



Πολυτεχνείο Κρήτης

Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος

ΦΩΤΟΛΥΣΗ BENZOΦΑΙΝΟΝΗΣ-3 ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΔΙΑΛΥΜΕΝΩΝ ΑΛΑΤΩΝ ΚΑΙ ΣΕ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΤΗΣ ΒΑΡΚΟΥΤΑ ΕΥΣΤΑΘΙΑΣ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Καθηγήτρια Ελευθερία Ψυλλάκη (Επιβλέπουσα)

Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Δανάη Βενιέρη

Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Παναγιωτοπούλου Παρασκευή

Χανιά, Φεβρουάριος 2021

"Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για μη κερδοσκοπικό σκοπό, εκπαιδευτικού ή ερευνητικού χαρακτήρα, με την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για άλλη χρήση θα πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Πολυτεχνείου Κρήτης"

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία διεξήχθη στο Εργαστήριο Υδατικής Χημείας της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την επιβλέπουσα καθηγήτρια της εργασίας, κυρία Ελευθερία Ψυλλάκη, για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο θέμα, την εμπιστοσύνη που μου έδειξε καθ' όλη τη διάρκεια της συνεργασίας μας, την καθοδήγηση της και τις πολύτιμες συμβουλές της για την εκπόνηση της εργασίας. Επιπλέον, οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στη Γιαντζή Ελίνα για την στήριξή της και τις χρήσιμες συμβουλές της κατά την πειραματική διαδικασία, καθώς και τη Σολωμού Νικολέτα για τη βοήθεια της στο χώρο του εργαστηρίου.

Θα ήθελα ακόμη να ευχαριστήσω τα μέλη της επιτροπής αξιολόγησης, κυρία Δανάη Βενιέρη και κυρία Παρασκευή Παναγιωτοπούλου, για την αξιολόγηση της εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου για την ψυχολογική και οικονομική υποστήριξή τους σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου, καθώς και τους φίλους μου για την αγάπη και τη στήριξη που μου έχουν προσφέρει.

Περιεχόμενα

Περίληψη	8
Abstract.....	9
Κεφάλαιο 1 Εισαγωγή.....	10
1.1 UV φίλτρα.....	10
1.2 Βενζοφαινόνη-3	10
1.2.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες	12
1.2.2 Χρήσεις	13
1.2.3 Επιπτώσεις στον ανθρώπινο οργανισμό	13
1.2.4 Επιπτώσεις στο περιβάλλον.....	14
1.2.5 Μέθοδοι απομάκρυνσης	18
1.2.4 Νομοθεσία	19
1.3 Φωτόλυση	20
1.3.1 Γενικά	20
1.3.2 Απολύμανση με υπεριώδη ακτινοβολία.....	20
1.4 Υγρή χρωματογραφία.....	22
1.5 Σκοπός της παρούσας έρευνας	23
Κεφάλαιο 2 Πειραματικό μέρος	24
2.1 Αντιδραστήρια – Διαλύτες	24
2.2 Όργανα και συσκευές	24
2.3 Παρασκευή πρότυπου διαλύματος	25
2.4 Περιγραφή μεθόδου ανάλυσης με φασματοφωτόμετρο	25
2.5 Παρασκευή δειγμάτων προς φωτόλυση.....	26
2.6 Περιγραφή διαδικασίας φωτόλυσης	27
2.7 Περιγραφή μεθόδου ανάλυσης	29
Κεφάλαιο 3 Αποτελέσματα – Συζήτηση.....	30
3.1 Ανάλυση με φασματοφωτόμετρο	30
3.2 Επίδραση διαφορετικών παραμέτρων στην φωτολυτική τύχη της βενζοφαινόνης-3	31
3.2.1 Επίδραση συγκέντρωσης.....	32

3.2.2 Επίδραση προσθήκης άλατος	35
3.3 Φωτόλυση βενζοφαινόνης-3 σε φυσικά υδατικά δείγματα	38
3.4 Παραπροϊόντα φωτόλυσης της βενζοφαινόνης-3.....	41
Κεφάλαιο 4 Συμπεράσματα.....	44
Κεφάλαιο 5 Μελλοντικές κατευθύνσεις	45
Βιβλιογραφία	46

Περιεχόμενα Πινάκων

Πίνακας 1: Φυσικοχημικές ιδιότητες της βενζοφαινόνης-3	12
Πίνακας 2: Χαρακτηριστικά φυσικών δειγμάτων	27
Πίνακας 3: Σταθερές κινητικών, χρόνοι ημιζωής και συντελεστές R για διαφορετικές συγκεντρώσεις σε υδατικό διάλυμα	34
Πίνακας 4: Σταθερές κινητικών, χρόνοι ημιζωής και συντελεστές R για υδατικό διάλυμα 5 mg/L με και χωρίς τη προσθήκη NaCl	36
Πίνακας 5: Σταθερές κινητικών και συντελεστές R για τις υδατικές μήτρες σε συγκέντρωση 5 mg/L.....	39

Διαγράμματα

Διάγραμμα 1: Φάσμα απορρόφησης της BP-3 σε υπερκάθαρο νερό και σε διάφορες τιμές pH	30
Διάγραμμα 2: Η επίδραση της μεταβολής της συγκέντρωσης στο ρυθμό φωτοδιάσπασης της BP-3 σε υδατικό διάλυμα για αρχικές συγκεντρώσεις 0,5mg/L, 1 mg/L και 5 mg/L.....	32
Διάγραμμα 3: Κινητική των αντιδράσεων φωτοδιάσπασης της BP-3 σε υδατικό διάλυμα για συγκεντρώσεις 0,5 mg/L, 1 mg/L και 5 mg/L.....	33
Διάγραμμα 4: Σύγκριση του ρυθμού φωτοδιάσπασης της BP-3 με και χωρίς τη προσθήκη χλωριούχου νατρίου (NaCl) σε υδατικό διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης 5 mg/L.....	35
Διάγραμμα 5: Κινητική των αντιδράσεων φωτοδιάσπασης της BP-3 για υδατικό διάλυμα συγκέντρωσης 5 mg/L με και χωρίς την προσθήκη NaCl.....	36
Διάγραμμα 6: Σύγκριση του ρυθμού φωτοδιάσπασης της BP-3 σε υδατικό διάλυμα, σε θαλασσινό νερό και σε νερό ποταμού με αρχική συγκέντρωση 5 mg/L	38
Διάγραμμα 7: Κινητική των αντιδράσεων φωτοδιάσπασης της BP-3 σε υδατικό διάλυμα, σε θαλασσινό νερό και σε νερό ποταμού με αρχική συγκέντρωση 5 mg/L	39

Περιεχόμενα Εικόνων

Εικόνα 1: Χημική δομή βενζοφαινόνης-3 σε 2D	11
Εικόνα 2: Χημική δομή βενζοφαινόνης-3 σε 3D	11
Εικόνα 3: Συγκεντρώσεις UV φίλτρων (ng/L) σε διάφορα σημεία παγκοσμίως.....	16
Εικόνα 4: Η όψη ενός κοραλλιού πριν (αριστερά) και μετά (δεξιά) τη λεύκανση	17
Εικόνα 5: Φάσμα υπεριώδους ακτινοβολίας.....	21
Εικόνα 6: Απεικόνιση ενός υγρού χρωματογράφου.....	22
Εικόνα 7: Συσκευή φωτόλυσης (photobox).....	28
Εικόνα 8: Σύστημα LC-MS.....	29
Εικόνα 9: Χρωματογράφημα της BP-3 στα 0 min	41
Εικόνα 10: Χρωματογράφημα της BP-3 στα 15 min	41
Εικόνα 11: Δομή της βενζοφαινόνης-1.....	42
Εικόνα 12: Χρωματογράφημα της BP-3 στα 45 min	42
Εικόνα 13: Δομή της 3-Μεθοξυ-φαινόλης.....	43
Εικόνα 14: Προτεινόμενος τρόπος αποδόμησης της BP-3.....	43

Περίληψη

Η βενζοφαινόνη-3 (BP-3) ανήκει στην ομάδα των βενζοφαινόνων, οι οποίες αποτελούν μια ευρέως χρησιμοποιούμενη κατηγορία οργανικών UV φίλτρων. Βασικό χαρακτηριστικό της είναι η υψηλή φωτοσταθερότητα που παρουσιάζει και εξαιτίας αυτού συναντάται σε μια μεγάλη ποικιλία προϊόντων που χρησιμοποιεί καθημερινά ο άνθρωπος, όπως οι αντηλιακές κρέμες και άλλα καλλυντικά. Όμως μετά την εφαρμογή των προϊόντων αυτών στο δέρμα, η BP-3 απορροφάται από τον ανθρώπινο οργανισμό, με αποτέλεσμα να ανιχνεύεται κυρίως στα ούρα αλλά και στο μητρικό γάλα, στον πλακούντα, στο πλάσμα αίματος και στο σπέρμα. Έχει αντι-ανδρογόνες και οιστρογονικές δράσεις στον άνθρωπο και μπορεί επίσης να προκαλέσει αλλεργίες. Πέραν αυτού μεταβολίζεται εντός του οργανισμού, δημιουργώντας μεταβολίτες, ορισμένοι εκ των οποίων είναι πιο τοξικοί και από την ίδια την BP-3. Όσον αφορά τα επιφανειακά ύδατα, έχει διαπιστωθεί η συσσώρευσή της σε λίμνες, ποτάμια, πισίνες και θάλασσα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη βιοσυσσώρευσή της σε αρκετούς υδρόβιους οργανισμούς, γεγονός που επιφέρει σοβαρές επιπτώσεις για αυτούς. Στη παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η φωτοαποδόμηση της BP-3 σε υδατικά δείγματα που δέχονταν ακτινοβολία UV-C μήκους κύματος 254 nm. Εξετάστηκε η επίδραση που έχει στο ρυθμό φωτοδιάσπασης της ουσίας η μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης του δείγματος, η προσθήκη χλωριούχου νατρίου και η αλλαγή της υδατικής μήτρας. Οι αναλύσεις των δειγμάτων που είχαν φωτολυθεί πραγματοποιήθηκαν σε υγρό χρωματογράφο συζευγμένο με ανιχνευτή μάζας. Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων προέκυψε ότι η μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης επηρεάζει τον ρυθμό φωτοδιάσπασης της ουσίας, καθώς αύξηση της συγκέντρωσης οδήγησε σε μείωση του ρυθμού. Επίσης, διαπιστώθηκε ότι η προσθήκη χλωριούχου νατρίου στο υδατικό διάλυμα είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού. Τέλος, σχετικά με τα πειράματα φωτόλυσης της ουσίας σε νερό ποταμού και θαλάσσης, προέκυψε ότι ο ρυθμός φωτοαποδόμησής της στο νερό ποταμού είναι ελάχιστα ταχύτερος από αυτόν στο υπερκάθαρο νερό, ενώ στο θαλασσινό νερό η διάσπαση της ουσίας γίνεται πολύ γρηγορότερα. Τα χρωματογραφήματα από την ανάλυση στον υγρό χρωματογράφο εμφάνισαν κι άλλες κορυφές εκτός αυτής που αντιστοιχεί στην εξεταζόμενη ουσία, οι οποίες ανήκουν σε παραπροϊόντα που σχηματίστηκαν κατά τη φωτόλυση των δειγμάτων σε ορισμένες περιπτώσεις.

Abstract

Benzophenone-3 (BP-3) belongs to a widely used class of organic UV filters, called benzophenones. The main feature of this compound is the high photostability it has and because of that it is incorporated in a wide variety of products that people use daily, such as sunscreens and other cosmetics. However, after dermal applications of these products, BP-3 is absorbed by the human body and this causes its detection mainly in urine but also in breast milk, placenta, blood plasma and semen. It has anti-androgenic and estrogenic activity in humans and it can also cause allergies. Besides that, it is metabolized in the human body, creating metabolites that in some cases are more toxic than BP-3. As for the surface waters, BP-3 has been detected in lakes, rivers, swimming pool and sea water. Consequently, it is bioaccumulated in several aquatic organisms and has serious consequences for them. In the present project the photodegradation of BP-3 in aqueous samples, which were irradiated with UV-C radiation (254 nm), was studied. Photolyzed samples were analyzed using a liquid chromatograph coupled to a mass spectrometer. The results of the experiments showed that change of the initial concentration affects the photodegradation rate of the compound, as concentration increase led to decrease in the rate. It was also found that the addition of sodium chloride in the aqueous solution resulted increase of the rate. Finally, the BP-3 photolysis experiments in river and sea water showed that the rate of its photodegradation in river water is slightly faster than that in ultra-pure water, while in seawater the decomposition of the compound takes place much faster. The chromatograms from the analysis using the liquid chromatograph showed more peaks other than those that correspond to the testing substance, which belong to by-products formed during the photolysis of the samples in some cases.

Κεφάλαιο 1 Εισαγωγή

1.1 UV φίλτρα

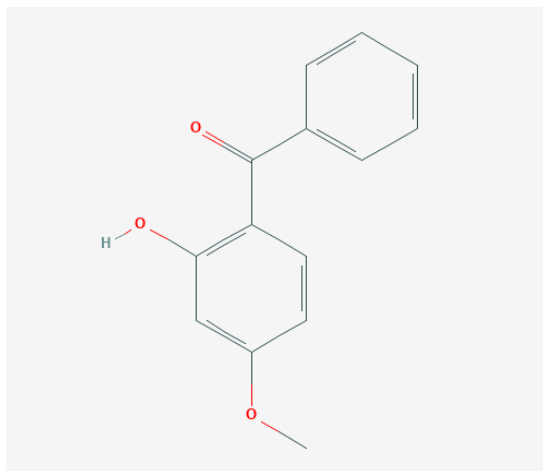
Τα UV φίλτρα (ultraviolet filters) είναι ενώσεις που στοχεύουν στη προστασία από την υπεριώδη ηλιακή ακτινοβολία και διακρίνονται σε οργανικές και ανόργανες. Χαρακτηριστικό του μηχανισμού λειτουργίας των οργανικών ενώσεων (χημικά UV filters) είναι η απορρόφηση του ηλιακού φωτός και η μετατροπή του σε μικρής ποσότητας θερμότητα. Η πλειονότητα των οργανικών UV φίλτρων είναι λιπόφιλες ενώσεις και η δομή τους αποτελείται από συζευγμένους διπλούς δεσμούς δυο ατόμων άνθρακα ($C=C$) και από αρωματικούς δακτυλίους. Έχουν τη δυνατότητα να απορροφούν ακτινοβολία σε μήκη κύματος 280 nm έως 400 nm (Negreira et al., 2008). Αντίθετα, η δράση των ανόργανων ενώσεων (φυσικά UV filters) βασίζεται στον αποκλεισμό του υπεριώδους φωτός μέσω της σκέδασης και της ανάκλασης αυτού. Τα συγκεκριμένα φίλτρα καλύπτουν ολόκληρο το φάσμα των UVA (315 nm – 400 nm) και UVB (280 nm – 315 nm) ακτινοβολιών, δηλαδή αποδίδουν σε μήκη κύματος 280 nm έως 400 nm (Serpone et al., 2007).

Τα UV φίλτρα αποτελούν συστατικά κυρίως των αντηλιακών προϊόντων και περιέχονται στα περισσότερα προϊόντα προσωπικής περιποίησης που χρησιμοποιούνται καθημερινά, όπως κρέμες προσώπου και σώματος και προϊόντα μαλλιών. Στις αντηλιακές κρέμες καταλαμβάνουν πάνω από το 10 % της μάζας του τελικού προϊόντος. Καθένα από τα φίλτρα μπορεί να καλύψει μια συγκεκριμένη περιοχή μήκους κύματος. Εξαιτίας αυτού, η χρήση πολλαπλών φίλτρων σε ένα προϊόν προστασίας από τον ήλιο κρίνεται απαραίτητη, ώστε αυτή η αντηλιακή φόρμουλα να μπορεί να παρέχει προστασία για ένα ευρύ φάσμα μήκους κύματος. Επίσης, τα UV φίλτρα συναντώνται σε κόλλες, πλαστικά και διάφορα άλλα βιομηχανικά προϊόντα (Celeiro et al., 2019).

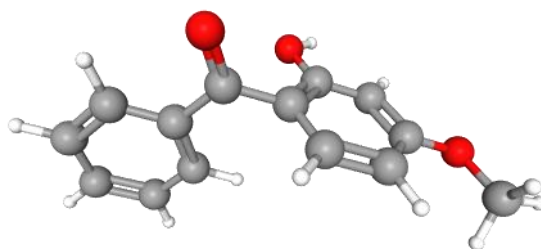
1.2 Βενζοφαινόνη-3

Μια αρκετά διαδεδομένη ομάδα οργανικών φίλτρων λόγω της υψηλής φωτοσταθερότητας και βιοσταθερότητάς τους είναι οι βενζοφαινόνες (BPs), στις οποίες συγκαταλέγονται η βενζοφαινόνη και τα παράγωγα αυτής (Kawaguchi et al., 2008). Ένα από τα ευρέως χρησιμοποιούμενα παράγωγα της βενζοφαινόνης είναι η βενζοφαινόνη-3 ή αλλιώς γνωστή ως οξυβενζόνη ή 2-υδροξυ-4-μεθοξυβενζοφαινόνη (2-Hydroxy-4-methoxybenzophenone, BP-3). Η βενζοφαινόνη-3 είναι ουσιαστικά μία βενζοφαινόνη, η οποία σε έναν από τους βενζολικούς δακτυλίους της στη θέση 2 και στη θέση 4 έχει υποκατασταθεί από υδροξυ- και μεθοξυ- ομάδες αντιστοίχως. Ένα από τα πλεονεκτήματά της είναι ότι μπορεί να σχηματίσει άχρωμους κρυστάλλους, οι οποίοι διαλύονται με ευκολία στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες. Επιπλέον, έχει την ικανότητα να εμποδίζει την ηλιακή ακτινοβολία για το εύρος 280 nm έως 400 nm, καλύπτοντας έτσι τα μήκη κύματος των βλαβερών UVA και UVB ακτινοβολιών (PubChem, 2019).

Στις εικόνες 1 και 2 φαίνεται η χημική δομή της ουσίας σε δισδιάστατη και τρισδιάστατη μορφή αντίστοιχα.



Εικόνα 1: Χημική δομή βενζοφαινόνης-3 σε 2D
(PubChem, 2019)



Εικόνα 2: Χημική δομή βενζοφαινόνης-3 σε 3D
(PubChem, 2019)

1.2.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες

Τα μόρια της BP-3 έχουν μοριακό βάρος 228 Da και είναι λιπόφιλα (INCIDecoder, 2020). Στον ακόλουθο πίνακα παρατίθενται τα βασικότερα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της βενζοφαινόνης-3 (PubChem, 2019).

Πίνακας 1: Φυσικοχημικές ιδιότητες της βενζοφαινόνης-3

Φυσικοχημική ιδιότητα	Τιμή	Μονάδες μέτρησης
Χημικός τύπος	C ₁₄ H ₁₂ O ₃	-
Μοριακό βάρος	228,24	gr/mol
Σημείο βρασμού	363,41	°C
Σημείο τήξης	129,80	°C
Διαλυτότητα στο νερό στους 25 °C	68,56	mg/L
Πίεση ατμών στους 25 °C	$6,62 \cdot 10^{-6}$	mm Hg
Σταθερά Henry στους 25 °C	$1,5 \cdot 10^{-8}$	atm · m ³ /mol
log _K ow	3,79	-
Πυκνότητα στους 25 °C	1,32	g/cm ³
pK _a	7,1	-

1.2.2 Χρήσεις

Η βενζοφαινόνη-3 είναι μια ουσία που συναντάται αρκετά συχνά σε πολλά από τα προϊόντα καθημερινής χρήσης και αναφορικά με τα αντηλιακά, εκτιμάται ότι υπάρχει στο 20 – 30% των προϊόντων. Η χρήση της έχει επικυρωθεί από την Υπηρεσία τροφίμων και φαρμάκων στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής (U.S. Food and Drug Administration), από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή με τη Νομοθεσία σχετικά με τα καλλυντικά προϊόντα και τέλος από τον Ιαπωνικό Νόμο για φαρμακευτικές υποθέσεις (Tarazona et al., 2013). Εκτός από τη λειτουργία της ως φίλτρο ενάντια στο υπεριώδες φως, χρησιμοποιείται και ως φωτοσταθεροποιητής, συμβάλλοντας έτσι στην επίτευξη της ελαχιστοποίησης των μεταβολών που ενδέχεται να έχει ένα προϊόν σχετικά με την οσμή και το χρώμα του (Rubio et al., 2019).

Συνεπώς, η βενζοφαινόνη-3 χρησιμοποιείται για την παραγωγή των ακόλουθων ειδών:

- ❖ Αντηλιακές κρέμες
- ❖ Καλλυντικά
- ❖ Προϊόντα προσωπικής φροντίδας
- ❖ Πλαστικά προϊόντα
- ❖ Μελάνια
- ❖ Υλικά για τη συσκευασία τροφίμων
- ❖ Υφάσματα
- ❖ Άλλα καταναλωτικά προϊόντα

(Tamar Berman, 2019) (Li et al., 2016)

1.2.3 Επιπτώσεις στον ανθρώπινο οργανισμό

Η διεξαγωγή αρκετών μελετών, σχετικά με τις πιθανές επιπτώσεις που μπορεί να έχει η χρήση των UV φίλτρων στον ανθρώπινο οργανισμό, οδήγησε στη διαπίστωση ότι, έπειτα από την εφαρμογή κάποιου αντηλιακού ή άλλου καλλυντικού προϊόντος στο ανθρώπινο δέρμα, τα φίλτρα που περιέχονται σε αυτό απορροφώνται από τον οργανισμό. Με βάση πληθώρα τοξικολογικών μελετών, κάποια φίλτρα φαίνεται πως μπορούν να προκαλέσουν διάφορες ενδοκρινικές διαταραχές και διαταραχές του θυροειδούς αδένος (Lee et al., 2020). Τα επίπεδα συσσώρευσής τους στους ανθρώπινους ιστούς αγγίζουν εκείνα κάποιων απαγορευμένων πλέον ρύπων, όπως το παρασιτοκτόνο DDT και τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs) (Celeiro et al., 2019). Επιπλέον, έχουν τη δυνατότητα να επηρεάσουν το ανοσοποιητικό σύστημα, να προκαλέσουν μεταβολές στη πρωτεϊνική διαμόρφωση και πλέον ταξινομούνται στις δυνητικά καρκινογόνες ουσίες για τον άνθρωπο (Capela et al., 2019).

Η καθημερινή έκθεση του ανθρώπου σε καλλυντικά που περιέχουν βενζοφαινόνη-3 οδηγεί σε επιβλαβείς επιπτώσεις για τον οργανισμό. Πιο συγκεκριμένα, η ένωση αυτή μπορεί να αποτελέσει αιτία πρόκλησης αλλεργίας ή φωτοαλλεργίας επαφής. Ακόμη, έχει αποδειχθεί πως η BP-3 έχει αντι-ανδρογόνες και οιστρογονικές δράσεις στον άνθρωπο. Από την στιγμή

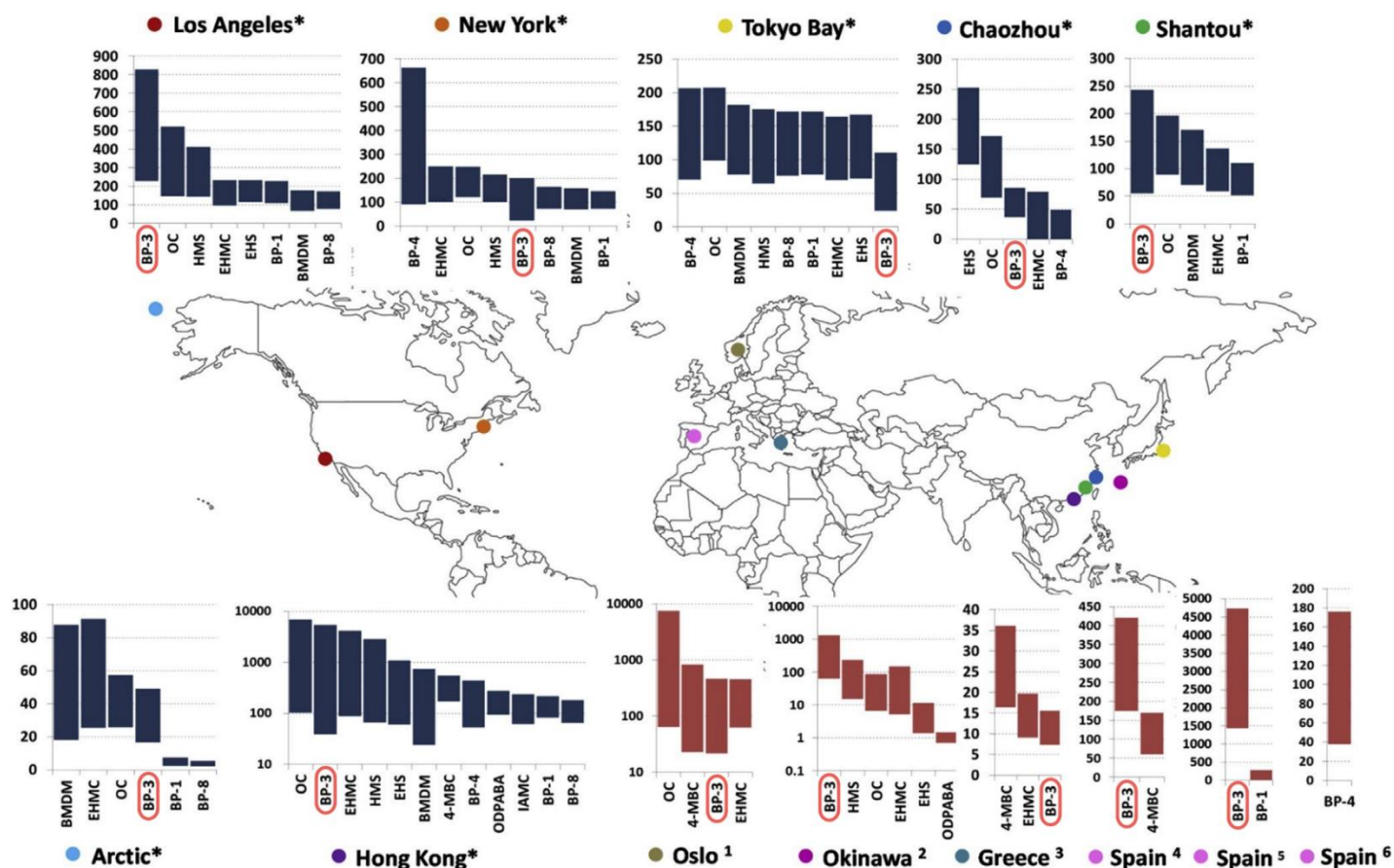
που θα εισέλθει στον οργανισμό μεταβολίζεται, όπως συμβαίνει με πολλά ξενοβιοτικά. Από τον μεταβολισμό της ένωσης προκύπτουν μεταβολίτες φάσης I και φάσης II με χαρακτηριστικά παραδείγματα τη 2,4 διυδροξυβενζοφαινόνη (DHB), τη 2,2'-διυδροξυ-4-μεθοξυβενζοφαινόνη (DHMB) και τη 2,3,4-τριυδροξυβενζοφαινόνη (THB). Οι μεταβολίτες έχουν την ιδιότητα να παραμένουν για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα στον οργανισμό συγκριτικά με την μητρική τους ένωση και ορισμένοι εξ αυτών φαίνεται να είναι πιο τοξικοί από την ίδια την βενζοφαινόνη-3. Ειδικότερα, η DHB παρουσιάζει μεγαλύτερη αντι-ανδρογόνο δράση σε σχέση με τη BP-3, ενώ αμφοτέρων η οιστρογονική δράση είναι παρόμοια με αυτή ισχυρών ορμονικών διαταρακτών, όπως τα εντομοκτόνα ενδοσουλφάν και μεθοξυχλωρίδιο, το φθαλικό διβουτύλιο (DBP) και η δισφαινόλη A, εκ των οποίων όλα έχουν απαγορευτεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση. Η βενζοφαινόνη-3 έχει ανιχνευθεί στο μητρικό γάλα, στον πλακούντα, στο πλάσμα του αίματος και στο σπέρμα (Tarazona et al., 2013) (Celeiro et al., 2019) (Rubio et al., 2019). Η κύρια οδός απέκκρισης τόσο της βενζοφαινόνης-3 όσο και των μεταβολιτών της είναι τα ούρα, τα οποία σε σχετική μελέτη εντοπίστηκαν στο 83,8 % των δειγμάτων ούρων (Li et al., 2016).

1.2.4 Επιπτώσεις στο περιβάλλον

Εξαιτίας της μαζικής κατανάλωσης των UV φίλτρων και λόγω των φυσικοχημικών ιδιοτήτων που αυτά παρουσιάζουν, παρατηρείται συσσώρευση τους στο φυσικό περιβάλλον. Οι συγκεκριμένες ενώσεις έχουν ανιχνευθεί κυρίως σε επιφανειακά ύδατα, όπως λίμνες, ποτάμια και σε νερά αναψυχής, δηλαδή σε πισίνες και σε θαλάσσιες περιοχές κολύμβησης. Επιπλέον, εντοπίζονται στα βιομηχανικά και αστικά λύματα, στην ιλύ των λυμάτων των εγκαταστάσεων επεξεργασίας, σε βιότοπους και στο νερό βρύσης (Capela et al., 2019). Η απελευθέρωσή τους στο υδάτινο περιβάλλον γίνεται, είτε άμεσα κατά τη διάρκεια της κολύμβησης στα νερά αναψυχής μέσω των αντηλιακών προϊόντων και καλλυντικών που έχουν εφαρμοστεί στο δέρμα, είτε με έμμεσο τρόπο από τα λύματα της βιομηχανίας καλλυντικών και από τις απορρίψεις μέσω των οικιακών λυμάτων, παραδείγματος χάρι κατά το πλύσιμο των ρούχων ή το ντους. Το εύρος των συγκεντρώσεων των UV φίλτρων σε δείγματα νερού ξεκινά από $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ για τα επιφανειακά ύδατα και φτάνει τα $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ για πισίνες και λύματα. Όπως είναι αναμενόμενο οι συγκεντρώσεις τους στα νερά αναψυχής παρουσιάζουν σημαντική διακύμανση ανάλογα με την εποχή του χρόνου, με τα μέγιστα επίπεδα συγκέντρωσης να παρατηρούνται το καλοκαίρι, όπου γίνεται μαζική χρήση των αντηλιακών προϊόντων. Όσον αφορά την ιλύ από εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, οι μέσες συγκεντρώσεις των φίλτρων υπερβόδους ξεπερνούν το $1\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ για τις πιο λιπόφιλες ενώσεις (Negreira et al., 2008) (Celeiro et al., 2019).

Στα επιφανειακά ύδατα, η πιο συχνά ανιχνευόμενη οικογένεια UV φίλτρων με επίπεδα συγκεντρώσεων έως $0,4\text{ mg/L}$ είναι τα παράγωγα βενζοφαινόνης. Η βενζοφαινόνη-3 έχει εντοπιστεί σε θαλασσινό και παράκτιο νερό με συγκεντρώσεις που φτάνουν τα $577,5\text{ ng/L}$, ενώ μεταβολίτες αυτής έχουν ανιχνευθεί σε φυσικά νερά (Li et al., 2016). Πρόσφατες μελέτες έδειξαν ότι η BP-3 εμφανίζεται στα επιφανειακά ύδατα της Ισπανίας με συγκεντρώσεις που αγγίζουν τα

5,7 $\mu\text{g/L}$ και σε ορισμένες λίμνες της Ελβετίας με συγκεντρώσεις από 2 έως 125 ng/L τις πιο θερμές περιόδους του χρόνου, ενώ σε περιόδους με χαμηλότερες θερμοκρασίες το εύρος αυτό φτάνει τα 2 έως 35 ng/L (Liu et al., 2011). Όσον αφορά τον Ελλαδικό χώρο, σε μελέτη που πραγματοποιήθηκε για δείγματα νερού από τον ποταμό Ευρώτα τον Ιούνιο του 2014 και τον Ιούλιο του 2015, η BP-3 εντοπίστηκε στο 88% των δειγμάτων που συλλέχθηκαν σε συγκεντρώσεις που ξεκινούν από το κατώτερο όριο ανίχνευσης 0,2 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ και φτάνουν μέχρι τα 2031,0 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$. Εκτός από τη μητρική ένωση, ανιχνεύθηκαν και τρεις από τους μεταβολίτες της, η 4,4'-διυδροξυβενζοφαινόνη (4DHB), η 4-υδροξυβενζοφαινόνη (4HB) και η βενζοφαινόνη-1 (BP-1), σε ποσοστά 50%, 25% και 38% αντίστοιχα για τα εξεταζόμενα δείγματα (Díaz-Cruz et al., 2019). Η εμφάνιση της BP-3 στην εκροή πολλών εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων καθώς και στο πόσιμο νερό, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η ένωση αυτή δεν μπορεί να εξαλειφθεί πλήρως μέσω των συμβατικών διαδικασιών επεξεργασίας που λαμβάνουν χώρα εκεί, γεγονός που οφείλεται στις φυσικοχημικές της ιδιότητες και στην υψηλή τάση που παρουσιάζει να παραμένει στο νερό (Lee et al., 2020) (Ramos et al., 2016). Στην Κίνα η συγκέντρωσή της σε λύματα βρέθηκε να ξεκινά από 68 έως 722 ng/L , στην Ελβετία από 720 μέχρι 7800 ng/L , ενώ στο Ηνωμένο Βασίλειο φτάνει τα 223 $\mu\text{g/L}$ στην εκροή των επεξεργασμένων λυμάτων. Αξίζει επίσης να τονιστεί, ότι κατά τη διαδικασία απολύμανσης του νερού με χλώριο που πραγματοποιείται στις μονάδες αυτές, η BP-3 αποδίδει υποπροϊόντα (DBPs) με μεγαλύτερη τοξικότητα από την ίδια, τα οποία καταλήγουν στους υδάτινους αποδέκτες (Luo et al., 2019) (Lee et al., 2021). Η αντίδραση της ένωσης με το χλώριο παρατηρείται και στις πισίνες με αποτέλεσμα τον σχηματισμό επικίνδυνων προϊόντων για την ανθρώπινη υγεία (Rubio et al., 2019).



Εικόνα 3: Συγκεντρώσεις UV φίλτρων (ng/L) σε διάφορα σημεία παγκοσμίως (Tsui et al., 2014)

Η ύπαρξη των οργανικών UV φίλτρων στα υδάτινα σώματα αποτελεί τεράστια απειλή για τους υδρόβιους οργανισμούς παγκοσμίως. Έχει διαπιστωθεί ότι οι ενώσεις αυτές βιοσυσσωρεύονται στα ψάρια, στα δελφίνια, σε βενθικά μαλάκια και στα κοράλλια (Lozano et al., 2020). Η BP-3 έχει ανιχνευθεί σε ιστούς ψαριών από λίμνες και ποτάμια της Ελβετίας και οι επιπτώσεις της σε αυτά μοιάζουν με αυτές των θηλαστικών. Πιο συγκεκριμένα, μπορεί να επηρεάσει την παραγωγή ορμονών φύλου και να προκαλέσει ενδοκρινικές διαταραχές, που οδηγούν σε μείωση της αναπαραγωγικής ικανότητας των ψαριών. Έχει παρατηρηθεί ότι η χρόνια έκθεση των ψαριών στη BP-3 επιφέρει μειωμένη παραγωγή αυγών, μείωση ωοθηκών και εμφάνιση της πρωτεΐνης βιτελλογενίνης στα αρσενικά, η οποία είναι χρήσιμη για την εμβρυογένεση από τα θηλυκά. Μάλιστα, υπάρχει η πιθανότητα οι προαναφερθέντες μεταβολές να οδηγήσουν στην αλλαγή φύλου ενός ψαριού. Στην οικογένεια των εντόμων οι επιπτώσεις της ένωσης επικεντρώνονται στην αναστολή της παραγωγής κάποιων πρωτεϊνών, που κρίνονται αναγκαίες για τον έλεγχο ορισμένων αναπαραγωγικών και αναπτυξιακών διεργασιών (Downs et al., 2016). Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η επίδραση της BP-3 στο βενθικό υδρόβιο έντομο *Chironomus riparius*, καθώς επηρεάζει την αναπαραγωγή, ανάπτυξη και εξέλιξή του (Lee et al., 2020).

Όσον αφορά την τοξικότητα της BP-3 στα βακτήρια, συγκαταλέγεται μαζί με άλλα παράγωγα βενζοφαινόνης στις ενώσεις που προκαλούν αναστολή της ανάπτυξης του *Vibrio fischeri*.

Επίσης, αναφέρεται ότι συμβάλει στην αυξημένη παραγωγή καροτονοειδών ουσιών στο κυανοβακτήριο *Microcystis aeruginosa* και οδηγεί σε μείωση της χλωροφύλλης-α σε αυτό. Όμως, οι αρνητικές συνέπειες για τα βακτήρια έχουν ισχυρό αντίκτυπο και σε άλλους οργανισμούς, όπως τα φύκια, τα σφουγγάρια και τα κοράλλια (Lozano et al., 2020). Με βάση πειράματα που έλαβαν χώρα στο Πανεπιστήμιο της Κεντρικής Φλόριντα, οι ερευνητές κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η βενζοφαινόνη-3 παγιδεύει τις προνύμφες των κοραλλιών στον σκελετό τους, εμποδίζοντας τες με τον τρόπο αυτό να επιπλέουν με τα θαλάσσια ρεύματα. Πέραν αυτού, είναι υπεύθυνη για τη λεύκανση που παρατηρείται στα κοράλλια, γεγονός που αποτελεί μια εκ των βασικότερων αιτιών θνησιμότητας των κοραλλιογενών υφάλων σε παγκόσμιο επίπεδο. Εξαιτίας των παραπάνω, εκτιμάται ότι έχει εξαφανιστεί πάνω από το 80 % των κοραλλιογενών υφάλων της Καραϊβικής και τονίζεται ότι όλοι οι ύφαλοι αυτού του είδους βρίσκονται σε υψηλό κίνδυνο παγκοσμίως (University of Central Florida , 2015).

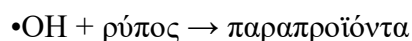
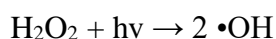


Εικόνα 4: Η όψη ενός κοραλλιού πριν (αριστερά) και μετά (δεξιά) τη λεύκανση (Rachel Reilly, 2015)

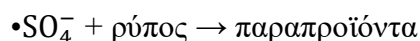
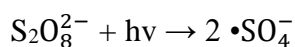
1.2.5 Μέθοδοι απομάκρυνσης

Εκτός των συμβατικών μεθόδων απολύμανσης που χρησιμοποιούνται στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, υπάρχει άλλη μια ομάδα χημικών διεργασιών που φαίνεται να είναι πιο αποτελεσματική στην απομάκρυνση μιας ποικιλίας μικρορύπων που περιέχονται στο νερό και στα λύματα. Οι προηγμένες διαδικασίες οξείδωσης (Advanced oxidation processes, AOPs), όπως αποκαλούνται, στοχεύουν στην αποδόμηση τόσο των οργανικών ενώσεων όσο και των παραπροϊόντων που αυτές σχηματίζουν κατά την απολύμανση. Ανάμεσα στις ενώσεις στις οποίες λόγω της ανθεκτικότητας που παρουσιάζουν γίνεται εφαρμογή των AOPs, είναι και τα φίλτρα υπεριώδους ακτινοβολίας. Όπως έχει προαναφερθεί, η απομάκρυνση της βενζοφαινόνης-3 και των μεταβολιτών αυτής δεν μπορεί να επιτευχθεί πλήρως στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Η δυσκολία αυτή αποδίδεται στη φωτοσταθερότητα που παρουσιάζει η εξεταζόμενη ουσία, καθώς και στις υψηλές απορροφητικές ιδιότητές της (Liu et al., 2011). Για το λόγο αυτό, έχουν πραγματοποιηθεί ορισμένες μελέτες με σκοπό την εύρεση των πιο αποτελεσματικών AOPs, ώστε να επιτευχθούν όσο τον δυνατόν μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης για τη BP-3 και τα παραπροϊόντα της. Από τις διάφορες κατηγορίες των AOPs, εκείνες που ο μηχανισμός τους βασίζεται στην UV ακτινοβολία αποδείχθηκαν πιο δραστικές ενάντια στη BP-3 και πιο συγκεκριμένα, οι αντιδράσεις UV/υπεροξειδίου υδρογόνου (UV/H₂O₂) και UV/υπερθεικού (UV/PS). Οι αντιδράσεις αυτές έχουν την ικανότητα να αποδομούν τον ρύπο μέσω άμεσης φωτόλυσης με UV ακτινοβολία και μέσω έμμεσης οξείδωσης. Η έμμεση οξείδωση πραγματοποιείται με τις ρίζες υδροξυλίου (•OH) και τις ρίζες θειικού (•SO₄⁻), οι οποίες παράγονται κατά τις αντιδράσεις UV/H₂O₂ και UV/PS αντίστοιχα, όπως φαίνεται και ακολούθως:

- Στην αντίδραση UV/H₂O₂,



- Στην αντίδραση UV/PS,



Έπειτα από σύγκριση των δύο αντιδράσεων ως προς τον ρυθμό αποδόμησης της BP-3, αλλά και ως προς την τοξικότητα που παρουσιάζουν τα προϊόντα μετασχηματισμού, προέκυψε με βάση τα αποτελέσματα των πειραμάτων που διεξήχθησαν σε νερό ότι η UV/PS είναι πιο αποτελεσματική σε σχέση με την UV/H₂O₂. Όμως, η αντίδραση UV/PS έχει μεγαλύτερες απαιτήσεις σε ηλεκτρική ενέργεια συγκριτικά με την UV/H₂O₂ στην πραγματική εφαρμογή, γεγονός που καθιστά απαραίτητη τη βελτιστοποίηση της μεθόδου, ώστε να είναι εφικτή η εφαρμογή της στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (Lee et al., 2021). Μια άλλη μελέτη, που επικεντρώνεται στην αντίδραση UV/H₂O₂, καταλήγει στο συμπέρασμα ότι η άμεση φωτόλυση με ακτινοβολία UVC είναι πιο δραστική συγκριτικά με την ακτινοβολία

UVA ενάντια στη BP-3, καθώς και σε άλλα φίλτρα UV που εξετάστηκαν. Αξίζει να αναφερθεί ότι τα ποσοστά αποδόμησης ξεπέρασαν το 90 % για πολλές από τις ενώσεις που χτυπήθηκαν με φως UVC για χρονική διάρκεια 60 λεπτών (Celeiro et al., 2019).

1.2.4 Νομοθεσία

Αρχικά, βάση του Κανονισμού 1223/2009/EK του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της Ευρωπαϊκής Ένωσης της 30^{ης} Νοεμβρίου του 2009 για τα καλλυντικά προϊόντα, η επιτρεπόμενη μέγιστη συγκέντρωση της βενζοφαινόνης-3 σε ένα έτοιμο παρασκεύασμα είναι 10 % w/w (Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης, 2009). Όμως, χρειάστηκε να γίνει τροποποίηση του παραπάνω Κανονισμού σε ότι αφορά τη συγκεκριμένη ένωση. Έτσι, από το 2017 ισχύει ο Κανονισμός 2017/238/EU της Ευρωπαϊκής Επιτροπής, σύμφωνα με τον οποίο η μέγιστη συγκέντρωση της βενζοφαινόνης-3 ως φίλτρο UV σε ένα καλλυντικό προϊόν μειώθηκε σε 6 % w/w (Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης, 2017).

1.3 Φωτόλυση

1.3.1 Γενικά

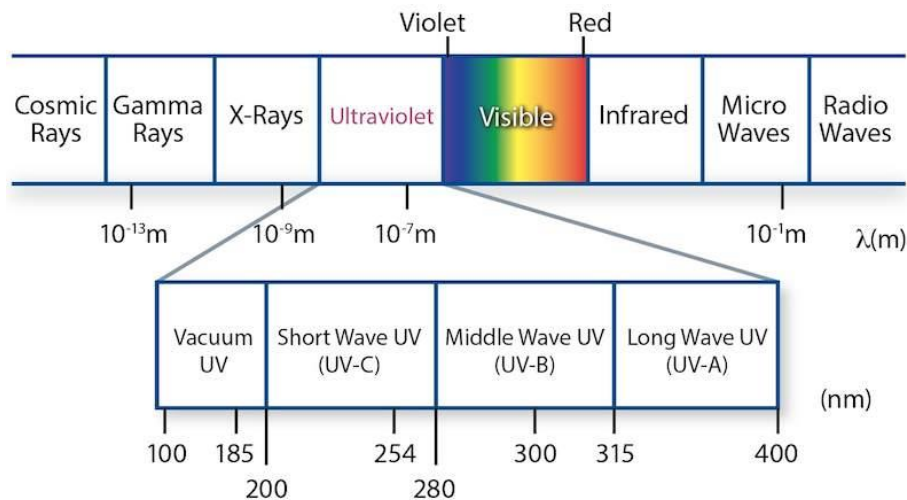
Φωτόλυση (ή φωτοδιάσπαση) ονομάζεται η χημική αντίδραση κατά την οποία τα μόρια μιας οργανικής ή ανόργανης χημικής ουσίας διασπώνται μέσω της αλληλεπίδρασής τους με τα φωτόνια ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Προκειμένου να πραγματοποιηθεί η αντίδραση της φωτόλυσης, ένα άτομο ή μόριο της ουσίας θα πρέπει να απορροφήσει φως από ένα φωτόνιο. Με τον τρόπο αυτό, το άτομο ή μόριο-δέκτης βρίσκεται σε μια διεγερμένη κατάσταση, που έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή των φυσικοχημικών του ιδιοτήτων. Εν συνεχεία, το μόριο-δέκτης αρχίζει να σχηματίζει μια νέα δομή ή μπορεί να συνδυαστεί με άλλα μόρια και να μεταφέρει σε αυτά ηλεκτρόνια, πρωτόνια, άτομα ή ενέργεια διέγερσης. Στη διάρκεια αυτής της αντίδρασης το άτομο ή μόριο βρίσκεται σε ενεργοποιημένη κατάσταση, δηλαδή η ενέργειά του έχει ξεπεράσει το φυσιολογικό της επίπεδο. Οι αντιδράσεις φωτολύσεως μπορούν να προκληθούν όχι μόνο με την ηλεκτρομαγνητική ενέργεια του ορατού φωτός, αλλά και με ενέργεια από τις υπεριώδεις ακτίνες, τις ακτίνες X και τις ακτίνες γάμμα. Ο ρυθμός της αντίδρασης εξαρτάται από παράγοντες όπως η ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας και η αντιδραστικότητα της ουσίας (James G. Speight, 2018).

Η φωτόλυση διακρίνεται σε άμεση και έμμεση. Κατά την άμεση φωτόλυση γίνεται απορρόφηση του ηλιακού φωτός απευθείας από την ίδια την ουσία, η οποία στη συνέχεια υφίσταται μετασχηματισμό. Αντίθετα, στην έμμεση φωτόλυση το φως απορροφάται από άλλες ενώσεις που υπάρχουν στο διάλυμα που φωτολύεται και μετέπειτα αυτές αντιδρούν με τα μόρια της ουσίας, ώστε να επέλθει η διάσπασή της (Εμμανουήλ Δασενάκης, 2015). Πιο συγκεκριμένα, οι ενώσεις αυτές που ονομάζονται φωτοευαισθητοποιητές, όπως είναι η διαλυμένη οργανική ύλη (DOM), είναι ικανές να παράγουν αντιδραστικά είδη, παραδείγματος χάρη μονό οξυγόνο ($^1\text{O}_2$), ρίζες υδροξυλίου ($\bullet\text{OH}$) και διεγερμένη τριπλή κατάσταση DOM (3DOM*) (Li et al., 2016).

1.3.2 Απολύμανση με υπεριώδη ακτινοβολία

Μια ιδιαίτερα αποτελεσματική μέθοδος απολύμανσης του νερού είναι η απολύμανση με υπεριώδη ακτινοβολία (UV). Έχει αρκετά καταστροφική δράση κατά των μονοκύτταρων μικροοργανισμών, όπως είναι τα παθογόνα μικρόβια. Παρόλο που όλοι οι μικροοργανισμοί που περιέχονται στο νερό προσβάλλονται από την υπεριώδη ακτινοβολία, η ευαισθησία τους προς αυτή ποικίλλει. Η ευαισθησία που παρουσιάζει ο κάθε μικροοργανισμός εξαρτάται από το πάχος και την χημική σύσταση του κυτταρικού τοιχώματός του, τα οποία συμβάλλουν στην αντίσταση του ενάντια στην UV ακτινοβολία. Μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα κατά τη διαδικασία της απολύμανσης επιτυγχάνει η ακτινοβολήση με UV-B και UV-C. Η ακτινοβολία UV-A έχει μικρότερη απόδοση συγκριτικά με τις προηγούμενες δύο και απαιτεί μεγαλύτερο χρόνο επαφής με το νερό, ώστε να επιτευχθεί η απολύμανση. Επίσης, η ακτινοβολία μήκους κύματος 100-200 nm (Vacuum UV) παρά την υψηλή απολυμαντική της

δράση, δεν προτιμάται εξαιτίας της σχετικά γρήγορης εξασθένησης της έντασής της εντός του νερού. Κατά κύριο λόγο, για την απολύμανση νερού επιλέγεται υπεριώδης ακτινοβολία μήκους κύματος 200-300 nm, με τη μέγιστη καταστροφική ικανότητα να παρατηρείται περίπου στα 265 nm. Η μέθοδος της απολύμανσης με υπεριώδη ακτινοβολία χρησιμοποιείται κυρίως για την απολύμανση μεγάλων ποσοτήτων νερού, ενώ η χρήση της δεν προτιμάται στις μικρότερες εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού λόγω του υψηλού της κόστους (Θεοδωράτου Αγγελική, 2005) (Μανασσής Μήτρακας, 2016).



Εικόνα 5: Φάσμα υπεριώδους ακτινοβολίας
(Uvfab)

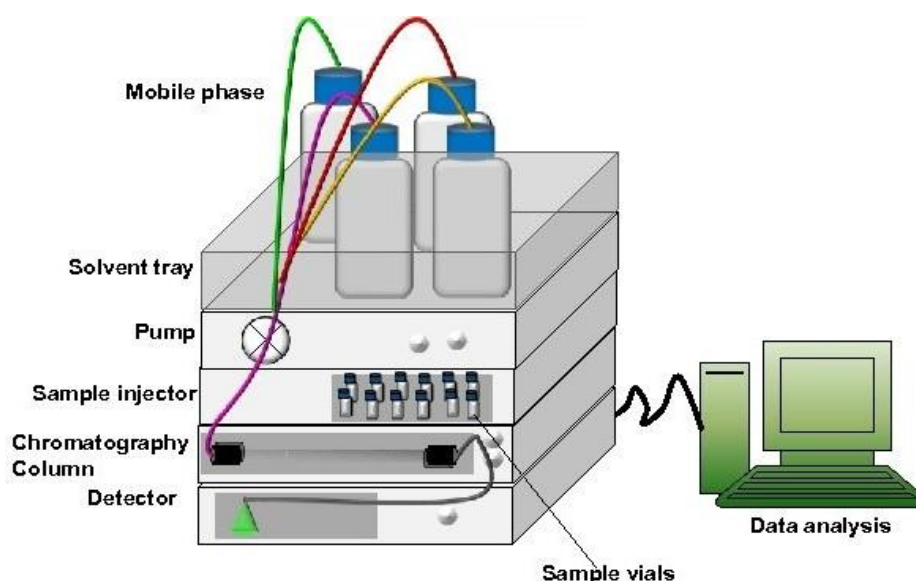
1.3.2.1 Λαμπτήρες υδραργύρου

Κατά την απολύμανση με ακτινοβολία UV χρησιμοποιούνται κυρίως λαμπτήρες χαμηλής πίεσης ατμών υδραργύρου που έχουν ισχύ έως και 200 W. Όταν γίνει παροχή ηλεκτρικής ενέργειας στη λάμπα, ο υδράργυρος αρχίζει να εκπέμπει ακτινοβολία UV-C σε ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος, περίπου στα 254 nm (253,7 nm). Η UV-C αρχίζει να εισέρχεται στο κυτταρικό τοίχωμα των μικροοργανισμών και ακολούθως απορροφάται από το DNA ή RNA και τις κυτταρικές πρωτεΐνες. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την πρόκληση αλλοιώσεων στο DNA/RNA και στη δομή των πρωτεϊνών, οι οποίες οδηγούν τελικά στην ανικανότητα των μικροοργανισμών να αναπαραχθούν. Εκτός από τις λάμπες υδραργύρου χαμηλής πίεσης, η απολύμανση μπορεί να πραγματοποιηθεί και με λαμπτήρες υδραργύρου υψηλής πίεσης, οι οποίοι εκπέμπουν ακτινοβολία σε ένα ευρύτερο φάσμα μήκους κύματος (Τουλόγλου Στέφανος, 2020) (Puredry, 2016) (Lamp Center, 2020).

1.4 Υγρή χρωματογραφία

Η υγρή χρωματογραφία είναι μια τεχνική διαχωρισμού ενός δείγματος στα επιμέρους συστατικά του ή στις ουσίες που βρίσκονται διαλυμένες σε αυτό. Η επίτευξη του διαχωρισμού αυτού γίνεται μέσω μιας σειράς αλληλεπιδράσεων μεταξύ του δείγματος και της κινητής και στατικής φάσης. Υπάρχουν διάφοροι συνδυασμοί κινητής και στατικής φάσης και αναλόγως τον συνδυασμό που χρησιμοποιείται, χαρακτηρίζεται και το είδος της χρωματογραφίας.

Για την περάτωση της παρούσας διπλωματικής, χρησιμοποιήθηκε χρωματογραφία στήλης υγρού – στερεού, η οποία μάλιστα αποτελεί μια εκ των πιο δημοφιλών τεχνικών χρωματογραφίας. Το συγκεκριμένο είδος χρωματογραφίας διαθέτει μια υγρή κινητή φάση και μια στερεή στατική φάση. Αρχικά, το προς ανάλυση δείγμα βρίσκεται στη χρωματογραφική στήλη και καθώς η υγρή κινητή φάση αρχίζει να περνά μέσα από τη στήλη, τα συστατικά που περιέχονται στο δείγμα διαχωρίζονται σταδιακά σε ζώνες. Ο διαχωρισμός αυτός βασίζεται στη συνάφεια κάθε συστατικού με τη κινητή φάση, δηλαδή κατά πόσο τα συστατικά έχουν πολικότητα συγγενική με αυτή της κινητής φάσης. Παραδείγματος χάρη, αν ένα μείγμα δυο συστατικών περάσει από τη χρωματογραφική στήλη και το ένα εκ των δυο παρουσιάζει ισχυρότερη συνάφεια με τη κινητή φάση συγκριτικά με το άλλο, θα είναι και αυτό που θα περάσει ταχύτερα μέσα από τη στήλη σε αντίθεση με το άλλο που θα παραμείνει σχετικά σταθερό στη στατική φάση. Η στατική φάση της στήλης είναι συνήθως ένα πληρωτικό υλικό, το οποίο μπορεί να συγκρατεί στην εξωτερική του επιφάνεια σωματίδια. Ο τύπος του υλικού αυτού κατέχει καθοριστικό ρόλο στην αποτελεσματικότητα του διαχωρισμού των συστατικών του δείγματος. Βασικό ρόλο παίζει φυσικά και η κινητή φάση, στην οποία ο διαλύτης που θα χρησιμοποιηθεί μπορεί να αλλάξει κατά τη διάρκεια του διαχωρισμού, έτσι ώστε τα συστατικά να διαχωριστούν με καλύτερο τρόπο (Betancourt et al., 2020) (Calvin Giddings et al, 2020)



*Εικόνα 6: Απεικόνιση ενός υγρού χρωματογράφου
(Chandra H.)*

1.5 Σκοπός της παρούσας έρευνας

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως σκοπό τη μελέτη της φωτοδιάσπασης του UV φίλτρου βενζοφαινόνη-3 σε υδατικά διαλύματα, μέσω της φωτόλυσης της ουσίας με UV ακτινοβολία μήκους κύματος 254 nm. Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν για την επίτευξη του σκοπού αυτού, διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες. Η πρώτη κατηγορία επικεντρώνεται στο κατά πόσο εξαρτάται ο ρυθμός φωτοδιάσπασης από τη μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης της εξεταζόμενης ουσίας σε διάλυμα υπερκάθαρου νερού. Στη δεύτερη σειρά πειραμάτων εξετάζεται η επίδραση που έχει η προσθήκη χλωριούχου νατρίου στη φωτοαποδόμηση της ουσίας. Τέλος, η τρίτη σειρά πειραμάτων μελετά τη φωτοδιάσπαση της ουσίας σε φυσικά υδατικά δείγματα και πιο συγκεκριμένα σε νερό θαλάσσης και ποταμού, με στόχο τη πρόβλεψη της συμπεριφοράς της κατά τη φωτόλυση της στο υδάτινο περιβάλλον, όπου συναντάται πολύ συχνά.

Κεφάλαιο 2 Πειραματικό μέρος

2.1 Αντιδραστήρια – Διαλύτες

- Οξυβενζόνη ή Βενζοφαινόνη-3 98% (2-Hydroxy-4-methoxybenzophenone, BP-3) της εταιρείας Sigma-Aldrich CHEMIE GmbH (product of China)
- Μεθανόλη (Methanol LC-MS) της εταιρείας Sigma-Aldrich CHEMIE GmbH
- Φορμικό οξύ 100% (Formic acid) της εταιρείας Riedel-de Haën
- Χλωριούχο νάτριο (Sodium Chlorine A.G., NaCl) της εταιρείας PENTA, Praha
- Οξικό οξύ CH_3COOH 100% (Acetic acid) της εταιρείας MERCK, Darmstadt Germany
- Τριένυδρο οξικό νάτριο 99,5% (Sodium acetate trihydrate) της εταιρείας Sigma-Aldrich CHEMIE GmbH, Steinheim Germany
- Όξινο φωσφορικό κάλιο K_2HPO_4 98% (Potassium phosphate dibasic) της εταιρείας Sigma-Aldrich CHEMIE GmbH, Steinheim Germany
- Δισόξινο φωσφορικό κάλιο KH_2PO_4 99,5% (Potassium dihydrogen phosphate) της εταιρείας Riedel-de Haën
- Χλωριούχο αμμώνιο NH_4Cl 99,5% (Ammonium chloride) της εταιρείας Riedel-de Haën
- Βορικό οξύ H_3BO_3 99,5% (Boric acid) της εταιρείας Sigma-Aldrich CHEMIE GmbH, Steinheim Germany

2.2 Όργανα και συσκευές

Τα όργανα και οι συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των διαλυμάτων κατά τη διεξαγωγή του πειράματος και των δειγμάτων προς φωτόλυση και έπειτα προς ανάλυση αναγράφονται ακολούθως :

- Αναλυτικός ζυγός ακρίβειας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων της εταιρείας Precica (μοντέλο XT 120A)
- Συσκευή υπερκάθαρου νερού BARNSTEAD EASYPURE II της εταιρείας Thermo Scientific, Dubuque USA
- Συσκευή υπερήχων (Branson 2510E-MTH) της εταιρείας Branson Ultrasonics Corporation, Danbury USA
- Συσκευή διήθησης κενού με φίλτρο πορώδους 47mm

- Φίλτρα διήθησης (Glass Microfibre filters 47mm) της εταιρείας Whatman, Buckinghamshire USA
- Φασματοφωτόμετρο ορατού υπεριώδους τύπου UV- 2600, διπλής δέσμης με περιοχή μέτρησης 185-900 nm της εταιρείας Shimadzu
- Μικροσύριγγες (705NR 50μL και 710NR 100μL) της εταιρείας Hamilton
- LC-MS της εταιρείας Agilent Technologies

2.3 Παρασκευή πρότυπου διαλύματος

Αρχικά, χρειάστηκε να γίνει η παρασκευή ενός πρότυπου διαλύματος (stock) της βενζοφαινόνης-3, συγκέντρωσης 10000 mg/L με τη διάλυση της στερεής πρότυπης ουσίας (σε mg) σε κατάλληλο όγκο μεθανόλης. Το ισχυρό πρότυπο διάλυμα αποθηκεύτηκε σε φιαλίδιο, το οποίο φυλασσόταν στην κατάψυξη.

2.4 Περιγραφή μεθόδου ανάλυσης με φασματοφωτόμετρο

Η μέτρηση του φάσματος απορρόφησης της βενζοφαινόνης-3 πραγματοποιήθηκε με ένα φασματοφωτόμετρο ορατού-υπεριώδους, τύπου UV – 2600, διπλής δέσμης με περιοχή μέτρησης 185-900 nm και δυνατότητα επέκτασης του μήκους κύματος έως 1400 nm. Η μελέτη του φάσματος έγινε για υδατικά διαλύματα συγκέντρωσης 25 mg/L σε pH 3, 5, 7, 9, 11 και σε υπερκάθαρο νερό. Για τη ρύθμιση των διαλυμάτων στα pH αυτά, γινόταν προσθήκη κατάλληλης ποσότητας ενός εκ των ρυθμιστικών διαλυμάτων που είχαν παρασκευαστεί έως ότου επιτευχθεί η επιθυμητή τιμή του pH.

2.5 Παρασκευή δειγμάτων προς φωτόλυση

Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν μελετήθηκε η κινητική της φωτοδιάσπασης της βενζοφαινόνης-3 σε διαφορετικές συνθήκες. Για καθεμία από τις κατηγορίες πειραμάτων που θα αναλυθούν παρακάτω, τα ημερήσια διαλύματα εργασίας παρασκευάζονταν με τον ίδιο τρόπο.

Αρχικά, από το αρχικό ισχυρό διάλυμα συγκέντρωσης 10000 mg/L μεταφερόταν κατάλληλη ποσότητα σε ογκομετρική φιάλη. Έπειτα, γινόταν εξάτμιση της μεθανόλης (με ρεύμα αζώτου N₂, υψηλής καθαρότητας 5,0) και τέλος στην ίδια ογκομετρική φιάλη γινόταν επαναδιάλυση της εναπομείνουσας πρότυπης ουσίας σε κατάλληλη ποσότητα υπερκάθαρου νερού (ή τροποποιημένου υπερκάθαρου νερού ή κατάλληλης μήτρας) μέχρι τον τελικό επιθυμητό όγκο. Το δοχείο αποθήκευσης του τελικού δείγματος καλυπτόταν καλά με αλουμινόχαρτο μέχρι την ολοκλήρωση του ημερήσιου πειράματος, έτσι ώστε η ουσία να μην έρχεται σε επαφή με το φυσικό φως εντός του χώρου του εργαστηρίου.

Οι κατηγορίες των πειραμάτων που διεξήχθησαν ήταν οι εξής:

- I. Επίδραση της μεταβολής της συγκέντρωσης στο ρυθμό φωτοδιάσπασης της ουσίας σε υδατικό διάλυμα. Οι συγκεντρώσεις που εξετάστηκαν ήταν τα 0,5 mg/L, 1 mg/L και 5 mg/L. Οι χρόνοι λήψης δείγματος για ανάλυση κατά τη διάρκεια της φωτόλυσης, ήταν τα 0 min, 5 min, 10 min, 15 min, 30 min, 45 min, 60 min και 120 min.
- II. Επίδραση της προσθήκης του χλωριούχου νατρίου (NaCl) στο ρυθμό φωτοδιάσπασης. Για την εκπόνηση των συγκεκριμένων πειραμάτων έγινε παρασκευή διαλύματος NaCl 3,5% w/v. Η συγκέντρωση του δείγματος ήταν 5 mg/L και οι χρόνοι λήψης δείγματος κατά τη διάρκεια της φωτόλυσης, ήταν και εδώ τα 0 min, 5 min, 10 min, 15 min, 30 min, 45 min, 60 min και 120 min.
- III. Τέλος, μελέτη του ρυθμού φωτοδιάσπασης της ουσίας σε δυο δείγματα φυσικών υδάτων. Ειδικότερα, έγινε συλλογή νερού από τον ποταμό Κυλιάρη στη περιοχή του Αποκόρωνα και θαλασσινού νερού στη περιοχή Κουμπελή Χανίων τον μήνα Ιούλιο. Αφού πρώτα έγινε φιλτράρισμα των δειγμάτων με φίλτρο πορώδους 47mm, ακολούθησε η αποθήκευσή τους σε γυάλινα δοχεία μέσα στο ψυγείο του εργαστηρίου. Η συγκέντρωση του δείγματος εργασίας ήταν 5 mg/L και οι χρόνοι λήψης δείγματος κατά τη διάρκεια της φωτόλυσης, ήταν και σε αυτή τη περίπτωση 0 min, 5 min, 10 min, 15 min, 30 min, 45 min, 60 min και 120 min.

Στον ακόλουθο πίνακα αναγράφονται τα χαρακτηριστικά των φυσικών δειγμάτων:

Πίνακας 2: Χαρακτηριστικά φυσικών δειγμάτων

Χαρακτηριστικά	Νερό ποταμού	Θαλασσινό νερό
pH	8,26	7,76
Αγωγιμότητα (μS/cm)	268	58800
Αλατότητα (%)	0,8	3,98
TOC ¹ (mg/L)	< DL ⁴	454,4
DO ² (mg/L)	9,88	10,20
TDS ³ (mg/L)	-	38000

¹TOC : Total Organic Carbon (Ολικός Οργανικός Άνθρακας)

²DO: Dissolved Oxygen (Διαλυμένο Οξυγόνο)

³TDS : Total Dissolved Solids (Ολικά Διαλυμένα Στερεά)

⁴DL: Detection Limit (Όριο ανίχνευσης)

2.6 Περιγραφή διαδικασίας φωτόλυσης

Για καθένα από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, λαμβάνονταν 10 ml με χρήση σιφωνίου από το διάλυμα εργασίας που είχε παρασκευαστεί, τα οποία μεταφέρονταν σε quartz φιαλίδιο (φιαλίδιο φτιαγμένο από χαλαζία) που φέρει πώμα τύπου mininert valve. Εντός του φιαλιδίου τοποθετούνταν επίσης ένα μαγνητάκι διαστάσεων 0.95 cm × 0.55 cm × 0.50 cm, ώστε να μπορέσει να επιτευχθεί μαγνητική ανάδευση. Στη συνέχεια, το φιαλίδιο τοποθετούνταν στο κέντρο του μαγνητικού αναδευτήρα (IKA big squid [STAR], της εταιρείας VAL – Electronic, Germany), ο οποίος βρισκόταν εντός μιας αυτοσχέδιας συσκευής (photobox) διαστάσεων 28 cm × 28 cm × 28 cm. Στο εσωτερικό της συσκευής υπήρχαν δυο λάμπες υδραργύρου της εταιρείας OSRAM (HNS 8W G5), οι οποίες εξέπεμπαν υπεριώδη ακτινοβολία (UV) μήκους κύματος 254 nm. Μετά τη πάροδο του απαιτούμενου χρόνου φωτοδιάσπασης, γινόταν λήψη 100 μL από το δείγμα με χρήση αυτόματης πιπέτας, τα οποία μεταφέρονταν σε γυάλινο insert χωρητικότητας 250 μL που ήταν τοποθετημένο μέσα σε φιαλίδιο αυτόματου δειγματολήπτη χωρητικότητας 2 mL. Η διαδικασία που περιεγράφηκε παραπάνω επαναλαμβανόταν τρεις φορές για κάθε κατηγορία πειράματος που

πραγματοποιήθηκε, έτσι ώστε να υπάρχει μεγαλύτερη βεβαιότητα για τα αποτελέσματα που προέκυπταν.

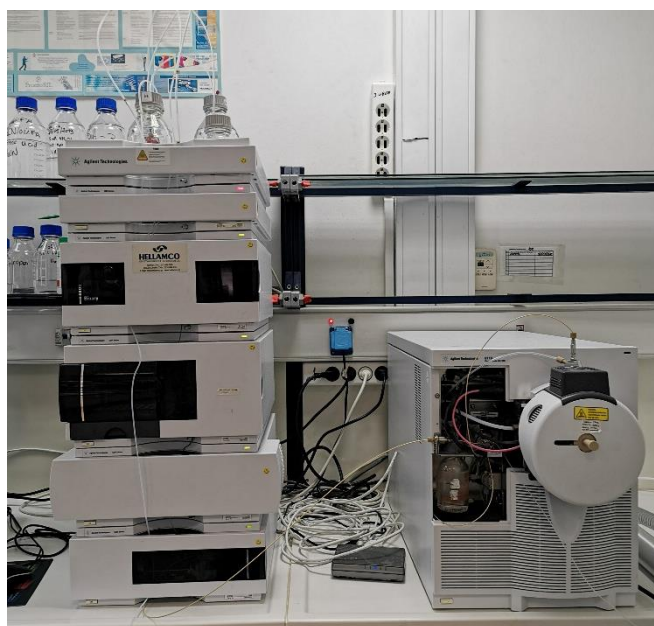


Εικόνα 7: Συσκευή φωτόλυσης (photobox)

Εκτός από την ανάλυση των φωτολυμένων δειγμάτων, χρειάστηκε να γίνει ανάλυση δειγμάτων (dark), τα οποία δεν είχαν εκτεθεί σε UV ακτινοβολία, για καθένα από τα διαλύματα εργασίας που παρασκευάστηκαν. Τα δείγματα αυτά φυλάσσονταν σε σκοτεινό μέρος για 60 min και έπειτα αναλύονταν. Η διαδικασία αυτή ήταν απαραίτητη, ώστε να εξακριβωθεί ότι δεν παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης της εξεταζόμενης ουσίας όταν αυτή δεν έρχεται σε επαφή με ακτινοβολία.

2.7 Περιγραφή μεθόδου ανάλυσης

Το σύστημα που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των δειγμάτων ήταν ένας υγρός χρωματογράφος 1200 series συζευγμένος με φασματογράφο μάζας 6110 Quadrupole LC/MS (Agilent Technologies, USA). Ο υγρός χρωματογράφος αποτελείται από έναν απαερωτή, μία αντλία δύο διαλυτών, έναν αυτόματο δειγματολήπτη, έναν θερμοστατούμενο χώρο όπου βρίσκεται η χρωματογραφική στήλη Thermo Scientific BetaSil C18 (2.1mm ID x 100 mm x 5 μ m) και από έναν ανιχνευτή με συστοιχία διόδων (Diode – Array Detector, DAD). Η συνολική διάρκεια της μεθόδου ανάλυσης της ουσίας ήταν 18 min και στη κινητή φάση χρησιμοποιήθηκαν ο διαλύτης Α: Υπερκάθαρο νερό με 0,1% φορμικό οξύ (H_2O – FA 0,1%) και ο διαλύτης Β: Μεθανόλη με 0,1% φορμικό οξύ (MeOH – FA 0,1%). Κατά την ανάλυση, η αναλογία των διαλυτών $\text{H}_2\text{O}/\text{FA}:\text{MeOH}/\text{FA}$ ήταν 25:75 τα πρώτα 9 min, στα 10 min γινόταν 0:100 και από τα 16 min ως και την ολοκλήρωση της μεθόδου παρέμενε 25:75. Εντός της στήλης η ροή είχε ρυθμιστεί 0,3 ml/min και η θερμοκρασία ήταν 30 °C. Ο όγκος της ένεσης των δειγμάτων προς ανάλυση ήταν 60 μL .

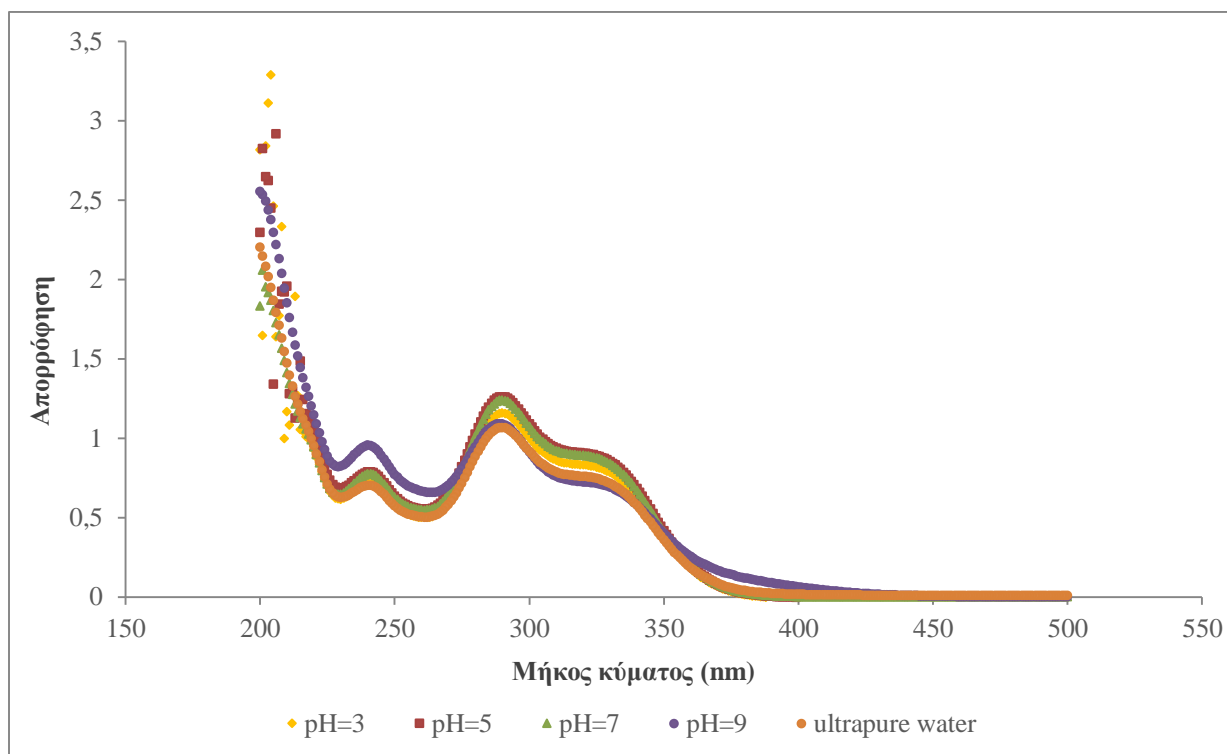


Εικόνα 8: Σύστημα LC-MS

Κεφάλαιο 3 Αποτελέσματα – Συζήτηση

3.1 Ανάλυση με φασματοφωτόμετρο

Αρχικά μετρήθηκαν τα φάσματα υδατικών διαλυμάτων BP-3 συγκέντρωσης 25 mg/L σε διαφορετικές τιμές pH (3, 5, 7 και 9) και τα αποτελέσματα αυτών των μελετών δίνονται στο Διάγραμμα 1.



Διάγραμμα 1: Φάσμα απορρόφησης της BP-3 σε υπερκάθαρο νερό και σε διάφορες τιμές pH

Με βάση το Διάγραμμα 1 είναι φανερό ότι η μεταβολή της τιμής του pH, προκαλεί μεταβολή στις τιμές της απορρόφησης. Μεταξύ των καμπυλών με τιμές pH 3, 5 και 7 παρατηρείται ελάχιστη διαφοροποίηση, αφού όπως φαίνεται και στο παραπάνω γράφημα σχεδόν ταυτίζονται, παρουσιάζοντας τη μέγιστη τιμή απορρόφησης στα 290 nm. Όταν η τιμή του pH αυξάνεται στο 9, η διαφοροποίηση μεταξύ των καμπυλών αρχίζει να γίνεται λίγο πιο εμφανής και η μέγιστη απορρόφηση σημειώνεται στα 240 nm. Όσον αφορά το διάλυμα του υπερκάθαρου νερού, φαίνεται να έχει παρόμοια συμπεριφορά με εκείνη των υδατικών διαλυμάτων με τιμές pH από 3 έως και 7, παρουσιάζοντας και αυτό μέγιστη απορρόφηση σε μήκος κύματος 290 nm. Συμπερασματικά λοιπόν, το φάσμα απορρόφησης είναι παρόμοιο για την πρωτονιωμένη και τη μη πρωτονιωμένη μορφή της εξεταζόμενης ουσίας με $pK_a = 7.1$, όπως προκύπτει από το διάγραμμα.

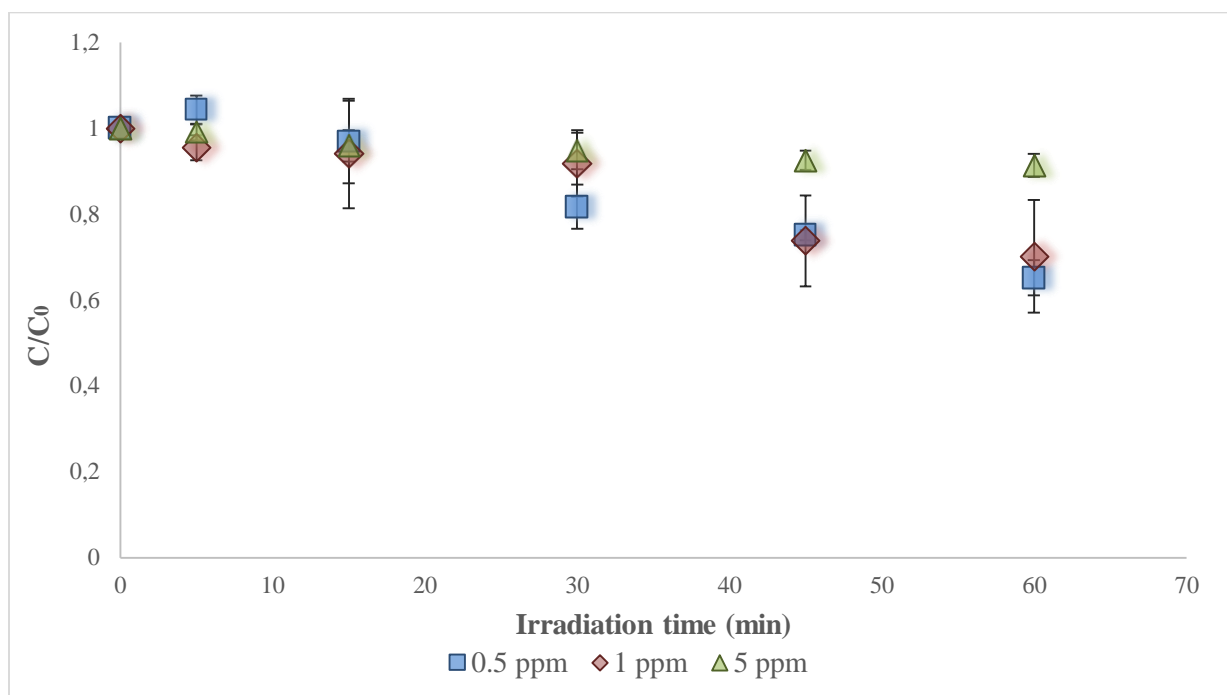
3.2 Επίδραση διαφορετικών παραμέτρων στην φωτολυτική τύχη της βενζοφαινόνης-3

Ο ρυθμός φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης μιας ουσίας εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως η συγκέντρωσή της ουσίας, οι φυσικοχημικές ιδιότητές της και τα χαρακτηριστικά της υδατικής μήτρας όπου είναι διαλυμένη (Kumar A. et al., 2017). Με βάση σχετική μελέτη η βενζοφαινόνη-3 παρουσίασε μεγάλη φωτοσταθερότητα υπό UV ακτινοβολία και τεχνητό ηλιακό φως (Liu et al., 2011). Στη παρούσα μελέτη επιλέχθηκε να γίνει η φωτόλυσή της σε μήκος κύματος 254 nm, το οποίο επικαλύπτει τα 290 nm όπου παρουσίασε τη μέγιστη απορρόφηση σε υπερκάρθαρο νερό, όπως προέκυψε από το Διάγραμμα 1.

Πριν τη παρουσίαση των αποτελεσμάτων και τον σχολιασμό τους, είναι απαραίτητο να αναφερθεί ότι δυστυχώς τα αποτελέσματα που θα παρατεθούν δεν είχαν την επιθυμητή επαναληψιμότητα μεταξύ τους και αυτό οφείλεται σε προβλήματα που παρουσίασε η οργανολογία που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των δειγμάτων. Εξαιτίας αυτού, οι τιμές των συντελεστών R^2 που προκύπτουν από τα διαγράμματα που θα ακολουθήσουν, δεν είναι οι προσδοκώμενες.

3.2.1 Επίδραση συγκέντρωσης

Στο ακόλουθο διάγραμμα αναπαρίστανται τα αποτελέσματα της πρώτης κατηγορίας πειραμάτων, κατά την οποία εξεταζόταν η επίδραση που έχει η μεταβολή της συγκέντρωσης στο ρυθμό φωτοδιάσπασης της εξεταζόμενης ουσίας σε υδατικό διάλυμα υπερκάθαρου νερού. Οι αρχικές συγκεντρώσεις που επιλέχθηκαν ήταν τα 0,5 mg/L, 1 mg/L και 5 mg/L.



Διάγραμμα 2: Η επίδραση της μεταβολής της συγκέντρωσης στο ρυθμό φωτοδιάσπασης της BP-3 σε υδατικό διάλυμα για αρχικές συγκεντρώσεις 0,5mg/L, 1 mg/L και 5 mg/L

Από το Διάγραμμα 2 φαίνεται πως η έκθεση της ουσίας στην UV ακτινοβολία προκαλεί τη σταδιακή μείωση της συγκέντρωσής της. Επιπλέον, διαπιστώνεται πως αύξηση στην αρχική συγκέντρωση της BP-3, επιφέρει μείωση του ρυθμού φωτοαποδόμησης της ουσίας. Έπειτα από 60 min ακτινοβολήσης των υδατικών διαλυμάτων με αρχικές συγκεντρώσεις 0,5 mg/L και 1 mg/L, η απομάκρυνση της ουσίας φτάνει το 35% και 30% αντίστοιχα. Ενώ με περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης στα 5 mg/L, η απομάκρυνση ανέρχεται μόλις στο 9%. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν ήταν αναμενόμενα, καθώς συνάδουν με εκείνα αντίστοιχων μελετών (Rodil et al., 2009).

Στη συνέχεια, χρειάστηκε να γίνει η εξαγωγή της κινητικής των αντιδράσεων φωτοδιάσπασης για καθεμία από τις τρεις συγκεντρώσεις που εξετάστηκαν, ώστε να υπολογιστούν οι σταθερές k , οι χρόνοι ημιζωής και οι συντελεστές R^2 . Τα αποτελέσματα εκφράστηκαν τελικά με κινητικές πρώτης τάξης.

Η ταχύτητα της αντίδρασης εκφράζεται ως εξής:

$$r = -\frac{dC_t}{dt} = k \cdot C_t \Rightarrow \frac{dC_t}{dt} = -k \cdot C_t \Rightarrow \frac{dC_t}{C_t} = -k dt \Rightarrow \int_{C_0}^C \frac{dC_t}{C_t} = -k \int_{C_0}^C dt$$

$$\Rightarrow \ln(C_t) - \ln(C_0) = -kt$$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -kt \Rightarrow \frac{C_t}{C_0} = e^{-kt} \Rightarrow C_t = C_0 \cdot e^{-kt} \quad (1)$$

όπου,

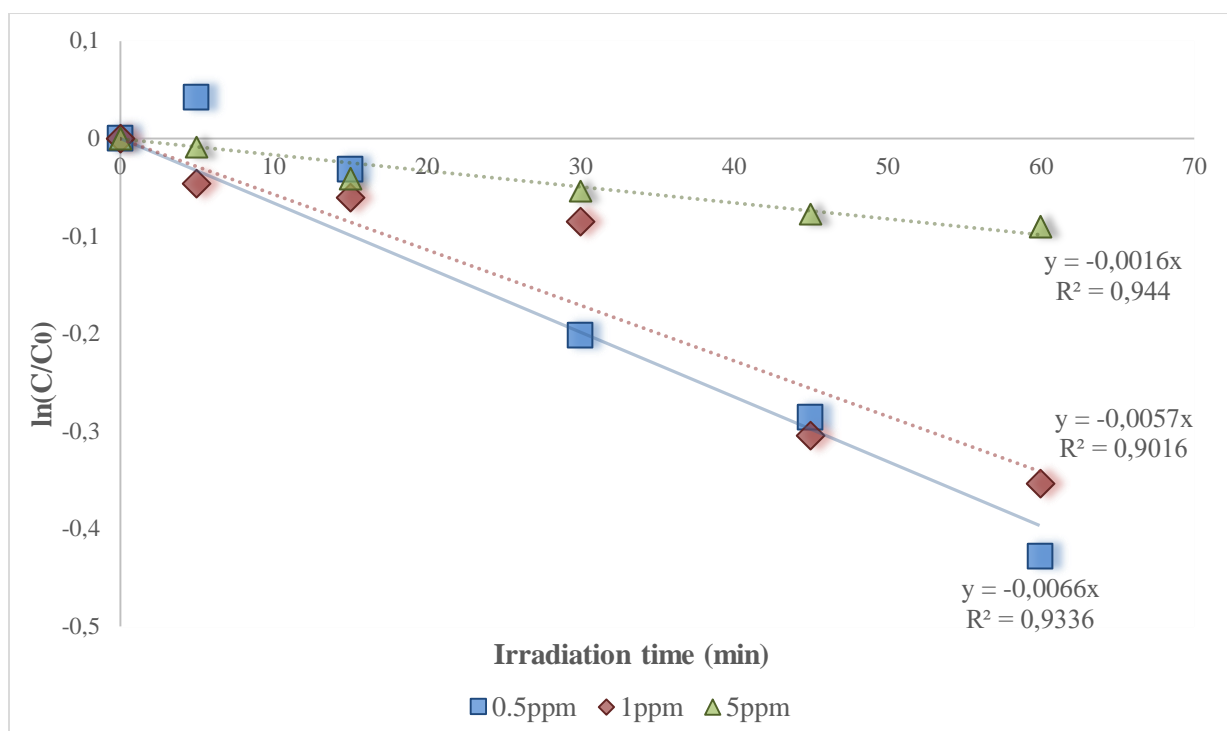
C_0 η συγκέντρωση τη χρονική στιγμή μηδέν

C_t η συγκέντρωση τη χρονική στιγμή t

k η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης

t ο χρόνος

Στο Διάγραμμα 3 απεικονίζονται οι κινητικές που προέκυψαν.



Διάγραμμα 3: Κινητική των αντιδράσεων φωτοδιάσπασης της BP-3 σε υδατικό διάλυμα για συγκεντρώσεις 0,5 mg/L, 1 mg/L και 5 mg/L

Η σταθερά της ταχύτητας αντιστοιχεί στη κλίση κάθε ευθείας που προέκυψε. Ο χρόνος ημιζωής ($t_{1/2}$) μιας ουσίας αντιστοιχεί στη χρονική στιγμή που η συγκέντρωση της ουσίας ισούται με τη μισή τιμή της αρχικής συγκέντρωσης, δηλαδή ισχύει η σχέση $C_t = \frac{C_0}{2}$.

Συνεπώς, με βάση τον παραπάνω ορισμό και με αντικατάσταση στην εξίσωση (1), προκύπτει:

$$\frac{C_0}{2} = C_0 \cdot e^{-kt_{1/2}} \Rightarrow \frac{1}{2} = e^{-kt_{1/2}} \Rightarrow \ln\left(\frac{1}{2}\right) = -kt_{1/2} \Rightarrow \ln 1 - \ln 2 = -kt_{1/2}$$

$$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (2)$$

❖ Για αρχική συγκέντρωση 0,5 mg/L:

$$\text{Από εξίσωση (1)} \Rightarrow C_t = C_0 \cdot e^{-0,0077 t}$$

$$\text{Από εξίσωση (2)} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{0,0077} \Rightarrow t_{1/2} = 90 \text{ min}$$

Ομοίως, υπολογίστηκαν και οι υπόλοιποι χρόνοι ημιζωής, οι οποίοι αναγράφονται στον Πίνακα 3 μαζί με τις αντίστοιχες σταθερές κινητικών και τα R.

Πίνακας 3: Σταθερές κινητικών, χρόνοι ημιζωής και συντελεστές R για διαφορετικές συγκεντρώσεις σε υδατικό διάλυμα

Συγκέντρωση (mg/L)	k (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)	R
0,5	0,0066	105	0,9662
1	0,0057	121,6	0,9495
5	0,0016	433,2	0,9716

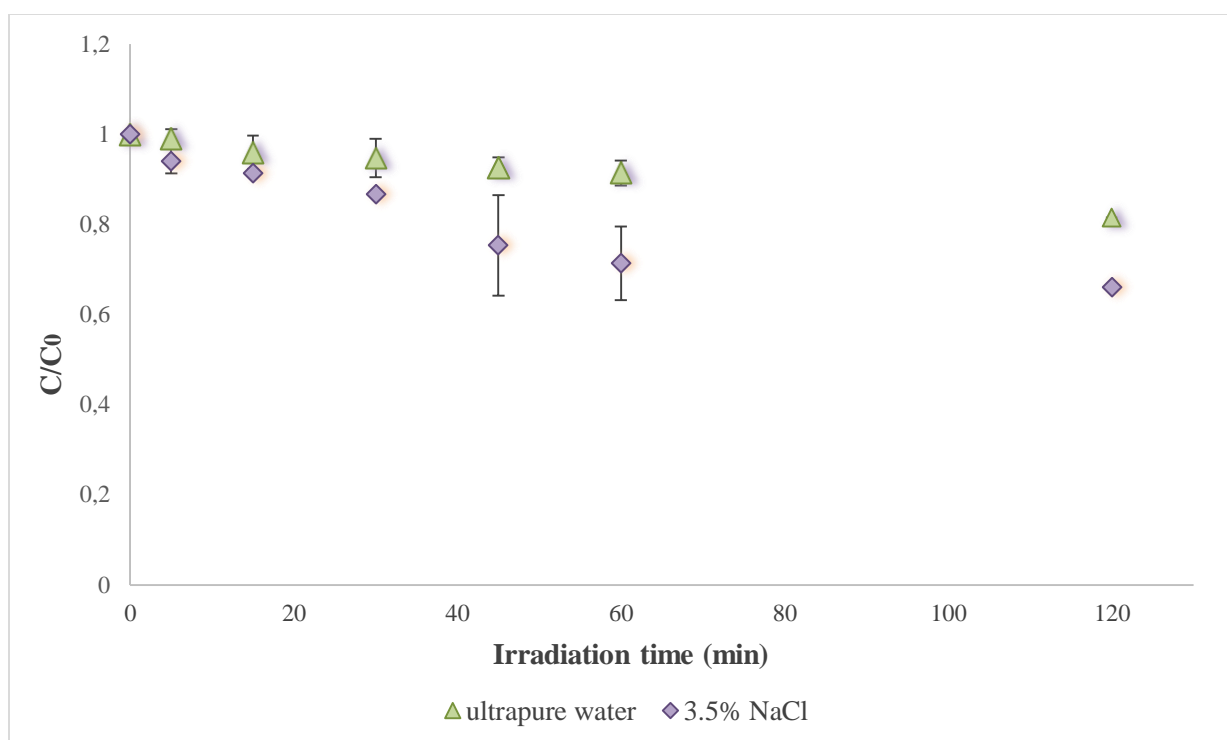
Παρατηρώντας τα αποτελέσματα, επιβεβαιώνεται το γεγονός ότι το υδατικό διάλυμα με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση απαιτεί περισσότερο χρόνο φωτόλυσης, περίπου 7,2 h (433,2 min), για να επιτευχθεί απομάκρυνση 50% της ουσίας, συγκριτικά με τις μικρότερες συγκεντρώσεις που εξετάστηκαν.

Περαιτέρω, συμπεραίνεται ότι όσο αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση της BP-3, η τιμή της κινητικής σταθεράς μειώνεται. Όμως στις αντιδράσεις πρώτης τάξης, η κινητική σταθερά είναι ανεξάρτητη της συγκέντρωσης. Εξαιτίας αυτού, προκύπτει η διαπίστωση ότι η BP-3 δεν ακολούθησε εξ ολοκλήρου κινητική πρώτης τάξης. Το γεγονός αυτό πιθανόν να οφείλεται σε κορεσμό απορρόφησης της ακτινοβολίας από την ουσία που υποβάλλεται σε φωτόλυση, κάτι που παρατηρείται συχνά σε περιπτώσεις άμεσης φωτόλυσης (Kourounioti et al., 2019). Πιο συγκεκριμένα, η BP-3 κατά την φωτόλυσή της απορρόφησε ακτινοβολία

μέχρι τον κορεσμό της. Για τον λόγο αυτό, θεωρείται πως η κινητική στις πιο υψηλές αρχικές συγκεντρώσεις της BP-3 τείνει να είναι μηδενικής τάξης.

3.2.2 Επίδραση προσθήκης άλατος

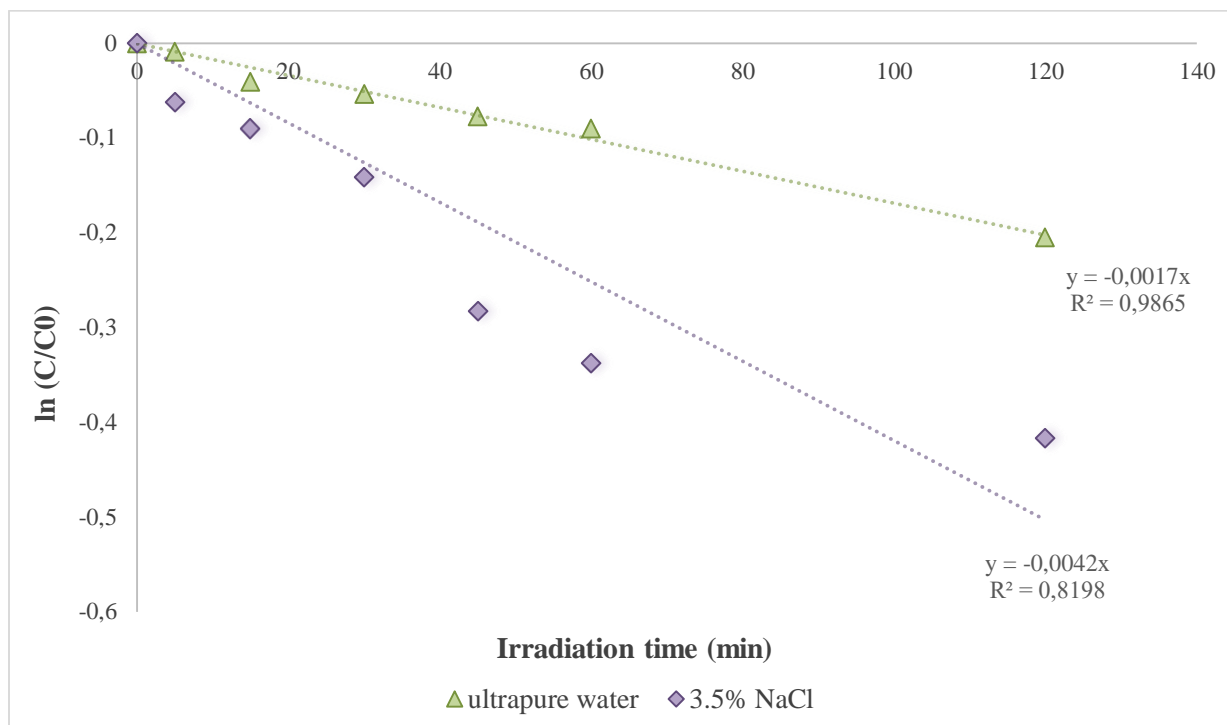
Στη δεύτερη σειρά πειραμάτων εξετάστηκε κατά πόσο η προσθήκη χλωριούχου νατρίου (NaCl) επηρεάζει τον ρυθμό φωτοδιάσπασης της βενζοφαινόνης-3. Πιο συγκεκριμένα, έγινε μελέτη του ρυθμού φωτοδιάσπασης της ουσίας σε υδατικό διάλυμα με περιεκτικότητα 3,5% w/v σε NaCl και με αρχική συγκέντρωση 5 mg/L. Ο λόγος που οδήγησε στην επιλογή των 5 mg/L ως αρχική συγκέντρωση διαλύματος ήταν ότι στη συγκέντρωση αυτή η αναλυτική οργάνολογία είχε πιο ικανοποιητική απόκριση σε σχέση με τα αποτελέσματα των διαλυμάτων NaCl αρχικών συγκεντρώσεων 0,5 mg/L και 1 mg/L που δοκιμάστηκαν. Στο Διάγραμμα 4 γίνεται η απεικόνιση των αποτελεσμάτων ύστερα από τη φωτόλυση υδατικού διαλύματος αρχικής συγκέντρωσης 5 mg/L, με και χωρίς τη προσθήκη άλατος, ώστε να μπορέσει να γίνει η σύγκριση μεταξύ των δύο ρυθμών φωτοδιάσπασης.



Διάγραμμα 4: Σύγκριση του ρυθμού φωτοδιάσπασης της BP-3 με και χωρίς τη προσθήκη χλωριούχου νατρίου (NaCl) σε υδατικό διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης 5 mg/L

Όπως προκύπτει από το Διάγραμμα 4, η προσθήκη ποσότητας χλωριούχου νατρίου επηρεάζει σε ένα βαθμό τον ρυθμό φωτοαποδόμησης της BP-3, αυξάνοντας τον. Πιο

αναλυτικά, οι ρυθμοί αποδόμησης των δυο διαλυμάτων τα πρώτα 15 min δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερη διαφορά, καθώς η απομάκρυνση της ουσίας εκείνη τη χρονική στιγμή είναι 4% για το υπερκάθαρο νερό και 9% για το διάλυμα που περιέχει NaCl. Όμως μετά τα 15 min φωτόλυσης, η BP-3 που περιέχεται στο διάλυμα του NaCl αρχίζει να αποικοδομείται πιο γρήγορα, φτάνοντας τελικά ποσοστό απομάκρυνσης 34% έπειτα από 120 min, ενώ το αντίστοιχο ποσοστό για το διάλυμα του υπερκάθολου νερού είναι 19%.



Διάγραμμα 5: Κινητική των αντιδράσεων φωτοδιάσπασης της BP-3 για υδατικό διάλυμα συγκέντρωσης 5 mg/L με και χωρίς την προσθήκη NaCl

Στον Πίνακα 4 παρατίθενται συγκεντρωτικά οι τιμές των σταθερών των κινητικών αντιδράσεων, των χρόνων ημιζωής και των R.

Πίνακας 4: Σταθερές κινητικών, χρόνοι ημιζωής και συντελεστές R για υδατικό διάλυμα 5 mg/L με και χωρίς τη προσθήκη NaCl

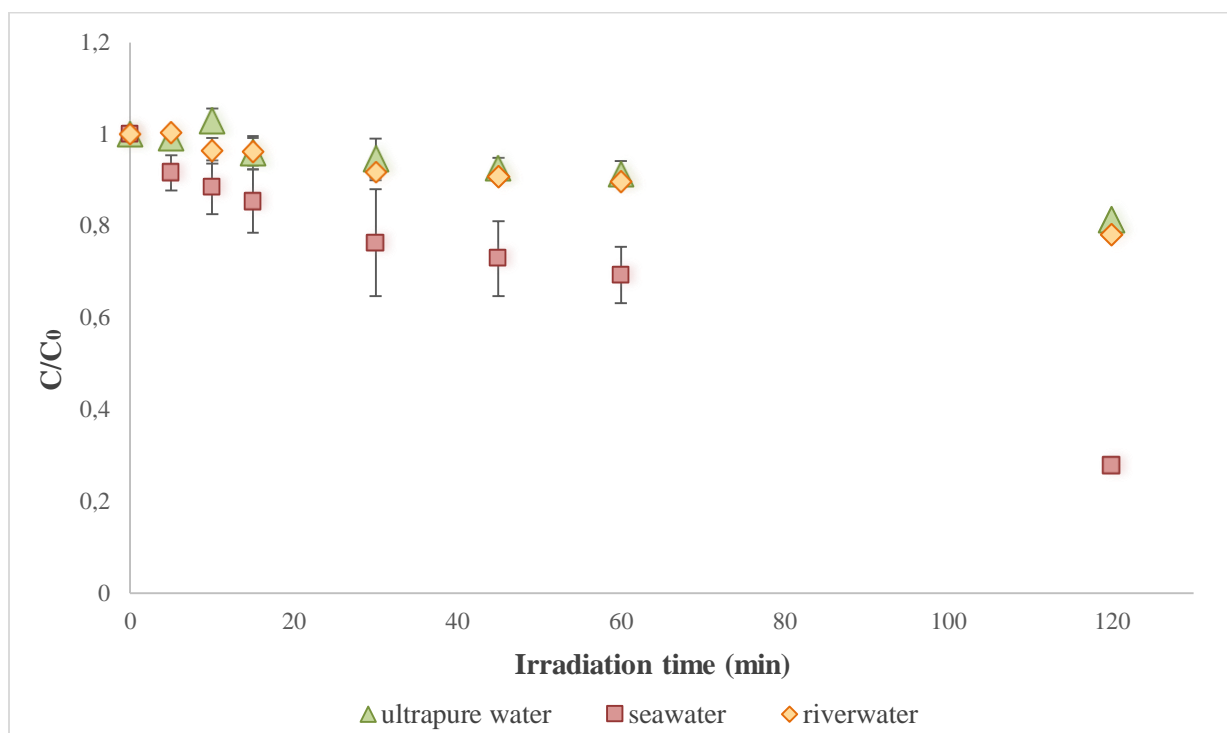
	k (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)	R
Ultrapure water	0,0017	407,7	0,9932
3,5% NaCl	0,0042	165	0,9054

Συγκρίνοντας τους χρόνους ημιζωής είναι εμφανές ότι με την προσθήκη NaCl στο υδατικό διάλυμα, η αποδόμηση της ουσίας γίνεται αρκετά γρηγορότερα. Το διάλυμα με το αλάτι χρειάζεται 165 min προκειμένου η συγκέντρωση της ουσίας να πέσει στο 50 %, ενώ χωρίς τη προσθήκη αλατιού θα χρειαζόταν περισσότερο από το διπλάσιο χρόνο. Η επιτάχυνση του

ρυθμού αποδόμησης της ουσίας παρουσία NaCl, οφείλεται σε μια αλλαγή που συμβαίνει στο μηχανισμό, όπου η φωτόλυση από άμεση γίνεται έμμεση.

3.3 Φωτόλυση βενζοφαινόνης-3 σε φυσικά υδατικά δείγματα

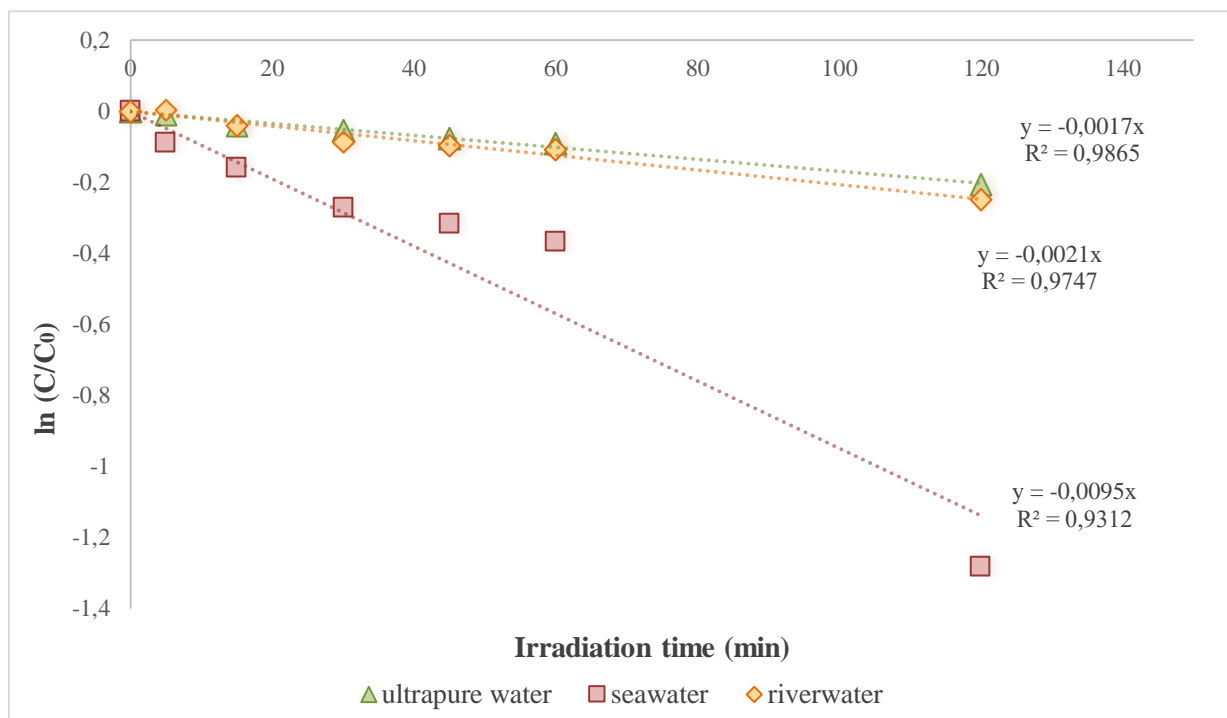
Στη τελευταία κατηγορία πειραμάτων μελετήθηκαν οι ρυθμοί φωτοδιάσπασης της BP-3 σε φυσικά δείγματα νερού και πραγματοποιήθηκε η μεταξύ τους σύγκριση καθώς και η σύγκριση με τον ρυθμό σε υπερκάθαρο νερό. Οι υδατικές μήτρες που χρησιμοποιήθηκαν, αφού πρώτα έγινε φιλτράρισμά τους, ήταν νερό από τον ποταμό Κυλιάρη και θαλασσινό νερό από τη περιοχή Κουμπελή Χανίων. Και σε αυτή την περίπτωση η αρχική συγκέντρωση όλων των δειγμάτων που προορίζονταν για φωτόλυση, ήταν 5 mg/L. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 6.



Διάγραμμα 6: Σύγκριση του ρυθμού φωτοδιάσπασης της BP-3 σε υδατικό διάλυμα, σε θαλασσινό νερό και σε νερό ποταμού με αρχική συγκέντρωση 5 mg/L

Από το Διάγραμμα 6 είναι εμφανές ότι ο ρυθμός αποδόμησης της BP-3 στο θαλασσινό νερό είναι πολύ ταχύτερος σε σχέση με αυτούς στις υπόλοιπες δυο υδατικές μήτρες. Οι ρυθμοί αποδόμησης στο υπερκάθαρο και στο νερό ποταμού διαφέρουν ελάχιστα μεταξύ τους. Πιο συγκεκριμένα, μετά το πέρας 120 min φωτόλυσης η απομάκρυνση της ουσίας φτάνει το 72% για τη μήτρα του θαλασσινού νερού, ενώ για το νερό ποταμού και το υπερκάθαρο είναι 22% και 19% αντίστοιχα. Συνεπώς, συμπεραίνεται ότι η υδατική μήτρα στην οποία είναι διαλυμένη η εξεταζόμενη ουσία, επηρεάζει σημαντικά τον ρυθμό φωτοδιάσπασης. Αυτό οφείλεται στα χαρακτηριστικά κάθε υδατικής μήτρας, όπως είναι η αλατότητα. Από τον Πίνακα 2, η αλατότητα του θαλασσινού νερού είναι 3,98% σε αντίθεση με το νερό του ποταμού που έχει μόλις 0,8%. Μια ακόμη σημαντική παράμετρος που σύμφωνα με αρκετές έρευνες αυξάνει την αποτελεσματικότητα της φωτόλυσης σε υδατικά δείγματα, είναι η

παρουσία θρεπτικών ουσιών σε αυτά (νιτρικά άλατα, νιτρώδη άλατα, αμμωνιακά άλατα κ.α.). Αυτές οι θρεπτικές ουσίες συναντώνται στα νερά ποταμών και θάλασσας, γεγονός που αιτιολογεί τον ταχύτερο ρυθμό που παρουσιάζουν σε σύγκριση με το υπερκάθαρο νερό.



Διάγραμμα 7: Κινητική των αντιδράσεων φωτοδιάσπασης της BP-3 σε υδατικό διάλυμα, σε θαλασσινό νερό και σε νερό ποταμού με αρχική συγκέντρωση 5 mg/L

Στον Πίνακα 4 παρατίθενται συγκεντρωτικά οι τιμές των σταθερών των κινητικών αντιδράσεων, των χρόνων ημιζωής και των R για τις τρεις υδατικές μήτρες.

Πίνακας 5: Σταθερές κινητικών και συντελεστές R για τις υδατικές μήτρες σε συγκέντρωση 5 mg/L

	k (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)	R
Υπερκάθαρο νερό	0,0017	407,7	0,9932
Θαλασσινό νερό	0,0095	73	0,9650
Νερό ποταμού	0,0021	330,1	0,9873

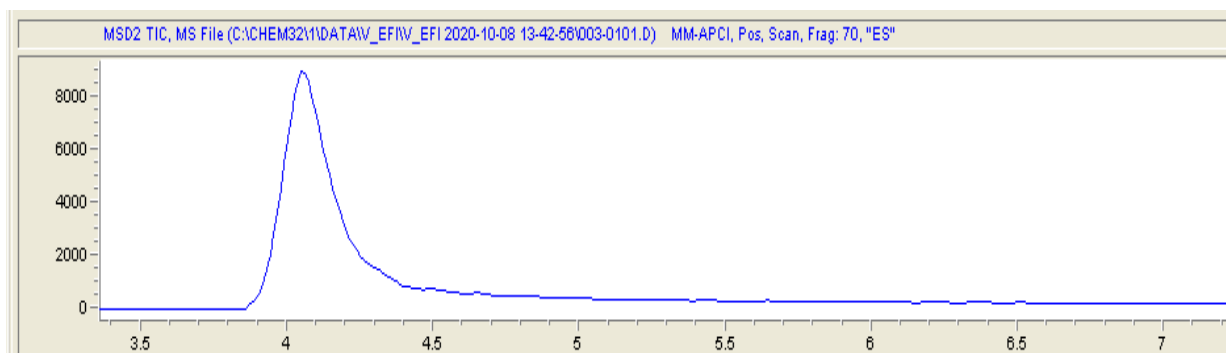
Συγκρίνοντας τους χρόνους ημιζωής που υπολογίστηκαν, προκύπτει ότι η BP-3 χρειάζεται λίγο περισσότερο από 1 h για να φτάσει στο μισό της αρχικής της συγκέντρωσης όταν φωτολύεται διαλυμένη σε θαλασσινό νερό. Εν αντιθέση, η φωτόλυσή της σε υπερκάθαρο και νερό ποταμού απαιτεί πολύ περισσότερο χρόνο για να συμβεί αυτό.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν συνάδουν με εκείνο αντίστοιχης έρευνας, στην οποία η BP-3 παρουσίαζε πιο γρήγορη απομάκρυνση στο θαλασσινό νερό από το νερό ποταμού και μάλιστα χρειαζόταν μόλις 5 min για να απομακρυνθεί πλήρως. Βέβαια, θα πρέπει να αναφερθεί ότι σε εκείνη τη μελέτη τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν για αρχική συγκέντρωση 0,01 mg/L, πολύ μικρότερη από αυτή που εξετάστηκε στη παρούσα έρευνα (Celeiro et al., 2019).

3.4 Παραπροϊόντα φωτόλυσης της βενζοφαινόνης-3

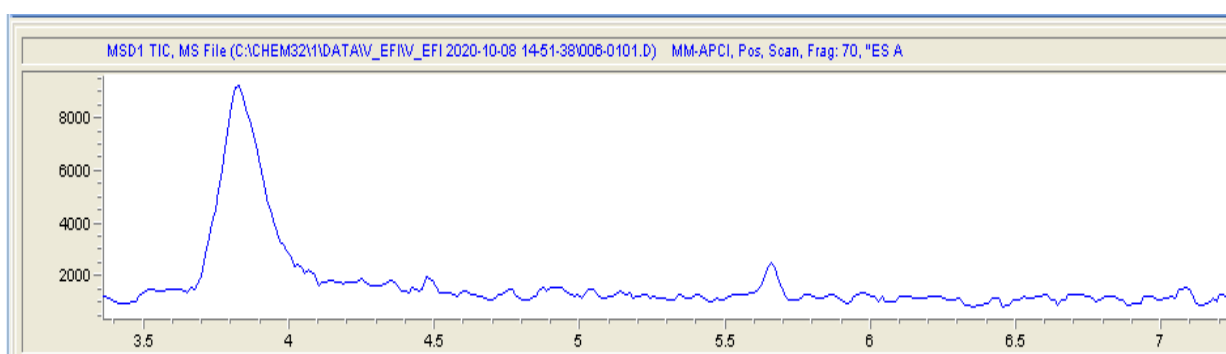
Εκτός των κορυφών που αντιστοιχούν στην εξεταζόμενη ουσία, εντοπίστηκαν κι άλλες κορυφές στα χρωματογραφήματα που προέκυψαν κατά την ανάλυση των δειγμάτων που είχαν υποστεί φωτόλυση. Οι κορυφές αυτές αναλογούν σε ορισμένα παραπροϊόντα που σχηματίστηκαν κατά τη φωτόλυση της BP-3.

Στην Εικόνα 9 απεικονίζεται το χρωματογράφημα του δείγματος υπερκάθαρου νερού αρχικής συγκέντρωσης 5 mg/L σε χρόνο 0 min, δηλαδή χωρίς να έχει φωτολυθεί. Η κορυφή που φαίνεται στο χρωματογράφημα αντιστοιχεί στη BP-3.



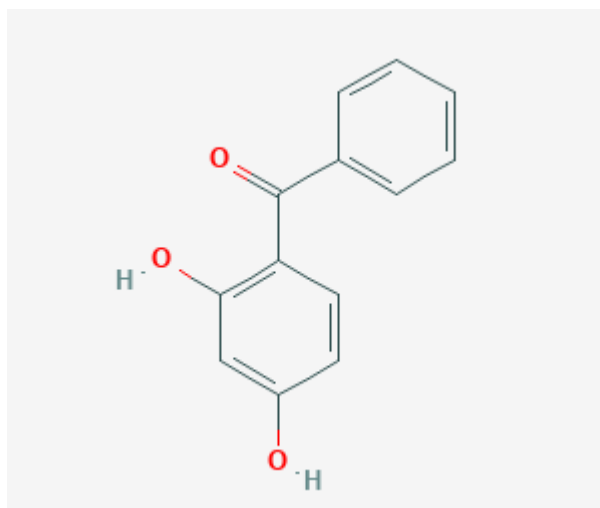
Εικόνα 9: Χρωματογράφημα της BP-3 στα 0 min

Στην Εικόνα 10 φαίνεται το χρωματογράφημα που προκύπτει έπειτα από 15 min φωτόλυσης του δείγματος, όπου παρατηρείται η πρώτη κορυφή που αντιστοιχεί σε διαφορετικό μοριακό βάρος από αυτό της εξεταζόμενης ουσίας.



Εικόνα 10: Χρωματογράφημα της BP-3 στα 15 min

Ύστερα από ταυτοποίηση που πραγματοποιήθηκε με τα αποτελέσματα προηγούμενων μελετών, βρέθηκε ότι το σχηματιζόμενο παραπροϊόν είναι η βενζοφαινόνη-1 ή αλλιώς 2,4-διωδροξυβενζοφαινόνη (BP-1 ή DHB). Στην ακόλουθη εικόνα φαίνεται η δομή του παραπροϊόντος.

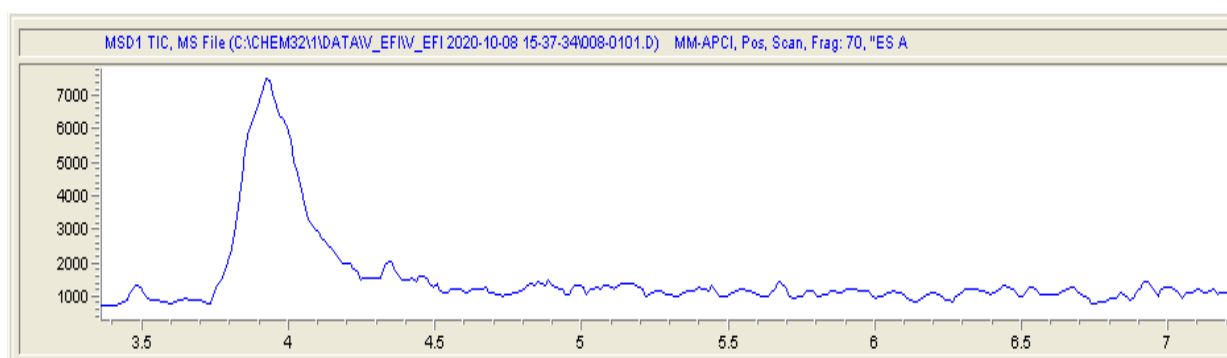


Εικόνα 11: Δομή της βενζοφαινόνης-1

(PubChem, 2020)

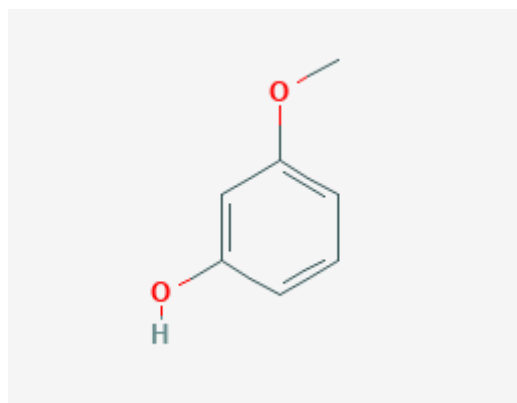
Η BP-1 παρουσιάζει σημαντική οιστρογονική και αντι-ανδρογόνο δραστηριότητα και μάλιστα έχει διαπιστωθεί ότι έχει 200 φορές πιο ισχυρή οιστρογονική δράση συγκριτικά με τη BP-3. Επιπλέον, ανιχνεύεται συχνά σε υδάτινα δείγματα, σε ανθρώπινα ούρα και σε δείγματα αίματος (Gong et al., 2015; Sun et al., 2019).

Το δεύτερο παραπροϊόν εντοπίστηκε στο χρωματογράφημα που αντιστοιχεί στα 45 min φωτόλυσης του υδατικού δείγματος, το οποίο απεικονίζεται στην Εικόνα 12.



Εικόνα 12: Χρωματογράφημα της BP-3 στα 45 min

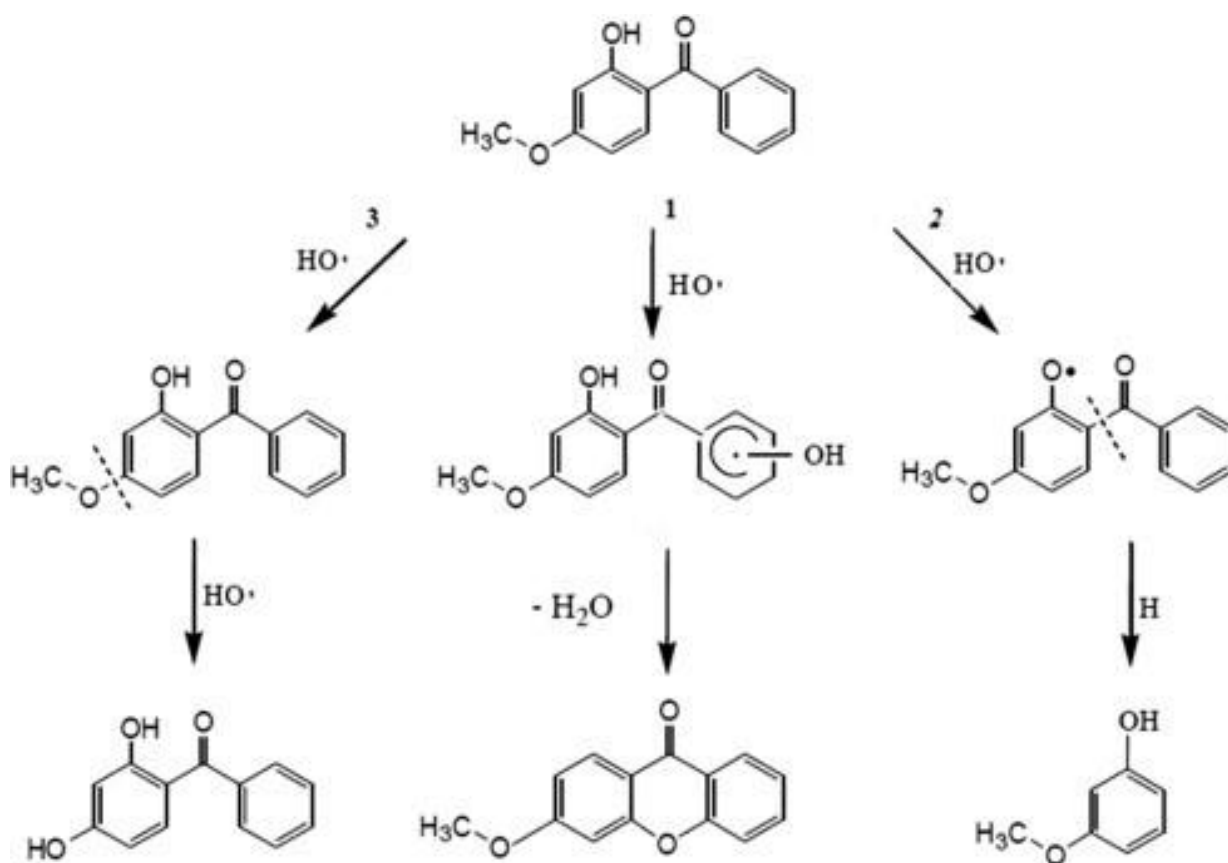
Το παραπροϊόν που δημιουργήθηκε ονομάζεται 3-Μεθοξυ-φαινόλη, είναι εξαιρετικά καρκινογόνο και προκαλεί σοβαρές επιπτώσεις τόσο στην υγεία του ανθρώπου, όσο και στο περιβάλλον (Rahman et al., 2016). Η δομή του παρουσιάζεται στην Εικόνα 13.



Εικόνα 13: Δομή της 3-Μεθοξυ-φαινόλης

(PubChem, 2020)

Η Εικόνα 14 απεικονίζει έναν από τους πιθανούς τρόπους αποικοδόμησης της BP-3, ο οποίος οδηγεί τελικά στον σχηματισμό των δυο παραπροϊόντων που αναφέρθηκαν παραπάνω.



Εικόνα 14: Προτεινόμενος τρόπος αποδόμησης της BP-3

(Gong et al., 2015)

Κεφάλαιο 4 Συμπεράσματα

Η βενζοφαινόνη-3 είναι ένα οργανικό UV φίλτρο, το οποίο συναντάται σε πληθώρα προϊόντων που χρησιμοποιεί ο άνθρωπος στη καθημερινότητά του, όπως αντηλιακές κρέμες, καλλυντικά και πλαστικά προϊόντα. Η ευρεία χρήση της όμως, έχει οδηγήσει σε σημαντικές επιπτώσεις που είναι βλαβερές τόσο για τον ανθρώπινο οργανισμό, όσο και για το περιβάλλον και τους οργανισμούς που ζουν σε αυτό. Όσον αφορά τη νομοθεσία σχετικά με τη χρήση της βενζοφαινόνης-3 σε διάφορα προϊόντα, η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει προβεί σε περαιτέρω μείωση της επιτρεπόμενης συγκέντρωσής της σε αυτά.

Έπειτα από τη διεξαγωγή των πειραμάτων φωτόλυσης της ουσίας σε υδατικά δείγματα υπό την υπεριώδη ακτινοβολία UV-C μήκους κύματος 254 nm και σε εργαστηριακές συνθήκες, συμπεραίνεται ότι η BP-3 παρουσιάζει φωτοσταθερότητα. Η φωτοδιάσπασή της γίνεται με αργό ρυθμό, γεγονός που παρατηρείται σε όλες τις υδατικές μήτρες που εξετάστηκαν. Η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης της ουσίας σε υπερκάθαρο νερό, οδήγησε σε μείωση του ρυθμού φωτοδιάσπασης της και διαπιστώθηκε ότι προκειμένου η αρχική συγκέντρωση των 5 mg/L να φτάσει στο 50% της, η ουσία χρειάζεται να φωτολυθεί πάνω από 7 h. Παρατηρήθηκε ότι η αποδόμηση της ουσίας ακολουθεί κινητική πρώτης τάξεως, ενώ για πιο υψηλές αρχικές συγκεντρώσεις τείνει να ακολουθεί κινητική μηδενικής τάξης. Η προσθήκη χλωριούχου νατρίου στο διάλυμα, έδειξε αύξηση του ρυθμού αποδόμησης της ουσίας, φτάνοντας ποσοστό απομάκρυνσης 34% μετά από 2 h φωτόλυσης του δείγματος. Τέλος, από τη μελέτη του ρυθμού φωτοδιάσπασης σε φυσικά υδατικά δείγματα, και συγκεκριμένα σε νερό ποταμού και θαλάσσης, προέκυψε ότι η ουσία διασπάται ταχύτερα στο θαλασσινό νερό, φτάνοντας 72% απομάκρυνση ύστερα από 120 min ακτινοβολήσης. Ο ρυθμός στο νερό ποταμού δεν παρουσίασε ιδιαίτερη μεταβολή συγκριτικά με αυτόν στο υπερκάθαρο νερό.

Η απολύμανση του νερού με ακτινοβολία UV-C αποτελεί μια αποτελεσματική μέθοδο απομάκρυνσης των μικροοργανισμών και των διάφορων ρύπων που περιέχονται σε αυτό. Παρά την μεγάλη αποτελεσματικότητά της όμως, οδηγεί και στον σχηματισμό παραπροϊόντων, τα οποία ενδέχεται να έχουν μεγάλη τοξικότητα και μπορούν να αποτελέσουν απειλή για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον. Ενδεχομένως ο συνδυασμός της UV-C ακτινοβολίας με μια ή περισσότερες μεθόδους απολύμανσης νερού, είναι πιο αποτελεσματικός ενάντια στα παραπροϊόντα και τη γονική ένωση.

Τέλος, είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι η συμπεριφορά της BP-3 υπό την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας, ενδέχεται να είναι διαφορετική από αυτή που παρουσιάζει όταν φωτολύεται με ακτινοβολία UV-C. Υπάρχει δηλαδή η πιθανότητα να μην παρουσιάζει φωτοσταθερότητα και συνεπώς, να μην παρέχει επαρκή κάλυψη και προστασία από το ηλιακό φως στον άνθρωπο.

Κεφάλαιο 5 Μελλοντικές κατευθύνσεις

Μελλοντικές κατευθύνσεις σχετικά με τη φωτόλυση της βενζοφαινόνης-3 θα μπορούσαν να αποτελέσουν:

- Εξέταση της φωτόλυσης της BP-3 υπό το φυσικό φως του ηλίου.
- Μελέτη του ρυθμού φωτοδιάσπασης της BP-3 με ακτινοβολία σε άλλο μήκος κύματος σε εργαστηριακό επίπεδο.
- Περαιτέρω μελέτη των παραπροϊόντων που σχηματίζονται κατά τη φωτόλυση της BP-3 και έλεγχος της τοξικότητας που έχουν στο περιβάλλον και στον ανθρώπινο οργανισμό.
- Πραγματοποίηση δοκιμών για την εύρεση αποτελεσματικής μεθόδου εξάλειψης των σχηματιζόμενων παραπροϊόντων.

Βιβλιογραφία

- Betancourt J., Gottlieb S., CHEMISTRY LibreTexts (2020).
[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Analytical_Chemistry\)/Instrumental_Analysis/Chromatography/Liquid_Chromatography](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Instrumental_Analysis/Chromatography/Liquid_Chromatography)
(accessed 10 December 2020)
- Calvin Giddings J., Roy A. Keller, Britannica (2020).
<https://www.britannica.com/science/chromatography> (accessed 10 December 2020)
- Capela, D., Vila, M., Llompарт, M., Dagnac, T., García-Jares, C., Alves, A., & Homem, V. (2019). Footprints in the sand – Assessing the seasonal trends of volatile methylsiloxanes and UV-filters. *Marine Pollution Bulletin*, 140(January), 9–16.
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.01.021>
- Celeiro, M., Facorro, R., Dagnac, T., Vilar, V. J. P., & Llompарт, M. (2019). Photodegradation behaviour of multiclass ultraviolet filters in the aquatic environment: Removal strategies and photoproduct identification by liquid chromatography–high resolution mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1596, 8–19.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.02.065>
- Díaz-Cruz, M. S., Molins-Delgado, D., Serra-Roig, M. P., Kalogianni, E., Skoulikidis, N. T., & Barceló, D. (2019). Personal care products reconnaissance in EVROTAS river (Greece): Water-sediment partition and bioaccumulation in fish. *Science of the Total Environment*, 651, 3079–3089. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.008>
- Downs, C. A., Kramarsky-Winter, E., Segal, R., Fauth, J., Knutson, S., Bronstein, O., Ciner, F. R., Jeger, R., Lichtenfeld, Y., Woodley, C. M., Pennington, P., Cadenas, K., Kushmaro, A., & Loya, Y. (2016). Toxicopathological Effects of the Sunscreen UV Filter, Oxybenzone (Benzophenone-3), on Coral Planulae and Cultured Primary Cells and Its Environmental Contamination in Hawaii and the U.S. Virgin Islands. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 70(2), 265–288.
<https://doi.org/10.1007/s00244-015-0227-7>
- Gong, P., Yuan, H., Zhai, P., Xue, Y., Li, H., Dong, W., & Mailhot, G. (2015). Investigation on the degradation of benzophenone-3 by UV/H₂O₂ in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 277, 97–103. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.078>
- Kawaguchi, M., Ito, R., Honda, H., Endo, N., Okanouchi, N., Saito, K., Seto, Y., & Nakazawa, H. (2008). Simultaneous analysis of benzophenone sunscreen compounds in water sample by stir bar sorptive extraction with in situ derivatization and thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1200(2), 260–263.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.05.084>
- Kourounioti, E., Psillakis, E., & Vione, D. (2019). UV-induced transformation of 2,3-dibromo-5,6-dimethyl-1,4-benzoquinone in water and treated wastewater. *Environmental Research*, 175(May), 343–350. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.05.018>
- Lee, Y. M., Lee, G., Kim, M. K., & Zoh, K. D. (2020). Kinetics and degradation mechanism of Benzophenone-3 in chlorination and UV/chlorination reactions. *Chemical Engineering Journal*, 393(November 2019), 124780. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124780>
- Lee, Y. M., Lee, G., & Zoh, K. D. (2021). Benzophenone-3 degradation via UV/H₂O₂ and

- UV/persulfate reactions. *Journal of Hazardous Materials*, 403(July 2020), 123591. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123591>
- Li, Y., Qiao, X., Zhou, C., Zhang, Y. nan, Fu, Z., & Chen, J. (2016). Photochemical transformation of sunscreen agent benzophenone-3 and its metabolite in surface freshwater and seawater. *Chemosphere*, 153, 494–499. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.080>
- Liu, Y. S., Ying, G. G., Shareef, A., & Kookana, R. S. (2011). Photostability of the UV filter benzophenone-3 and its effect on the photodegradation of benzotriazole in water. *Environmental Chemistry*, 8(6), 581–588. <https://doi.org/10.1071/EN11068>
- Lozano, C., Matallana-Surget, S., Givens, J., Nouet, S., Arbuckle, L., Lambert, Z., & Lebaron, P. (2020). Toxicity of UV filters on marine bacteria: Combined effects with damaging solar radiation. *Science of the Total Environment*, 722, 137803. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137803>
- Luo, J., Liu, T., Zhang, D., Yin, K., Wang, D., Zhang, W., Liu, C., Yang, C., Wei, Y., Wang, L., Luo, S., & Crittenden, J. C. (2019). The individual and Co-exposure degradation of benzophenone derivatives by UV/H₂O₂ and UV/PDS in different water matrices. *Water Research*, 159, 102–110. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.05.019>
- Negreira, N., Canosa, P., Rodríguez, I., Ramil, M., Rubí, E., & Cela, R. (2008). Study of some UV filters stability in chlorinated water and identification of halogenated by-products by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1178(1–2), 206–214. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.11.057>
- Rahman, M. M., Marwani, H. M., Alshehri, A. A., Albar, H. A., Bisquert, J., & Asiri, A. M. (2016). Room temperature stable ClPrNTf₂ ionic liquid utilizing for chemical sensor development. *Journal of Organometallic Chemistry*, 811, 74–80. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2016.03.014>
- Ramos, S., Homem, V., Alves, A., & Santos, L. (2016). A review of organic UV-filters in wastewater treatment plants. *Environment International*, 86, 24–44. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.10.004>
- Rubio, L., Valverde-Som, L., Sarabia, L. A., & Ortiz, M. C. (2019). Improvement in the identification and quantification of UV filters and additives in sunscreen cosmetic creams by gas chromatography/mass spectrometry through three-way calibration techniques. *Talanta*, 205(July), 120156. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120156>
- Serpone, N., Dondi, D., & Albini, A. (2007). Inorganic and organic UV filters: Their role and efficacy in sunscreens and suncare products. *Inorganica Chimica Acta*, 360(3), 794–802. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2005.12.057>
- Sun, X., Wei, D., Liu, W., Geng, J., Liu, J., & Du, Y. (2019). Formation of novel disinfection by-products chlorinated benzoquinone, phenyl benzoquinones and polycyclic aromatic hydrocarbons during chlorination treatment on UV filter 2,4-dihydroxybenzophenone in swimming pool water. *Journal of Hazardous Materials*, 367(January), 725–733. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.01.008>
- Tarazona, I., Chisvert, A., & Salvador, A. (2013). Determination of benzophenone-3 and its main metabolites in human serum by dispersive liquid-liquid microextraction followed by liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Talanta*, 116, 388–395. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.05.075>

- Tsui, M. M. P., Leung, H. W., Wai, T. C., Yamashita, N., Taniyasu, S., Liu, W., Lam, P. K. S., & Murphy, M. B. (2014). Occurrence, distribution and ecological risk assessment of multiple classes of UV filters in surface waters from different countries. *Water Research*, 67, 55–65. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.09.013>
- University of Central Florida (2015). Phys.Org . “Sunscreen is proven toxic to coral reefs”. <https://phys.org/news/2015-10-lathering-sunscreen-cancer-killing-coral-reefs.html> (accessed 22 November 2020)
- Uvfab, <https://www.uvfab.com/uv-spectrum-and-applications/> (accessed 29 November 2020)
- Εμμανουήλ Δασενάκης (2015). «Χημεία Περιβάλλοντος. Φυτοφάρμακα», https://opencourses.uoa.gr/modules/document/file.php/CHEM3/%CE%94%CE%B9%CE%B4%CE%B1%CE%BA%CF%84%CE%B9%CE%BA%CF%8C%20%CF%80%CE%B1%CE%BA%CE%AD%CF%84%CE%BF/%CE%A0%CE%B1%CF%81%CE%BF%CF%85%CF%83%CE%B9%CE%AC%CF%83%CE%B5%CE%B9%CF%82/PDF/EnvChem_2015_6_PPPs.pdf (accessed 28 November 2020)
- Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης (2009). <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EL/TXT/PDF/?uri=CELEX:32009R1223&from=EN> (accessed 27 November 2020)
- Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης (2017). <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32017R0238&rid=7> (accessed 27 November 2020)
- Θεοδωράτου Αγγελική (2005). «Απολύμανση του πόσιμου νερού: Προχωρημένες μέθοδοι εναλλακτικές του χλωρίου», <https://hellanicus.lib.aegean.gr/bitstream/handle/11610/14879/file0.pdf?sequence=1> (accessed 29 November 2020)
- Μανασσής Μήτρακας (2016). *Ποιοτικά χαρακτηριστικά και επεξεργασία νερού*, Εκδόσεις Τζιόλα, 2^η έκδοση του βιβλίου
- Τουλόγλου Στέφανος (2020). <https://stefouloglou.blogspot.com/2020/05/uv-c.html> (accessed 29 November 2020)