



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΥΔΑΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΠΟΔΟΜΗΣΗ ΤΗΣ ΝΙΚΟΤΙΝΗΣ ΜΕ ΤΗΝ ΧΡΗΣΗ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΜΕΝΟΥ, ΥΠΟ
ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΤΗ ΗΛΙΑΚΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ, ΥΠΕΡΘΕΙΙΚΟΥ ΝΑΤΡΙΟΥ

ΤΗΣ:
ΝΑΚΑ ΑΛΕΞΑΝΔΡΑ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ:
ΨΥΛΛΑΚΗ ΕΛΕΥΘΕΡΙΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:
ΨΥΛΛΑΚΗ ΕΛΕΥΘΕΡΙΑ
ΓΙΑΝΝΗΣ ΑΠΟΣΤΟΛΟΣ
ΤΥΡΟΒΟΛΑ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑ

ΧΑΝΙΑ, ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2022

"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".

Περίληψη

Η νικοτίνη είναι ένα τοξικό αλκαλοειδές το οποίο συναντάται σε μεγάλες ποσότητες στα φύλλα καπνού αλλά και σε διάφορα φυτά, όπως σε μέλη της οικογένειας Solanaceae και Camellia Sinensis. Ως σημαντικός αναδυσόμενος ρύπος, ανιχνεύεται σε μεγάλες συγκεντρώσεις στο υδάτινο οικοσύστημα, με κύριες πηγές εισροής της, τις ανθρώπινες απεκκρίσεις από τα ούρα των καπνιστών και την έκλυση από τα απορριπτόμενα απόβλητα προϊόντων καπνού. Η περιβαλλοντική ρύπανση, που προκαλείται από αναδυσόμενους ρύπους χρήζει ιδιαίτερης προσοχής και για αυτό η ανάπτυξη των τεχνικών, Προηγμένων Διεργασιών Οξειδωσης, βασιζόμενες στα ενεργοποιημένα υπερθεϊκά έχει ευρεία περιβαλλοντική σημασία στην αποδόμηση και ανοργανοποίηση των ρύπων αυτών. Με γνώμονα τα παραπάνω, η παρούσα διπλωματική εργασία, μελετά την έμμεση αποδόμηση της νικοτίνης με χρήση υπερθεϊκού νατρίου, ενεργοποιημένου από ηλιακή ακτινοβολία, σε απλές και πιο πολύπλοκες περιβαλλοντικές μήτρες. Για την ποσοτική ανάλυση της παρούσας έρευνας, χρησιμοποιήθηκε σύστημα Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Ανάλυσης συζευγμένο με Φασματοσκοπία Μάζας.

Αρχικά, μελετήθηκε η επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας στην έμμεση αποδόμηση του αλκαλοειδούς σε υπερκάθαρο νερό και ανιχνεύτηκε η βέλτιστη δόση οξειδωτικού παράγοντα, με τον ρυθμό της αντίδρασης να ακολουθεί κινητική ψευδο-πρώτης τάξης. Κατόπιν, μελετήθηκαν διάφοροι περιβαλλοντικοί παράγοντες που θα μπορούσαν να επηρεάσουν τον υποβιβασμό της οργανικής ένωσης. Η κινητική της έμμεσης φωτοαποδόμησης, δείχνει να είναι άμεσα εξαρτώμενη από το pH του διαλύματος και να καταγράφει ταχύτερες κινητικές σε αλκαλικό εύρος. Η επίδραση 3,5% NaCl, δεν φάνηκε να επηρεάζει την αντίδραση, σε αντίθεση με τα χουμικά οξέα που την καθυστερούν ελαφρώς και τα 100 mg L⁻¹ βουτανόλης που καταστέλλουν ολοσχερώς την αποδόμηση του ρύπου, δεσμεύοντας τις κυρίαρχες δραστικές ρίζες του SPS. Τέλος, από τα φυσικά ύδατα που μελετήθηκαν, μόνο το βρόχινο νερό επιβραδύνει την αντίδραση λόγω του όξινου pH, ενώ οι υπόλοιπες περιβαλλοντικές μήτρες εμφανίζουν άριστα αποτελέσματα στην φωτοαποδόμηση της νικοτίνης, επιβεβαιώνοντας την σημασία της έμμεσης φωτόλυσης στα ηλιόλουστα επιφανειακά νερά και τα λύματα.

Abstract

Nicotine is a toxic alkaloid found in large quantities in tobacco leaves but also in other plants such as the Solanaceae and Camelia Sinensis category. As an important emerging contaminant, it is detected in large concentration in the aquatic system with its main sources of inflow deriving from human urination waste as long as the flushing washout from the disposal of tobacco products. Environmental pollution that is caused from emerging contaminant need particular attention justifying as to why the development of technical Advanced Oxidation Processes, based on activated persulfate, has a wide range of environmental matter in the deconstruction of those pollutants. Given the above, the following dissertation studies the indirect degradation of nicotine using sodium persulfate, which is activated from solar radiation, in simplified but also complicated environmental matrices. From the quantitative chemical analysis, of this dissertation, High Performance Liquid Chromatography along with Mass Spectrometry were used respectively.

Firstly, the effect of solar radiation was studied in the indirect degradation of this alkaloid in ultra-pure water and the maximum dose of oxidizing agents was detected, with the rhythm of the reaction to be following the kinetic of pseudo-first order. Secondly, various environmental factors have been in the subject of study that could possibly influence the downgrade of organic compounds. The kinetic, of this indirect photodegradation, is showing to be not only directly dependent from the solution pH but also recording higher speeds in an alkaloid range. The solution 3.5% NaCl, did not appear to affect the reaction, in contrast with the Humid Acids, that are slightly slowing it down and the 100 mg L⁻¹ of Butanol have shown to solely suspend the degradation of this pollutant, binding the dominant reactive radicals of SPS. Finally, from the natural aquatic systems that were studied, only rainwater seemed to suppress the degradation of nicotine due to its acidic pH, whereas the rest of environmental matrices show excellent results towards the photodegradation of nicotine, verifying the significance of indirect photolysis to the sunny surface water and wastewater.

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο του προγράμματος προπτυχιακών σπουδών της Σχολής Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης και τα πειράματα διεξήχθησαν στο εργαστήριο Υδατικής Χημείας.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω την καθηγήτρια κ. Ψυλλάκη Ελευθερία για την εμπιστοσύνη, την συνεργασία, την γνώση και τη καθοδήγηση που μου προσέφερε καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας εργασίας. Πολύτιμη, υπήρξε η συμβολή της Κανδυλιώτη Ιρίνας, που με την επιμονή, την υπομονή και τις συμβουλές της, με βοήθησε τόσο κατά την προσαρμογή μου στο εργαστήριο όσο και στη συγγραφή της διπλωματικής εργασίας. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, τον κ. Γιαννή Απόστολο και την κ. Τυροβολά Κωνσταντίνα για τον χρόνο που διέθεσαν.

Ευγνώμων είμαι στις φίλες μου, που πορευτήκαμε παρέα στο ταξίδι των φοιτητικών μας χρόνων. Τέλος, το μεγαλύτερο και το πιο ουσιώδες «ευχαριστώ» το αξίζουν οι γονείς μου, Δημήτρης και Ελένη, που με στήριξαν ηθικά και οικονομικά τόσα χρόνια, παρά τις όποιες δυσκολίες.

Περιεχόμενα

Περίληψη	4
Abstract.....	5
Ευχαριστίες	6
Κατάλογος Εικόνων.....	9
Κατάλογος Πινάκων.....	9
Κατάλογος Γραφημάτων.....	10
1.Εισαγωγή.....	11
1.1 Νικοτίνη.....	12
1.1.1 Ορισμός, προέλευση και φυσικοχημικές ιδιότητες	12
1.1.2 Η νικοτίνη στον ανθρώπινο οργανισμό.....	14
1.1.3 Τύχη της νικοτίνη στο υδάτινο περιβάλλον.....	15
1.2 Προηγμένες διεργασίες οξείδωσης	16
1.2.1 Χημεία υπερθεικών ιόντων.....	17
1.3 Υπερθεικό Νάτριο ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ – SPS)	18
1.3.1. Φυσικές και χημικές ιδιότητες.....	18
1.3.2. Μηχανισμοί υπερθεικών αντιδράσεων.....	19
1.3.3. Ενεργοποίηση υπερθεικού ανιόντος.....	20
1.4 Ακτινοβολία	24
1.5 Φωτοαποδόμηση.....	24
1.6 Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Πίεσης (High Performance Liquid Chromatography – HPLC).....	25
1.7 Φασματομετρία Μάζας (Mass Spectrometry-MS)	27
1.7.1 Διαδικασία ιονισμού με ηλεκτροψεκασμό υπό ατμοσφαιρική πίεση (ESI+APCI).....	27
1.7.2 Ανάλυση μάζας- Τετράπολο.....	28
1.8 Σκοπός και αναγκαιότητα της έρευνας.....	29
2. Πειραματικό μέρος	30
2.1 Αντιδραστήρια και όργανα.....	30
2.1.1 Αντιδραστήρια.....	30
2.1.2 Όργανα- Συσκευές.....	30
2.2 Παρασκευή Διαλυμάτων	30
2.2.1 Παρασκευή πρότυπου διαλύματος.....	30
2.2.2 Παρασκευή διαλυμάτων για τη πρώτη σειρά πειραμάτων	31
2.2.3 Παρασκευή διαλυμάτων για τη δεύτερη σειρά πειραμάτων.....	31
2.3 Χαρακτηριστικά των φυσικών υδατικών δειγμάτων	32
2.4 Φωτοδιάσπαση νικοτίνης με προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας SUNTEST CPS+	32

2.5 Περιγραφή μεθόδου ανάλυσης HPLC-MS.....	33
3.Αποτελέσματα και Συζήτηση.....	35
3.1 Κινητική των διεργασιών αποδόμησης.....	35
3.2 Προκαταρκτικά πειράματα.....	36
3.3 Επίδραση της συγκέντρωσης της νικοτίνης στην έμμεση φωτοαποδόμηση της υπό την παρουσία υπερθειικού νατρίου $Na_2S_2O_8$	36
3.4 Επίδραση της συγκέντρωσης του υπερθειικού νατρίου στην έμμεση φωτοαποδόμηση υδατικού διαλύματος νικοτίνης	38
3.5 Επίδραση του pH στην έμμεση φωτοαποδόμηση υδατικού διαλύματος νικοτίνης υπό την παρουσία υπερθειικού νατρίου	40
3.6 Επίδραση διαλυμένων ειδών στην έμμεση φωτοαποδόμηση υδατικού διαλύματος νικοτίνης υπό την παρουσία υπερθειικού νατρίου.....	42
3.7 Επίδραση διαφόρων περιβαλλοντικών μητρών στην έμμεση φωτοαποδόμηση νικοτίνης υπό την παρουσία υπερθειικού νατρίου.....	44
4.Συμπεράσματα	47
5. Βιβλιογραφία.....	48

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1: Χημική δομή Νικοτίνης [10].....	12
Εικόνα 2: Οξεοβασικά είδη νικοτίνης: α) διπρωτονιωμένη β) μονοπρωτονιωμένη γ) μη πρωτονιωμένη [14]	13
Εικόνα 3: Δομές νικοτίνης και των μεταβολιτών της στα ούρα και του αλκαλοειδούς του καπνού N-Formylornicotine[19].....	14
Εικόνα 4: Χημική ένωση υπερθεικού νατρίου	18
Εικόνα 5: Δομή υπερθεικού ανιόντος (S₂O₈²⁻ –) PS.....	19
Εικόνα 6: Διαφορετικές μέθοδοι ενεργοποίησης υπερθεικών για την αποικοδόμηση οργανικών ενώσεων[49].....	21
Εικόνα 7: Φάσμα ακτινοβολίας.....	24
Εικόνα 8: Τυπική διάταξη υγρού χρωματογράφου υψηλής πίεσης[60].....	26
Εικόνα 9: Σχηματική αναπαράσταση για φασματόμετρο μάζας μονού τετραπόλου	28
Εικόνα 10: Γυάλινα φιαλίδια για ανάλυση στο HPLC	31
Εικόνα 11: Προσομοιωτής ηλιακής ακτινοβολίας SUNTEST CPS+	33
Εικόνα 12: Σύστημα υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης συζευγμένο με φασματοσκοπία μάζας	34

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1: Φυσικοχημικές ιδιότητες Νικοτίνης [6]-[15].....	13
Πίνακας 2: Φυσικοχημικές ιδιότητες υπερθεικού νατρίου[44].....	19
Πίνακας 3: Φυσικά χαρακτηριστικά περιβαλλοντικών δειγμάτων	32
Πίνακας 4: Κινητική K - Συντελεστής R₂ - Χρόνος ημιζωής t_{1/2} της επίδραση της συγκέντρωσης νικοτίνης στην έμμεση φωτοαποδόμηση της σε υδατική μήτρα υπερκάθαρου νερού με προσθήκη 500 mg L ⁻¹ SPS	37
Πίνακας 5: Κινητική- k- Συντελεστής R₂ - Χρόνος ημιζωής t_{1/2} της επίδρασης της συγκέντρωσης SPS στην έμμεση φωτοαποδόμηση 20 mg L ⁻¹ νικοτίνης σε υδατική μήτρα υπερκάθαρου νερού	40
Πίνακας 6: Κινητική- k- Συντελεστής R₂ - Χρόνος ημιζωής t_{1/2} της επίδραση pH στην έμμεση φωτοαποδόμηση 20 mg L ⁻¹ νικοτίνης σε υδατική μήτρα υπερκάθαρου νερού με προσθήκη 500 mg L ⁻¹ SPS	42
Πίνακας 7: Κινητική- k- Συντελεστής R₂ - Χρόνος ημιζωής t_{1/2} της επίδραση διαλυμένων ειδών στην έμμεση φωτοαποδόμηση 20 mg L ⁻¹ νικοτίνης σε υδατική μήτρα υπερκάθαρου νερού με προσθήκη 500 mg L ⁻¹ SPS.....	44
Πίνακας 8: Κινητική- k- Συντελεστής R₂ - Χρόνος ημιζωής t_{1/2} της επίδρασης περιβαλλοντικών μητρών στην έμμεση φωτοαποδόμηση 20 mg L ⁻¹ νικοτίνης σε με προσθήκη 500 mg L ⁻¹ SPS.....	46

Κατάλογος Γραφημάτων

Γράφημα 1: Επίδραση της συγκέντρωσης νικοτίνης στην έμμεση φωτοαποδόμησης της.....	36
Γράφημα 2: Κινητική ψευδο-πρώτης τάξης της έμμεσης φωτοαποδόμησης της νικοτίνης	37
Γράφημα 3: Αρχικός ρυθμός αποδόμησης της νικοτίνης συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης.....	38
Γράφημα 4: Επίδραση της συγκέντρωσης SPS στην έμμεση φωτοαποδόμηση 20 mg L ⁻¹ νικοτίνης	39
Γράφημα 5: Κινητική ψευδο-πρώτης τάξης της έμμεσης φωτοαποδόμησης της 20 mg L ⁻¹ νικοτίνης.....	39
Γράφημα 6: Επίδραση pH στην έμμεση φωτοαποδόμηση 20 mg L ⁻¹ νικοτίνης σε υδατική μήτρα υπερκάθαρου νερού με προσθήκη 500 mg L ⁻¹ SPS.....	41
Γράφημα 7: Κινητική ψευδο-πρώτης τάξης της έμμεσης φωτοαποδόμησης 20 mg L ⁻¹ νικοτίνης σε υδατική μήτρα υπερκάθαρου νερού με προσθήκη 500 mg L ⁻¹ SPS υπό την επίδραση διαφορετικών pH	41
Γράφημα 8: Επίδραση διαλυμένων ειδών στην έμμεση φωτοαποδόμηση 20 mg L ⁻¹ νικοτίνης σε υδατική μήτρα υπερκάθαρου νερού με προσθήκη 500 mg L ⁻¹ SPS.....	43
Γράφημα 9: Κινητική ψευδο-πρώτης τάξης της έμμεσης φωτοαποδόμησης 20 mg L ⁻¹ νικοτίνης σε υδατική μήτρα υπερκάθαρου νερού με προσθήκη 500 mg L ⁻¹ SPS υπό την επίδραση διαφορετικών διαλυμένων ειδών.....	43
Γράφημα 10: Επίδραση περιβαλλοντικών μητρών στην έμμεση φωτοαποδόμηση 20 mg L ⁻¹ νικοτίνης σε με προσθήκη 500 mg L ⁻¹ SPS	45
Γράφημα 11: Κινητική ψευδο-πρώτης τάξης της έμμεσης φωτοαποδόμησης 20 mg L ⁻¹ νικοτίνης σε περιβαλλοντικές μήτρες με προσθήκη 500 mg L ⁻¹ SPS.....	45

1.Εισαγωγή

Η παρουσία οργανικών ενώσεων στο περιβάλλον και ιδιαίτερα στο νερό αποτελεί μείζον περιβαλλοντικό πρόβλημα, με την λίστα των επικίνδυνων και τοξικών οργανικών ενώσεων να διευρύνεται συνεχώς. Η εισροή των οργανικών ρύπων στο υδάτινο περιβάλλον τυχαίνει διαφόρων οδών, μεταξύ των οποίων η άμεση απόρριψη μέσω μονάδων επεξεργασίας λυμάτων, χωματερών, ανθράκινων και ζωικών αποβλήτων[1]. Σήμερα, έχουν εφαρμοστεί και αναπτυχθεί πληθώρα συγχρόνων μεθόδων ανίχνευσης και αντιμετώπισης της ρύπανσης και διάφορες περιβαλλοντικές μελέτες επικεντρώνονται στην τύχη των αναδυόμενων ρύπων μετά την είσοδο τους στο υδάτινο περιβάλλον. Οι οργανικοί ρύποι στο περιβάλλον υποβάλλονται σε μια σειρά από φυσικές, βιολογικές και χημικές διεργασίες, με την φωτοαποδόμηση να διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην εξέλιξη τους[2].

Τα φαρμακευτικά περιβαλλοντικά υπολείμματα και οι πιθανές τοξικές τους επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία και το οικοσύστημα έχουν αναγνωριστεί ως ένας από τους αναδυόμενους τομείς στην περιβαλλοντική χημεία, γεγονός που οφείλεται στη συχνά παρόμοια φυσικοχημική συμπεριφορά με άλλα επιβλαβή ξеноβιότικα που είναι ανθεκτικά ή προκαλούν δυσμενείς επιπτώσεις. Επιπλέον, η συνεχής εισαγωγή τους στο περιβάλλον, τα καθιστά «ψευδοανθεκτικούς» με μεγαλύτερους χρόνους ημιζωής, σε αντίθεση, με τους ελεγχόμενους ρύπους. Η εμφάνιση των φαρμακευτικών προϊόντων και των μεταβολιτών τους στο περιβάλλον ακόμη και σε χαμηλά επίπεδα, συγκεντρώσεων της τάξης των ng L^{-1} , μπορούν να προκαλέσουν τοξικές επιδράσεις[2].

Τα τελευταία χρόνια, η νικοτίνη εμφανίζεται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στο περιβάλλον λόγω της ταχείας ανάπτυξης, κυρίως, του καπνίσματος. Από ατμοσφαιρικής απόψεως, ο σχηματισμός αερολύματος από την ετερογενή χημεία της νικοτίνης έχει αναλυθεί εκτενώς. Ωστόσο, η νικοτίνη ανιχνεύεται σε μεγάλες ποσότητες και στο υδάτινο σύστημα, εντάσσοντάς την στους αναδυόμενους ρύπους.

Ο όρος «αναδυόμενοι ρύποι» αναφέρεται σε ουσίες που δεν είναι προς το παρόν γνωστό ότι είναι επικίνδυνες για τα υδάτινα συστήματα, αλλά έχουν χαρακτηριστικά όπως η ικανότητα βιοσυσσώρευσης, η ανθεκτικότητα στο περιβάλλον και η τοξικότητα που υποδηλώνουν ότι θα μπορούσαν να επηρεάσουν την ακεραιότητα του νερού[3].

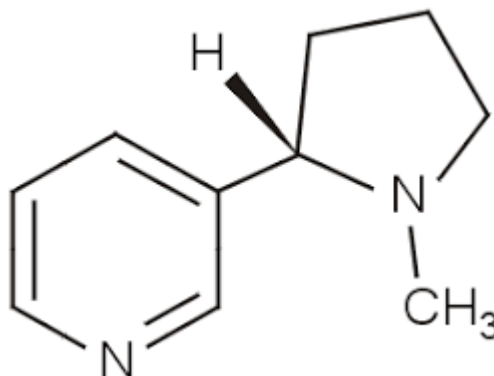
Η διαρκής αύξηση των συγκεντρώσεων των αναδυόμενων ουσιών και η ανεπάρκεια των συμβατικών τεχνολογιών επεξεργασίας λυμάτων υπαινίσσονται την ανάγκη για ανάπτυξη νέων, φιλικών προς το περιβάλλον και πιο αποτελεσματικών τεχνικών επεξεργασίας. Τα τελευταία χρόνια, οι Προηγμένες Διεργασίες Οξειδωσης (ΠΔΟ) έχουν προταθεί ως αποτελεσματικές διεργασίες για την αποδόμηση και την ανοργανοποίηση οργανικών ενώσεων υπό την επίδραση καταλύτη ή ενέργειας και ισχυρών οξειδωτικών παραγόντων. Τα οξειδωτικά που χρησιμοποιούνται εκτενώς είναι το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) και το υπερθειικό νάτριο ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)[4].

1.1 Νικοτίνη

1.1.1 Ορισμός, προέλευση και φυσικοχημικές ιδιότητες

Η νικοτίνη είναι ένα τοξικό αλκαλοειδές που συναντάται σε μεγάλες ποσότητες στο φυτό του καπνού και αποτελεί το πιο σημαντικό συστατικό στα προϊόντα του[5]. Η περιεκτικότητα σε νικοτίνη των ξηρών φύλλων του καπνού κυμαίνεται από 0.6% έως 3% ενώ αποτελεί προστατευτική ουσία του φυτού έναντι των εντόμων[6]. Στο φυτό του καπνού αντιπροσωπεύει το 98% των συνολικών αλκαλοειδών ωστόσο νικοτίνη περιέχουν και άλλα φυτά όπως άλλα μέλη της οικογένειας των σολανιδών (Solanaceae) όπως πατάτες, τομάτες, μελιτζάνες, πιπεριές τσίλι και μέλη της οικογένειας *Camellia sinensis* όπως προϊόντα τσαγιού[7]. Μάλιστα, έχουν γίνει έρευνες σε ποικιλίες μαύρων και πράσινων τσαγιών για την εκτίμηση της περιεκτικότητας σε νικοτίνη[8].

Το μόριο της νικοτίνης αποτελείται από έναν αρωματικό εξαμελή δακτύλιο πυριδίνης και έναν κορεσμένο πενταμελή δακτύλιο πυρρολιδίνης, ο οποίος έχει επιπλέον ένα μεθύλιο ως υποκαταστάτη στο άτομο αζώτου, ενωμένους με έναν δεσμό άνθρακα- άνθρακα[9]. Ως αζωτούχος βάση σχηματίζει άλατα με οξέα, διαλυτά στο νερό και συνήθως τοξικά. Στο νερό συναντάται ως άλας με διάφορα οξέα όπως το κιτρικό και το μηλικό οξύ. Είναι χειρόμορφη ένωση, επομένως απαντάται σε δύο εναντιομερείς μορφές, την S- νικοτίνη και την R-νικοτίνη, εκ των οποίων μόνο η S σχηματίζει βιολογική δράση. Ο χημικός της τύπος είναι $C_{10}H_{14}N_2$ και η συντακτική της ονομασία 3-(1-μεθυλο-2-πυρρολιδινυλο)πυριδίνη[6].



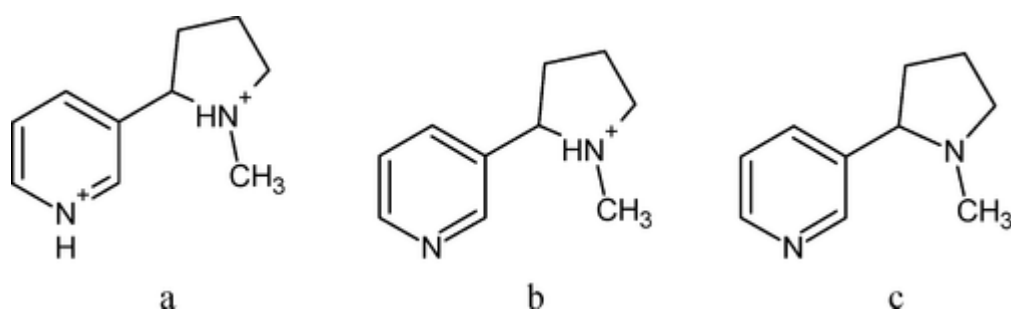
Εικόνα 1: Χημική δομή Νικοτίνης [10]

Η σύσταση της είναι ένα υγροσκοπικό, υδατοδιαλυτό άχρωμο έως υποκίτρινο ελαιώδες υγρό, με καυστική και πικρή γεύση και ελαφριά πυριδινική οσμή, σχεδόν άοσμη ενώ είναι σχετικά εύφλεκτη[6]. Το αλκαλοειδές είναι τοξικό κατά την εισπνοή, την κατάποση και την επαφή με το δέρμα και η θανατηφόρος δια του στόματος δόση για τον άνθρωπο είναι περίπου 40–60 mg[11], ενώ ύστερα από πειράματα στα ποντίκια είναι 0.3 mg kg^{-1} ενδοφλεβίως[6].

Στην καθαρή της μορφή είναι ταχείας δράσης και έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως ως γεωργικό εντομοκτόνο ενάντια σε αφίδες, θρίπες, μύγες και άλλα μυζητικά έντομα σε μια σειρά από καλλιέργειες, συμπεριλαμβανομένων των φρούτων, των αμπελιών και των λαχανικών[11]. Ωστόσο, αν και είναι φυσικό εντομοκτόνο που παράγεται από τα φυτά, τα εντομοκτόνα με βάση τη νικοτίνη έχουν απαγορευτεί στις Η.Π.Α από το 2001 προκειμένου να αποτραπεί η ρύπανση των τροφίμων από τα υπολείμματα της[12]. Η Υπηρεσία Προστασίας

του Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (EPA) έχει συμπεριλάβει τη νικοτίνη στον κατάλογο τοξικών απελευθερώσεων ήδη από το 1995[13].

Η νικοτίνη είναι ένα διπρωτικό οξύ με $pK_{a1}=3.37\pm0.02$ και $pK_{a2}=8.07\pm0.02$. Σε τιμές pH κάτω από 3.37, η διπρωτονιωμένη νικοτίνη είναι το κύριο είδος. Μεταξύ των τιμών pH 3.37 και 8.07, κυριαρχεί η μονοπρωτονιωμένη νικοτίνη ενώ σε τιμές pH μεγαλύτερες από 8.07, η ουδέτερη μορφή νικοτίνης υπάρχει στη μεγαλύτερη ποσότητα. Αυτές οι τρεις μορφές νικοτίνης μπορούν να υποστούν άμεση και έμμεση φωτόλυση με διαφορετικούς ρυθμούς. Επιπλέον, η φορτισμένη φύση των διπρωτονιωμένων και μονοπρωτονιωμένων μορφών μπορεί να οδηγήσει σε αλλαγές στη χημική δραστηριότητα ως συνάρτηση της ιοντικής ισχύος[14].



Εικόνα 2: Οξεοβασικά είδη νικοτίνης: a) διπρωτονιωμένη b) μονοπρωτονιωμένη c) μη πρωτονιωμένη [14]

Διάφορες φυσικοχημικές ιδιότητες της νικοτίνης καταγράφονται στον παρακάτω πίνακα.

Χαρακτηριστικά	Τιμές
Μοριακός Τύπος	$C_{10}H_{14}N_2$
Σχετική μοριακή μάζα	$162.23 \frac{g}{mol}$
Σημείο βρασμού	$247^{\circ}C$ (στα 745mm Hg)
Σημείο πήξης	$-79^{\circ}C$
Πυκνότητα	$1.0097 \frac{g}{cm^3}$ ($20^{\circ}C$)
pH	8-8.5 ($20^{\circ}C$)
pK_{a1}	3.37 ± 0.02 ($20^{\circ}C$)
pK_{a2}	8.07 ± 0.02 ($20^{\circ}C$)
Λόγος κατανομής (οκτανόλη/ νερό) ως logPOW	1.2

Πίνακας 1: Φυσικοχημικές ιδιότητες Νικοτίνης [6]-[15]

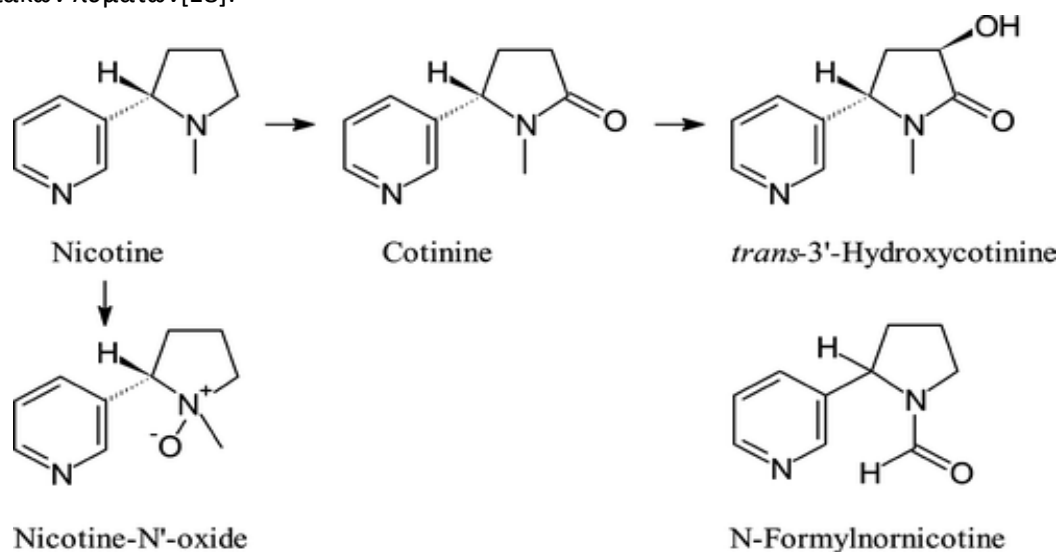
Η κατανομή και η τύχη των υπολειμμάτων νικοτίνης στο περιβάλλον εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως η συγκέντρωσή τους, το pH, η θερμοκρασία, το επίπεδο ηλιακής ακτινοβολίας και οι φυσικοχημικές της ιδιότητες. Η γνώση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους είναι σημαντική αφού μπορούν να προβλέψουν την παρουσία τους σε διάφορα περιβαλλοντικά διαμερίσματα[10].

1.1.2 Η νικοτίνη στον ανθρώπινο οργανισμό

Στον ανθρώπινο οργανισμό η νικοτίνη, ως κύριο αλκαλοειδές του καπνού, εισάγεται μέσω του καπνίσματος. Ο εθισμός, η δημοτικότητα του και οι μη φαρμακευτικές ιδιότητες του, καθιστούν το κάπνισμα ένα από τα ευρέως χρησιμοποιούμενα νόμιμα ναρκωτικά, με περίπου 1.3 δισεκατομμύρια χρήστες παγκοσμίως[12]. Τα αποτσίγαρα περιέχουν ένα μείγμα ουσιών με τοξικές επιδράσεις στους οργανισμούς, κυρίως βαρέα μέταλλα, πολυκυκλικές αρωματικές ενώσεις, αιθυλική φαινόλη και νικοτίνη[16]. Το κάπνισμα έχει άριστα τεκμηριωμένες αρνητικές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία καθώς ευθύνεται για το 90% των περιπτώσεων καρκίνου του πνεύμονα, το 75% των περιπτώσεων χρόνιας βρογχίτιδας και εμφυσήματος και το 25% των περιπτώσεων ισχαιμικής καρδιοπάθειας[15]. Η νικοτίνη απορροφάται εύκολα από το δέρμα, τις κυψελίδες των πνευμόνων, το λεπτό έντερο και την ουροδόχο κύστη, περνάει μέσω του πλακούντα στο έμβρυο με συνέπεια ισχυρές τερατογόνες και γονιδοτοξικές μεταλλάξεις, ενώ σχετίζεται με καρδιαγγειακές παθήσεις και δρα στο κεντρικό νευρικό σύστημα[16].

Νικοτίνη μπορεί, επίσης, να εισέλθει στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω θεραπειών υποκατάστασης της (αυτοκόλλητα, τσίχλες), ηλεκτρονικά τσιγάρα και από φυτά που περιέχουν νικοτίνη (μέλη της οικογένειας Solanaceae και της οικογένειας Camellia sinensis)[8]. Επιπλέον, οι άνθρωποι εκτίθενται στη νικοτίνη άθελα τους με το παθητικό κάπνισμα. Περίπου 5.5 τρισεκατομμύρια τσιγάρα παράγονται παγκοσμίως κάθε χρόνο από την καπνοβιομηχανία. Η ετήσια παγκόσμια κατανάλωση της ουσίας υπολογίζεται σε 50 χιλιάδες τόνους, αν ληφθεί υπόψιν ότι η τυπική περιεκτικότητα σε νικοτίνη ανά τσιγάρο είναι 8mg και το αλκαλοειδές θα κατατασσόταν ως χημική ουσία υψηλού όγκου παραγωγής σε περίπτωση που ήταν συνθετική ένωση[15].

Μόλις εισέλθει στο σώμα, μεταβολίζεται στο ήπαρ εκτενώς με οξειδωτικούς ενζυματικούς μετασχηματισμούς, κυρίως σε πρωτογενείς μεταβολίτες N'-οξειδίο της νικοτίνης (4–7%) και κοτινίνη (70–80%), οι οποίοι στη συνέχεια μεταβολίζονται περαιτέρω, αφήνοντας μόνο το 10–15% της κοτινίνης να απεκκρίνεται αμετάβλητο. Ο κύριος μεταβολίτης της κοτινίνης είναι η *trans*-3'-υδροξυκοτινίνη[10][17]. Αυτοί οι μεταβολίτες τελικά απεκκρίνονται με τα ούρα και εισέρχονται στα φυσικά ύδατα μέσω της απόρριψης οικιακών λυμάτων[18].



Εικόνα 3: Δομές νικοτίνης και των μεταβολιτών της στα ούρα και του αλκαλοειδούς του καπνού N-Formylnornicotine[19]

1.1.3 Τύχη της νικοτίνης στο υδάτινο περιβάλλον

Ως σημαντικός αναδυόμενος ρύπος, ανιχνεύεται ευρέως και στα λύματα[20]. Βασική δίοδος της, στα υδάτινα οικοσυστήματα είναι οι ανθρώπινες απεκκρίσεις από τα ούρα των καπνιστών και η έκπλυση από τα απορριπτόμενα απόβλητα προϊόντων καπνού, τα οποία αντιπροσωπεύουν τα πιο συχνά απορρίμματα σε αστικές περιοχές και ακτές[21]. Δεδομένης της συνεχούς ρύπανσης αποτσιγάρων και της ταχείας απελευθέρωσης νικοτίνης, τα αποτσιγάρα εκτιμάται ότι αποτελούν σημαντική απειλή για την ποιότητα των αστικών νερών και κατά συνέπεια του πόσιμου[22].

Η τεράστια κατανάλωση προϊόντων καπνού είχε ως αποτέλεσμα την εκτεταμένη ρύπανση με νικοτίνη στα επιφανειακά ύδατα[5], τα αστικά λύματα[23] αλλά και στο εμφιαλωμένο μεταλλικό νερό[24]. Στα επιφανειακά ύδατα η νικοτίνη μπορεί να φτάσει κατά την επεξεργασία του καπνού και κατά την παραγωγή προϊόντων καπνού[25]. Νικοτίνη ανιχνεύεται, επίσης, σε υδάτινα περιβάλλοντα, όπως ποτάμια και λίμνες καθώς τα αποτσιγάρα επιπλέουν για μεγάλα χρονικά διαστήματα πριν κορεστούν από το νερό και βυθιστούν, επιτρέποντας τη μεταφορά τους από ποτάμια και ρεύματα, απελευθερώνοντας σημαντικές ποσότητες του ρύπου[26].

Σε αυτό το πλαίσιο, η νικοτίνη ανιχνεύεται συχνά στα λύματα σε συγκέντρωση της τάξης των $\mu\text{g L}^{-1}$ και μαζί με τα παράγωγά της χρησιμοποιούνται ως ανθρωπογενείς δείκτες για τη ρύπανση των αστικών λυμάτων, ενώ σε έρευνα που υλοποιήθηκε στο Μιλάνο της Ιταλίας, μελετώντας τα ημερήσια προφίλ της νικοτίνης και των μεταβολιτών της, επισημάνθηκε ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ποιοτικοί και ποσοτικοί βιοδείκτες για τον έλεγχο του μεγέθους του πληθυσμού και την αναγνώριση της δυναμικής του[17].

Όταν η νικοτίνη και οι μεταβολίτες της, βρεθούν στο υδάτινο περιβάλλον υφίστανται μια σειρά διαφόρων διεργασιών όπως μετασχηματισμός (π.χ. βιολογικός, χημικός, φωτοαποδόμηση), έκπλυση, μεταφορά και αλληλεπίδραση με εδάφη και ιζήματα. Παράλληλα, η παρουσία τους αποτελεί απειλή για τη βάση του υδάτινου τροφικού ιστού καθώς τα αλκαλοειδή φυτικής προέλευσης, έχουν μεγάλο αριθμό επιδράσεων σε βακτηριακά και μυκητιακά παθογόνα[10]. Ως γνωστό εντομοκτόνο, η νικοτίνη μπορεί επίσης να επηρεάσει δυσμενώς τα υδρόβια ασπόνδυλα[5].

Συνοψίζοντας, λίγα είναι γνωστά για την έκθεση και τις πιθανές επιπτώσεις της νικοτίνης, στο υδάτινο περιβάλλον. Στην πραγματικότητα, ανιχνεύεται σε συγκεντρώσεις ng L^{-1} έως $\mu\text{g L}^{-1}$ και συγκαταλέγεται στους πανταχού παρόντες μικρορύπους των αποβλήτων και των επιφανειακών υδάτων[25].

1.1.3.1 Μετασχηματισμός νικοτίνης στο υδάτινο περιβάλλον

Ο μετασχηματισμός οργανικών ουσιών στο νερό είναι μια πολύπλοκη διαδικασία, με βιοτικές και αβιοτικές αντιδράσεις μετασχηματισμού [20][25]. Κατά την εισαγωγή της στο υδάτινο περιβάλλον, η νικοτίνη, υπάγεται σε φυσικές, βιολογικές και χημικές διεργασίες μετασχηματισμού, ο οποίος αποδίδει προϊόντα, πιο ανθεκτικά και τοξικά από την μητρική ένωση. Τα προϊόντα μετασχηματισμού της, αποτελούνται, κυρίως, από την κοτινίνη και την η 4-(μεθυλνιτροζαμινο)-1-(3-πυριδυλ)-1-βουτανόνη που θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψιν όταν θα μελετάται ο περιβαλλοντικός της κίνδυνος[20]. Η φωτοαποικοδόμηση αποτελεί

σημαντική διαδικασία για την υποβάθμιση της στα επιφανειακά νερά επηρεάζοντας την περιβαλλοντική τύχη και τον οικολογικό της κίνδυνο.

Μελέτες έχουν δείξει ότι ορισμένα φαρμακευτικά προϊόντα είναι ευαίσθητα σε φωτοαποικοδόμηση στο υδάτινο περιβάλλον, η οποία μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω άμεσων και έμμεσων μηχανισμών φωτόλυσης[27]. Έχει αναφερθεί ότι η νικοτίνη υφίσταται έμμεση και άμεση φωτόλυση με διαφορετικούς βαθμούς αναλόγως των συνθηκών[14]. Πιο συγκεκριμένα, τα υπολείμματα νικοτίνης δεν απορροφούν μήκη κύματος πάνω από 290nm ενώ το φως σε μήκη κύματος κάτω των 295nm δεν μεταδίδεται στην ατμόσφαιρα, επομένως η άμεση φωτοχημική αποικοδόμηση από την ηλιακή ακτινοβολία στα υδάτινα συστήματα είναι αρκετά δύσκολη[28]. Πειράματα άμεσης φωτόλυσης, υπό συνθήκες προσομοίωσης ηλίου, σε καθαρό νερό έδειξαν ότι δεν μπορεί να προσδιοριστεί ποσοτικά σημαντική αποικοδόμηση της νικοτίνης μετά από μία ημέρα συνεχούς ακτινοβολίας[25]. Αντίθετα, η έμμεση φωτόλυση είναι σημαντική καθώς δεν απαιτεί από τον ρύπο να απορροφήσει το ηλιακό φως διαδραματίζοντας καθοριστικό ρόλο στα ηλιόλουστα επιφανειακά νερά[25] και τα λύματα[20].

Ο μετασχηματισμός της νικοτίνης, υπό προσομοίωση ηλιακής ακτινοβολίας, είναι αργός και ακολουθεί μια αντίδραση ψευδοπρώτης τάξης, [20] ενώ η έμμεση φωτόλυση της νικοτίνης έχει αναλυθεί παρουσία φυσικών φωτοχημικών πηγών ριζών υδροξυλίου, HO•, και αζωτοκεντρικών ριζών με πολύ καλά αποτελέσματα στην υποβάθμιση της[25][14]. Πρόσφατα, μελετήθηκε για πρώτη φορά η επίδραση της άμεσης υπεριώδους ακτινοβολίας UV₂₅₄ στην αποδόμηση της νικοτίνης σε φυσικό νερό αλλά και σε στραγγίσματα που παράγονται από συμβατικά τσιγάρα και από τα νέας γενιάς προϊόντα καπνού που δεν καίγονται. [21].

Ακόμη, η υδατοδιαλυτή φάση της και ο χαμηλός συντελεστής βιοσυγκέντρωσης (BCF: 1.6-5.2) υποδεικνύουν την χαμηλή βιοσυσσώρευση της νικοτίνης, γεγονός που επιβεβαιώνεται και βιβλιογραφικά[29], ωστόσο η διαρκής και συνεχής παρουσία της στα περιβαλλοντικά ύδατα προκαλεί ανησυχία λόγω της τοξικότητας της και των πιθανών δυσμενών επιπτώσεων στους οργανισμούς[10]. Τέλος, η απομάκρυνσή της μέσω της προσρόφησης και της εξάτμισης θεωρείται απίθανη[10].

1.2 Προηγμένες διεργασίες οξείδωσης

Η περιβαλλοντική ρύπανση που προκαλείται από τους αναδυόμενους ρύπους χρήζει ιδιαίτερης ανησυχίας. Οι αναδυόμενοι ρύποι είναι τοξικοί, ανθεκτικοί και στη πλειοψηφία τους μη βιοαποικοδομήσιμοι ενώ τείνουν να παρουσιάζουν οικοτοξικότητα, μεταλλαξιογένεση, καρκινογένεση και μη αναστρέψιμη βλάβη τόσο στον άνθρωπο όσο και στο οικοσύστημα[30]. Οι υπάρχουσες τεχνικές επεξεργασίας των λυμάτων αδυνατούν να αντιμετωπίσουν αποτελεσματικά το πρόβλημα για αυτό ιδιαίτερη προσοχή έχει δοθεί σε μια πολλά υποσχόμενη τεχνική, τις Προηγμένες Διεργασίες Οξείδωσης (ΠΔΟ) για την υποβάθμιση των ρύπων στο περιβάλλον.

Οι ΠΔΟ είναι ισχυρές μέθοδοι που παραδοσιακά χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία επικίνδυνων ρύπων και περιλαμβάνουν την επεξεργασία υποστρωμάτων με οξείδωση, με ρίζες που παράγονται από τις αντιδράσεις, ως κινητήρια δύναμη. Έχουν εφαρμοστεί στην επεξεργασία υδάτων, λυμάτων, για την αποκατάσταση του εδάφους και την αποτοξίνωση

επικίνδυνων ουσιών. Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια, εφαρμόζονται όλο και περισσότερο σε διαφορετικούς τομείς όπως η ιατρική, η οργανική σύνθεση και η παραγωγή ενέργειας[31].

Οι συμβατικές ΠΔΟ παρουσιάζουν καλή απόδοση στην απομάκρυνση ρύπων και οι μηχανισμοί τους εξαρτώνται κυρίως από τη ρίζα υδροξυλίου ($\text{HO}\bullet$) για την υποβάθμιση οργανικών ενώσεων[32], ενώ η τεχνολογία που βασίζεται σε θεικές ρίζες ($\text{SO}_4\bullet^-$) ακμάζει προσοχής[33]. Η ενεργοποίηση διαφόρων οξειδωτικών όπως το όζον, το υπεροξείδιο του υδρογόνου και το υπερθειικό δημιουργούν αντιδραστικές ρίζες με ισχυρή ικανότητα οξείδωσης, οι οποίες διασπούν αποδοτικά τους ρύπους σε μικρότερες ενώσεις με χαμηλή τοξικότητα ή ακόμη και σε μη τοξικό CO_2 και H_2O [34].

Το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2), αρχικά, επιλέχθηκε ως πρόδρομος στη δημιουργία $\text{HO}\bullet$ για την αποικοδόμηση των οργανικών ρύπων. Ωστόσο, παρουσιάζει σημαντικά μειονεκτήματα όπως μικρή διάρκεια ζωής, χαμηλή εκλεκτικότητα $\text{HO}\bullet$, στενό εύρος λειτουργίας pH και μη φιλικό κόστος. Προκειμένου να ξεπεραστούν οι περιορισμοί του H_2O_2 , οι ΠΔΟ που βασίζονται στις θεικές ρίζες ($\text{SO}_4\bullet^-$) χρησιμοποιούνται εκτενέστερα εξαιτίας της υψηλής ικανότητας και προσαρμοστικότητας τους στην αποδόμηση των αναδυόμενων ρύπων. Η χρήση υπερθειικών, ως οξειδωτικών είναι πιο ωφέλιμη λόγω του ισχυρού δυναμικού οξείδωσης ($E^\circ[\text{SO}_4\bullet^-/\text{SO}_4^{2-}] = 2,6-3,1 \text{ V}_{\text{NHE}}$) [35], του υψηλότερου ρυθμού παραγωγής ριζών [36], των πολλαπλών μεθόδων ενεργοποίησης των υπερθειικών [35], των χαμηλότερων απαιτήσεων συνθηκών αντίδρασης [37] [38], της μεγαλύτερης διάρκειας ζωής ($3-4 \cdot 10^{-5}\text{s}$) έναντι του $\text{HO}\bullet$ ($2 \cdot 10^{-8}\text{s}$) [39] και της εύκολης μεταφοράς και αποθήκευσης.

Ο μηχανισμός αποικοδόμησης ρύπων χρησιμοποιώντας ενεργοποιημένο H_2O_2 και υπερθειικό διαφέρει σημαντικά μεταξύ τους. Η αλληλεπίδραση της $\text{SO}_4\bullet^-$ περιλαμβάνει αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων ενώ οι $\text{HO}\bullet$ αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων και αφαίρεσης ατόμων υδρογόνου[40].

Το ενεργοποιημένο υπερθειικό έχει ευρεία εφαρμογή για περιβαλλοντική αποκατάσταση[41], καθώς οι σχηματισμένες ρίζες αντιδρούν με οργανικές χημικές ουσίες προκαλώντας είτε μερική είτε πλήρη ανοργανοποίηση[42]. Η επί τόπου αποκατάσταση με ενεργοποιημένη υπερθειική οξείδωση προτιμάται έναντι των διεργασιών οξείδωσης με βάση το υπεροξείδιο, καθώς το υπερθειικό ανιόν είναι πιο σταθερό και μπορεί να μεταφερθεί περαιτέρω στην επιφάνεια πριν ενεργοποιηθεί για αποικοδόμηση ρύπων.

Παρά το γεγονός ότι το υπεροξείδιο του υδρογόνου και το υπερθειικό είναι θερμοδυναμικά ισχυρά οξειδωτικά και ικανά να αποικοδομούν οργανικούς ρύπους, η άμεση αντίδραση τους με τους περισσότερους οργανικούς ρύπους είναι αργή, επομένως η ενεργοποίησή τους είναι επιτακτική ανάγκη για το σχηματισμό ελεύθερων ριζών[40]. Το υπερθειικό, μπορεί να ενεργοποιηθεί από εξωτερική ενέργεια (π.χ. θερμική, υπεριώδης ακτινοβολία, υπερήχους), χημικό ενεργοποιητή (π.χ. αλκαλικό, φαινόλη, κινόννη), μέταλλα μετάπτωσης (μεταλλικά ιόντα και ετερογενείς καταλύτες) και ανθρακούχα υλικά, όπως βιοκάρβουνο και οξείδιο γραφενίου[30].

1.2.1 Χημεία υπερθειικών ιόντων

Οι αντιδράσεις υπερθειικών ιόντων, με διάφορες οργανικές και ανόργανες ενώσεις έχουν μελετηθεί αρκετά καλά. Η υπερθειική οξείδωση, γενικά διεξάγεται υπό συνθήκες καταλυόμενες από θερμότητα, φωτός ή από κάποιο μέταλλο, επειδή οι ρυθμοί οξείδωσης μπορούν να επιταχυνθούν γρηγορότερα, δημιουργώντας είδη υψηλής αντίδρασης όπως οι

θεικές ρίζες ($\text{SO}_4 \bullet^-$) και οι ρίζες υδροξυλίου ($\text{HO} \bullet$) ως αποτέλεσμα της αποσύνθεσης υπερθεικών ιόντων σε υδατικές φάσεις[43].

Σε υδατικά διαλύματα, το τυπικό δυναμικό οξείδωσης-αναγωγής (E^0) για την αντίδραση υπερθεικού είναι 2.01 V (Εξ. 1), το οποίο είναι συγκρίσιμο με το όζον, όπου $E^0 = 2.07$ V (Εξ. 2), το υπεροξείδιο του υδρογόνου, όπου $E^0 = 1.78$ V (Εξ. 3) και το υπερμαγγανικό με $E^0 = 1.70$ V, (Εξ. 4) [43]:

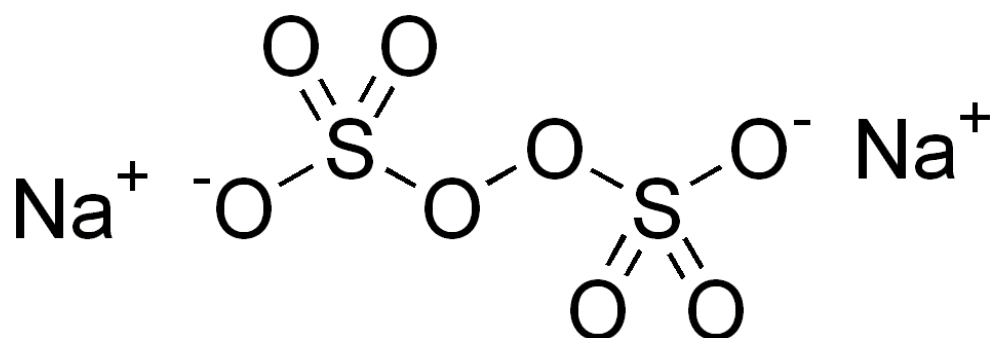


1.3 Υπερθεικό Νάτριο ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ – SPS)

Οι ΠΔΟ με βάση υπερθεικά κερδίζουν αυξανόμενη προσοχή από τους ερευνητές ως διαδικασίες απολύμανσης για διάφορες μήτρες νερού. Το υπερθεικό νάτριο (SPS) είναι ένα ισχυρό οξειδωτικό που παράγει ισχυρές θεικές ρίζες όταν ενεργοποιείται, βελτιώνοντας σε μεγάλο βαθμό την απόδοση οξείδωσης.

1.3.1. Φυσικές και χημικές ιδιότητες

Το υπερθεικό νάτριο (Sodium persulfate) είναι ένα κοινό υπερθεικό ανιόν (PS) το οποίο χρησιμοποιήθηκε στο συγκεκριμένο πείραμα. Το υπερθεικό νάτριο, γνωστό ως SPS, είναι μια ανόργανη ένωση με χημικό τύπο $\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$ ή $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Είναι το άλας του νατρίου του υπεροξιδισουλφουρικού οξέος, $\text{H}_2\text{O}_8\text{S}_2$, ενός οξειδωτικού παράγοντα. Η σύσταση του είναι ένα στερεό κρύσταλλο, λευκού χρώματος άοσμο και εξαιρετικά υδατοδιαλυτό. Είναι σχεδόν μη υγροσκοπικό με καλή διάρκεια ζωής. Είναι εύφλεκτο όταν έρθει σε επαφή με καυστικό υλικό και ευαίσθητο στην υγρασία, για αυτό φυλάσσεται στους 15-20°C. Επιπλέον, είναι μη συμβατό με ισχυρούς αναγωγικούς παράγοντες, ισχυρές βάσεις, αλκοόλες, το αλουμίνιο και το μαγνήσιο[44].



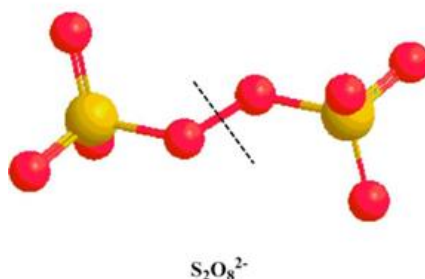
Εικόνα 4: Χημική ένωση υπερθεικού νατρίου

Κάποια φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του καταγράφονται στο *πίνακα 2*:

Χαρακτηριστικά	Τιμές
Μοριακός Τύπος	$\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$ ή $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$
Σημείο βρασμού	Δεν εφαρμόζεται
Σημείο πήξης	100°C
Μοριακό βάρος	$238.1 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ (20°C)
Πυκνότητα	$2.4 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
Υδατοδιαλυτότητα	$550 \frac{\text{g}}{\text{L}}$
pH	2.5-4.0

Πίνακας 2: Φυσικοχημικές ιδιότητες υπερθειικού νατρίου [44]

Το SPS αποτελεί ισχυρό οξειδωτικό με βάση τις ρίζες υπερθειικού ανιόντος, PS ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$). Το PS έχει υψηλή σταθερότητα, διαλύεται εύκολα στο νερό, ενώ το υδατικό του διάλυμα είναι όξινο. Έχει δυναμικό οξειδοαναγωγής 2.01V, όμως αντιδρά άμεσα με τους οργανικούς ρύπους με χαμηλό ρυθμό αντίδρασης. Για τη δημιουργία του ισχυρού οξειδωτικού, των θειικών ριζών και των ριζών υδροξυλίου, η κατάλληλη ενεργοποίηση είναι επιτακτική[30].



Εικόνα 5: Δομή υπερθειικού ανιόντος ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) PS

Στην εικόνα 5 το κίτρινο χρώμα απεικονίζει το άτομο του θείου και το κόκκινο το άτομο οξυγόνου. Η διακεκομμένη γραμμή αντιπροσωπεύει τη θέση σχάσης του δεσμού O-O για το σχηματισμό θειικών ριζών[30].

1.3.2. Μηχανισμοί υπερθειικών αντιδράσεων

1.3.2.1 Σχηματισμός θειικού, υδροξυλίου και άλλων ριζών

Τα υπερθειικά άλατα διασπώνται στο νερό προς το υπερθειικό ανιόν ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) (Εξ.5), το οποίο αν και είναι ισχυρό οξειδωτικό, είναι κινητικά αργό στην αντίδραση με πολλά οργανικά[45]. Το υπερθειικό ανιόν μπορεί να ενεργοποιηθεί χημικά ή θερμικά, με αποτέλεσμα τη διάσπαση του δεσμού υπεροξειδίου και το σχηματισμό δύο θειικών ριζών(Εξ. 6). Εναλλακτικά υποβάλλεται σε μια αντίδραση οξειδοαναγωγής με ένα δότη ηλεκτρονίων από ένα μέταλλο μετάπτωσης ή τη ραδιόλυση του νερού (Εξ. 7), όπως φαίνεται παρακάτω:



Οι θειικές ρίζες έχουν υψηλότερο δυναμικό οξειδοαναγωγής (2,6–3,1 V), με συνέπεια να είναι πολύ πιο αντιδραστικές με ένα ευρύ φάσμα ρύπων[46].

Οι θειικές ρίζες αντιδρούν με το νερό σε όλα τα pH σχηματίζοντας ρίζες υδροξυλίου (Εξ. 8) οι οποίες είναι τα κύρια δραστικά είδη υπό βασικές συνθήκες(Εξ. 9). Σε pH < 7 οι θειικές ρίζες είναι τα κυρίαρχα δραστικά είδη. Ωστόσο, οι ρίζες υδροξυλίου και θειικού άλατος συμμετέχουν εξίσου σε αντιδράσεις σε ουδέτερα pH[47].



Ενώ οι ρίζες υδροξυλίου αποδομούν ένα ευρύ φάσμα οργανικών ρύπων οι αλυσιδωτές αντιδράσεις (Εξ. 10, 11) συνθέτουν περισσότερα δραστικά ενδιάμεσα. Οι σχηματισμένες ρίζες μπορούν στη συνέχεια να συμμετάσχουν σε περαιτέρω αντιδράσεις[47].



1.3.2.2 Μηχανισμοί αποδόμησης

Οι θειικές ρίζες αντιδρούν με οργανικά μόρια μέσω αφαίρεσης υδρογόνου, προσθήκης σε διπλό δεσμό και μεταφοράς ηλεκτρονίων[48]. Επειδή η θειική ρίζα είναι ηλεκτρόφιλη, οι ενώσεις που είναι δότες ηλεκτρονίων θα έχουν ταχύτερους ρυθμούς αντίδρασης με τη θειική ρίζα από τις ενώσεις που είναι δέκτες. Το υπερθειικό θα αντιδράσει απευθείας με ορισμένες οργανικές ουσίες, σχηματίζοντας θειικές ρίζες που διαδίδουν δευτερογενείς αντιδράσεις (Εξ. 12) ή μπορεί να δημιουργήσουν οργανικές ρίζες (Εξ. 13), με συνέπεια τον προοδευτικό υποβιβασμό του ρύπου. Οι συνολικοί ρυθμοί αποικοδόμησης ρυπογόνων ουσιών εξαρτώνται από έναν πολύπλοκο συνδυασμό της διάδοσης της αλυσίδας των θειικών ριζών και των αντιδράσεων τερματισμού[47].



Όπου : R: οργανικές ουσίες

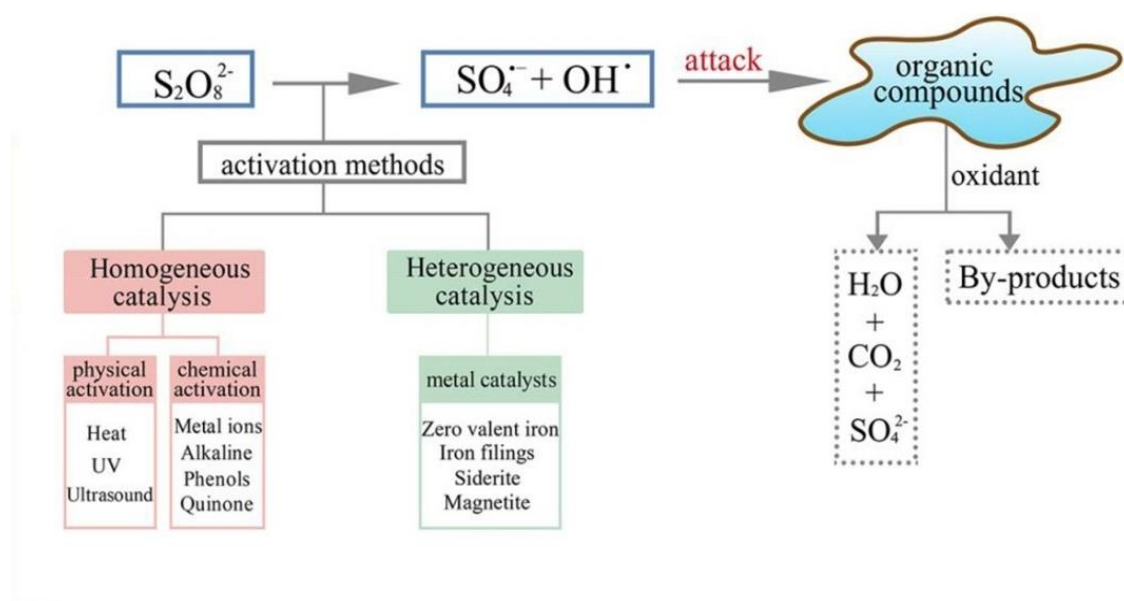
R *: οξειδωμένες οργανικές ουσίες

1.3.3. Ενεργοποίηση υπερθειικού ανιόντος

Το υπερθειικό ανιόν PS έχει την δυνατότητα να αντιδρά με ορισμένες οργανικές ουσίες, με βαθμό αποδόμησης πολύ μικρότερο από αυτόν που επιτυγχάνεται με τη χρήση

ενεργοποιημένου υπερθεικού λόγω του χαμηλότερου δυναμικού οξείδωσης. [47] Το PS μπορεί να ενεργοποιηθεί με ποικίλες μεθόδους όπως θερμότητα, ακτινοβολία, αλκαλικά, μεταλλικά ιόντα και ενεργό άνθρακα[40]. Στη πραγματικότητα, η τεχνολογία ενεργοποίησης υπερθεικού διακρίνεται σε ομοιογενή και ετερογενή κατάλυση. Η ομοιογενής κατάλυση περιλαμβάνει κυρίως φυσική και χημική ενεργοποίηση ενώ η ετερογενής κατάλυση περιλαμβάνει μεταλλικούς καταλύτες (π.χ. με βάση το κοβάλτιο, με βάση το σίδηρο, το μαγγάνιο) και καταλύτες άνθρακα. Γενικά, η ομοιογενής κατάλυση χρησιμοποιείται συχνότερα[49].

Το δυναμικό οξειδοαναγωγής της θειικής ρίζας που παράγεται μέσω της ενεργοποίησης του PS εξαρτάται από αυτές τις μεθόδους και όλες οι διεργασίες ενεργοποίησης περιλαμβάνουν διαφορετικούς μηχανισμούς για την παραγωγή ελεύθερων ριζών. Τα ενεργοποιημένα PS παρέχουν τη δυνατότητα υποβάθμισης των αναδυόμενων ρύπων στο έδαφος, τα υπόγεια ύδατα, τα ύδατα και τα λύματα. Μεταξύ των διαφόρων μεθόδων ενεργοποίησης, η ενεργοποίηση με ακτινοβολία και οξείδιο μετάλλου είναι οι πιο διερευνημένες μέθοδοι[30]. Στη παρούσα έρευνα θα αναλυθεί πλήρως η ενεργοποίηση του υπερθεικού ανιόντος με ακτινοβολία, ενώ αναφέρονται εγκυκλοπαιδικώς και οι υπόλοιπες τεχνικές ενεργοποίησης.



Εικόνα 6: . Διαφορετικές μέθοδοι ενεργοποίησης υπερθεικών για την αποικοδόμηση οργανικών ενώσεων[49]

1.3.3.1 Ενεργοποίηση με ακτινοβολία

Η ακτινοβολία, συμπεριλαμβανομένης της υπεριώδους, των ακτινών γάμμα και των υπερήχων ενεργοποιεί το PS και με αυτή την ενεργοποίηση ασχολήθηκε εκτενώς η εργασία. Η ακτινοβολία θεωρείται ως ένας αποδοτικός και ο οικονομικότερος τρόπος για την ενεργοποίηση των υπερθεικών για την αποδόμηση των οργανικών ρύπων στο νερό. Το πιο χρησιμοποιούμενο μήκος κύματος είναι τα 254 nm, που είναι στην απορρόφηση ενέργειας

της περιοχής υπεριώδους αλλά και οι ακτίνες γάμμα έχει επίσης αποδειχθεί ότι ενεργοποιούν το PS λόγω της υψηλής ενέργειας. Οι υπερήχοι, τέλος, έχουν δείξει ισχυρή ικανότητα διείσδυσης και το ενεργοποιημένο με υπερήχους PS είναι πολλά υποσχόμενο.

Η ενεργοποίηση με ακτινοβολία έχει απόδοση 66% για το PS στους 25 °C και pH = 2,8. Σημειώνεται ότι η υψηλή απόδοση αποσύνθεσης του PS δεν συνεπάγεται την καλή απόδοση για την απομάκρυνση των οργανικών ενώσεων[30].

1.3.3.1.1 Μηχανισμός ενεργοποίησης της ακτινοβολίας

Η κβαντική απόδοση είναι ένας σημαντικός παράγοντας για τον χαρακτηρισμό της ενεργοποίησης του PS καθώς και το μήκος κύματος UV έχει σημαντική επίδραση στη κβαντική απόδοση.

Για την ενεργοποίηση του, ενδέχεται να εμπλέκονται δύο μηχανισμοί. Ο πρώτος απευθύνεται στην σχάση του δεσμού O-O από την είσοδο ενέργειας της υπεριώδους ακτινοβολίας (Εξ. 14).



Ο δεύτερος αφορά στη παραγωγή ηλεκτρονίων από το μόριο του νερού με το υπεριώδες (Εξ 15, 16)



Η απλή ακτινοβολία μπορεί να αποικοδομήσει αποτελεσματικά ορισμένους οργανικούς ρύπους, αλλά για ορισμένους οργανικούς ρύπους παρουσιάζει χαμηλή ικανότητα απομάκρυνσης, όπως στη περίπτωση της νικοτίνης. Σημειώνεται, ότι ο πρώτος μηχανισμός εμπλέκεται ευρέως στη διαδικασία ενεργοποίησης, ενώ ο δεύτερος είναι μικρής σημασίας[30].

1.3.3.2 Θερμική ενεργοποίηση

Η θερμότητα είναι ένας αποτελεσματικός τρόπος για την ενεργοποίηση του PS αλλά η εισροή ενέργειας είναι υψηλή, αδυνατώντας να εφαρμοστεί για την αποκατάσταση μεγάλης κλίμακας. Από την άλλη μεριά, μελέτη έδειξε ότι το PS μπορεί να ενεργοποιηθεί σε θερμοκρασία δωματίου αλλά με χαμηλή απόδοση απομάκρυνσης του βενζοϊκού[50]. Επιπλέον, η αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να επιταχύνει την παράπλευρη αντίδραση, όπως και ο επιμέρους ανασυνδυασμός θεικών ριζών ή ριζών υδροξυλίου, οι οποίες μπορούν να μειώσουν την αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης των στοχευμένων ρύπων. Αν και η διαλυτότητα των οργανικών ρύπων μπορεί να αυξηθεί με την αύξηση της θερμοκρασίας, η θερμική ενεργοποίηση του PS αποτελεί μια εναλλακτική λύση για την αποικοδόμηση των οργανικών ρύπων κατά το σχεδιασμό ενός αντιδραστήρα. Η ενεργοποίηση με υπερήχους

θεωρείται επίσης ως ενεργοποίηση θερμότητας επειδή κατά τη δημιουργία φυσαλίδων παράγεται τοπική υψηλή θερμοκρασία[30].

1.3.3.3 Αλκαλική ενεργοποίηση

Το pH παίζει βασικό ρόλο για την αποσύνθεση του PS καθώς υπό αλκαλικές συνθήκες, το PS μπορεί να αποσυντεθεί σε θεικές ρίζες και εκείνες με τη σειρά τους, μετατρέπονται περαιτέρω σε ρίζες υδροξυλίου, διαδραματίζοντας σημαντικό ρόλο στην αποικοδόμηση των οργανικών ενώσεων υπό αλκαλικές συνθήκες. Σε όξινες συνθήκες οι θεικές ρίζες είναι τα κύρια δραστικά είδη ενώ υπό ουδέτερες συνθήκες, συμβάλουν στην αποικοδόμηση των οργανικών ρύπων και τα δύο είδη ελεύθερων ριζών. Όμως υπάρχουν αρκετά ζητήματα κατά την ενεργοποίηση του υπερθεικού με βάση που σχετίζονται με τη ρύθμιση του pH του υδατικού διαλύματος[30].

1.3.3.4 Ενεργοποίηση με μεταβατικά ιόντα μετάλλων και οξείδιο μετάλλου

Τα μέταλλα μεταπτώσεως και τα οξείδια μετάλλου μπορούν να ταξινομηθούν σε ομοιογενή και ετερογενή. Μεταξύ των ομοιογενών μεταλλικών ιόντων και οξειδίων, το ιόν αργύρου είναι το πιο αποτελεσματικό για την ενεργοποίηση του PS. Επίσης και ο σίδηρος ενεργοποιεί ικανοποιητικά το PS, θετικό γεγονός μια και ο σίδηρος και το οξείδιό του είναι φιλικά προς το περιβάλλον, σχετικά μη τοξικά και οικονομικά αποδοτικά σε σύγκριση με άλλα μέταλλα μετάπτωσης. Οι περισσότερες από τις μελέτες έχουν επικεντρωθεί στη διερεύνηση οξειδίων με βάση το σίδηρο το οποίο έδειξαν καλή απόδοση ενεργοποίησης. Βέβαια στα ομοιογενή συστήματα έχουν παρατηρηθεί διάφοροι περιορισμοί όμως η ετερογενής ενεργοποίηση τους ξεπερνά με απόδοση που ποικίλει σημαντικά με τις ιδιότητες του υλικού[30].

1.3.3.5 Ενεργοποίηση με υλικά που έχουν βάση τον άνθρακα

Τα ανθρακούχα υλικά έχουν μεγάλη ειδική επιφάνεια, υψηλό όγκο πόρων και είναι οικονομικά ενώ ο ενεργός άνθρακας και το γραφένιο έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως ως προσροφητικά και καταλύτες για την αποσύνθεση του υπεροξειδίου του υδρογόνου σε συστήματα επεξεργασίας νερού και λυμάτων. Ο ενεργός άνθρακας μπορεί να ενεργοποιήσει το PS μέσω της μεταφοράς ηλεκτρονίων από την επιφάνεια[51]. Επίσης, το βιοκάρβουνο, το οποίο παραγεται με πυρόλυση διαφορετικών πρώτων υλών, κατά τη διάρκεια της σχηματίζει επίμονες ελεύθερες ρίζες (PFRs), οι οποίες είναι ο βασικός παράγοντας που επηρεάζει τις καταλυτικές ιδιότητες του βιοαπάνθρακα. Γενικότερα, το περιεχόμενο των PFR μπορεί να επηρεάσει άμεσα την απόδοση για την ενεργοποίηση του PS. Η τροποποίηση ανθρακούχων υλικών μπορεί να βελτιώσει σημαντικά την καταλυτική απόδοση για την απομάκρυνση των οργανικών ρύπων και περιλαμβάνει ενίσχυση με άζωτο, θείο ή οξείδια των μετάλλων[30].

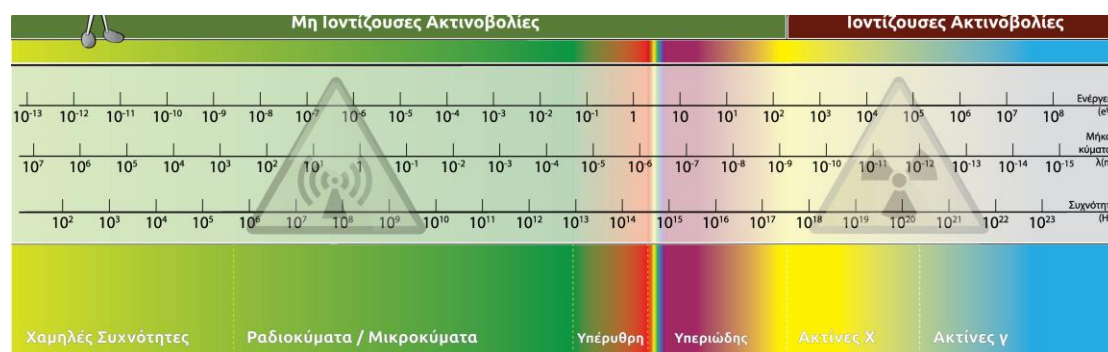
1.4 Ακτινοβολία

Ο όρος ακτινοβολία περιγράφει την εκπομπή ή μετάδοση ενέργειας υπό τη μορφή κυμάτων ή σωματιδίων διαμέσου χώρου ή υλικού. Το ορατό φως και οι υπέρυθρες ακτινοβολίες είναι μια πολύ μικρή περιοχή του φάσματος ακτινοβολιών που μπορεί να αντιληφθεί ο άνθρωπος μέσω της όρασης και της θερμότητας, αντίστοιχα[52]. Η ακτινοβολία διακρίνεται σε:

- Ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία: ραδιοκύματα, μικροκύματα, υπέρυθρο, ορατό φως, υπεριώδη ακτινοβολία, ακτίνες X και γ
- Ακτινοβολία σωματιδίων: ακτινοβολία άλφα (α), βήτα (β) και νετρονίων
- Ακουστική ακτινοβολία: υπερήχων, ήχων και σεισμικών κυμάτων
- Βαρυτική ακτινοβολία [53]

Την ακτινοβολία την χαρακτηρίζουν το μήκος κύματος ή τη συχνότητα και την ενέργεια που φέρει και κατατάσσεται σε δύο κατηγορίες την ιοντίζουσα και τη μη ιοντίζουσα ακτινοβολία, ανάλογα με την ενέργεια και τις επιδράσεις που επάγει στην ύλη. Αν η ενέργεια της ακτινοβολίας είναι ικανή να εισχωρήσει στην ύλη και να προκαλέσει ιοντισμό των ατόμων της κατατάσσεται στην ιοντίζουσα ακτινοβολία αλλιώς στη μη ιοντίζουσα. Οι ακτίνες-X, οι ακτίνες-γ, τα ηλεκτρόνια, τα πρωτόνια, τα νετρόνια και τμήμα της υπεριώδους ακτινοβολίας είναι ιοντίζουσες ακτινοβολίες. Η υπεριώδης ακτινοβολία βρίσκεται στο όριο της ιοντίζουσας με την μη ιοντίζουσα ακτινοβολία, δηλαδή μέρος του φάσματός της έχει ενέργεια ικανή να προσκαλέσει ιοντισμό, ενώ το υπόλοιπο μέρος του φάσματός της έχει χαμηλότερη ενέργεια, η οποία δεν προκαλεί ιοντισμό, αλλά προκαλεί φωτοχημικές αντιδράσεις[52].

Σε εργαστηριακή κλίμακα προσομοίωσης του ηλιακού φωτός χρησιμοποιείται εξοπλισμός με φάσμα φωτός παρόμοιο με αυτό του ήλιου (290–800 nm) με εντάσεις φωτός που κυμαίνονται από 250 έως 765 $W m^{-2}$, εξοπλισμένο με λαμπτήρες ξένου που προσφέρουν ομοιόμορφη ακτινοβολία και σταθερή φασματική κατανομή ισχύος.



Εικόνα 7: Φάσμα ακτινοβολίας

1.5 Φωτοαποδόμηση

Οι χημικές ενώσεις και ιδιαίτερα οι οργανικοί ρύποι όταν εκλύονται στο υδάτινο περιβάλλον μπορεί να προκαλέσουν σοβαρά προβλήματα και να υποστούν μια σειρά από φυσικές, χημικές και βιολογικές διεργασίες. Η φωτοαποδόμηση, αποτελεί χημική διεργασία,

από τις σημαντικότερες διεργασίες αποδόμησης στα επιφανειακά ύδατα. Εξαρτάται από τον τύπο της οργανικής ουσίας, της περιβαλλοντικής μήτρας στην οποία είναι παρούσα η ένωση αλλά και από τους φυσικούς περιβαλλοντικούς παράγοντες της συγκεκριμένης μήτρας. Τα προϊόντα που προκύπτουν έπειτα την φωτόλυσης είναι περισσότερο ή λιγότερο επιβλαβή για το περιβάλλον[54].

Ο όρος φωτόλυση ή φωτοδιάσπαση, περιλαμβάνει τη χημική αντίδραση κατά την οποία μια ανόργανη ή οργανική χημική ουσία διασπάται σε θραύσματα μικρότερου μοριακού βάρους από τα φωτόνια και αποτελεί την αλληλεπίδραση ενός ή περισσοτέρων φωτονίων με ένα μόριο στόχο[55]. Φωτοχημικές αντιδράσεις διεγείρονται από την απορρόφηση υπεριώδους (UV), ορατής (VIS) ή υπέρυθρης ακτινοβολίας (IS)[56].

Η φωτόλυση διακρίνεται σε άμεση και έμμεση. Στην άμεση φωτόλυση η ηλιακή ή η τεχνητή ακτινοβολία απορροφάται από την οργανική ένωση, προκαλώντας διέγερση του μορίου και στη συνέχεια υφίσταται χημικό μετασχηματισμό, προκαλώντας θρυμματισμό του μορίου της σε μικρότερα τμήματα ή ακόμη και πλήρη αποδόμηση[21]. Στην έμμεση φωτόλυση, η ηλιακή ακτινοβολία δεν απορροφάται απευθείας από τη χημική ένωση αλλά από μόρια που υπάρχουν φυσικά στη διαλυμένη οργανική ύλη του νερού, τους ευαισθητοποιήτες. Τα μόρια αυτά, απορροφούν την ακτινοβολία, διεγείρονται και αντιδρούν χημικά με την ουσία προς σχηματισμό νέων προϊόντων. Έμμεση φωτόλυση, επίσης, συμβαίνει όταν η ουσία αντιδρά με κάποιο δραστικό οξειδωτικό μέσο, όπως ρίζες υπεροξειδίου, υδροξειδίου και ατομικό οξυγόνο, το οποίο σχηματίζεται εξαιτίας των αλληλεπιδράσεων που λαμβάνουν χώρα μεταξύ του ηλιακού φωτός, των ευαισθητοποιητών και του διαλυμένου οξυγόνου[57].

Στα φυσικά νερά, συχνές και εξαιρετικά σημαντικές είναι οι έμμεσες αντιδράσεις καθώς υποβαθμίζουν περιβαλλοντικά ρύπους που αντιστέκονται στην φωτοδιάσπαση, είτε γιατί αδυνατούν να απορροφήσουν ενέργεια, είτε γιατί δεν παράγουν επαρκώς διεγερμένες καταστάσεις. Μάλιστα, οι έμμεσες αντιδράσεις καθορίζουν τους ρυθμούς και τα προϊόντα αποδόμησης καθώς διαδραματίζονται πιο εύκολα από τις άμεσες.

Η νικοτίνη υφίσταται άμεση και έμμεση φωτόλυση με διαφορετικούς ρυθμούς, ανάλογα τις συνθήκες. Στην παρούσα έρευνα ιδιαίτερη αναφορά θα γίνει στην έμμεση φωτόλυση της νικοτίνης από υπερθειικό άλας.

1.6 Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Πίεσης (High Performance Liquid Chromatography – HPLC)

Η υγρή χρωματογραφία αποτελεί μια από τις πλέον αξιόπιστες μεθόδους ενόργανης ανάλυσης με ευρύτατη εφαρμογή στην επίλυση περιβαλλοντικών δειγμάτων, ήδη από τα μέσα της δεκαετίας του 1990[57]. Σκοπός της, είναι η αξιολόγηση των οργανικών ενώσεων που υπάρχουν σε ένα μείγμα με βάση των χημικών και φυσικών τους ιδιοτήτων. Πρόκειται για την εξέλιξη της κλασικής χρωματογραφίας χρησιμοποιώντας υψηλές πιέσεις έως και 100MPa επιτυγχάνοντας ταχύτερο διαχωρισμό του μίγματος βάσει της πολικότητας της ουσίας και βάσει της αρχής των υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων. Η υγρή χρωματογραφία πετυχαίνει την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση πολικών, μη πτητικών ή και θερμικά ασταθών ενώσεων καθώς και ενώσεων υψηλού μοριακού βάρους ενώ εφαρμόζεται στο διαχωρισμό

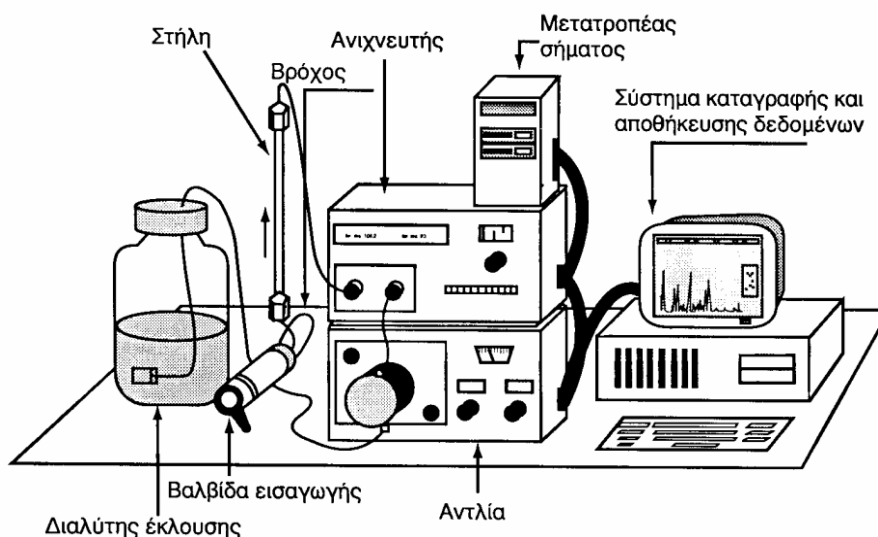
και την ανάλυση μιγμάτων, μοριακών ή ιοντικών ενώσεων με χαμηλή τάση ατμών ή ενώσεων που δεν μπορούν να εξαερωθούν χωρίς να διασπαστούν[58].

Η τεχνική, αυτή, στηρίζεται στις διαφορετικές κατανομές των συστατικών ενός μείγματος μεταξύ δύο φάσεων, τη στατική, όπου παραμένει σταθερή και την κινητή. Η κινητή φάση προκαλεί μετατόπιση των συστατικών ενός μείγματος σε διαφορετικές θέσεις μέσα στη χρωματογραφική στήλη, με αποτέλεσμα το διαχωρισμό τους. Η διέλευση της κινητής φάσης από τη χρωματογραφική στήλη καλείται έκλουση.

Η κινητή φάση είναι υγρή και ρέει διαμέσου της στατικής φάσης με τη χρήση αντλίας υψηλής πίεσης. Η στατική φάση αποτελείται από ένα υγρό υψηλού ιξώδους, χημικά δεσμευμένο στο εσωτερικό ενός τριχοειδούς σωλήνα ή στην επιφάνεια στερεών σωματιδίων με τα οποία έχει πληρωθεί η στήλη. Ο διαχωρισμός ξεκινά με την εισαγωγή του δείγματος στη στήλη με τη βοήθεια μικροσύριγγας και από εκεί τα συστατικά εκλούνται και εμφανίζονται ως κορυφή στο σύστημα καταγραφής. Η ανίχνευση των εκλούμενων συστατικών μπορεί να είναι είτε εκλεκτική είτε όχι, καθοριζόμενη από τον κατάλληλο ανιχνευτή. Η απόκριση του ανιχνευτή για κάθε ένα από τα συστατικά του δείγματος απεικονίζεται ως κορυφή στο σύστημα καταγραφής στην οθόνη του υπολογιστή και αποτελεί το χρωματογράφημα του διαχωρισμού[59].

Ένα τυπικό σύστημα HPLC αποτελείται από τα παρακάτω τμήματα:

- Φιάλες αποθήκευσης διαλυτών
- Αντλία υψηλής πίεσης
- Μονάδα εισαγωγής δείγματος (ειδική βαλβίδα)
- Χρωματογραφική στήλη
- Ανιχνευτή
- Σύστημα καταγραφής και αποθήκευσης αποτελεσμάτων
- Δοχείο συλλογής αποβλήτων [59]



Εικόνα 8: Τυπική διάταξη υγρού χρωματογράφου υψηλής πίεσης[60]

Τα τελευταία χρόνια η ανάπτυξη τεχνικών για απευθείας σύζευξη της Υγρής Χρωματογραφίας υψηλής πίεσης με φασματομετρία μάζας είναι μια εξελισσόμενη

συνεργασία επιστήμης και τεχνολογίας και χρησιμοποιείται κατά κόρον στην ανάλυση οργανικών ρύπων επιτυγχάνοντας ανίχνευση μικρών συγκεντρώσεων έως και ng L^{-1} .

1.7 Φασματομετρία Μάζας (Mass Spectrometry-MS)

Τα πρώτα φασματοφωτόμετρα κατασκευάστηκαν το 1912 και χρησιμοποιούνταν κυρίως από φυσικούς για τη μελέτη του ατομικού βάρους των στοιχείων και της φυσικής σχετικής αφθονίας των στοιχειακών ισότοπων. Ο ιονισμός μεγαλύτερων μορίων βελτιώθηκε περαιτέρω με την εμφάνιση του ηλεκτροψεκασμού (ESI), το οποίο συνδέθηκε με την υγρή χρωματογραφία με συνέπεια η ανάλυση πολύπλοκων δειγμάτων να καθίσταται δυνατή[61].

Η φασματομετρία μάζας πλέον αποτελεί μέθοδο ρουτίνας για την αναλυτική χημεία και βασίζεται στην ανάλυση κινούμενων ιόντων μέσω κενού παρέχοντας το φάσμα της μάζας μια χημικής ένωσης, δηλαδή ποιοτικές και ποσοτικές πληροφορίες για τη στοιχειακή, ισοτοπική και μοριακή σύνθεση οργανικών και ανόργανων δειγμάτων[61]. Ο γενικός τρόπος λειτουργίας αυτών των αναλυτών είναι αρχικά, ο σχηματισμός ιόντων, ο διαχωρισμός τους ανάλογα με τη θέση τους ή τον χρόνο εμφάνισης τους που εξαρτάται από την αναλογία m/z και τέλος η εύρεση ποιοτικών πληροφοριών των ιόντων για κάθε αναλογία m/z .

Τα φασματοφωτόμετρα μάζας περιλαμβάνουν τουλάχιστον τρία κύρια στοιχεία: μια πηγή ιόντων, έναν αναλυτή μάζας και ένα σύστημα ανίχνευσης ιόντων. Επίσης, το όργανο, πρέπει, να είναι συνδεδεμένο σε ένα σύστημα υπολογιστή για την επεξεργασία και την καταγραφή των δεδομένων και σε μια αντλία κενού για τον έλεγχο της πίεσης του. Κύρια ιδιότητα των εσωτερικών στοιχείων είναι ότι οι πιέσεις διατηρούνται πολύ κάτω από την ατμοσφαιρική (10^{-6} έως 10^{-8} torr). Η χαμηλή πίεση είναι απαραίτητη για τον περιορισμό του αριθμού των συγκρούσεων ιόντων, οι οποίες θα άλλαζαν τη διαδρομή των ιόντων και πιθανόν να παράγουν ανεπιθύμητα προϊόντα αντίδρασης ή απώλεια φορτίου[61].

1.7.1 Διαδικασία ιονισμού με ηλεκτροψεκασμό υπό ατμοσφαιρική πίεση (ESI+APCI)

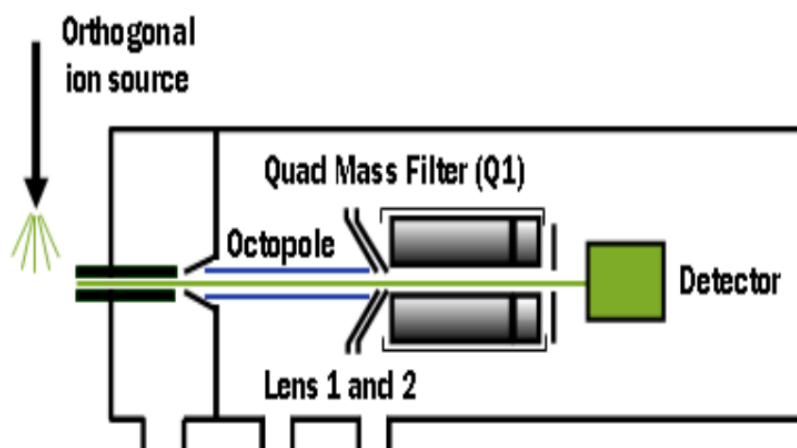
Η ευρεία χρήση του ESI δικαιολογείται από τη συμβατότητα του για διαχωρισμό ενώσεων με τη σύζευξη υγρής χρωματογραφίας, παρέχοντας μια τεχνική λεπτομερούς ανάλυσης. Ιονισμός είναι το φαινόμενο μεταφοράς φορτίου σε ουδέτερα φορτισμένα άτομα ή μόρια, με την χρήση ενέργειας ιονισμού. Κατά την τεχνική ESI, η παραγωγή ιόντων ξεκινά με φορτισμένους πολικούς διαλύτες μέσα στο εκλούμενο διάλυμα της υγρής χρωματογραφίας.

Η εκλούμενη ουσία περνά μέσα από την άκρη της σύριγγας στο ρεύμα εισόδου, η οποία της ασκεί ατμοσφαιρική πίεση με επακόλουθο να εξέρχεται με περίσσειο φορτίο, το οποίο ασκεί δύναμη στην υγρή επιφάνεια για τον σχηματισμό ψεκασμού από τα πλέον φορτισμένα σταγονίδια. Τα σταγονίδια αυτά, διαλύονται καθώς περνούν από διάφορα στάδια φθίνουσας πίεσης και το φορτίο μεταφέρεται στην επιφάνεια ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις, τα σταγονίδια περνούν επίσης μέσα από ένα θερμαινόμενο τριχοειδές για τη βελτίωση της διάλυσης. Όταν τα αναλυόμενα σταγονίδια φτάσουν τα 10nm, τα αναλυόμενα ιόντα εξάγονται από αυτά. Τα φασματομέτρα μάζας μετρούν την αναλογία μάζας προς φορτίο (m/z), έτσι η ύπαρξη πολλαπλών φορτίων αυξάνει το εύρος των μαζών που μπορούν να αναλυθούν ενώ ο ιονισμός ESI οδηγεί συχνά σε πολλαπλά φορτισμένα ιόντα[61].

1.7.2 Ανάλυση μάζας- Τετράπολο

Μετά τον ιονισμό του δείγματος, η δέσμη των ιόντων εστιάζεται και κατευθύνεται σε έναν αναλυτή μάζας, ο οποίος διαχωρίζει τα ιόντα με βάση το μοριακό βάρος τους. Οι πιο συνηθισμένοι αναλυτές μάζας είναι ο μαγνητικός τομέας (magnetic sector), ο τετράπολος (quadrupole, Q), η τετραπολική παγίδα ιόντων (ion trap, IT), ο αναλυτής μαζών χρόνου πτήσης (Time of Flight, TOF) και ο αναλυτής κυκλοτρονικού συντονισμού ιόντων με μετασχηματισμό Fourier (Fourier-transform Ion Cyclotron Resonance, FTICR). Η απόδοση ενός αναλυτή μάζας περιγράφεται από τρία χαρακτηριστικά: το ανώτερο όριο μάζας, τη μετάδοση και την ανάλυση. Το ανώτερο όριο μάζας είναι το μεγαλύτερο m/z που μπορεί να μετρηθεί. Η μετάδοση είναι το κλάσμα των ιόντων που παράγονται στην πηγή που φτάνουν στον ανιχνευτή[61].

Ο τετράπολος αναλυτής μάζας (quadrupole, Q) αποτελεί το πλέον χρησιμοποιούμενο φίλτρο επιλογής στα σύγχρονα φασματομέτρα μάζας, κατάλληλος για ποιοτική ανίχνευση. Απαρτίζεται από τέσσερις παράλληλες ράβδους ενωμένες μεταξύ τους ανά δύο ηλεκτρικά στις οποίες εφαρμόζονται συγκεκριμένες τάσεις, αποτελούμενες από μία σταθερή και μία υψίσυχνη συνιστώσα. Κατά τη σάρωση μεταβάλλονται οι τιμές και των δύο συνιστωσών ενώ για δεδομένες τιμές, τα ιόντα δεδομένου λόγου m/z μπορούν να διαφύγουν από το φίλτρο. Τα υπόλοιπα εκτρέπονται και προσπίπτουν στις ράβδους όπου και υπεισέρχεται ο εκφορτισμός τους.



Εικόνα 9: Σχηματική αναπαράσταση για φασματομέτρο μάζας μονού τετραπόλου

1.8 Σκοπός και αναγκαιότητα της έρευνας

Σκοπός της παρούσας έρευνας είναι η μελέτη της φωτολυτικής τύχης της νικοτίνης σε υδατικά διαλύματα με την χρήση υπερθεικού νατρίου, ενεργοποιημένου υπό προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας. Επομένως, υδατικά διαλύματα νικοτίνης, παρουσία υπερθεικού άλατος ακτινοβολήθηκαν, διερευνήθηκαν οι μηχανισμοί αντίδρασης και καταγράφηκαν οι ρυθμοί αποικοδόμησης.

Η νικοτίνη, ως τοξικό αλκαλοειδές, έχει ανιχνευτεί σε μεγάλες ποσότητες στο υδάτινο οικοσύστημα, γεγονός ιδιαίτερης προσοχής κατατάσσοντας την, αυτόματα στους αναδυόμενους ρύπους. Η συμπεριφορά του αλκαλοειδούς σε υδάτινα περιβάλλοντα έχει μελετηθεί εκτενώς και έχει αποδειχθεί ότι ο άμεσος μετασχηματισμός υπό ηλιακή ακτινοβολία είναι ιδιαίτερος αργός ενώ ο έμμεσος μετασχηματισμός παρουσία υδροξυλίου και αζωτοκεντρικών ριζών έχει πολύ καλά αποτελέσματα. Η συγκεκριμένη έρευνα, εφαρμόζοντας Προηγμένες Διεργασίες Οξειδωσης (ΠΔΟ) βασισμένες στα υπερθειικά και χρησιμοποιώντας το ηλιακό φως ως καταλύτη, παρέχει μια ευρεία επισκόπηση του ρυθμού απομάκρυνσης του ρύπου. Η τεχνική αυτή, ακμάζει προσοχής τα τελευταία χρόνια με εγκυρότερα αποτελέσματα από αυτά των οξειδωτικών που χρησιμοποιούνται μέχρι προσφάτως ενώ η ενεργοποίησή τους με χρήση της ηλιακής ακτινοβολίας μια δωρεάν, ανανεώσιμη πηγή ενέργειας με μειωμένο λειτουργικό κόστος, προσφέρει μια εναλλακτική λύση στη καταπολέμηση της περιβαλλοντικής ρύπανσης από αναδυόμενους ρύπους. Επίσης, η χρήση του SPS, ενός φθηνού και περιβαλλοντικά σύμφωνου, ως οξειδωτικό παράγοντα είναι μια ακόμη συνθήκη ωφέλιμη για τον υποβιβασμό επικίνδυνων ουσιών.

2. Πειραματικό μέρος

Στο κεφάλαιο αυτό, καταγράφονται τα αντιδραστήρια και η οργανολογία που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και όλες οι εργασίες που εκτελέστηκαν κατά την διεξαγωγή του πειράματος.

2.1 Αντιδραστήρια και όργανα

2.1.1 Αντιδραστήρια

- Νικοτίνη (Nicotine Pestanal) από την εταιρεία Supelco (Bellefonte, ΗΠΑ).
- Sodium persulfate ($\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$) από Alfa Aesar GmbH & CO KG (Karlsruhe, Germany).
- Ακετονιτρίλιο (για το LC-MS) της εταιρείας Honeywell, Riedel- de Haen
- Μυρμηκικό οξύ από την Sigma-Aldrich (Steinheim, Γερμανία)
- Οξικό αμμώνιο (για το LC) από τη Fluka Chemie GmbH (Bucks, Ελβετία)
- Στερεό Χλωριούχο νάτριο (καθαρότητα 99,9%) από τη Fisher Scientific UK Ltd (Loughborough, UK)
- 1-Βουτανόλη από τη Sigma-Aldrich (Steinheim, Γερμανία)
- Χουμικό οξύ από τη Fisher Scientific UK Ltd (Loughborough, UK)
- Μεθανόλη (HPLC 99.9%) Sigma Aldrich 34860

2.1.2 Όργανα- Συσκευές

- Υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης συζευγμένη με ανιχνευτή μάζας (LC/MS, LC 1200 series, 6110 Single Quadrupole Detector της εταιρείας Agilent)
- Συσκευή προσομοίωσης της ηλιακής ακτινοβολίας SUNTEST CPS+ από την ATLAS MTT GmbH
- Ultrasonic Cleaner 2510E-MTH της εταιρείας Branson (Danbury, USA)
- Ζυγός Precisa XT 120A
- Όργανα παρασκευής υπερκάθαρου νερού EASYpure RF (Barnstead/Thermolyne Corporation, Dubuque, IA, USA).
- Μετρητής pH20+ από την Crison (Alella, Ισπανία)
- Συσκευή διήθησης κενού, Pall, German Laboratory
- Αναδευτήρας

2.2 Παρασκευή Διαλυμάτων

2.2.1 Παρασκευή πρότυπου διαλύματος

Αρχικά, παρασκευάστηκε ένα πυκνό υδατικό διάλυμα Νικοτίνης συγκέντρωσης $10000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Πιο συγκεκριμένα, 0.05g καθαρής νικοτίνης (Nicotine Pestanal) διαλύθηκαν σε υπερκάθαρο νερό έως ότου η τελική μάζα του διαλύματος φτάσει τα 5g. Το διάλυμα φυλασσόταν στο ψυγείο του εργαστηρίου σε σκουρόχρωμο φιαλίδιο των 10ml, από το οποίο

παρασκευάζοντουσαν καθημερινά τα υδατικά διαλύματα νικοτίνης σε επιθυμητές συγκεντρώσεις.

2.2.2 Παρασκευή διαλυμάτων για τη πρώτη σειρά πειραμάτων

Η πρώτη σειρά πειραμάτων περιλαμβάνει τη μελέτη της επίδρασης διαφορετικών παραμέτρων στην αποικοδόμηση της οργανικής ουσίας σε υδατική μήτρα υπερκάθαρου νερού. Με βάση το νόμο της αραίωσης, $C_{αρχ} \cdot V_{αρχ} = C_{τελ} \cdot V_{τελ}$, αρχικά, παρασκευάστηκαν υδατικά διαλύματα συγκεντρώσεων 10, 20 και 50 $mg \cdot L^{-1}$ νικοτίνης, από το πρότυπο διάλυμα.

Για τη μελέτη της επίδρασης του pH στην φωτοαποδόμηση της νικοτίνης με SPS, εξετάστηκαν οι τιμές pH 3,5,7 και 9. Το pH της νικοτίνης σε υπερκάθαρο νερό είναι 8.10 και μετά την προσθήκη SPS 7.8. Επομένως, για τα όξινα και το ουδέτερο διάλυμα προστέθηκε ελάχιστη ποσότητα θειικού οξέος, H_2SO_4 , ενώ για το βασικό διάλυμα υδροξείδιο του νατρίου, NaOH, με τη χρήση μικροσύριγγας.

Εν συνεχεία, μελετήθηκε η επίδραση διαλυμένων ειδών. Αρχικά, του διαλύματος 3,5% v/w NaCl, ακολούθησαν τα 100ppm βουτανόλης, ως αναστολέας των ελευθέρων ριζών, και τέλος τα 2.5ppm διαλύματος χουμικών οξέων, ως φυσικό χαρακτηριστικό των επιφανειακών νερών.

2.2.3 Παρασκευή διαλυμάτων για τη δεύτερη σειρά πειραμάτων

Στη δεύτερη σειρά πειραμάτων μελετήθηκε η αποδόμηση της νικοτίνης σε περίπλοκες περιβαλλοντικές μήτρες. Χρησιμοποιήθηκαν φυσικά ύδατα θαλασσινού νερού, βροχής και λύματα από τη δεξαμενή χλωρίωσης βιολογικού καθαρισμού. Τα δείγματα υπέστησαν διήθηση πριν τη χρήση τους, σε φίλτρο με διάμετρο πόρων 0,45μm, αναλύθηκαν για να διασφαλιστεί ότι ήταν απαλλαγμένα από νικοτίνη και αποθηκεύτηκαν στους 4 °C μέχρι να χρησιμοποιηθούν.



Εικόνα 10: Γυάλινα φιαλίδια για ανάλυση στο HPLC

Για κάθε πειραματική ημέρα, παρασκευάζοντουσαν φρέσκα διαλύματα νικοτίνης

συγκέντρωσης $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ και προστέθηκαν $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ SPS. Οι τιμές pH των δειγμάτων καταγράφονταν μετά την προσαρμογή του SPS, πριν και μετά την ακτινοβολή τους.

2.3 Χαρακτηριστικά των φυσικών υδατικών δειγμάτων

Για τη διεξαγωγή της δεύτερης σειράς πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν φυσικά υδατικά δείγματα από τον Νομό Χανίων. Η δειγματοληψία θαλασσινού νερού έγινε στην περιοχή του Κουμ Καπί στα Χανιά, το νερό της βροχής, συλλέχθηκε στη πανεπιστημιούπολη του Πολυτεχνείου Κρήτης στη περιοχή των Κουνουπιδιανών και έγινε δειγματοληψία από το βιολογικό Χανίων στο Κουμπελί, από τη δεξαμενή χλωρίωσης. Τα χαρακτηριστικά των φυσικών νερών καταγράφονται στον παρακάτω πίνακα.

Ιδιότητες	Θαλασσινό Νερό	Βρόχινο Νερό	Νερό Βιολογικού Καθαρισμού
Cl($\text{mg} \cdot \text{L}^{-3}$)	24990	18.96	82.29
N-NO ₃ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-3}$)	2.12	0,04	7.92
SO ₄ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-3}$)	3329	0,04	42.0
P-PO ₄ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-3}$)	0.35	<0.005	1.72
HCO ₃ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-3}$)	965.8	19.2	
N-NH ₄ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-3}$)	0.15	0,01	0.093
N-NO ₂ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-3}$)	<0.002	<0.001	0.025
F ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-3}$)	2.94	0.03	0.31
CaCO ₃ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-3}$)	788.6	15.6	151.3
IC ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-3}$)	209.0	4.87	33.99
TN ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-3}$)	2.5-3.0	0.65	7.84
EC ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	56600	65.3	684
pH	7.35	6.36	7.95

Πίνακας 3: Φυσικά χαρακτηριστικά περιβαλλοντικών δειγμάτων

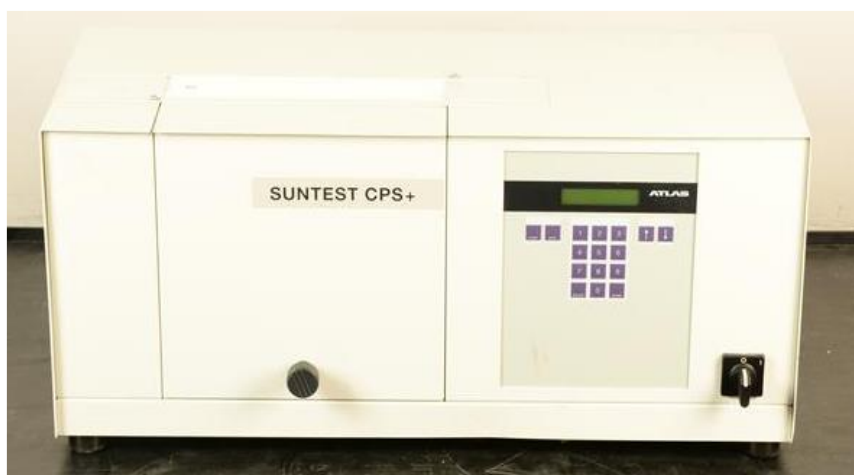
2.4 Φωτοδιάσπαση νικοτίνης με προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας SUNTEST CPS+

Σε όλα τα πειράματα η πηγή φωτός ήταν ένας ηλιακός προσομοιωτής, SUNTEST CPS+ από την εταιρεία ATLAS MTT GmbH, εξοπλισμένος με έναν λαμπτήρα ξένου 1,5 KW και ένα ειδικό φίλτρο, Special UV Glass, που παρείχε φάσμα εκπομπής φωτός παρόμοιο με αυτό του Ηλίου. Η ένταση φωτός ορίστηκε στα 650 W/m^2 και η θερμοκρασία διατηρήθηκε στους 35°C .

Ένα φιαλίδιο χαλαζία (2,4 cm εξωτερική διάμετρος × 2,0 cm εσωτερική διάμετρος × 5,2 cm ύψος) με 10 mL υδατικού διαλύματος γνωστής συγκέντρωσης νικοτίνης και SPS

τοποθετούνταν πάνω σε ενεργοποιημένο μαγνητικό αναδευτήρα στα 750rpm, ακριβώς κάτω από την λάμπα ξένου, με τρόπο τέτοιο ώστε η ακτινοβολία να διέρχεται από όλο το μήκος του. Ο συνολικός χρόνος έκθεσης ήταν 90 λεπτά. Κατά τη διάρκεια της ακτινοβολήσης δειγμάτων υπερκαθαρού ή φυσικού νερού, 50 μ L αφαιρούνταν σε προκαθορισμένους χρόνους και μεταφέρονταν σε γυάλινα inserts των 250 μ L. Αυτά με τη σειρά τους, τοποθετούνταν σε γυάλινα φιαλίδια των 2 mL εξοπλισμένα με septum caps για ανάλυση στο LC/MS.

Για κάθε σετ πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν παράλληλα και dark tests. Τα δείγματα τοποθετούνταν σε ανάδευση στο σκοτάδι για να επιβεβαιωθεί ότι η αποδόμηση νικοτίνης οφείλεται στην αλληλεπίδραση του οξειδωτικού παράγοντα με τα φωτόνια. Ακόμη, ακτινοβολήθηκε σκέτο διάλυμα νικοτίνης στο SUNtest όπου δεν παρατηρήθηκε κάποια αλλαγή στην συγκέντρωση. Όλα τα πειράματα εκτελέστηκαν εις διπλούν.



Εικόνα 11: Προσομοιωτής ηλιακής ακτινοβολίας SUNTEST CPS+

2.5 Περιγραφή μεθόδου ανάλυσης HPLC-MS

Για τις ποιοτικές και ποσοτικές αναλύσεις της παρούσας έρευνας, χρησιμοποιήθηκε ένα σύστημα υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης Agilent 1200 Series συζευγμένο με Agilent 6110 Series Quadrupole φασματομέτρο. Το σύστημα είναι εφοδιασμένο με έναν ανιχνευτή σάρωσης υπεριώδους ακτινοβολίας UV-DAD (Diode Array Detector) με αντλία δυο διαλυτών, σύστημα έκχυσης και θερμοστάτη για εύρος θερμοκρασίας 4-40°C. Επιπλέον, περιλαμβάνει έναν ανιχνευτή μάζας Agilent LC/MS 6110 με μονό τετράπολο ανιχνευτή, εξοπλισμένο με πηγή ιονισμού πολλαπλών λειτουργιών.

Ο όγκος της ένεσης των ακτινοβολούμενων δειγμάτων ήταν 20 μ L και για τον διαχωρισμό χρησιμοποιήθηκε στήλη Thermo-Electron Betasil C18 (Waltham, MA, ΗΠΑ) διαστάσεων 2,1 mm ID x 100 mm μήκος και μέγεθος σωματιδίων 5 μ m. Η κινητή φάση αποτελούταν από 5mM οξικού αμμωνίου NH_4OAc , διαλυμένο σε υπερκάθαρο νερό (Α διάλυμα) και ακετονιτρίλιο ACN, με 0.1% v/v μυρμηκικό οξύ CH_2O_2 (B διάλυμα).

Η μέθοδος στο LC που χρησιμοποιήθηκε ήταν 2% του διαλύτη B για το πρώτο 1 λεπτό, έπειτα αυξήθηκε γραμμικά στο 100% του B σε 10 λεπτά, διατηρήθηκε για 2 λεπτά και ακολούθησε ράμπα 0,5 λεπτών στο 2% B όπου και παρέμεινε για το υπόλοιπο της ανάλυσης, ενώ ο συνολικός χρόνος ανάλυσης ήταν 20 λεπτά. Ο ρυθμός ροής της κινητής φάσης ήταν $0,3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, η θερμοκρασία της στήλης διατηρήθηκε στους 30°C και ο όγκος του δείγματος κάθε ανάλυσης ήταν 20 μL που λάμβανε η ένεση σε βάθος 6 mm εντός των φιαλιδίων αυτόματης δειγματοληψίας.

Οι συνθήκες της μάζας MS ήταν: ροή αερίου ξήρανσης $8 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, θερμοκρασία αερίου ξήρανσης 250°C , πίεση νεφελοποιητή 30 psi, τριχοειδής τάση συλλέκτη 4.0 kV, και τάση θραυστήρα 70V. Το εύρος σάρωσης (m/z) ορίστηκε 100-1000 amu για το σήμα 1 (full scan) και 160-165 amu για το σήμα 2, συγκεκριμένα για τη νικοτίνη. Τα δεδομένα φασματομετρίας μάζας καταγράφηκαν χρησιμοποιώντας τη λειτουργία θετικού ιονισμού ηλεκτροψεκασμού υπό ατμοσφαιρική πίεση (ESI+APCI) [21].

Για την επεξεργασία των χρωματογραφημάτων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό Agilent ChemStation revision B.01.03.



Εικόνα 12: Σύστημα υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης συζευγμένο με φασματοσκοπία μάζας

3.Αποτελέσματα και Συζήτηση

3.1 Κινητική των διεργασιών αποδόμησης

Οι αντιδράσεις αποδόμησης, ακόμη και για ανθεκτικούς οργανικούς ρύπους, περιγράφονται από κινητικές πρώτης τάξεως, οι οποίες εκφράζονται:

$$\frac{dC}{dt} = -k \cdot C$$

Όπου C η συγκέντρωση της ένωσης που αποδομείται κατά τη χρονική περίοδο t και k η κινητική σταθερά του ρυθμού αντίδρασης.

Η ολοκλήρωση της εξίσωσης με αρχικής συνθήκη: $t = 0$ και $C = C_0$ δίνει:

$$C(t) = C_0 \cdot e^{-k \cdot t}$$

Η οποία μπορεί να γραφεί:

$$\ln C(t) = \ln C_0 - k \cdot t \quad (17)$$

Όπου C_0 η αρχική συγκέντρωση της ένωσης.

Επομένως, ο λογάριθμος της συγκέντρωσης αποτελεί γραμμική συνάρτηση του χρόνου φωτοαποδόμησης στη κινητική πρώτης τάξης.

Για την σύγκριση της κινητικής χρήσιμη είναι η παράμετρος του χρόνου ημιζωής. Ο χρόνος ημιζωής ($t_{1/2}$) αντιπροσωπεύει τη χρονική περίοδο κατά την οποία η συγκέντρωση της αντιδρώντος ουσίας έχει ελαττωθεί στο ήμισυ της αρχικής και υπολογίζεται ως εξής:

$$\begin{aligned} C &= \frac{C_0}{2} \\ \ln\left(\frac{C_0}{2}\right) &= \ln C_0 - k \cdot t_{1/2} \\ \ln C_0 - \ln 2 &= \ln C_0 - k \cdot t_{1/2} \\ t_{1/2} &= \frac{\ln 2}{k} \quad (18) \end{aligned}$$

Παρατηρείται ότι ο χρόνος ημιζωής ή χρόνος υποδιπλασιασμού είναι αντιστρόφως ανάλογος με τη σταθερά του ρυθμού αντίδρασης και ανεξάρτητος από την αρχική συγκέντρωση του αντιδρώντος[54].

3.2 Προκαταρκτικά πειράματα

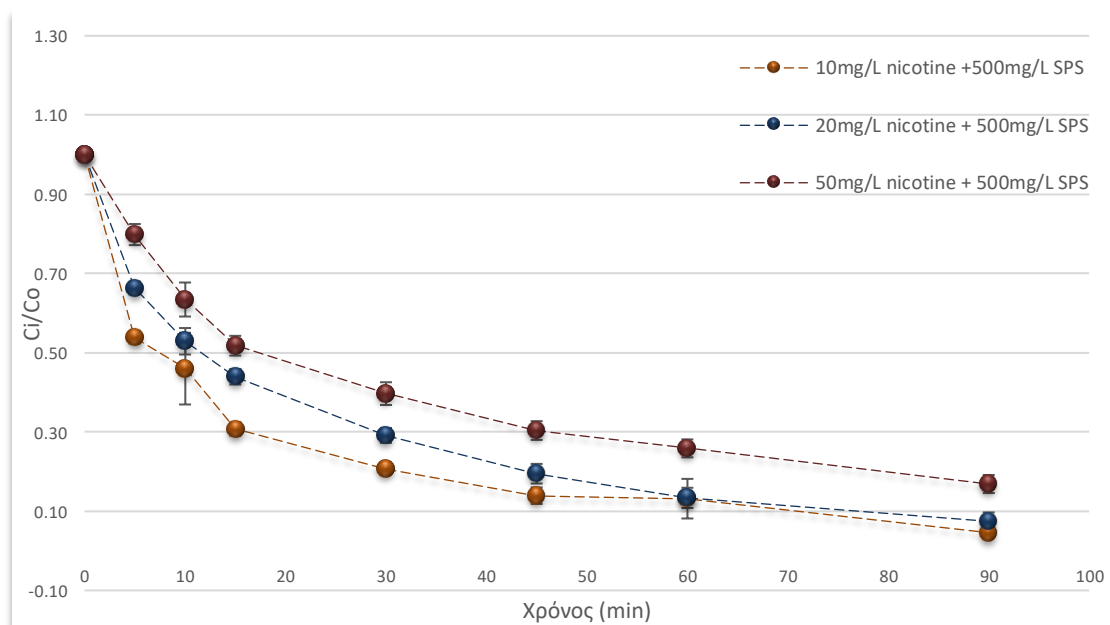
Σε κάθε σειρά πειραμάτων, οι σκοτεινές δοκιμές συγκρίθηκαν με το δείγμα ελέγχου της φωτόλυσης για να επιβεβαιωθεί ότι η μείωση στη συγκέντρωση της νικοτίνης οφείλονταν στη δράση των φωτονίων. Πράγματι, αποδεικνύεται ότι οι απώλειες στη μάζα της οργανικής ένωσης είναι αποτέλεσμα της δράσης των φωτονίων στη μάζα του SPS και όχι αποτέλεσμα υδρόλυσης, προσρόφησης ή εξάτμισης, καθώς κατά την ανάδευση στο σκοτάδι οι αλλαγές ήταν αμελητέες. Το SPS ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), διασπάται στο νερό προς το υπερθειικό ανιόν ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), το οποίο αν και είναι ισχυρό οξειδωτικό, είναι κινητικά αργό στην αντίδραση με πολλά οργανικά όταν δεν ενεργοποιείται [45], όπως προκύπτει και στην περίπτωση της νικοτίνης.

Συγκεκριμένα, η απομάκρυνση 50 mg L^{-1} νικοτίνης και 500 mg L^{-1} SPS, ύστερα από 90 λεπτά ακτινοβολίας ανέρχεται στο 83.1% ενώ υπό τις ίδιες συνθήκες στο σκοτάδι 20.8%.

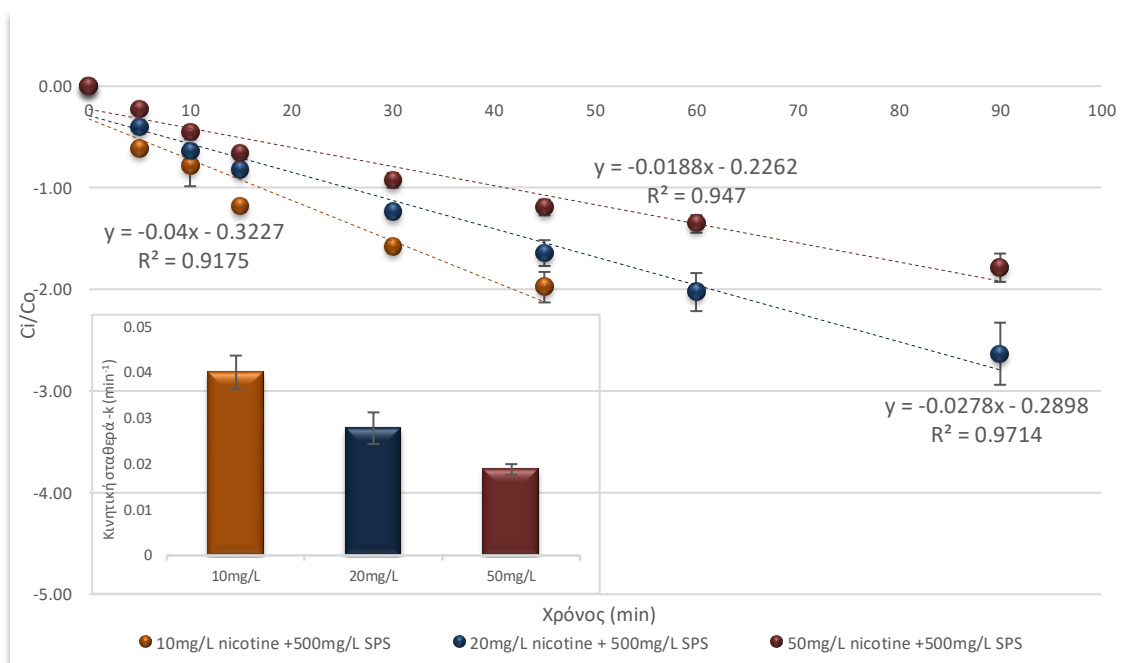
Επιπροσθέτως, κατά την αξιολόγηση της φωτοαποδόμησης 50 mg L^{-1} σκέτης νικοτίνης σε μήτρα υπερκάθαρου νερού, υπό προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας, δεν παρατηρήθηκε καμία αλλαγή στην συγκέντρωσή της, αποδεικνύοντας ότι η αποδόμηση της οφείλεται στις αντιδράσεις του οξειδωτικού παράγοντα και υποδεικνύοντας ότι η έμμεση φωτόλυση παίζει βασικό ρόλο στον φωτοχημικό μετασχηματισμό.

3.3 Επίδραση της συγκέντρωσης της νικοτίνης στην έμμεση φωτοαποδόμηση της υπό την παρουσία υπερθειικού νατρίου $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$

Είναι σημαντικό από άποψη εφαρμογής να διερευνηθεί η εξάρτηση της αποτελεσματικότητας αποικοδόμησης της νικοτίνης από την αρχική της συγκέντρωση. Οι συγκεντρώσεις που μελετήθηκαν ήταν τα 10 , 20 και 50 mg L^{-1} σε υδατική μήτρα υπερκάθαρου νερού και με σταθερή ποσότητα οξειδωτικού παράγοντα SPS, συγκέντρωσης 500 mg L^{-1} . Τα διαλύματα υποβλήθηκαν σε φωτόλυση, υπό ανάδευση, στο προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας, SUNTEST. Η μεταβολή της συγκέντρωσης της νικοτίνης συναρτήσει του χρόνου φαίνεται στο *Γράφημα 1*.



Γράφημα 1: Επίδραση της συγκέντρωσης νικοτίνης στην έμμεση φωτοαποδόμησης της σε υδατική μήτρα υπερκάθαρου νερού με προσθήκη 500 mg L^{-1} SPS



Γράφημα 2: Κινητική ψευδο-πρώτης τάξης της έμμεσης φωτοαποδόμησης της νικοτίνης σε υδατική μήτρα υπερκάθαρου νερού με προσθήκη 500 mg L^{-1} SPS

C (mg L^{-1})	K (min^{-1})	R ²	t ^{1/2} (min)
50	0.0188	0.9470	36.9
20	0.0278	0.9714	24.9
10	0.0400	0.9175	17.3

Πίνακας 4: Κινητική K - Συντελεστής R^2 - Χρόνος ημιζωής $t^{1/2}$ της επίδραση της συγκέντρωσης νικοτίνης στην έμμεση φωτοαποδόμησης της σε υδατική μήτρα υπερκάθαρου νερού με προσθήκη 500 mg L^{-1} SPS

Η έμμεση φωτοαποδόμηση υδατικού διαλύματος νικοτίνης διήρκεσε 90 λεπτά υπό ακτινοβολία στο προσομοιωτή όπου παρέχει φάσμα εκπομπής παρόμοιο με αυτό του ηλιακού φωτός. Από το *Γράφημα 1*, φαίνεται πως όσο η ουσία εκτίθεται σε ακτινοβολία η συγκέντρωση της μειώνεται ενώ γίνεται αντιληπτό πως η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης της οργανικής ουσίας συμβάλει στη μείωση του ρυθμού αποδόμησης. Η αντίδραση της συγκέντρωσης των 10 mg L^{-1} θεωρείται ότι είχε ολοκληρωθεί στα 45 λεπτά, λόγω ευαισθησίας του μηχανήματος. Στον ίδιο χρόνο υποβιβασμού για τις συγκεντρώσεις των 20 και 50 mg L^{-1} καταγράφηκε απόδοση αποδόμησης 92.6 και 83.1%, αντιστοίχως. Αυτό το αποτέλεσμα, εξηγήθηκε από το γεγονός ότι η δόση του SPS, δεν επαρκεί για να αποδομήσει υψηλότερες συγκεντρώσεις νικοτίνης σε υδατικά διαλύματα. Σημειώνεται, πως στα συγκεκριμένα πειράματα, έμμεσης φωτοαποδόμησης η φωτόλυση ξεκινά με αρχικό pH, περίπου, 7.8 και καταλήγει σε pH 2.8.

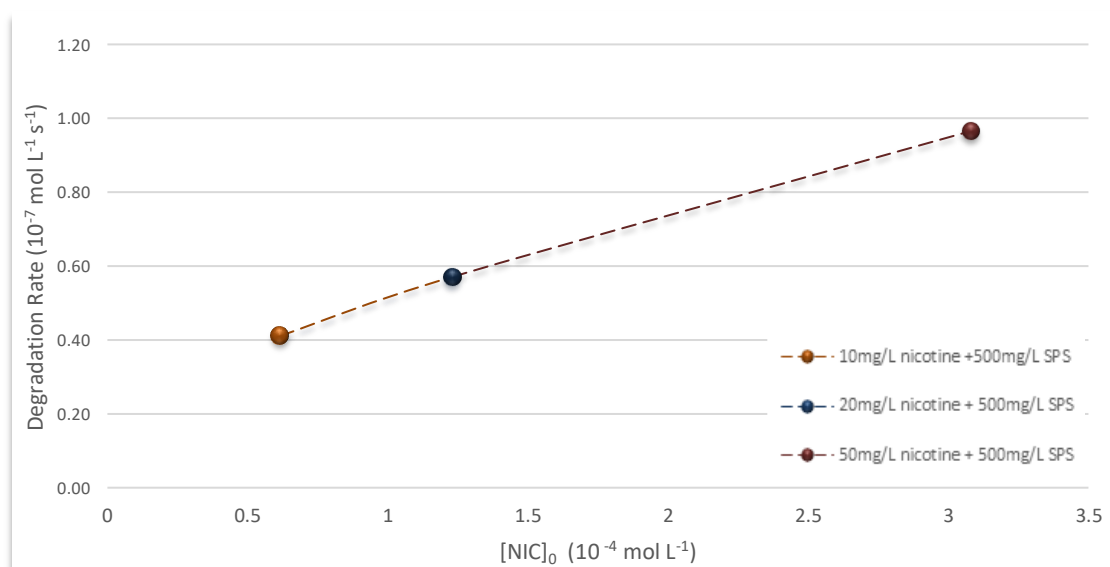
Από την εκθετική μορφή του *γραφήματος 1*, σε συνδυασμό με την πολύπλοκη φωτοαποδόμηση της νικοτίνης, θεωρείται ότι η αντίδραση αποδόμησης της ακολουθεί κινητική ψευδο-πρώτης τάξης με μηχανισμούς που αναλύθηκαν στη *παράγραφο 3.1 Κινητική των διεργασιών αποδόμησης*. Από την εξίσωση 17 του κεφαλαίου 3.1, ο λογάριθμος της συγκέντρωσης αποτελεί γραμμική συνάρτηση του χρόνου φωτοαποδόμησης στη κινητική

πρώτης τάξης. Επίσης, για την σύγκριση της κινητικής χρήσιμη είναι η παράμετρος του χρόνου ημιζωής. Στο *Γράφημα 2*, απεικονίζεται η κινητική ψευδο-πρώτης αντίδρασης ενώ στο *Πίνακα 4*, καταγράφονται η κινητική- k της αντίδρασης, ο συντελεστής R^2 και ο χρόνος ημιζωής $t_{1/2}$ της οργανικής ουσίας. Ο χρόνος ημιζωής είναι αντιστρόφως ανάλογος με τη σταθερά του ρυθμού αντίδρασης και ανεξάρτητος από την αρχική συγκέντρωση του αντιδρώντος, σύμφωνα με την εξίσωση 18.

Οι σταθερές ρυθμού αποδόμησης λαμβάνουν τιμές 0.0188, 0.0278 και 0.0400 min^{-1} για 50, 20 και 10 mg L^{-1} αρχική συγκέντρωση νικοτίνης. Οι κινητικές σταθερές, μειώνονται με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης.

Έπειτα, οι αρχικοί ρυθμοί φωτοαποδόμησης της νικοτίνης, υπολογίστηκαν από την απλή προσέγγιση ψευδο-πρώτης τάξης:

$$R^{\circ}_{NIC} = k_{NIC} \cdot [NIC_0]$$



Γράφημα 3: Αρχικός ρυθμός αποδόμησης της νικοτίνης συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης

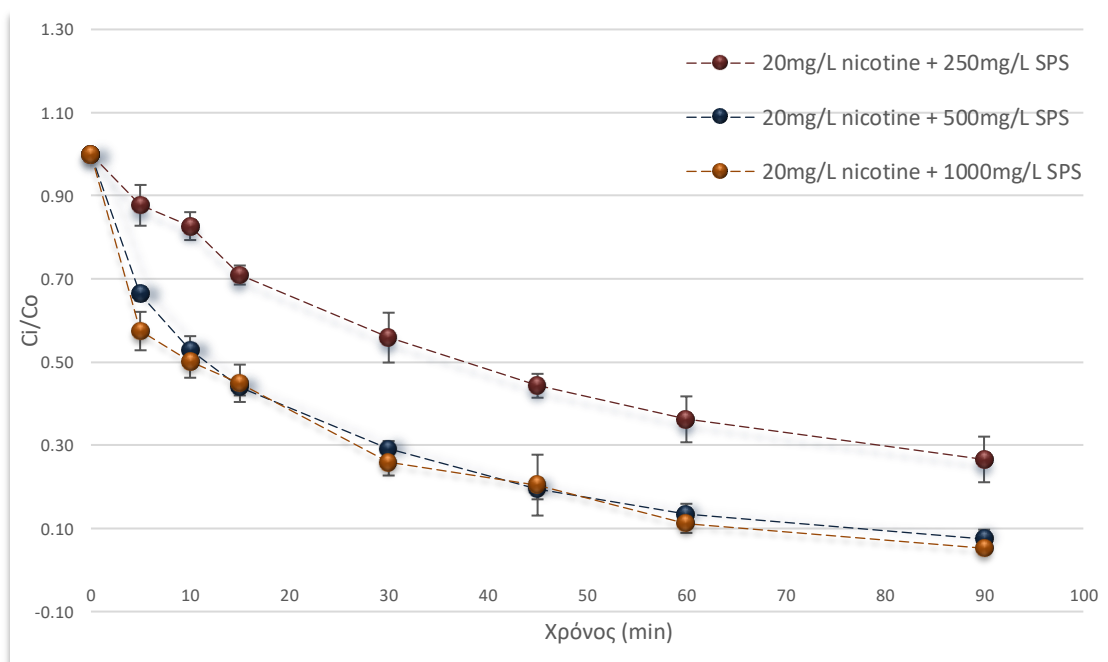
Τα αποτελέσματα των αρχικών ρυθμών φωτοαποδόμησης δείχνουν, πως με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης της νικοτίνης αυξάνεται γραμμικά και ο ρυθμός φωτοαποδόμησης.

3.4 Επίδραση της συγκέντρωσης του υπερθειικού νατρίου στην έμμεση φωτοαποδόμηση υδατικού διαλύματος νικοτίνης

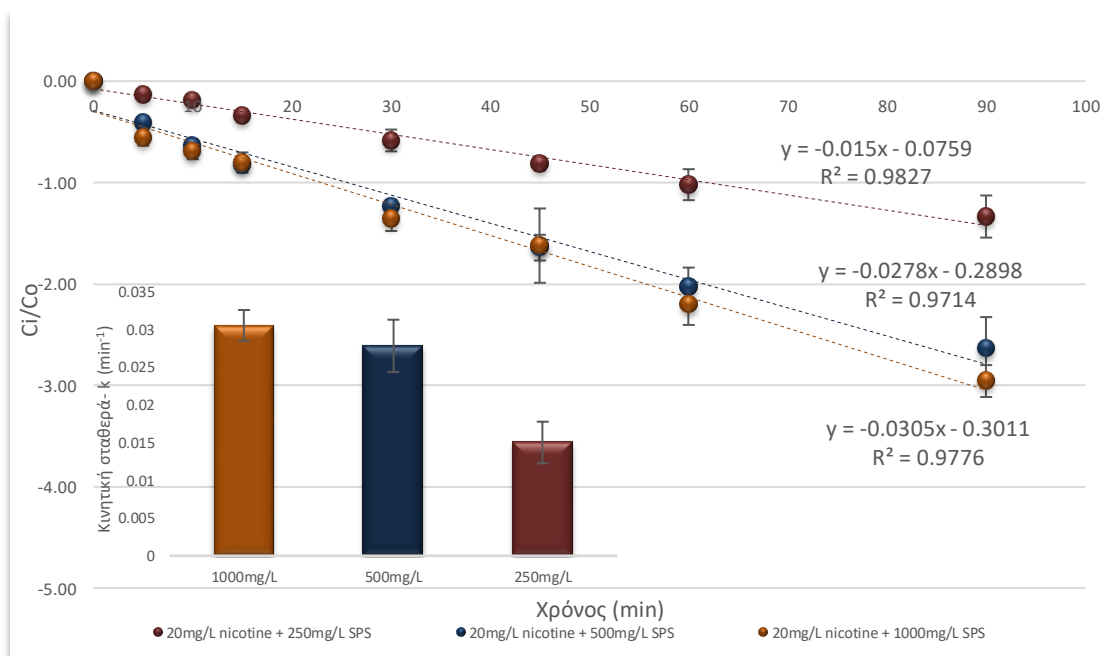
Έχει αναγνωρισθεί ευρέως ότι οι ρυθμοί απομάκρυνσης της αναλυόμενης ουσίας αυξάνονται καθώς αυξάνεται η ποσότητα υπερθειικού, ωστόσο, υπάρχει μια βέλτιστη ποσότητα πάνω από την οποία η αποικοδόμηση αναστέλλεται από την αντίδραση περίσσειας υπερθειικού με θεικές ρίζες με συνέπεια τη μείωση της αποτελεσματικότητας της οργανικής οξείδωσης[62]. Η προσαρμογή των επιπέδων υπερθειικών βελτιστοποιεί την αποικοδόμηση της αναλυόμενης οργανικής ουσίας[47].

Λαμβάνοντας υπόψη, ότι το SPS χρησιμεύει ως πηγή $SO_4 \bullet^-$ και $OH \bullet$, η αύξηση της δόσης του μπορεί να βελτιώσει την ποσότητα ριζών. Έτσι μελετήθηκε η επίδραση

διαφορετικών συγκεντρώσεων SPS, των 250, 500 και 1000mg L⁻¹, για την αποδόμηση νικοτίνης σε υδατικό διάλυμα υπερκάθαρου νερού συγκέντρωσης 20mg L⁻¹. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Γράφημα 4.



Γράφημα 4: Επίδραση της συγκέντρωσης SPS στην έμμεση φωτοαποδόμηση 20 mg L⁻¹ νικοτίνης σε υδατική μήτρα υπερκάθαρου νερού



Γράφημα 5: Κινητική ψευδο-πρώτης τάξης της έμμεσης φωτοαποδόμησης της 20 mg L⁻¹ νικοτίνης σε υδατική μήτρα υπερκάθαρου νερού με προσθήκη SPS

C(mg L⁻¹)	K (min⁻¹)	R²	t^{1/2}(min)
1000	0.0305	0.9776	22.7
500	0.0278	0.9714	24.9
250	0.0015	0.9827	46.2

Πίνακας 5: Κινητική- k- Συντελεστής R²- Χρόνος ημιζωής t^{1/2} της επίδρασης της συγκέντρωσης SPS στην έμμεση φωτοαποδόμηση 20 mg L⁻¹ νικοτίνης σε υδατική μήτρα υπερκάθαρου νερού

Με την αύξηση της συγκέντρωσης του οξειδωτικού παράγοντα, SPS, από 250 mg L⁻¹ σε 500 mg L⁻¹, η απόδοση αποδόμησης της οργανικής ουσίας αυξήθηκε από 73.4% σε 92.6% και η σταθερά ρυθμού ψευδο-πρώτης τάξης της νικοτίνης από 0.0015 σε 0.0278 min⁻¹, αντιστοίχως. Η επιτάχυνση της αποσύνθεσης, οφείλεται στην αύξηση ενεργών οξειδωτικών ειδών, όπως θειικών ριζών και υδροξυλίων και στη συνακόλουθη αντίδραση τους με τη νικοτίνη. Ωστόσο, περαιτέρω αύξηση της δόσης του SPS, σε 1000 mg L⁻¹, δεν αυξάνει την αποδόμηση της αναλυόμενης ουσίας σε σημαντικό βαθμό, μόλις 94.8% με κινητική φωτοαποδόμησης 0.0305 min⁻¹, γεγονός που οφείλεται στο κορεσμό των ριζών. Οι αυξημένες συγκεντρώσεις υπερθεικών ενδέχεται να επιβραδύνουν την διάσπαση του ρύπου καθώς οι ενεργές ρίζες δεσμεύονται από την περίσσεια οξειδωτικού.

Η έμμεση φωτόλυση νικοτίνης στα 250 mg L⁻¹ SPS ξεκινά με αρχικό pH, 8.5 και καταλήγει σε pH 3.15 ενώ η έμμεση φωτόλυση των 500 και 1000 mg L⁻¹ SPS ξεκινά με αρχικό pH, 7.9 και καταλήγει σε pH 2.2.

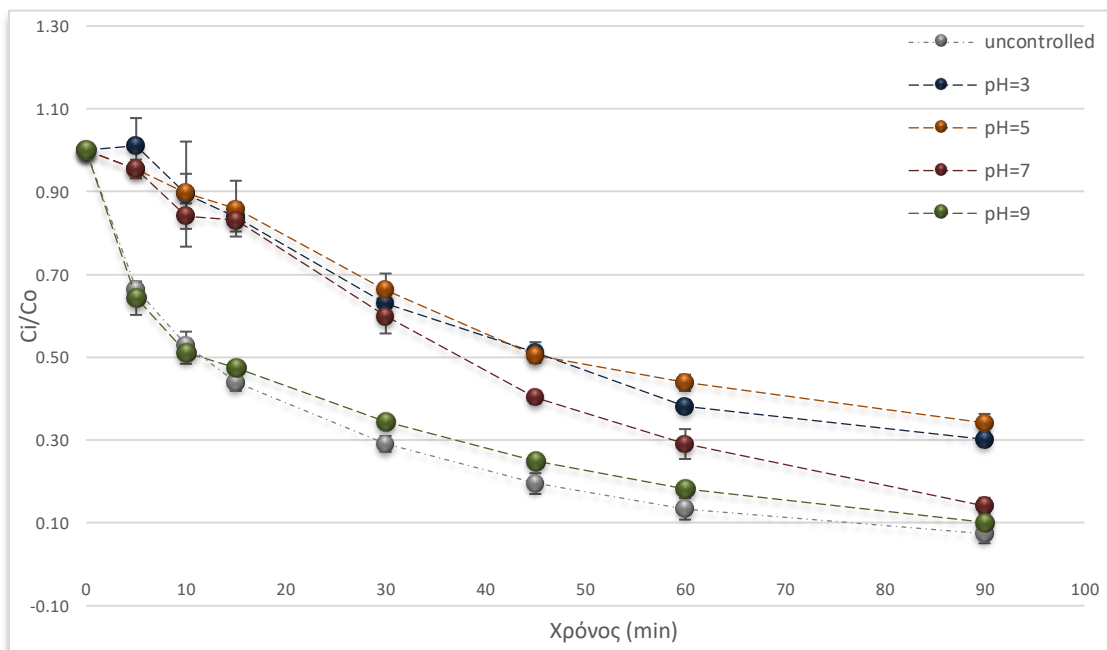
Αξίζει να αναφερθεί ότι και ο χρόνος ημιζωής που υπολογίστηκε σε συγκέντρωση 500 και 1000 mg L⁻¹ είναι 24.9 και 22.7min, αντίστοιχα, σε αντίθεση με τα 250 mg L⁻¹ όπου ο χρόνος ημιζωής είναι σχεδόν διπλάσιος και ίσος με 46.2 min. Παρατηρείται, τελικώς ότι για τη μείωση της συγκέντρωσης του αλκαλοειδούς η βέλτιστη δόση SPS είναι ίση με 500mg L⁻¹, η οποία θα χρησιμοποιηθεί και στις επόμενες σειρές πειραμάτων.

3.5 Επίδραση του pH στην έμμεση φωτοαποδόμηση υδατικού διαλύματος νικοτίνης υπό την παρουσία υπερθειικού νατρίου

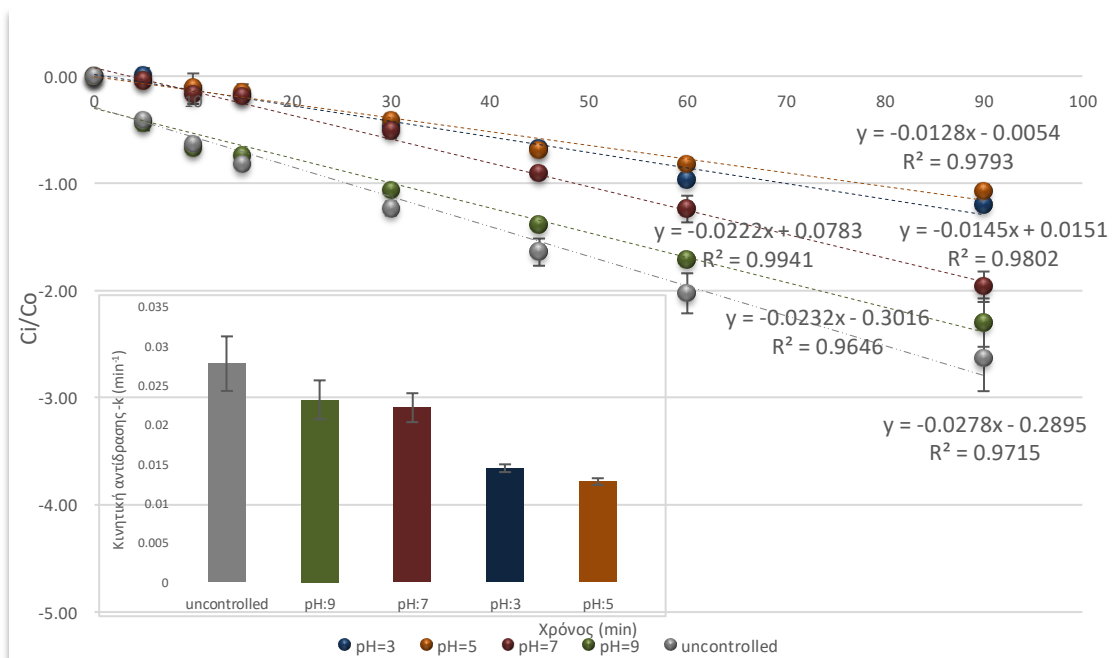
Η σχέση μεταξύ φωτόλυσης και pH συνδέεται με τις καταστάσεις πρωτονίωσης του μορίου με το φάσμα απορρόφησης. Η νικοτίνη, μόλις διαλυθεί στο νερό μπορεί να εμφανίζεται σε ουδέτερη ή ιοντική μορφή, ανάλογα με το pH του διαλύματος. Η πλήρως πρωτονωμένη νικοτίνη φέρει δύο πρωτόνια και οι αναφερόμενες σταθερές οξύτητας στο νερό είναι pK_{a1} = 3.37 και pK_{a2} = 8.07 στους 25°C. Σε τιμές pH κάτω από 4.0 η διπρωτονωμένη νικοτίνη είναι το κύριο είδος, μεταξύ των τιμών pH 4-8 κυριαρχεί η μονοπρωτονωμένη νικοτίνη και σε υψηλότερες τιμές pH κυριαρχεί η ουδέτερη μορφή νικοτίνης[14]

Για τη διεύρυνση της επίδρασης του pH σε τιμές σχετικές με το περιβάλλον, υδατικά διαλύματα των 20 mg L⁻¹ νικοτίνης υπέστησαν έμμεση φωτόλυση με 500 mg L⁻¹ SPS, ενεργοποιημένο από προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας στα οποία ρυθμίστηκε το pH στο 3, 5, 7 και 9. Τα ακτινοβολημένα διαλύματα συγκρίνονται με το πρότυπο διάλυμα 20 mg L⁻¹ νικοτίνης με 500 mg L⁻¹ SPS, επίσης ακτινοβολημένο στο ίδιο χρόνο αλλά χωρίς μεταβολή στο

pH, το οποίο είναι ίσο με 8.10. Στο *Γράφημα 6*, απεικονίζεται η συγκέντρωση νικοτίνης κατά τη χρονική διάρκεια φωτόλυσης στις τιμές pH που δοκιμάστηκαν.



Γράφημα 6: Επίδραση pH στην έμμεση φωτοαποδόμηση 20 mg L⁻¹ νικοτίνης σε υδατική μήτρα υπερκάθαρου νερού με προσθήκη 500 mg L⁻¹ SPS



Γράφημα 7: Κινητική ψευδο-πρώτης τάξης της έμμεσης φωτοαποδόμησης 20 mg L⁻¹ νικοτίνης σε υδατική μήτρα υπερκάθαρου νερού με προσθήκη 500 mg L⁻¹ SPS υπό την επίδραση διαφορετικών pH

pH	$K (min^{-1})$	R^2	$t^{1/2}(min)$
uncontrolled	0.0278	0.9715	24.9
3	0.0145	0.9802	47.8
5	0.0128	0.9793	54
7	0.0222	0.9941	31.2
9	0.0232	0.9646	29.9

Πίνακας 6: Κινητική- k - Συντελεστής R^2 - Χρόνος ημιζωής $t^{1/2}$ της επίδραση pH στην έμμεση φωτοαποδόμηση 20 mg L⁻¹ νικοτίνης σε υδατική μήτρα υπερκάθαρου νερού με προσθήκη 500 mg L⁻¹ SPS

Τα αποτελέσματα από την μελέτη επίδρασης του pH αποδεικνύουν ότι η έμμεση φωτοαποδόμηση του αλκαλοειδούς εξαρτάται από την τιμή pH που έχει το εκάστοτε διάλυμα με τον ρυθμό αποδόμησης να αυξάνεται σε μεγαλύτερες τιμές pH. Οι αλκαλικές και οι ουδέτερες συνθήκες είναι πιο ευεργετικές από τις όξινες για την αποδόμηση της νικοτίνης. Πιο συγκεκριμένα, σε τιμές pH 3, 5, 7, 9 η απόδοση αποδόμησης της οργανικής ουσίας εκτιμήθηκε 69.8, 65.8, 85.9, 89.8%, αντίστοιχα.

Ο ρυθμός αποδόμησης της ουσίας ήταν καλύτερος σε pH 9 με σταθερά 0.0232min⁻¹ ακολουθούμενο από pH 7 σε 0.0222 min⁻¹, κινητικές παρόμοιες με την κινητική του πρότυπου διαλύματος με pH 8.10 (0.0278min⁻¹). Στα pH 3 και 5 οι κινητικές σταθερές εκτιμήθηκαν 0.0145 και 0.0128min⁻¹, αντίστοιχα, σχετικά πιο αργές στην αποδόμηση της ουσίας. Οι όξινες συνθήκες pH, εμποδίζουν την αντίδραση του SPS με την νικοτίνη επιβραδύνοντας την απομάκρυνση της, υποδεικνύοντας, ότι η αντίδραση έμμεσης αποδόμησης του αλκαλοειδούς είναι καλύτερη στις αρχικές συνθήκες pH του υδατικού διαλύματος (8.10) όπου και κυριαρχεί η ουδέτερη μορφή νικοτίνης.

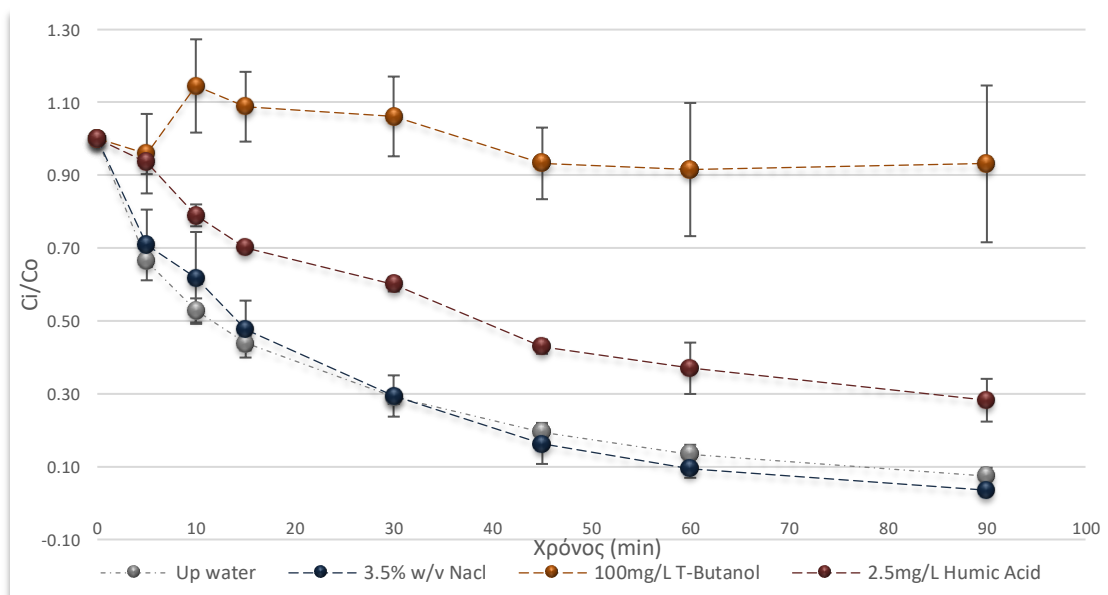
Οι θεϊκές ρίζες αντιδρούν με το νερό σε όλα τα pH σχηματίζοντας ρίζες υδροξυλίου οι οποίες είναι τα κύρια δραστικά είδη υπό βασικές συνθήκες. Σε όξινο pH, οι θεϊκές ρίζες είναι τα κυρίαρχα δραστικά είδη ενώ οι θεϊκές ρίζες και ρίζες υδροξυλίου συμμετέχουν εξίσου σε αντιδράσεις σε ουδέτερα pH[47].

Κατά την άμεση φωτοαποδόμηση της νικοτίνης, έχει αποδειχθεί από προηγούμενες μελέτες, ότι η αποσύνθεση της είναι καλύτερη σε περιοχές που κυριαρχεί η μονοπρωτονώμενη μορφή της[21]. Στην περίπτωση αυτή, της έμμεσης φωτοαποδόμησης, φαίνεται πως η αποσύνθεση της είναι βέλτιστη σε περιοχές που κυριαρχεί η ουδέτερη μορφή της και αντιδρά με ρίζες υδροξυλίου που είναι τα κυρίαρχα δραστικά είδη σε αυτό το εύρος, ενώ ελάχιστα πιο αργή είναι η αντίδραση της μονοπρωτονωμένης μορφής της, όταν οι θεϊκές ρίζες και ρίζες υδροξυλίου συμμετέχουν ισομερώς στις αντιδράσεις αποδόμησης σε ουδέτερο pH. Συνεπώς, η αλλαγή pH επηρεάζει τον τρόπο δράσης του οξειδωτικού παράγοντα αλλά και της νικοτίνης, τα οποία λειτουργούν βέλτιστα σε ουδέτερο και αλκαλικό pH.

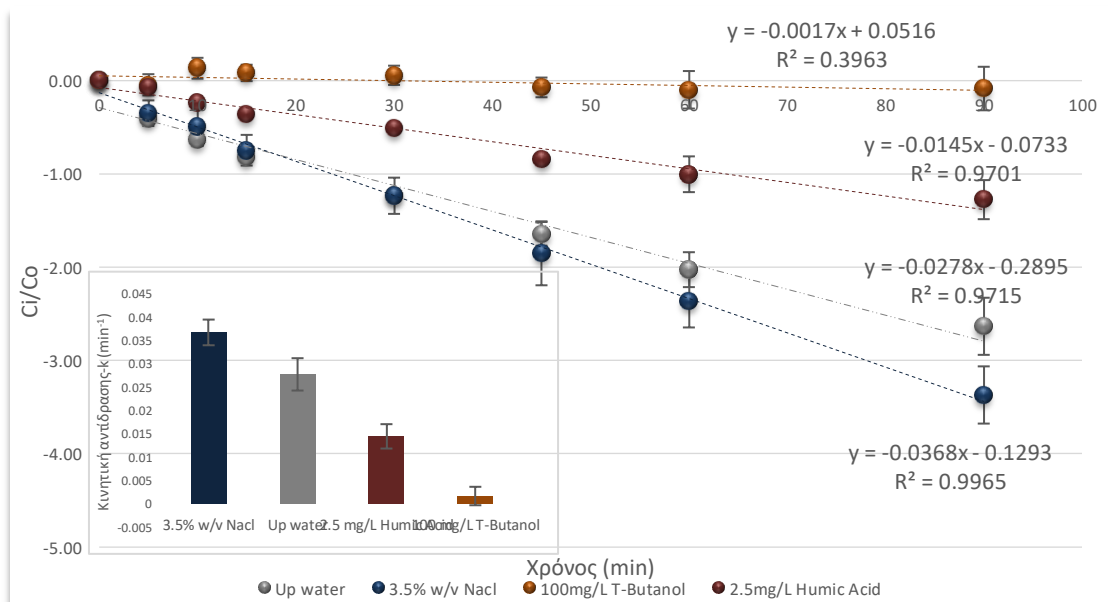
3.6 Επίδραση διαλυμένων ειδών στην έμμεση φωτοαποδόμηση υδατικού διαλύματος νικοτίνης υπό την παρουσία υπερθεϊκού νατρίου

Αρκετά ιόντα που βρίσκονται φυσικά στα ύδατα επηρεάζουν την ενεργό υπερθεϊκή αποδόμηση των υδατικών ρύπων.[47] Σε αυτή τη σειρά πειραμάτων, εξετάστηκε η προσθήκη

διαφόρων διαλυμένων ειδών σε υδατικό διάλυμα υπερκάθολου νερού συγκέντρωσης 20 mg L⁻¹ νικοτίνης, κατά την έμμεση φωτοαποδόμηση της, παρουσία 500 mg L⁻¹ SPS. Μελετήθηκε η επίδραση 3.5% w/v NaCl, 100 mg L⁻¹ Βουτανόλης και 2.5 mg L⁻¹ χουμικού οξέως(HA) και συγκρίθηκαν με τα 20 mg L⁻¹ νικοτίνης με 500 mg L⁻¹ SPS, επίσης ακτινοβολημένο σε υπερκάθαρο νερό σε pH 8.10. Το προφίλ της έμμεσης αποδόμησης παρουσία των παραπάνω ειδών συναρτήσει του χρόνου απεικονίζεται στο *Γράφημα 8*.



Γράφημα 8: Επίδραση διαλυμένων ειδών στην έμμεση φωτοαποδόμηση 20 mg L⁻¹ νικοτίνης σε υδατική μήτρα υπερκάθολου νερού με προσθήκη 500 mg L⁻¹ SPS



Γράφημα 9: Κινητική ψευδο-πρώτης τάξης της έμμεσης φωτοαποδόμησης 20 mg L⁻¹ νικοτίνης σε υδατική μήτρα υπερκάθολου νερού με προσθήκη 500 mg L⁻¹ SPS υπό την επίδραση διαφορετικών διαλυμένων ειδών

Διαλυμένα Είδη	$K (min^{-1})$	R^2	$t^{1/2}(min)$
Up water	0.0278	0.9715	24.9
3.5% w/v NaCl	0.0368	0.9965	18.8
100ppm T-Butanol	0.0017	0.3963	407.7
2.5ppm Humic Acid	0.0145	0.9701	47.8

Πίνακας 7: Κινητική- k - Συντελεστής R^2 - Χρόνος ημιζωής $t^{1/2}$ της επίδραση διαλυμένων ειδών στην έμμεση φωτοαποδόμηση 20 mg L⁻¹ νικοτίνης σε υδατική μήτρα υπερκάθαρου νερού με προσθήκη 500mg L⁻¹ SPS

Αρχικά, διευρύνθηκε η επίδραση του αλατιού στην αποδόμηση της νικοτίνης σε αρχικό pH διαλύματος 8.6. Μετά από 90 λεπτά η αποτελεσματικότητα αποδόμησης είναι 96.5%, απόδοση όμοια με εκείνη της αποδόμησης χωρίς προσθήκη άλατος (92.6%), ενώ ο ρυθμός αποδόμησης του αλκαλοειδούς είναι 0.0368min⁻¹ έναντι 0.0278min⁻¹. Επομένως, κατά τη διάρκεια των παρόντων ερευνών, η παρουσία 3.5% w/v NaCl δεν έχει πρακτικά καμία επίδραση στην έμμεση φωτόλυση της ουσίας. Γενικά, το αλάτι μεταβάλλει την ιοντική ισχύ του διαλύματος και μειώνει τον συντελεστή δραστηριότητας του μονοπρωτονιωμένου και ιδιαίτερα του διπρωτονιωμένου είδους. Τα αρνητικά φορτισμένα ιόντα χλωρίου (Cl⁻) μπορεί έτσι να έχουν ως αποτέλεσμα μια προστατευτική επίδραση των θετικά φορτισμένων ιόντων νικοτίνης, τα οποία με τη σειρά τους μπορεί να μειώσουν τους παρατηρούμενους ρυθμούς αντίδρασης της νικοτίνης όταν εμπλέκονται ελεύθερες ρίζες[14][21]. Στη περίπτωση αυτή, κυριαρχεί η ουδέτερη μορφή νικοτίνης και επομένως το αλάτι δεν επηρεάζει την αντίδραση.

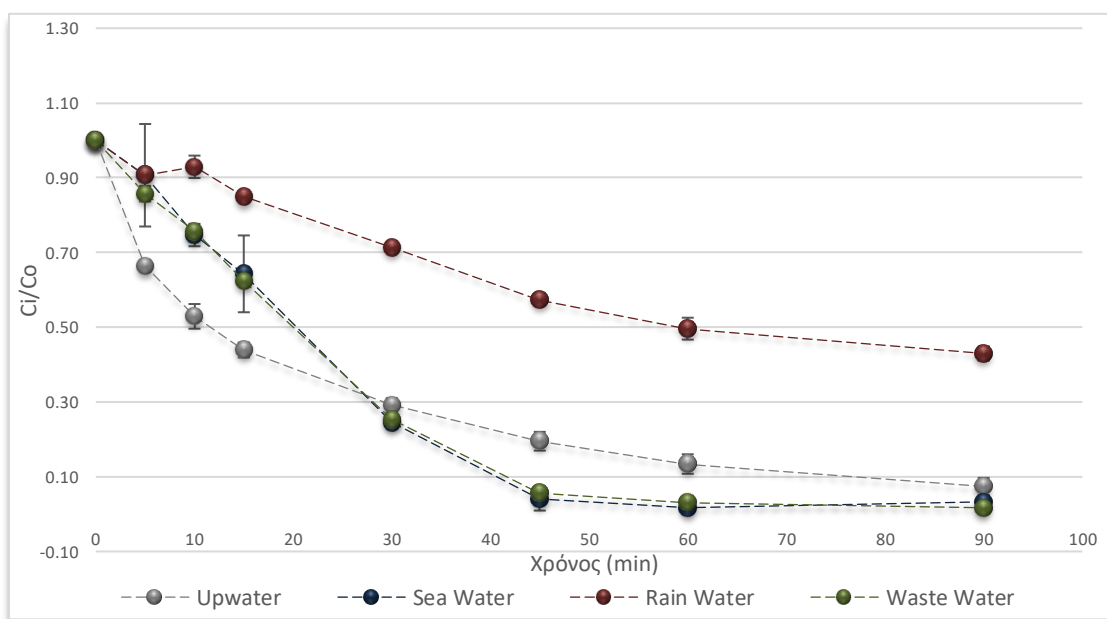
Σε αντίθετη περίπτωση με το NaCl, η προσθήκη 100mg L⁻¹ βουτανόλης καταστέλλει ολικώς την αντίδραση με την απόδοση απομάκρυνσης να παρατηρείται μετά από χρόνο 90 λεπτών στο 6.9% και με κινητική 0.0017min⁻¹. Η βουτανόλη χρησιμοποιήθηκε ως δείκτης για την επίδραση διττανθρακικών, HCO₃⁻στη φωτολυτική τύχη της νικοτίνης, η οποία πραγματοποιήθηκε σε αρχικό pH 8.2. Η βουτανόλη δεσμεύει τις αντιδραστικές ρίζες του SPS, που θα αντιδρούσαν με μόρια νικοτίνης με συνέπεια να μην παρατηρείται απομάκρυνση.

Τέλος, η παρουσία χουμικών οξέων (HA) σε περιβαλλοντικά σχετική συγκέντρωση, 2.5 mg L⁻¹ επιδρά στην έμμεση φωτόλυση του υδατικού διαλύματος νικοτίνης με απόδοση απομάκρυνσης 71.8% και με ρυθμό αποδόμησης 0.0145min⁻¹. Θεωρείται, ότι η μικρή αυτή καθυστέρηση οφείλεται στον ανταγωνισμό για τις δραστικές ρίζες μεταξύ νικοτίνης και HA. Επιπλέον είναι γνωστό ότι το HA απορροφά υπεριώδη ακτινοβολία[63]. Επομένως, λόγω ακριβώς αυτής της φυσικοχημικής ιδιότητας του υπάρχουν λιγότερα φωτόνια διαθέσιμα να αντιδράσουν με το SPS και επομένως να το ενεργοποιήσουν.

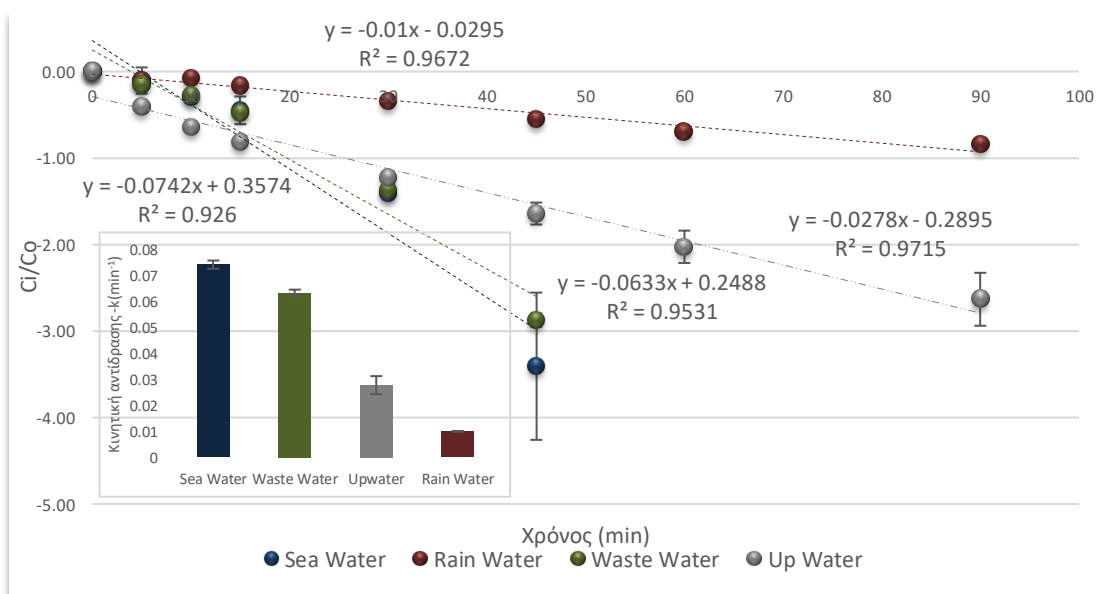
3.7 Επίδραση διαφόρων περιβαλλοντικών μητρών στην έμμεση φωτοαποδόμηση νικοτίνης υπό την παρουσία υπερθειικού νατρίου

Η ικανότητα διαδικασίας υποβιβασμού της νικοτίνης κατά την έμμεση φωτοαποικοδόμηση της παρουσία SPS αξιολογήθηκε περαιτέρω στο ακατέργαστο νερό. Ως μήτρες νερού χρησιμοποιήθηκαν διάφορες περιβαλλοντικές όπως, νερό θάλασσας, βρόχινο νερό και λύματα από μονάδα βιολογικού καθαρισμού στο στάδιο πριν την χλωρίωση, οι οποίες συγκρίθηκαν με τη συμπεριφορά της έμμεσης φωτοαποδόμησης νικοτίνης στο υπερκάθαρο νερό. Όλα τα υδατικά διαλύματα περιείχαν συγκέντρωση νικοτίνης 20 mg

L^{-1} και 500mg L^{-1} , SPS. Στο Γράφημα 10 παρουσιάζονται τα προφίλ αποικοδόμησης της αναλυόμενης ουσίας σε περιβαλλοντικές μήτρες.



Γράφημα 10: Επίδραση περιβαλλοντικών μητρών στην έμμεση φωτοαποδόμηση 20 mg L^{-1} νικοτίνης σε με προσθήκη 500 mg L^{-1} SPS



Γράφημα 11: Κινητική ψευδο-πρώτης τάξης της έμμεσης φωτοαποδόμησης 20 mg L^{-1} νικοτίνης σε περιβαλλοντικές μήτρες με προσθήκη 500 mg L^{-1} SPS

Περιβαλλοντικές Μήτρες	k (min^{-1})	R^2	$t^{1/2}$ (min)
Upwater	0.0278	0.9715	24.9
Θαλασσινό Νερό	0.0742	0.9260	9.3
Βρόχινο Νερό	0.0100	0.9672	69.3
Νερό Αποβλήτων	0.0633	0.9531	11.0

Πίνακας 8: Κινητική- k - Συντελεστής R^2 - Χρόνος ημιζωής $t^{1/2}$ της επίδρασης περιβαλλοντικών μητρών στην έμμεση φωτοαποδόμηση 20 mg L^{-1} νικοτίνης σε με προσθήκη 500 mg L^{-1} SPS

Στο θαλασσινό νερό, η αποδόμηση της νικοτίνης θεωρείται ότι έχει ολοκληρωθεί στα 45 λεπτά φωτόλυσης. Για αυτό τον τύπο μήτρας, τα συστατικά του φυσικού νερού δεν μεταβάλλουν την φωτολυτική τύχη της ουσίας, συμπέρασμα που στηρίχθηκε επίσης από τη μη επίδραση του αλατιού που αναλύθηκε στη παράγραφο 3.6. Αντίθετα, σύμφωνα με το *Γράφημα 10*, φαίνεται ότι η αποδόμηση της νικοτίνης, σε θαλασσινό νερό, ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης με ρυθμό 0.0742 min^{-1} . Αυτό οφείλεται, στη πληθώρα αντιδράσεων μεταξύ των διαλυμένων συστατικών της μήτρας με το οξειδωτικό παράγοντα που ευνοούν τη μείωση της ουσίας.

Ίδια συμπεριφορά με το θαλασσινό νερό, είχε και το νερό από το βιολογικό καθαρισμό Χανίων στο στάδιο πριν την χλωρίωση, με ολική αποδόμηση της νικοτίνης στα 45 λεπτά ακτινοβολήσης, με κινητική 0.0633 min^{-1} . Επίσης, και για αυτή τη περιβαλλοντική μήτρα φαίνεται πως τα διαλυμένα συστατικά της ωφελούν την αποδόμηση του αλκαλοειδούς, σε αντίθεση με την αποδόμηση του στο υπερκάθαρο νερό όπου ο ρυθμός επιτυγχάνεται με κινητική 0.0278 min^{-1} σε χρόνο 90 λεπτών. Τα pH για το θαλασσινό νερό και τα λύματα είναι 7.95 και 7.35 αντιστοίχως.

Τέλος, η αποδόμηση της νικοτίνης καθυστέρησε στο βρόχινο νερό, με ρυθμό 0.01 min^{-1} , απομακρύνοντας μόνο το 57% σε χρόνο 90 λεπτών. Αυτή η παρατήρηση, βασίστηκε στο pH του νερού όπου ήταν 6.35, το πιο όξινο από όλα τα περιβαλλοντικά δείγματα που εξετάστηκαν, επιβεβαιώνοντας τα πειράματα του κεφαλαίου 3.4 όπου υποδεικνύεται ότι στην έμμεση φωτόλυση νικοτίνης σε όξινο περιβάλλον καταγράφει μικρότερη αποδόμηση.

4.Συμπεράσματα

Η αυξανόμενη παρουσία της νικοτίνης στο υδάτινο οικοσύστημα αποτελεί σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα ιδιαίτερης προσοχής και με την εφαρμογή Προηγμένων Διεργασιών Οξειδωσης, με βάση τα ενεργοποιημένα υπερθειικά, επιτυγχάνεται αποτελεσματική αποδόμηση της, για την αποκατάσταση του υδάτινου περιβάλλοντος. Το υπερθειικό νάτριο, SPS, ενεργοποιείται από την ηλιακή ακτινοβολία, μια ανανεώσιμη πηγή ενέργειας με χαμηλό λειτουργικό κόστος, και μετατρέπεται σε θεικές ρίζες και ρίζες υδροξυλίου, τα προϊόντα των οποίων δεν έχουν ιδιαίτερη δυσκολία απόρριψης και προσοχής για το περιβάλλον ενώ έχουν και με υψηλό δυναμικό οξειδοαναγωγής. Στη παρούσα εργασία, εξετάστηκε η έμμεση αποδόμηση της νικοτίνης με την χρήση ενεργοποιημένου, υπό προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας, υπερθειικού νατρίου σε μήτρα υπερκάθαρου νερού αλλά και σε πολύπλοκες περιβαλλοντικές μήτρες.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ισχυρή και γρήγορη έμμεση αποδόμηση του αλκαλοειδους τόσο στο υπερκάθαρο όσο και στο ακατέργαστο νερό, επιβεβαιώνοντας ότι το ενεργοποιημένο υπερθειικό είναι μια βιώσιμη μέθοδος για την καταστροφή αναδυόμενων ρύπων. Η αντίδραση αποδόμησης του ρύπου από τον οξειδωτικό παράγοντα βρέθηκε να ακολουθεί κινητική ψευδο-πρώτης τάξης ενώ οι υπόλοιποι παράμετροι που εξετάστηκαν είναι κοντά στα περιβαλλοντικά δεδομένα. Η κινητική φωτοαποδόμησης εξαρτάται από το pH του διαλύματος, παρουσιάζοντας ευνοϊκότερη μείωση στη συγκέντρωση του ρύπου κοντά στο φυσικό pH και σε ουδέτερο και αλκαλικό εύρος όπου οι ρίζες υδροξυλίου και οι θεικές ρίζες λειτουργούν συνδυαστικά. Αποδείχθηκε επίσης, ότι η παρουσία αλατιού δεν επηρεάζει την απόδοση αποδόμησης, σε αντίθεση, με την παρουσία χουμικών οξέων που την καθυστερεί την αντίδραση ελαφρώς και την παρουσία βουτανόλης που καταστέλλει ολικώς, παγιδεύοντας τις δραστικές ρίζες του SPS, αποτρέποντας τες να αντιδράσουν με τη νικοτίνη. Τέλος, από τα φυσικά νερά που δοκιμάστηκαν, το νερό της βροχής ήταν εκείνο που επιβραδύνει την φωτολυτική τύχη του οργανικού ρύπου λόγω του όξινου pH ενώ οι υπόλοιπες περιβαλλοντικές μήτρες δείχνουν να ευνοούν την έμμεση φωτοαποδόμηση της νικοτίνης στα επιφανειακά νερά, παρουσιάζοντας, μάλιστα, ολική αποδόμηση της, σε ταχύτερο χρόνο σε σχέση με το υπερκάθαρο νερό.

Η παρούσα έρευνα έχει ως στόχο την σφαιρική μελέτη της έμμεσης φωτολυτικής τύχης της νικοτίνης σε υδάτινο περιβάλλον, με χρήση προηγμένων τεχνικών αποδόμησης, καταδεικνύοντας ταυτόχρονα τη σημασία της υπεύθυνης απόρριψης προϊόντων καπνού για την πρόληψη της έκπλυσης νικοτίνης στα υδάτινα οικοσυστήματα.

Μελλοντικά, θα ήταν χρήσιμες περισσότερες πληροφορίες για την φωτολυτική τύχη της νικοτίνης στο υδάτινο περιβάλλον ενώ η τεχνολογία ΠΔΟ, που βασίζεται στη χρήση υπερθειικών, καταλυόμενων από ακτινοβολία, για την απομάκρυνση του ρύπου θα πρέπει να βελτιστοποιηθεί για να μεγιστοποιηθεί η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης και να ελαχιστοποιηθεί η παραγωγή θεικών αλάτων. Μια ακόμη προτεινόμενη προσέγγιση βασίζεται στη μελέτη άλλων μορφών ενεργοποίησης των υπερθειικών, όπως χρήση θερμότητας, ηλεκτροχημικής ή και υπερηχητικής επεξεργασίας, για τον υποβιβασμό του ρύπου αλλά και συνδυασμός οξειδωτικών διεργασιών και μελέτη της επίδρασης άλλων ΠΔΟ στη νικοτίνη. Αξιοσημείωτες, καθίσταται και έρευνες που θα εξετάζουν την δράση πολλών αναδυόμενων ρύπων ταυτόχρονα, τον επηρεασμό και την ανταγωνιστικότητα τους για αποδόμηση σε υδάτινο σύστημα υπό την παρουσία ενεργοποιημένων υπερθειικών αλάτων.

5. Βιβλιογραφία

- [1] K. K. Barnes, D. W. Kolpin, E. T. Furlong, S. D. Zaugg, M. T. Meyer, and L. B. Barber, “A national reconnaissance of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States — I) Groundwater,” *Sci. Total Environ.*, vol. 402, no. 2–3, pp. 192–200, Sep. 2008, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2008.04.028.
- [2] M. D. Hernando, M. Mezcua, A. R. Fernández-Alba, and D. Barceló, “Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments,” *Talanta*, vol. 69, no. 2 SPEC. ISS., pp. 334–342, Apr. 2006, doi: 10.1016/J.TALANTA.2005.09.037.
- [3] R. Pal, M. Megharaj, K. P. Kirkbride, and R. Naidu, “Illicit drugs and the environment — A review,” *Sci. Total Environ.*, vol. 463–464, pp. 1079–1092, Oct. 2013, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2012.05.086.
- [4] A. Checa-Fernández, A. Santos, A. Romero, and C. M. Domínguez, “Remediation of real soil polluted with hexachlorocyclohexanes (α -HCH and β -HCH) using combined thermal and alkaline activation of persulfate: Optimization of the operating conditions,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 270, no. January, 2021, doi: 10.1016/j.seppur.2021.118795.
- [5] I. J. Buerge, M. Kahle, H. R. Buser, M. D. Müller, and T. Poiger, “Nicotine derivatives in wastewater and surface waters: Application as chemical markers for domestic wastewater,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, no. 17, pp. 6354–6360, Sep. 2008, doi: 10.1021/ES800455Q/ASSET/IMAGES/ES-2008-00455Q_M001.GIF.
- [6] “Η χημική ένωση του μήνα: Νικοτίνη.”
http://195.134.76.37/chemicals/chem_nicotine.htm (accessed Jul. 21, 2022).
- [7] W. Wu, D. L. Ashley, and C. H. Watson, “Determination of nicotine and other minor alkaloids in international cigarettes by solid-phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry,” *Anal. Chem.*, vol. 74, no. 19, pp. 4878–4884, Oct. 2002, doi: 10.1021/AC020291P/ASSET/IMAGES/LARGE/AC020291PF00005.JPEG.
- [8] B. Siegmund, E. Leitner, and W. Pfannhauser, “Determination of the nicotine content of various edible nightshades (Solanaceae) and their products and estimation of the associated dietary nicotine intake,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 47, no. 8, pp. 3113–3120, Aug. 1999, doi: 10.1021/JF990089W/ASSET/IMAGES/LARGE/JF990089WF00003.JPEG.
- [9] I. Schmeltz and D. Hoffmann, “Nitrogen-Containing Compounds in Tobacco and Tobacco Smoke,” *Chem. Rev.*, vol. 77, no. 3, 1977, Accessed: Jul. 12, 2022. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- [10] T. Verovšek, D. Heath, and E. Heath, “Occurrence, fate and determination of tobacco (nicotine) and alcohol (ethanol) residues in waste- and environmental waters,” *Trends Environ. Anal. Chem.*, vol. 34, p. e00164, Jun. 2022, doi: 10.1016/J.TEAC.2022.E00164.
- [11] “Το εγχειρίδιο φυτοφαρμάκων: Μια παγκόσμια επιτομή.”
<https://www.cabdirect.org/cabdirect/abstract/20103110198> (accessed Jul. 12, 2022).
- [12] M. J. Martínez Bueno, S. Uclés, M. D. Hernando, E. Dávoli, and A. R. Fernández-Alba, “Evaluation of selected ubiquitous contaminants in the aquatic environment and their transformation products. A pilot study of their removal from a sewage treatment plant,” *Water Res.*, vol. 45, no. 6, pp. 2331–2341, Mar. 2011, doi:

- 10.1016/J.WATRES.2011.01.011.
- [13] United States Environmental Protection Agency (EPA), "Toxics Release Inventory List of Toxic Chemicals Within The Glycol Ethers Category," vol. 313, no. d, pp. 1–15, 1995.
 - [14] A. M. Nienow, I. Hua, I. C. Poyer, J. C. Bezares-Cruz, and C. T. Jafvert, "Multifactor statistical analysis of H₂O₂-enhanced photodegradation of nicotine and phosphamidon," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 48, no. 8, pp. 3955–3963, Apr. 2009, doi: 10.1021/IE801311F/SUPPL_FILE/IE801311F_SI_001.PDF.
 - [15] "The Tobacco Atlas - Judith Mackay, Michael Eriksen, Michael P. Eriksen, Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας - Βιβλία Google." https://books.google.gr/books?hl=en&lr=&id=BqNlwTkoYOoC&oi=fnd&pg=PA13&ots=T3Y0HrwnoR&sig=RsgXMdHopdyikyqisL5g004VtEk&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false (accessed Jul. 12, 2022).
 - [16] A. L. Roder Green, A. Putschew, and T. Nehls, "Littered cigarette butts as a source of nicotine in urban waters," *J. Hydrol.*, vol. 519, no. PD, pp. 3466–3474, 2014, doi: 10.1016/j.jhydrol.2014.05.046.
 - [17] I. Senta, E. Gracia-Lor, A. Borsotti, E. Zuccato, and S. Castiglioni, "Wastewater analysis to monitor use of caffeine and nicotine and evaluation of their metabolites as biomarkers for population size assessment," *Water Res.*, vol. 74, pp. 23–33, May 2015, doi: 10.1016/J.WATRES.2015.02.002.
 - [18] S. L. Bramer and B. A. Kallungal, "Clinical considerations in study designs that use cotinine as a biomarker," <http://dx.doi.org/10.1080/13547500310012545>, vol. 8, no. 4/3, pp. 187–203, May 2008, doi: 10.1080/13547500310012545.
 - [19] I. J. Buerge, M. Kahle, H. R. Buser, M. D. Müller, and T. Poiger, "Nicotine derivatives in wastewater and surface waters: Application as chemical markers for domestic wastewater," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, no. 17, pp. 6354–6360, Sep. 2008, doi: 10.1021/ES800455Q.
 - [20] L. Lian, S. Yan, B. Yao, S. A. Chan, and W. Song, "Photochemical Transformation of Nicotine in Wastewater Effluent," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 51, no. 20, pp. 11718–11730, Oct. 2017, doi: 10.1021/ACS.EST.7B03223/SUPPL_FILE/ES7B03223_SI_002.XLSX.
 - [21] S. Alberti, M. Sotiropoulou, E. Fernández, N. Solomou, M. Ferretti, and E. Psillakis, "UV-254 degradation of nicotine in natural waters and leachates produced from cigarette butts and heat-not-burn tobacco products," *Environ. Res.*, vol. 194, no. December 2020, 2021, doi: 10.1016/j.envres.2020.110695.
 - [22] A. L. Roder Green, A. Putschew, and T. Nehls, "Littered cigarette butts as a source of nicotine in urban waters," *J. Hydrol.*, vol. 519, no. PD, pp. 3466–3474, 2014, doi: 10.1016/J.JHYDROL.2014.05.046.
 - [23] A. L. Roder Green, A. Putschew, and T. Nehls, "Littered cigarette butts as a source of nicotine in urban waters," *J. Hydrol.*, vol. 519, no. PD, pp. 3466–3474, Nov. 2014, doi: 10.1016/J.JHYDROL.2014.05.046.
 - [24] S. González Alonso, Y. Valcárcel, J. C. Montero, and M. Catalá, "Nicotine occurrence in bottled mineral water: Analysis of 10 brands of water in Spain," *Sci. Total Environ.*, vol. 416, pp. 527–531, Feb. 2012, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2011.11.046.
 - [25] M. Passananti *et al.*, "Photoenhanced transformation of nicotine in aquatic environments: Involvement of naturally occurring radical sources," *Water Res.*, vol.

- 55, pp. 106–114, May 2014, doi: 10.1016/J.WATRES.2014.02.016.
- [26] M. C. B. Araújo and M. F. Costa, “A critical review of the issue of cigarette butt pollution in coastal environments,” *Environ. Res.*, vol. 172, pp. 137–149, May 2019, doi: 10.1016/J.ENVRES.2019.02.005.
 - [27] M. W. Lam, K. Tantuco, and S. A. Mabury, “PhotoFate: A new approach in accounting for the contribution of indirect photolysis of pesticides and pharmaceuticals in surface waters,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 37, no. 5, pp. 899–907, 2003, doi: 10.1021/es025902+.
 - [28] R. G. Zepp and D. M. Cline, “CURRENT RESEARCH Rates of Direct Photolysis in Aquatic Environment,” vol. 11, no. 4, p. 359, 1977, Accessed: Aug. 10, 2022. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
 - [29] J. A. Seckar, M. S. Stavanja, P. R. Harp, Y. Yi, C. D. Garner, and J. Doi, “Environmental fate and effects of nicotine released during cigarette production,” *Environ. Toxicol. Chem.*, vol. 27, no. 7, pp. 1505–1514, Jul. 2008, doi: 10.1897/07-284.1.
 - [30] J. Wang and S. Wang, “Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants,” *Chem. Eng. J.*, vol. 334, no. October 2017, pp. 1502–1517, 2018, doi: 10.1016/j.cej.2017.11.059.
 - [31] M. M. M’Arimi, C. A. Mecha, A. K. Kiprop, and R. Ramkat, “Recent trends in applications of advanced oxidation processes (AOPs) in bioenergy production: Review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 121, p. 109669, Apr. 2020, doi: 10.1016/J.RSER.2019.109669.
 - [32] J. L. Wang and L. J. Xu, “Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Formation of Hydroxyl Radical and Application,” <https://doi.org/10.1080/10643389.2010.507698>, vol. 42, no. 3, pp. 251–325, Feb. 2011, doi: 10.1080/10643389.2010.507698.
 - [33] H. V. Lutze *et al.*, “Degradation of chlorotriazine pesticides by sulfate radicals and the influence of organic matter,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 49, no. 3, pp. 1673–1680, 2015, doi: 10.1021/es503496u.
 - [34] M. M. M’Arimi, C. A. Mecha, A. K. Kiprop, and R. Ramkat, “Recent trends in applications of advanced oxidation processes (AOPs) in bioenergy production: Review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 121, p. 109669, 2020, doi: 10.1016/j.rser.2019.109669.
 - [35] W. Da Oh, Z. Dong, and T. T. Lim, “Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: Current development, challenges and prospects,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 194, pp. 169–201, 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.04.003.
 - [36] G. P. Anipsitakis and D. D. Dionysiou, “Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 38, no. 13, pp. 3705–3712, 2004, doi: 10.1021/es035121o.
 - [37] C. Luo *et al.*, “Simulation and comparative study on the oxidation kinetics of atrazine by UV/H₂O₂, UV/HSO₅⁻ and UV/S₂O₈²⁻,” *Water Res.*, vol. 80, pp. 99–108, 2015, doi: 10.1016/j.watres.2015.05.019.
 - [38] Y. Zhang, J. Zhang, Y. Xiao, V. W. C. Chang, and T. T. Lim, “Kinetic and mechanistic investigation of azathioprine degradation in water by UV, UV/H₂O₂ and UV/persulfate,” *Chem. Eng. J.*, vol. 302, pp. 526–534, 2016, doi: 10.1016/j.cej.2016.05.085.

- [39] F. Ghanbari, M. Moradi, and F. Gohari, "Degradation of 2,4,6-trichlorophenol in aqueous solutions using peroxymonosulfate/activated carbon/UV process via sulfate and hydroxyl radicals," *J. Water Process Eng.*, vol. 9, pp. 22–28, 2016, doi: 10.1016/j.jwpe.2015.11.011.
- [40] P. Devi, U. Das, and A. K. Dalai, "In-situ chemical oxidation: Principle and applications of peroxide and persulfate treatments in wastewater systems," *Sci. Total Environ.*, vol. 571, pp. 643–657, Nov. 2016, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2016.07.032.
- [41] W. S. Chen, Y. C. Jhou, and C. P. Huang, "Mineralization of dinitrotoluenes in industrial wastewater by electro-activated persulfate oxidation," *Chem. Eng. J.*, vol. 252, pp. 166–172, 2014, doi: 10.1016/j.cej.2014.05.033.
- [42] C. W. Wang and C. Liang, "Oxidative degradation of TMAH solution with UV persulfate activation," *Chem. Eng. J.*, vol. 254, pp. 472–478, 2014, doi: 10.1016/j.cej.2014.05.116.
- [43] K. C. Huang, R. A. Couttenye, and G. E. Hoag, "Kinetics of heat-assisted persulfate oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE)," *Chemosphere*, vol. 49, no. 4, pp. 413–420, Oct. 2002, doi: 10.1016/S0045-6535(02)00330-2.
- [44] "Sodium Persulfate TR-S665900 | CymitQuimica."
<https://cymitquimica.com/products/TR-S665900/7775-27-1/sodium-persulfate/> (accessed Aug. 17, 2022).
- [45] C. Liang, Z. S. Wang, and C. J. Bruell, "Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures," *Chemosphere*, vol. 66, no. 1, pp. 106–113, Jan. 2007, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2006.05.026.
- [46] S. Yang, J. Cheng, J. Sun, Y. Hu, and X. Liang, "Defluorination of Aqueous Perfluorooctanesulfonate by Activated Persulfate Oxidation," *PLoS One*, vol. 8, no. 10, p. e74877, Oct. 2013, doi: 10.1371/JOURNAL.PONE.0074877.
- [47] L. W. Matzek and K. E. Carter, "Activated persulfate for organic chemical degradation: A review," *Chemosphere*, vol. 151, pp. 178–188, May 2016, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2016.02.055.
- [48] Y. qiong Gao, N. yun Gao, Y. Deng, Y. qiong Yang, and Y. Ma, "Ultraviolet (UV) light-activated persulfate oxidation of sulfamethazine in water," *Chem. Eng. J.*, vol. 195–196, pp. 248–253, 2012, doi: 10.1016/j.cej.2012.04.084.
- [49] Y. Zhou *et al.*, "Applications and factors influencing of the persulfate-based advanced oxidation processes for the remediation of groundwater and soil contaminated with organic compounds," *J. Hazard. Mater.*, vol. 359, pp. 396–407, Oct. 2018, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2018.07.083.
- [50] N. Zrinyi and A. L. T. Pham, "Oxidation of benzoic acid by heat-activated persulfate: Effect of temperature on transformation pathway and product distribution," *Water Res.*, vol. 120, pp. 43–51, Sep. 2017, doi: 10.1016/J.WATRES.2017.04.066.
- [51] F. Ghanbari, M. Moradi, and F. Gohari, "Degradation of 2,4,6-trichlorophenol in aqueous solutions using peroxymonosulfate/activated carbon/UV process via sulfate and hydroxyl radicals," *J. Water Process Eng.*, vol. 9, pp. 22–28, Feb. 2016, doi: 10.1016/J.JWPE.2015.11.011.
- [52] "Μαθαίνουμε για τις ακτινοβολίες - Ελληνική Επιτροπή Ατομικής Ενέργειας."
<https://eeae.gr/με-μια-ματιά/μαθαίνουμε-για-τις-ακτινοβολίες> (accessed Sep. 12, 2022).

- [53] Α. Μαζηοράθος, “Η ακτινοβολία...παντού γύρω μας. Κίνδυνοι και προφυλάξεις”.
- [54] “ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΟ ΚΡΖΣΣΣΣ ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΠΟΤΤΧΝ «Πεξηβαινληηθή θαη Τγεηνλνκηθή Μεξαληθή»,” pp. 1–170, 2015.
- [55] J. G. Speight, *Reaction Mechanisms in Environmental Engineering: Analysis and Prediction*. Butterworth-Heinemann., 2018.
- [56] S. E. Braslavsky, “Glossary of terms used in photochemistry 3rd edition: (IUPAC Recommendations 2006),” *Pure Appl. Chem.*, vol. 79, no. 3, pp. 293–465, 2007, doi: 10.1351/pac200779030293.
- [57] “Πανεπιστήμιο αηγαίου,” 2005.
- [58] M. R. Lee, C. Y. Lin, Z. G. Li, and T. F. Tsai, “Simultaneous analysis of antioxidants and preservatives in cosmetics by supercritical fluid extraction combined with liquid chromatography–mass spectrometry,” *J. Chromatogr. A*, vol. 1120, no. 1–2, pp. 244–251, Jul. 2006, doi: 10.1016/J.CHROMA.2006.01.075.
- [59] “TUC eclass | Έλεγχος Ρύπανσης Νερών | Έγγραφα.”
<https://www.eclass.tuc.gr/modules/document/index.php?course=MHPER209&openDir=/531d7024buk4> (accessed Aug. 27, 2022).
- [60] Ε. Μανουσάκη, “Αποδόμηση Του Δωδεκυλοβενζολοσουλφονικού Νατρίου Σε Νερό Με Εφαρμογή Υπερήχων : Μελέτη Επίδραση Συνθηκών Λειτουργίας Και Σύζευξη Με Άλλες Εξελιγμένες Τεχνικές Οξειδωσης Και Βιοαποδόμηση,” pp. 1–66, 2003.
- [61] E. J. Finehout and K. H. Lee, “An introduction to mass spectrometry applications in biological research,” *Biochem. Mol. Biol. Educ.*, vol. 32, no. 2, pp. 93–100, Mar. 2004, doi: 10.1002/BMB.2004.494032020331.
- [62] Y. Ji, C. Dong, D. Kong, J. Lu, and Q. Zhou, “Heat-activated persulfate oxidation of atrazine: Implications for remediation of groundwater contaminated by herbicides,” *Chem. Eng. J.*, vol. 263, pp. 45–54, Mar. 2015, doi: 10.1016/J.CEJ.2014.10.097.
- [63] G. S. Wang, S. T. Hsieh, and C. S. Hong, “Destruction of humic acid in water by UV light—catalyzed oxidation with hydrogen peroxide,” *Water Res.*, vol. 34, no. 15, pp. 3882–3887, Oct. 2000, doi: 10.1016/S0043-1354(00)00120-2.

