.10.093
- Gan, D., Jia, M., Vaughan, P. P., Falvey, D. E., & Blough, N. V. (2008). Aqueous photochemistry of methyl-benzoquinone. *Journal of Physical Chemistry A*, 112(13), 2803–2812. doi:10.1021/jp710724e
- Hong, J., Kim, D.-G., Cheong, C., Jung, S.-Y., Yoo, M.-R., Kim, K.-J., ... Park, Y.-C. (2000). Identification of Photolytical Transformation Products of Pentachlorophenol in Water. *Analytical Sciences*, 16(6), 621–626. doi:10.2116/analsci.16.621
- Hrudey, S. E. (2009). Chlorination disinfection by-products, public health risk tradeoffs and me. *Water Research*, 43(8), 2057–2092. doi:10.1016/j.watres.2009.02.011
- Kuosa, M., & Kallas, J. (2009). Influence of t-butanol on multicomponent reaction kinetics and mass transfer in p-nitrophenol ozonation at low pH. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 48(7), 1212–1221. doi:10.1016/j.cep.2009.04.008
- Qian, Y., Wang, W., Boyd, J. M., Wu, M., Hrudey, S. E., & Li, X. F. (2013). UV-induced transformation of four halobenzoquinones in drinking water. *Environmental Science and Technology*, 47(9), 4426–4433. doi:10.1021/es305044k

- Richardson, S. D., & Ternes, T. A. (2014). Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues, (Table 1).
- Sanchez-Prado, L., Kalafata, K., Risticvic, S., Pawliszyn, J., Lores, M., Llompарт, M., Psillakis, E. (2012). Ice photolysis of 2,2',4,4',6-pentabromodiphenyl ether (BDE-100): Laboratory investigations using solid phase microextraction. *Analytica Chimica Acta*, 742, 90–96. doi:10.1016/j.aca.2012.06.012
- Uchimiya, M., & Stone, A. T. (2009). Reversible redox chemistry of quinones: Impact on biogeochemical cycles. *Chemosphere*, 77(4), 451–458. doi:10.1016/j.chemosphere.2009.07.025
- Vergeynst, L., Van Langenhove, H., & Demeestere, K. (2015). Trends in liquid chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry for multi-residue analysis of organic micropollutants in aquatic environments. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 67, 192–208. doi:10.1016/j.trac.2015.01.010
- Von Sonntag, J., Mvula, E., Hildenbrand, K., & Von Sonntag, C. (2004). Photohydroxylation of 1,4-Benzoquinone in Aqueous Solution Revisited. *Chemistry - A European Journal*, 10(2), 440–451. doi:10.1002/chem.200305136
- Wang, W., Qian, Y., Boyd, J. M., Wu, M., Hrudey, S. E., & Li, X. F. (2013). Halobenzoquinones in swimming pool waters and their formation from personal care products. *Environmental Science and Technology*, 47, 3275–3282. doi:10.1021/es304938x
- Wang, W., Qian, Y., Li, J., Moe, B., Huang, R., Zhang, H., ... Li, X. F. (2014). Analytical and toxicity characterization of halo-hydroxyl-benzoquinones as stable halobenzoquinone disinfection byproducts in treated water. *Analytical Chemistry*, 86(10), 4982–4988. doi:10.1021/ac5007238
- Zhao, Y., Anichina, J., Lu, X., Bull, R. J., Krasner, S. W., Hrudey, S. E., & Li, X. F. (2012). Occurrence and formation of chloro- and bromo-benzoquinones during drinking water disinfection. *Water Research*, 46(14), 4351–4360. doi:10.1016/j.watres.2012.05.032
- Zhao, Y., Qin, F., Boyd, J. M., Anichina, J., & Li, X. F. (2010). Characterization and determination of chloro- and bromo-benzoquinones as new chlorination disinfection byproducts in drinking water. *Analytical Chemistry*, 82(11), 4599–4605. doi:10.1021/ac100708u
- 2004 IWA Publishing . *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*. Edited by Simon Parsons ISBN:843390175

