

Ispitivanje kinetike naprednih procesa oksidacije prioritetnih onečišćivala

Jeličić, Mario-Livio

Master's thesis / Diplomski rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:823849>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-25**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Mario-Livio Jeličić

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Mario-Livio Jeličić

ISPITIVANJE KINETIKE NAPREDNIH PROCESA OKSIDACIJE
PRIORITETNIH ONEČIŠĆIVALA

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: doc. dr. sc. Šime Ukić

Članovi ispitnog povjerenstva: doc. dr. sc. Šime Ukić

prof. dr. sc. Tomislav Bolanča

prof. dr. sc. Ana Lončarić Božić

Zagreb, srpanj 2017.

Ovaj rad je izrađen u sklopu projekta „Modeliranje okolišnih aspekata napredne obrade voda za razgradnju prioriternih onečišćivala“ Hrvatske zaklade za znanost na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.

Zahvala

Prije svega, volio bih se zahvaliti svojem mentoru i prijatelju, doc. dr. sc. Šimi Ukiću na trudu, strpljenju i vremenu uloženom kako bih izradio ovaj diplomski rad.

Zahvaljujem se prof. dr. sc. Tomislavu Bolanči na pruženoj prilici za rad u prostorima fakultetske spin-off kompanije "Comprehensive Water Technologies d.o.o." gdje sam unaprijedio svoje vještine i znanje radeći na modernoj analitičkoj opremi.

Posebna zahvala asistentima i prijateljima Matiji Cvetniću i Milanu Vukšiću na nesebičnom dijeljenju svojeg znanja i konstantnoj pomoći.

Zahvalio bih se mojoj Liviji što je uz mene u svim trncima: što me usređuje, motivira i podržava u svakoj odluci. Uz nju svaki problem je rješiv.

Naposljedku stavljam najvažniji segment svojeg dosadašnjeg života: svoju obitelj. Bez njihove nesebične pomoći i podrške ništa od ovoga ne bi bilo moguće. Stoga bih posebno istaknuo svoje roditelje koji su mi omogućili bezbrižno i neometano školovanje bez obzira na to koliko su neka vremena bila teška.

SAŽETAK

Upotreba pesticida i farmaceutika s vremenom postaje sve veća. Pesticidi se koriste u velikim količinama u poljoprivrednoj industriji, a njihovo prekomjerno korištenje rezultira pojavom u površinskim, podzemnim i pitkim vodama. S druge strane farmaceutici se svakodnevno koriste, a nemetabolizirane aktivne komponente izlučuju se i završavaju u vodama. To dovodi do povećanih koncentracija pesticida i farmaceutika u vodi za piće, što kroz duži vremenski period dokazano uzrokuje razne bolesti kod ljudi. Pesticidi, a pogotovo farmaceutici se teže uklanjaju konvencionalnim procesima za obradu otpadnih voda; stoga je potrebno razviti nove metode koje bih odradile tu zadaću. Napredne oksidacijske tehnike pokazale su se vrlo uspješnima u obavljanju te zadaće, pa je interes za njihovom primjenom naglo porastao u svijetu.

U ovom radu baviti ćemo se uklanjanjem sedam pesticida (alaklor, atrazin, ciburin, diuron, izorpoturon, klorfenvinfos i simazin) i osam farmaceutika (17- α etinilestradiol, 17- β estradiol, azitromicin, deksametazon, diklofenak, eritromicin, karbamazepin i oksitetraciklin) korištenjem UV/H₂O₂ i UV/PS naprednih oksidacijskih procesa.

Ključne riječi: pesticidi, farmaceutici, napredni oksidacijski procesi, UV/H₂O₂, UV/PS, pseudo-kinetika prvog reda, kinetika drugog reda

SUMMARY

Usage of pesticides and pharmaceuticals is growing bigger and bigger. Pesticides are used in large quantities in agricultural industry, and their increased use resulted with their appearance in surface, underground and drinking water. On the other hand, pharmaceuticals are used on a daily basis: their non-metabolized active components are excreted from organisms and they end up in water. This leads to increased concentrations of pesticides and pharmaceuticals in drinking water, which has been proven to cause various diseases over a long period of time. Conventional wastewater treatment plants are not so efficient in removal of pesticides and pharmaceuticals. Therefore, new methods need to be developed for the removal. Advanced oxidation techniques have proven to be very successful in accomplishing this task and, accordingly, the interest for their application rapidly grows all over the world. In this work we performed removal of seven pesticides (alachlor, atrazine, cybutrin, diuron, isoproturon, chlorphenvinfos and simazine) and eight pharmaceuticals (17- α ethinylestradiol, 17- β estradiol, azithromycin, dexamethasone, diclofenac, erythromycin, carbamazepine and oxytetracycline) using UV/H₂O₂ and UV/PS advanced oxidation processes.

Keywords: Pesticides, pharmaceuticals, advanced oxidation processes, UV/H₂O₂, UV/PS, first order pseudo-kinetics, second order kinetics

Sadržaj

1	Uvod	1
2	Teorijski dio.....	2
2.1	Važnost očuvanja okoliša.....	2
2.2	Onečišćivala	2
2.3	Prioritetna onečišćivala	3
2.4	Pesticidi	5
2.4.1	Alaklor	6
2.4.2	Atrazin	7
2.4.3	Klorfenvinfos.....	8
2.4.4	Diuron.....	8
2.4.5	Izoproturon	9
2.4.6	Simazin.....	10
2.4.7	Cibutrin.....	10
2.5	Farmaceutici	11
2.5.1	Pojava farmaceutika u okolišu.....	11
2.5.2	Farmaceutici kao nova zagađivala.....	13
2.5.3	Eritromicin i azitromicin	14
2.5.4	Oksitetraciklin	15
2.5.5	Deksametazon.....	16
2.5.6	Karbamazepin.....	17
2.5.7	Diklofenak	17
2.5.8	17 β -estradiol.....	18
2.5.9	17 α -etinilestradiol.....	19
2.6	Napredni oksidacijski procesi	20
2.7	Napredne oksidacijske tehnike temeljene na hidroksilnom radikalu	22
2.7.1	Generiranje hidroksilnih radikala UV svjetlom	23
2.8	Reakcije temeljene na sulfatnom radikalu	24
2.9	Višestruki mehanizmi u naprednim oksidacijskim procesima	25

2.10	Kemijska kinetika	25
2.11	Reakcije prvog reda	26
2.12	Reakcije drugog reda	28
2.13	Kemijska kinetika u naprednim oksidacijskim tehnikama	29
3	Eksperimentalni dio	33
3.1	Pribor i kemikalije	33
3.2	Instrumenti	34
3.3	Izvedba eksperimenata	34
4	Rezultati i rasprava	37
4.1	Određivanje konverzije, pseudo-kinetike prvog i kinetike drugog reda	37
4.1.1	Efikasnost uklanjanja pesticida i farmaceutika UV/H ₂ O ₂ i UV/PS oksidacijom	53
4.1.2	Određivanje pseudo-kinetike prvog reda	55
4.1.3	Određivanje kinetike drugog reda oksidacije prioriternih onečišćivala	58
5	Zaključak	60
6	Literatura	61

1 UVOD

U doba kada je održivi razvoj jedan od glavnih faktora modernog doba, problem sigurnosti i očuvanja okoliša postaje sve češća tema. Odlukom Br. 2455/2001/EC u skladu s Okvirnom direktivom o vodama (eng. *Water Framework Directive*) sastavljena je lista takozvanih *prioritetnih tvari* koje su izdvojene sa sumnjom da izazivaju rizik za vodeni okoliš ili putem vodenog okoliša. Lista je sastavljena na temelju toksičnosti, postojanosti, bioakumulativnosti i opasnosti za zdravlje ljudi i životinja. Neke druge tvari, takozvana *nova onečišćivala*, smatraju se potencijalnim kandidatima za listu prioritetnih tvari. To su farmaceutici i ostale tvari koje se pronalaze u otpadnim vodama diljem svijeta. Mnogi takvi spojevi se mogu pronaći u vrlo niskim koncentracijama u obrađenim otpadnim vodama pa tako i u vodi za piće. Iako je ovo novo područje istraživanja, razvila se svijest da konstantno izlaganje novim zagađivalima može povećati rezistentnost bakterija, mogućnost dobivanja raka kao i psihološke promjene na ljudima i životinjama.

Pojava aktivnih farmaceutskih sastojaka u vodama je nepoželjna pojava kada je u pitanju njihova uporaba. Kako bi farmaceutik uspješno odradio svoju zadaću, bitno je da aktivna supstanca dođe nepromijenjena do mjesta na koje mora djelovati. To je jedan od glavnih problema s farmaceuticima u okolišu – napravljeni su da budu stabilni. Posljedice su slijedeće: aktivne komponente nisu potpuno metabolizirane te se izlučuju putem urina u okoliš, s druge strane zbog njihove stabilnosti nemoguće ih je ukloniti pomoću konvencionalnih postrojenja za obradu otpadnih voda. Mnoge do sada proučavane aktivne komponente se samo djelomično uklanjaju iz okoliša. Takve aktivne komponente preko rijeka i jezera, pa podzemnih voda pronalaze svoj put sve do vode koju natočimo u čaše, te u konačnici unesemo u svoj organizam.¹

S druge strane imamo pesticide, koji su stvoreni da ubijaju štetnike. Uporaba pesticida omogućila je razvoj poljoprivrednih djelatnosti, međutim koliko imaju prednosti toliko i nedostatka. Pesticidi štete ljudima i okolišu. Mnogi pesticidi su stabilni, postojani spojevi koji podliježu bioakumulaciji a u okolišu se mogu zadržati desetljećima. Pesticidi su opasni jer su pronađeni u hrani i vodi što direktno utječe na zdravlje ljudi.²

2 TEORIJSKI DIO

2.1 Važnost očuvanja okoliša

Svijest o očuvanju okoliša počela se intenzivnije razvijati početkom 1970-ih, prvenstveno među znanstvenicima, a danas bismo mogli kazati da je razvijena globalno, uključujući širu javnost ali i političke krugove. U zadnjih pola stoljeća svjedočimo sve većem broju ali i sve intenzivnijim ekološkim katastrofama, poput suša u Sjevernoj Africi 70-ih i 80-ih godina prošlog stoljeća, nuklearnim katastrofama u Černobilu 1986. i Japanu 2011. godine, izljevu nafte u Meksičkom zaljevu 2010... Također svjedočimo i svakodnevnom zagađivanju atmosfere stakleničkim plinovima.

Glavni suvremeni problem okoliša predstavljaju staklenički plinovi i globalno zatopljenje, zagađivanje kemikalijama, kisele kiše i uništavanje tropskih šuma. Iako se ti problemi smatraju fizičkim, mnogi drugi problemi leže u ljudima i odnosu ljudi prema okolišu. Čovječanstvo se smatra jedinom vrstom koje svjesno uništava svoj dom, dobro poznajući posljedice i štetu koju nanosi.³

Zagađivanje okoliša se lako zaboravlja kada su u pitanju tvornice koje zapošljavaju ljude. Zaposlenici raznih kompanija rijetko razmišljaju o negativnom utjecaju određenog postrojenja na okoliš; naravno, to je posao od kojeg žive. Međutim, ignoriranjem štetnih utjecaja na okoliš i zanemarivanjem činjenica i posljedica ne možemo dobiti sliku o tome kako će to utjecati na ljude. U uvjetima uništenog okoliša više neće biti niti tvornica niti zaposlenika.⁴

2.2 Onečišćivala

Prema Direktivi 2000/60/EZ Europskog parlamenta i vijeća od 23. listopada 2000. onečišćenjem se definira „izravno ili neizravno unošenje, izazvano ljudskom aktivnošću, tvari ili topline u zrak, vodu ili tlo, što može biti štetno za ljudsko zdravlje ili kvalitetu vodnih ekosustava ili kopnenih ekosustava izravno ovisnih o vodnim ekosustavima, koje dovodi do štete po materijalnu imovinu, šteti vrijednostima okoliša ili drugim legitimnim oblicima korištenja okoliša ili na njih utječe.“⁵ Izvori onečišćivala mogu biti razni: izgaranje fosilnih goriva,

rafinerije nafte, kemijska industrija, primjene kemikalija u poljoprivredi, nepropisno odlaganje otpada, ispuštanje kemikalija u vode i mnogi drugi.⁴

Onečišćivala ne ostaju na mjestima na kojima su unesena u okoliš, ona se kreću svim trima ekosustavima: zrakom, vodom i tlom, nerijetko i tisućama kilometara od izvora. Naravno, prenositelji onečišćivala mogu biti i životinje koje migriraju ukoliko su štetne tvari akumulirane u njihovim tijelima. Iako onečišćivala putuju, njihove koncentracije su najveće u blizini izvora, gdje onda i najviše stradava biljni i životinjski svijet. Kako je čovjek na kraju hranidbenog lanca, sve štetne tvari akumulirane u biljkama i životinjama na kraju završe i u ljudima.⁶

2.3 Prioritetna onečišćivala

Okvirna direktiva o vodama (eng. *Water Framework Directive, WFD*)⁵ izglasana je od strane Europskog parlamenta i Europskog vijeća u rujnu 2000. godine te je stupila na snagu u prosincu 2000. godine. Cilj direktive je uspostaviti okvire za zaštitu kvalitete voda Europskih zemalja, a odnosi se na rijeke, jezera, mora i podzemne vode. Direktiva govori o specifičnim mjerama koje se trebaju provoditi na Europskoj razini, s ciljem smanjenja zagađivanja voda individualnim onečišćivanima ili skupinom onečišćivala, koji predstavljaju rizik za okoliš i vodu koja se koristi za piće. Cilj takvih mjera je progresivno smanjivanje razine onečišćenja za 33 prioritetna onečišćivala, koja mogu naštetiti ljudskom zdravlju i ekosustavu, a što bi se postiglo smanjivanjem emisije prirodnih onečišćivala na prirodnu razinu te količine sintetskih onečišćivala blizu nule.

Nemoguće je u potpunosti ukloniti nastajanje štetnih spojeva prirodnim putem, ali se teži uklanjanju emisija štetnih spojeva nastalih ljudskim aktivnostima. Lista koja se sastoji od 33 prioritetne onečišćivala (Tablica 1, tvari 1-33) sastavljena je od strane Europske komisije i stručnjaka iz područja kemije i zagađenja mora, delegata država članica, europskih tvrtki i Europske agencije za okoliš. Okvirna direktiva navodi da se emisija prioritetnih onečišćivala treba postupno smanjivati. Prioritetna onečišćivala uključuju i 12 prioritetnih toksičnih tvari, koje su toksične, postojane i podliježu bio-akumulaciji, kao i drugih prioritetnih spojeva koji upućuju na jednaku štetnost (Tablica 1, tvari 34-45). Emisije takvih tvari moraju se prekinuti ili tvari trebaju biti izbačene iz upotrebe.

Tablica 1. Popis prioritetnih tvari u području vodne politike Europske unije prema direktivi iz 2013. godine.⁵

	CAS broj	EU broj	Naziv prioritetne tvari
1	15972-60-8	240-110-8	alaklor
2	120-12-7	204-371-1	antracen
3	1912-24-9	217-617-8	atrazin
4	71-43-2	200-753-7	benzen
5	ne primjenjuje se	ne primjenjuje se	bromirani difenil-eteri
6	7440-43-9	231-152-8	kadmij i njegovi spojevi
7	85535-84-8	287-476-5	kloroalkani, C ₁₀ -C ₁₃
8	470-90-6	207-432-0	klorfenvinfos
9	2921-88-2	220-864-4	klorpirifos
10	107-06-2	203-458-1	1,2-dikloroetan
11	75-09-2	200-838-9	diklorometan
12	117-81-7	204-211-0	di(2-etilheksil)ftalat
13	330-54-1	206-354-4	diuron
14	115-29-7	204-079-4	endosulfan
15	206-44-0	205-912-4	fluoroanten
16	118-74-1	204-273-9	heksaklorobenzen
17	87-68-3	201-765-5	heksaklorobutadien
18	608-73-1	210-168-9	heksaklorocikloheksan
19	34123-59-6	251-835-4	izoproturon
20	7439-92-1	231-100-4	olovo i njegovi spojevi
21	7439-97-6	231-106-7	živa i njezini spojevi
22	91-20-3	202-049-5	naftalen
23	7440-02-0	231-111-4	nikal i njegovi spojevi
24	ne primjenjuje se	ne primjenjuje se	nonilfenoli
25	ne primjenjuje se	ne primjenjuje se	oktilfenoli
26	608-93-5	210-172-0	pentaklorobenzen
27	87-86-5	201-778-6	pentaklorofenol
28	ne primjenjuje se	ne primjenjuje se	poliaromatski ugljikovodici
29	122-34-9	204-535-2	simazin
30	ne primjenjuje se	ne primjenjuje se	tributilkositreni spojevi
31	12002-48-1	234-413-4	triklorobenzeni
32	67-66-3	200-663-8	triklorometan
33	1582-09-8	216-428-8	trifluralin
34	115-32-2	204-082-0	dikofol
35	1763-23-1	217-179-8	perfluorooktan sulfonička kiselina i njezini derivati
36	124495-18-7	ne primjenjuje se	kinoksifen
37	ne primjenjuje se	ne primjenjuje se	dioksini i spojevi poput dioksina
38	74070-46-5	277-704-1	aklonifen
39	42576-02-3	255-894-7	bifenoks
40	28159-98-0	248-872-3	cibutrin
41	52315-07-8	257-842-9	cipermetrin
42	62-73-7	200-547-7	diklorvos
43	ne primjenjuje se	ne primjenjuje se	heksabromociklododekan
44	76-44-8/1024-573	200-962-3/213-831-0	heptaklor i heptaklor epoksid
45	886-50-0	212-950-5	terbutrin

U kolovozu 2013. godine u sklopu direktive 2013/39/EU tri farmaceutika: diklofenak, 17 β -estradiol i 17 α -etinilestradiol, uključena su na listu prioritetnih onečišćivala, kako bi se

omogućilo praćenje i određivanje prikladnih mjera u svrhu prevencije rizika uzrokovanih njihovom prisutnošću.⁷

2.4 Pesticidi

Pesticidima se smatra bilo koja tvar ili smjesa tvari koja je namijenjena za sprječavanje, uništavanje, odbijanje ili ublažavanje djelovanja bilo kojih štetnika. Također mogu služiti kao biljni regulatori, defolijanti ili sredstva za vezanje vode.⁸ Unatoč svim prednostima koje imaju kada je u pitanju poljoprivreda, pesticidi su opasni za zdravlje čovjeka ali i za okoliš. Mnoge kemikalije su toksične, stabilne u okolišu te podliježu bioakumulaciji.⁹ Kao posljedica iznimne stabilnosti pesticida u okolišu, oni se u njemu mogu akumulirati godinama pa i desetljećima. Zadržavanjem pesticida u okolišu (zraku, zemlji, vodi) dolazi do izlaganja ljudi i životinja ostacima pesticida i produktima njihove razgradnje.¹⁰ Svega otprilike 1% ukupne količine upotrijebljenog pesticida izvrši svoju primarnu funkciju, da ubije štetnike. Ostatak se izgubi uslijed raspršivanja, nepreciznog ispuštanja i fotodegradacije. Treba imati na umu da niske koncentracije pesticida ne moraju imati akutna djelovanja na organizme, njihova štetnost može dolaziti u raznim oblicima poput, genetičkih i psiholoških bolesti, osobito ako se radi o dužim periodima izloženosti.

Postoje razne skupine pesticida. Tako imamo insekticide, čija je namjena uništavanje insekata, herbicide za suzbijanje korova ili nekih ciljanih vrsta biljaka, rodenticide za odbijanje štakora i drugih glodavaca, avicide za odbijanje ptica, fungicide za gljivice, nematicide za kontrolu grinja itd. Na svjetskom tržištu pesticida trenutno 42,48% otpada na herbicide, 25,57% na insekticide, 24,19% na fungicide te 7,78% na druge pesticide. Pesticide također dijelimo i prema njihovom kemijskom sastavu pa tako imamo: organofosfati, karbamati, organoklorini, piretrini i piretroidi, benzoidne kiseline, triazini, derivati fenoksiacetata, derivati dipiridina, derivati glicina i ditiokarbamati. Pesticidi sličnih kemijskih struktura imaju slična toksična, fizikalna i kemijska svojstva te se na sličan način ponašaju u prirodi, a imaju i sličnu bioakumulaciju.¹¹

Pesticidi dospijevaju u okoliš uglavnom prilikom njihove pripreme za nanošenje i prilikom samog nanošenja. Dospijeće u okoliš može biti na razne načine: ovisno o primjeni, agregatnom stanju i vremenu djelovanja. Uglavnom je riječ o špricanju većih površina ili

lokaliziranom odlaganju krutih pesticida. Nakon nanošenja pesticidi mogu biti konzumirani od strane ciljanih organizama, mogu se razgraditi, transportirati u podzemne vode, otapati u površinskim vodama, hlapiti u zrak ili završiti u organizmima koji nisu bili objekt postupka tretiranja.¹² Kada pesticidi dospiju do organizama kojima nisu namijenjeni, dolazi do njihove biotransformacije putem reakcija poput hidrolize, oksidacije, redukcije... Biotransformacija je pokušaj organizma da detoksicira i uništi ksenobiotike, ali produkti tih procesa ponekad mogu biti toksičniji od samog spoja. Ta pojava naziva se *bioaktivcijom*.¹³ Istraživanja¹⁴⁻¹⁶ su dokazala da dugotrajno izlaganje pesticidima povećava rizik od mnogih bolesti poput astme, gubitka pamćenja i depresije, a najzloćudniji je karcinom.¹⁷

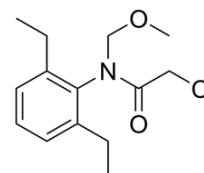
U daljnjem teorijskom dijelu osvrnuti ću se na karakteristike sedam pesticida ispitivanih u ovom radu: alaklor, atrazin, klorfenvinfos, diuron, izoproturon, simazin i irgarol.

2.4.1 Alaklor

Alaklor je široko korišteni herbicid koji se koristi za kontroliranje jednogodišnjih trava i za mnoge vrste korova. Alaklor ima vrijeme poluraspada u tlu 7-38 dana, a može vrlo jednostavno iz zemlje dospjeti do podzemnih voda, pa i u vodu za piće, stoga je alaklor vrlo često otkrivan u površinskim vodama.

Tablica 2. Fizikalno kemijska svojstva alaklora.¹⁹

Alaklor	Struktura
Kemijska formula	$C_{14}H_{20}ClNO_2$
Molarna masa / $g\ mol^{-1}$	269,769
Izgled	Bezbojna krutina
Gustoća / $g\ cm^{-3}$	1,187
Talište / °C	40
Topljivost u vodi / mg/L pri 25 °C	242



Pojava alaklora u vodama ne bi bila zabrinjavajuća da ne utječe na zdravlje ljudi. Kratkotrajno izlaganje alakloru može dovesti do iritacije očiju i kože, dok dugotrajna izlaganja mogu uzrokovati oštećenja na organima i rak. Naveden je kao prioritarno onečišćivalo od strane Europske komisije u okviru Okvirne direktive o vodama⁵. Također, problem predstavljaju razgradni produkti alaklora koji pokazuju toksična svojstva. Dio alaklora koji dospije u

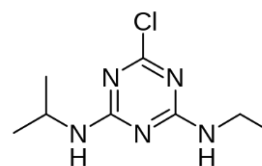
podzemne i površinske vode dolazi iz njegove proizvodnje, ali najveći dio alaklora, iako je zabranjeno njegovo korištenje, je ostao u zemlji i vodama jer se direktno nanosio na tlo.¹⁸

2.4.2 Atrazin

Atrazin je pesticid iz skupine triazina. To je herbicid koji se vrlo često koristio za prevenciju rasta i za uništavanje trava i širokolisnih korova u poljoprivredi za uzgoj kukuruza i drugih usjeva. Nakon nekoliko desetljeća upotrebe, atrazin i njegovi razgradni produkti pronađeni su u podzemnim vodama ali i u pitkoj vodi. U pitkoj vodi je pronađen u povišenim koncentracijama, a u nekim slučajevima i više od zakonom dozvoljene koncentracije.²⁰ Zbog niske cijene i visoke učinkovitosti atrazin se koristio u više od 80 zemalja diljem svijeta kroz 40 godina. Intenzivno korištenje atrazina dovelo je akumuliranja atrazina u ekosustavu, što je ozbiljan problem za okoliš. Prema izvješćima, koncentracije atrazina na sjeveru SAD-a bile su zabrinjavajuće. U površinskim vodama nađene su povišene koncentracije atrazina i to 42 mgL⁻¹, a čak 102 mgL⁻¹ u slivovima rijeka koje prolaze kroz poljoprivredna područja. Ostaci atrazina u zemljama koje se nisu koristile u poljoprivredne svrhe 22 godine iznosili su od 1,0 – 42,5 µg/kg. Zbog njegove postojanosti u tlu i vodi atrazin je prijetnja ekosustavu i ljudskom zdravlju. Istraživanja su dokazala da atrazin uzrokuje poremećaje endokrinog sustava, narušava sustav hormona, uzrokuje defekte na fetusima, tumore te gubljenje težine. To je dovoljno razloga da se problem atrazina shvati ozbiljno i da se teži njegovom uklanjanju iz ekosustava.²¹

Tablica 3. Fizikalno kemijska svojstva atrazina.²²

Atrazin	Struktura
Kemijska formula	C ₈ H ₁₄ ClN ₅
Molarna masa / g mol ⁻¹	215,69
Izgled	Bezbojna krutina
Gustoća / g cm ⁻³	1,187
Talište / °C	175
Topljivost u vodi / mg/L pri 20 °C	33

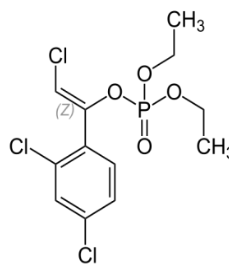
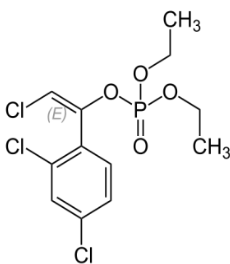


2.4.3 Klorfenvinfos

Klorfenvinfos je pesticid, koji spada u skupinu organofosfata. To je insekticid koji se vrlo često koristio za kontroliranje kućnih štetočina poput muha, buha i grinja. Korištenje klorfenvinfosu zabranjeno je u Europskoj Uniji i SAD-u. U Europi je zabranjen za korištenje u poljoprivredne svrhe za zaštitu bilja, osim u Švicarskoj gdje se koristi za zaštitu usjeva kukuruza. Iako je izvan upotrebe već duže vrijeme, klorfenvinfos ostavlja tragove na ekosustav i na ljude, što je pokrenulo niz istraživanja o njegovim toksičnim svojstvima i utjecaju na ljude.²³ Posljedica široke upotrebe klorfenvinfosu rezultirala je onečišćivanjem usjeva, zemlje i voda, što je dovelo do brojnih slučajeva trovanja. U okoliš dolazi prilikom njegove aplikacije pri čemu završava na zemlji i u površinskim vodama, a u podzemne vode dolazi kada ga kiše isperu iz zemlje. Klorfenvinfos u ljudsko tijelo dolazi prilikom njegove pripreme za korištenje ili prilikom same aplikacije ali i konzumiranjem hrane i vode koja je bila tretirana tim spojem. Posljedice trovanja su štetni utjecaji na rad srca, gušenje, znojenje, mučnina i povraćanje. Također prisutnost klorfenvinfosu u tijelu može utjecati na centralni živčani sustav te uzrokovati napetost, anksioznost, depresiju, oslabljeni rad respiratornog sustava i u konačnici komu.²⁴

Tablica 4. Fizikalno kemijska svojstva klorfenvinfosu.²⁵

Klorfenvinfos	Struktura
Kemijska formula	$C_{12}H_{14}Cl_3O_4P$
Molarna masa / $g\ mol^{-1}$	359,56
Izgled	Tekućina boje jantara
Gustoća / $g\ cm^{-3}$	1,360
Talište / °C	-23
Topljivost u vodi / mg/L pri 20 °C	145



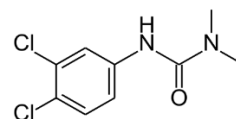
2.4.4 Diuron

Diuron je pesticid, odnosno herbicid koji se koristi za uništavanje trava i korova prije i poslije žetve. Iako je slabo topljiv u vodi, podložan je bio-akumulaciji zbog njegove izrazite kemijske stabilnosti. Sporo se otapa u vodi, te uz kiše prolazi kroz zemlju sve do podzemnih voda, tako da se lako pronalazi u površinskim i u podzemnim vodama. Zbog njegovog dugog vremena poluraspada od 370 dana u uvjetima prirode, zagađenje okoliša diuronom je vrlo

ozbiljan problem. Naveden je kao prioritarno onečišćivalo od strane Europske komisije u okviru Okvirne direktive o vodama.²⁶ Diuron je široko upotrebljavani herbicid kojeg je Američka agencija za zaštitu okoliša proglasila potencijalnim karcinogenim spojem koji prijeti ljudima. U nekim državama poput Švedske, Danske, Njemačke i Ujedinjenog Kraljevstva korištenje diurona je zabranjeno zbog njegovog negativnog učinka na okoliš i zdravlje čovjeka. Istraživanja na životinjama dokazala su da diuron uzrokuje mnoge bolesti, na primjer da je genotoksičan, uzrokuje poremećaje endokrinog sustava te narušava sustav hormona.²⁷

Tablica 5. Fizikalno kemijska svojstva diurona.²⁹

Diuron	Struktura
Kemijska formula	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O
Molarna masa / g mol ⁻¹	233,09
Izgled	Bijela krutina
Gustoća / g cm ⁻³	1,480
Talište / °C	158
Topljivost u vodi / mg/L pri 20 °C	42

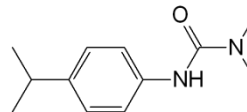


2.4.5 Izoproturon

Izoproturon je herbicid koji spada u skupinu fenilurea i koristi se za uništavanje korova prije i poslije sjetve kod uzgoja žitarica. Zbog njegove široke primjene u agrokulturi, ostaci izoproturona su često detektirani u zemlji i usjevima. Pronalaženje izoproturona u usjevima predstavlja problem za ljudsko zdravlje stoga je potrebno naći načine kako ublažiti akumuliranje izoproturona u usjevima. Izoproturon se smatra genotoksičnim i klasificiran je kao karcinogeni spoj od strane Europske komisije u okviru Okvirne direktive o vodama. Topljiv je u vodi i blago hidrofoban, dok se slabo adsorbira u tlo, a biljke ga vrlo lagano apsorbiraju.²⁹ Jedan je od najkorištenijih herbicida na području Europe. Posljedica intenzivnog korištenja izoproturona je ta da je njegova koncentracija u pitkim vodama veća od maksimalno dozvoljene koncentracije koja iznosi 0,1 µg/L. Ekotoksikološki nalazi upućuju na to da su izoproturon i njegovi metaboliti štetni za morske organizme, alge i mikroorganizme. Metaboliti izoproturona poput azobenzena i azoksibenzena pokazuju karcinogena djelovanja, stoga je potrebno razviti svijest o štetnosti izoproturona.³⁰

Tablica 6. Fizikalno kemijska svojstva izoproturona.³¹

Izoproturon	Struktura
Kemijska formula	$C_{12}H_{18}N_2O$
Molarna masa / $g\ mol^{-1}$	201,66
Izgled	Bezbojna krutina
Gustoća / $g\ cm^{-3}$	1,3
Talište / $^{\circ}C$	157
Topljivost u vodi / mg/L pri $22\ ^{\circ}C$	5

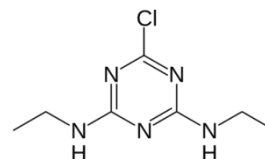


2.4.6 Simazin

Simazin je herbicid iz skupine triazina koji se koristi za uklanjanje širokolisnih korova i jednogodišnjih trava te dubokog korijenskog bilja. Koristi se i kao algicid. Biljke ga adsorbiraju iz tla te dovode do lišća gdje on obavlja svoju funkciju, zaustavlja fotosintezu i time uzrokuje odumiranje biljke. Kod sisavaca, simazin uzrokuje poremećaj endokrinog sustava, također potiče razvoj enzima aromataze što povećava proizvodnju estrogena. Simazin je na listi 33 prioritetna onečišćivala u okviru Okvirne direktive o vodama. Iako je upotreba simazina u Europi zabranjena 2004. godine, zbog njegove postojanosti, on se često pronalazi u okolišu godinama nakon što je zabranjen. Simazin se još uvijek upotrebljava u Australiji.³²

Tablica 7. Fizikalno kemijska svojstva simazina³³

Simazin	Struktura
Kemijska formula	$C_7H_{12}ClN_5$
Molarna masa / $g\ mol^{-1}$	201,658
Izgled	Bijeli kristalni prah
Gustoća / $g\ cm^{-3}$	1,318
Talište / $^{\circ}C$	225
Topljivost u vodi / mg/L pri $20\ ^{\circ}C$	6,2



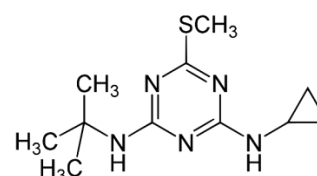
2.4.7 Cibutrin

Cibutrin je herbicid koji se koristi u bojama protiv obrastanja. Takve boje koriste se na brodovima kako bi se spriječio rast bakterija, makro algi, trava i drugih biljaka. Kao i kod drugih premaza cibutrin se lagano ispušta iz boje u vodu kako bi uništio biljke i alge koje su se vezale

za boju, stoga su najveće koncentracije irgarola u brodskim lukama. Iz tog razloga je vrlo važno poznavati njegov utjecaj na život u vodama. Cibutrin podliježe foto degradaciji, a glavni produkt je 2-metil-tio-4-tert-butilamino-6-amino-s-triazin. Njegove povišene koncentracije zabilježene su u svim većim lukama. Djeluje inhibirajuće na rast morske trave. Novijim istraživanjima se ispituje toksični utjecaj irgarola i njegovih razgradnih produkata na biljke i životinje u vodama.³⁴

Tablica 8. Fizikalno kemijska svojstva cibutrina.³⁵

Cibutrin	Struktura
Kemijska formula	$C_{11}H_{19}N_5S$
Molarna masa / $g\ mol^{-1}$	253,368
Izgled	Bijeli kristalni prah
Gustoća / $g\ cm^{-3}$	1,202
Talište / $^{\circ}C$	128
Topljivost u vodi / mg/L pri $25\ ^{\circ}C$	7



2.5 Farmaceutici

Farmaceutici su prirodni ili sintetski spojevi koji se koriste za liječenje, prevenciju i tretiranje raznih vrsta bolesti kod ljudi i životinja. Također se pod farmaceuticima podrazumijevaju spojevi koji se koriste za ubrzavanje rasta mišića kod životinja zbog čega se često koriste u veterini.³⁶

2.5.1 Pojava farmaceutika u okolišu

Znatna količina upotrijebljenog farmaceutika može biti izlučena u nepromijenjenom obliku, tako da se od 30 do 90% upotrijebljene količine nepromijenjeno izluči putem urina ili izmeta, bio u pitanju čovjek ili životinja. To znači da su otpadne vode iz kuća, zgrada, bolnica i drugih objekata jedan od izvora farmaceutika u okolišu. Osim konzumiranih farmaceutika, česti je slučaj da se lijekovi kojima je istekao rok trajanja bacaju u otpad što se smatra najgorim oblikom zagađivanja. Kada su u pitanju veterinarski lijekovi, koji u većini slučajeva nisu ništa drugačiji od onih koje koriste ljudi, intenzivan uzgoj stoke i akvakulturne djelatnosti doprinose povećanoj količini farmaceutika u okolišu. Prirodna gnojiva u sebi sadrže farmaceutike izlučene

od strane životinja, stoga je vrlo nezgodno kada se takvo gnojivo rasipa po zemlji. Kao posljedica, pronađeni su antibiotici u biljkama poput kukuruza, pšenice i krumpira uzgojenim na zemlji koja se gnojila stajskim gnojivom. Mogu se izdvojiti tri glavna načina na koje farmaceutici mogu, kao glavni uzrok zagađenja okoliša, dospjeti u okoliš³⁷:

- neprimjereno odlaganje neželjenih ili starih lijekova,
- izlučivanje farmaceutika ili nekog njegovog metabolita putem urina i izmeta ili ispiranjem lijekova koji su se nanosili na kožu,
- otpadne vode iz proizvodnje farmaceutika ili otpadne vode iz bolnica.

Iako su ljudi i životinje tretirani lijekovima najveći zagađivači okoliša, pogotovo površinskih voda, farmaceutici dolaze u okoliš različitim rutama ovisno o tome da li je lijek namijenjen u veterinarske svrhe ili za ljude. Kada je riječ o ljudima, intenzitet zagađivanja ovisi o tome nalazi li se čovjek u svom domu, bolnici ili u nekoj drugoj ustanovi. Na primjer, glavni put lijekova do vode je kroz kanalizaciju i sustave za otpadne vode. Istraživanje provedeno u Velikoj Britaniji iz 2005. godine³⁸ pokazalo je da najveće količine lijekova završe u krutom otpadu, dok 16,7% ublaživača bolova, antihistaminika i antibiotika završi u otpadnim vodama. Samo 14% ispitanika odnosi svoje lijekove natrag u ljekarne. Slična statistika zabilježena je i u drugim zemljama svijeta. S druge pak strane, lijekovi koji se koriste u bolnicama su napravljeni da liječe teže bolesti nego lijekovi koji se propisuju za kućnu uporabu. Na primjer, citostatici korišteni u liječenju tumora propisivali su se i koristili isključivo u bolnicama te su se ispuštali jedino putem otpadnih voda iz bolnica. U takvom slučaju se njihovo ispuštanje u okoliš može vrlo lako kontrolirati. Danas se gotovo 75% citostatika daje u raznim privatnim ustanovama ali se i propisuju za kućnu uporabu u obliku tableta pa je kontroliranje ispuštanja takvih lijekova u okoliš gotovo nemoguće.

Farmaceutici koji završe u otpadnim vodama bilo putem izlučevina ili neodgovornog bacanja lijekova vrlo su teško uklonjivi standardnim postrojenjima za obradu otpadnih voda. Mogućnost uklanjanja farmaceutika uvelike ovisi o fizikalno-kemijskim svojstvima same tvari, njejoj stabilnosti i o tipu otpadne vode u kojoj se nalazi. Uspješnost uklanjanja farmaceutika može varirati od 0-100%. Na primjer, uspješnost uklanjanja karbamazepina standardnim procesom obrade otpadnih voda je oko 10 do 20% dok se ostatak pronalazi u površinskim i podzemnim vodama.³⁹

2.5.2 Farmaceutici kao nova zagađivala

Nekoliko kategorija farmaceutika podiže zabrinutost među znanstvenicima: oni koji se proizvode i konzumiraju u velikim količinama, oni koji su vrlo aktivni u malim koncentracijama i oni koji su postojani i podliježu bioakumulaciji. U ovim kategorijama postoje dva tipa farmaceutika koja se mogu izdvojiti kao prioriteta: *antibiotici* te *hormoni i lijekovi za endokrine poremećaje*.

Antibiotici su tvari koje ubijaju ili usporavaju rast mikroorganizama, a njihova prisutnost i migracija u okolišu uzrokuje značajne posljedice na ljude i ekosustav. Prisutnost antibiotika u sustavima za pročišćavanje otpadnih voda uzrokuje probleme jer dolazi do ubijanja bakterija koje su potrebne u procesu odrade vode, također znatan je utjecaj na ekosustav jer su toksični za razne mikroorganizme i bakterije. Antibiotici su bioakumulativne tvari, pa je primjerice za eritromicin ustanovljeno da ima visoki bioakumulacijski faktor i da se nakuplja u tlu. Također određeno je da se eritromicin u okolišu zadržava više od godinu dana. Iako prisutnost antibiotika u okolišu nije u potpunosti istraženo područje, njihova prisutnost u tlu i vodama može uzrokovati otpornost pojedinih vrsta bakterija na prisutne antibiotike. Opasnost od razvoja bakterija otpornih na farmaceutike je zapažena od strane Svjetske zdravstvene organizacije (eng. *World Health Organization*, WHO), Nacionalne akademije znanosti (eng. *National Academy of Sciences*, NAS) i Američke zdravstvene asocijacije (*American Medical Association*, AMA). Centri za kontrolu i prevenciju bolesti su identificirali otpornost na antibiotike kao jedan od glavnih zdravstvenih problema današnjice. U Americi je zabilježeno 60,000 smrtnih slučajeva godišnje u kojima je krivac za smrt bila bakterija koja je otporna na jedan ili više antibiotika. Otpornost bakterija na antibiotike je posljedica mnogih čimbenika od kojih je glavni uzrok učestalo i nepropisno korištenje antibiotika kod ljudi i životinja. Pola antibiotika koji se koriste za liječenje stoke je iz iste klase lijekova koje koriste i ljudi. Američki institut za medicinu i Svjetska zdravstvena organizacija su naveli kako široka upotreba antibiotika u agrokulturi uvelike doprinosi otpornosti patogena koji prijete ljudima.

Drugi tip farmaceutika su hormoni i lijekovi za endokrine poremećaje koji u okoliš ulaze uslijed uporabe kontracepcijskih pilula, lijekova za menopauzu, lijekova u terapiji karcinoma itd. Smatra se da sintetički hormon 17α -etinilestradiol, koji se često može pronaći u okolišu, uzrokuje feminizaciju riba u vodama diljem svijeta. 17α -etinilestradiol je vrlo aktivan i u malim koncentracijama. Istraživanja su predviđela da koncentracije od 0,1 ng/L u površinskim vodama

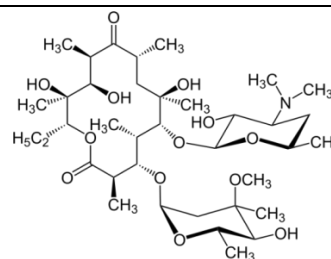
moгу uzrokovati proizvodnju ženskog proteina vitelogenina u muškoj pastrvi. Također se može bioakumulirati te su pronađene koncentracije u ribama koje su do 1000 puta veće od koncentracije u vodi. Smatra se da je 17α -etinilestradiol samo jedan posto od ukupne količine estrogena izlučenih od strane čovjeka. Osim ljudske namjene, steroidi se naširoko koriste kod uzgoja stoke. Goveda uzgojena u velikim uzgajalištima se tretiraju anaboličkim steroidima kako bi se ubrzao rast mišića. Najčešće upotrebljavani steroid je trebolon acetat, spoj koji simulira muški androgeni hormon. Izlaganje riba metabolitima trebolona u ppt koncentracijama, može uzrokovati maskulinizaciju i smanjenje plodnosti ženskih riba. Ljudi su također osjetljivi na niske koncentracije spolnih hormona, zapravo, sva bića su osjetljiva na spolne hormone u ppb i ppt koncentracijama. Takvi steroidi ne utječu samo na spolne hormone, već i na druge hormonalne sustave, poput žlijezde štitnjače, koja je ključna za pravilan rast i razvoj mozga u fetusa, novorođenčadi i djece.⁴⁰

2.5.3 Eritromicin i azitromicin

Široka upotreba antibiotika pretvorila je nekada najjači farmaceutski izum u potencijalnu prijetnju za okoliš i zdravlje ljudi. Antibiotici se koriste za liječenje ljudi i životinja, za suzbijanje bakterija i infekcija, a koriste se i za konzerviranje hrane te liječenje kućnih životinja i stoke. Uz druge antibiotike, u okolišu se mogu pronaći i eritromicin i azitromicin, ponajviše u podzemnim i površinskim vodama ali i u zemlji. Najviše pronađene koncentracije eritromicina iznose između 200 i 600 ng/L, a pronađene su u otpadnim vodama, dok se u površinskim vodama pronalaze koncentracije od 10 pa sve do 1700 ng/L. U podzemnim vodama koncentracije eritromicina nisu prelazile preko 50 ng/L.

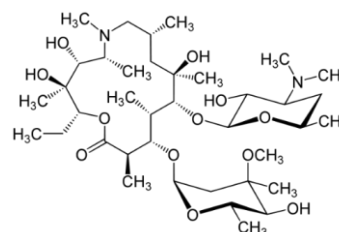
Tablica 9. Fizikalno kemijska svojstva eritromicina.⁴²

Eritromicin	Struktura
Kemijska formula	$C_{37}H_{67}NO_{13}$
Molarna masa / $g\ mol^{-1}$	733.937
Izgled	Žučkasti kristali
Gustoća / $g\ cm^{-3}$	1,226
Talište / $^{\circ}C$	191
Topljivost u vodi / mg/L pri 25 $^{\circ}C$	4,2



Tablica 10. Fizikalno kemijska svojstva azitromicina.⁴³

Azitromicin	Struktura
Kemijska formula	$C_{38}H_{72}N_2O_{12}$
Molarna masa / $g\ mol^{-1}$	748.996
Izgled	Bijela krutina
Gustoća / $g\ cm^{-3}$	1,180
Talište / °C	114
Topljivost u vodi / mg/L pri 20 °C	2,37



Azitromicin je također pronađen u površinskim vodama međutim u manjim količinama, oko 3 ng/L, dok se u otpadnim vodama njegova koncentracija penje do 69 ng/L. U podzemnim vodama pronađene su koncentracije azitromicina i do 257 ng/L. Ako aktivna komponenta koja se nalazi u antibiotiku nije u potpunosti metabolizirana u ljudskom ili životinjskom organizmu, dolazi do pojave tih tvari u okolišu, posebice u otpadnim vodama. Konvencionalni sustavi za pročišćavanje voda nisu u mogućnosti u potpunosti ukloniti aktivne komponente posebice zbog rezistentnosti bakterija na njihovo djelovanje.⁴¹

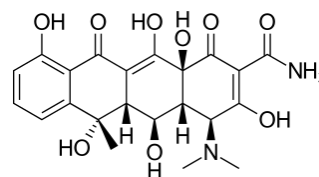
2.5.4 Oksitetraciklin

Oksitetraciklin je važan antibiotik širokog spektra, a koristi se diljem svijeta za prevenciju bolesti kod stoke i poticanje njihovog rasta. U SAD-u oksitetraciklin je jedan od 10 dozvoljenih promotora rasta. Zbog njegove široke upotrebe i nepotpune konverzije u organizmu stoke došlo je do čestog pojavljivanja oksitetraciklina u površinskom vodama, otpadnim vodama, podzemnom vodama, pitkoj i morskoj vodi te u sedimentima diljem svijeta. Oko 0,34 $\mu g/L$ oksitetraciklina je detektirano u površinskim vodama u SAD-u, dok su koncentracije i do 800 mg/L detektirane u otpadnim vodama pročištača voda u jednom od najvećih proizvođača oksitetraciklina u Kini. Pojava oksitetraciklina u prirodi može uzrokovati selekciju mikroorganizama što bi rezultiralo nastajanjem rezistentnih bakterija i patogena. Posljedica toga bi bio potencijalni rizik za zdravlje ljudi i životinja. Stoga je važno osigurati efikasno uklanjanje oksitetraciklina iz zagađene vode. Konvencionalni pogoni za obradu voda, poput bio degradacije i

kloriranja ne mogu ukloniti oksitetraciklin kao posljedica njegove izrazite biološke i kemijske stabilnosti.⁴⁴

Tablica 11. Fizikalno kemijska svojstva oksitetraciklina⁴⁵

Oksitetraciklin	Struktura
Kemijska formula	$C_{22}H_{24}N_2O_9$
Molarna masa / $g\ mol^{-1}$	460,439
Izgled	Žuti kristali
Gustoća / $g\ cm^{-3}$	1,634
Talište / °C	184,5
Topljivost u vodi / mg/L pri 25°C	313

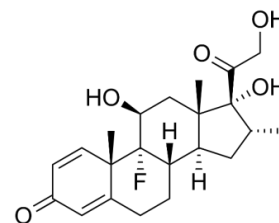


2.5.5 Deksametazon

Deksametazon je sintetski hormon sa protuupalnim efektom koji se vrlo često koristi za liječenje ljudi i životinja te je jedan od najkorištenijih glukokortikoidnih lijekova u zadnjih nekoliko desetljeća. Najveća upotreba deksametazona je zabilježena u Kini gdje su u rijekama u naseljenim mjestima pronađene koncentracije o 52 do 390 ng/L. U otpadnim vodama provedena su mjerenja te su pronađene koncentracije koje iznose i do 1050 ng/L. Dugovremeno izlaganje deksametazonu može utjecati na sintezu i tok glukoze te na spolnu diferencijaciju.

Tablica 12. Fizikalno kemijska svojstva deksametazona.⁴⁸

Deksametazon	Struktura
Kemijska formula	$C_{22}H_{29}FO_5$
Molarna masa / $g\ mol^{-1}$	392,467
Izgled	Bijela krutina
Gustoća / $g\ cm^{-3}$	1,850
Talište / °C	262
Topljivost u vodi / mg/L pri 25 °C	89



Dugotrajno izlaganje deksametazona uvjetima u prirodi dovodi do njegove razgradnje te stvaranja još toksičnijih spojeva.⁴⁶ Visoka korištenost deksametazona i konstantno odlaganje velike količine u okoliš dovelo je do njegove akumulacije u prirodi. Uzrok tomu je nemogućnost

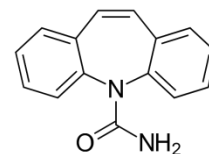
uklanjanja deksametazona standardnim sustavima za obradu otpadnih voda. Mnoga istraživanja su dokazala da pojava farmaceutika u okolišu negativno utječe na zdravlje ljudi i životinja stoga su se razvile druge metode za njihovo uklanjanje. Stoga je pojava deksametazona u okolišu aktualna tema kada je u pitanju pročišćavanje voda.⁴⁷

2.5.6 Karbamazepin

Karbamazepin je poznati psihijatrijski lijek koji se s obzirom na strukturu kategorizira kao triciklički antidepresiv. Uz njegovu učestalu uporabu kao antiepileptik i antikonvulsant, koristi se i za liječenje šizofrenije i bipolarnih poremećaja. Istraživanja pokazuju da je do danas konzumirano više od 1,000 tona karbamazepina. Oko 3% ukupne količine upotrijebljenog karbamazepina se izluči u nepromijenjenom obliku, što znači da oko 30 tona karbamazepina treba biti uklonjeno iz okoliša. Rasprostranjenost karbamazepina u okolišu može utjecati na embrionalne matične stanice na način da prekine njihovo razmnožavanje ili uzrokuje defekte. U nekim slučajevima vrlo niske koncentracije karbamazepina imaju jako toksični utjecaj na probavni i centralni živčani sustav.

Tablica 13. Fizikalno kemijska svojstva karbamazepina.⁵⁰

Karbamazepin	Struktura
Kemijska formula	$C_{15}H_{12}N_2O$
Molarna masa / $g\text{mol}^{-1}$	236.274
Izgled	Bijela krutina
Gustoća / $g\text{cm}^{-3}$	1.296
Talište / °C	109
Topljivost u vodi / mg/L pri 25 °C	18



Dugotrajno izlaganje karbamazepinu uzrokuje promjene na krvnim stanicama i lipidima, smanjuje broj bijelih krvnih zrnaca. Stoga štetni učinci karbamazepina ugrožavaju život ljudi i drugih živih organizama.⁴⁹

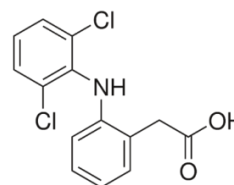
2.5.7 Diklofenak

Diklofenak je jedan od najvažnijih ne steroidnih protu-upalnih lijekova (eng. *non-steroidal anti-inflammatory drug*, NSAID), te je široko upotrebljavan u obliku natrijeve sol kod

tretiranja bolnih upalnih reumatoidnih i ne-reumatoidnih bolesti. Kovencionalni sustavi za obradu otpadnih voda su nedjelotvorni u postizanju totalne degradacije ovog spoja. Posljedica široke primjene i loše mogućnosti uklanjanja (oko 30%) standardnim postrojenjima za obradu otpadnih voda, diklofenak je pronađen u različitim koncentracijama u postrojenju i nakon postrojenja, posebice u površinskim i podzemnim vodama. Prosječna koncentracija diklofenaka od 4,7 µg/L se izmjeri na izlazu obrađivača otpadnih voda dok seu prosjeku 1,27 µg/L izmjeri u površinskim vodama, a u vodi za piće čak od 10 do 380 ng/L. Uza sve to, stvaranje štetnih dezinfekcijskih nusprodukata u postrojenjima za dobivanje pitke vode kao posljedica reakcije diklofenaka sa dezinfekcijskim sredstvima može biti ozbiljna prijetnja ljudskom zdravlju. Zbog svih navedenih razloga, istraživanja u području uklanjanja diklofenaka iz pitkih i otpadnih voda je vrlo važno područje.⁵¹

Tablica 14. Fizikalno kemijska svojstva diklofenaka.⁵²

Diklofenak	Struktura
Kemijska formula	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂
Molarna masa / g mol ⁻¹	296.147
Izgled	Bijela krutina
Gustoća / g cm ⁻³	1,454
Talište / °C	283
Topljivost u vodi / mg/L pri 25 °C	2,37



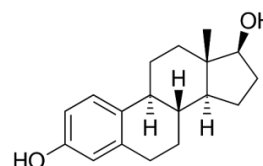
2.5.8 17β-estradiol

Ljudske i životinjske izlučevine sadrže znatne količine prirodnih estrogena poput estrona (E1), 17β-estradiola (E2), estriola (E3) i 17α-estradiola (17α). Od njih E2 je najbogatiji i najmoćniji prirodni estrogen koji može utjecati na endokrini sustav čak i u količinama od ng/L. Trudne žene izlučuju E2 u količinama do 5 mg na dan što znači da koncentracije E2 u otpadnim vodama mogu iznositi i do nekoliko µg/L. Provedena istraživanja pokazuju da se 80-95% E2 uspije ukloniti konvencionalnim ustavima za obradu otpadnih voda, ali uspješnost uklanjanja E1 koji je produkt degradacije E2 je poprilično slaba (25-80%). Iako se većina E2 uspije ukloniti, on se zapravo zadržava u mulju kao posljedica visokog omjera oktanol/voda. Životinjsko gnojivo je najveći izvor E2 estrogena, a dokazano je da je 90% ukupne količine E2 u vodama posljedica hranjenja životinja raznim pripravcima. Prisutnost E2 u vodama dovelo je do razvoja efektivnih

tehnika za uklanjanje estradiola iz voda kako bi se spriječio rizik koji prijeti ljudskom zdravlju, ili tehnika za obradu otpadnih voda i životinjskog gnoja kako bi se uklonio E2.⁵³

Tablica 15. Fizikalno kemijska svojstva 17 β -estradiola.⁵⁴

17 β -estradiol	Struktura
Kemijska formula	C ₁₈ H ₂₄ O ₂
Molarna masa / g mol ⁻¹	272.388
Izgled	Bijela krutina
Gustoća / g cm ⁻³	-
Talište / °C	178
Topljivost u vodi / mg/L pri 27 °C	3,72

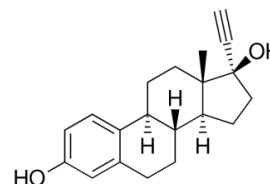


2.5.9 17 α -etinilestradiol

Etinilestradiol (EE2) je široko korištena sintetska komponenta koja se nalazi u kontracepcijskim pilulama, a primjer je antropogenog onečišćivala koje sve više ugrožava vodeni svijet. Samo jedan dio ukupne količine unesenog EE2 u ljudski organizam podliježe kataboličkim putevima, dok se ostatak nepromijenjenog spoja izlučuje putem izlučevina.

Tablica 16. Fizikalno kemijska svojstva 17 α -etinilestradiola.⁵⁶

17 α – Etinilestradiol	Struktura
Kemijska formula	C ₂₀ H ₂₄ O ₂
Molarna masa / g mol ⁻¹	296.403
Izgled	Bijela krutina
Gustoća / g cm ⁻³	-
Talište / °C	142
Topljivost u vodi / mg/L pri 27 °C	11,3



Osim toga, otpad iz farmaceutskih postrojenja predstavlja drugi izvor odlaganja EE2 u okoliš, što rezultira njegovim nakupljanjem u postrojenjima za obradu otpadnih voda. Literaturni podaci dokazuju da već vrlo male količine EE2 i sličnih hormona u otpadnim vodama imaju znatan utjecaj na plodnost ljudi i životinja. Posebice se istražuje utjecaj EE2 na ribe. Istraživanja pokazuju da dolazi do feminiziranja muških riba koje su duže vrijeme izložene vrlo malim količinama reda veličine ng/L. U Kanadi je provedeno istraživanje u kojima su količine EE2 od 5

ng/L uzrokovale feminizaciju muških riba što je dovelo do izumiranja riba zbog nemogućnosti razmnožavanja, čime se utječe i na ravnotežu ekosustava.⁵⁵

2.6 Napredni oksidacijski procesi

Napredak u razvoju tehnologija za obradu otpadnih voda i voda zagađenih raznim kemikalijama doveo nas je do otkrića takozvanih naprednih oksidacijskih procesa (eng. *advanced oxidation processes*, AOP). Napredni oksidacijski procesi su oksidacijski procesi koji se provode u vodenom mediju, a temelje se na reakciji vrlo reaktivnih radikala sa molekulom onečišćivala koje ciljano želimo ukloniti. Zadnjih 30 godina izrazito je velik broj publiciranih radova vezanih uz tematiku naprednih oksidacijskih procesa i to zbog dva razloga, prvi je raznolikost tehnologije, a drugi široko područje primjene. Napredne oksidacijske tehnike uključuju procese temeljene na osvjetljenju UV zrakama, ozonizaciji, Fenton reakcijama, ultrazvuku i *wet-air* oksidacijom dok se manje konvencionalni procesi temelje na radijaciji, mikrovalovima i upotrebi feratnog reagensa. Iako je pročišćavanje pitkih i otpadnih voda najčešće područje primjene naprednih oksidacijskih procesa, oni također pronalaze ulogu kod obrade podzemnih voda, komunalnih voda, obrade tla, dobivanje ultra čiste vode i za uklanjanje hlapljivih organskih tvari.

Veliki interes akademske zajednice, ali i industrije, prema naprednim oksidacijskim tehnikama rezultirao je sve većim broju publikacija u znanstvenim časopisima, prijavama mnogih patenata ali i održavanju mnogobrojnih međunarodnih konferencija posvećenih primjeni AOP-a u svrhu očuvanja okoliša.

Obrada voda naprednim oksidacijskim tehnikama pokriva mnoga područja poput:

- obrada industrijskih otpadnih voda zagađenih raznim destilatima, agrokemikalijama, izbjeljivačima, tekstilnim bojilima, gorivima i otpadcima iz obrade metala,
- pročišćavanje voda koje sadrže opasne kemikalije,
- uklanjanje patogena i ostataka farmaceutika iz komunalnih voda,
- uklanjanje organskih onečišćivala poput pesticida, teških metala, arsena i kroma,
- za kondicioniranje i stabilizaciju biološkog mulja iz sustava za obradu otpadnih voda.

Napredne oksidacijske tehnike pružaju efikasna rješenja za obradu voda. Takva rješenja su potrebna za održavanje i poboljšavanje funkcioniranja raznih industrijskih sektora. Glavni cilj akademske i industrijske zajednice u razvoju AOP-a i njihove primjene u zaštiti okoliša su:⁵⁷

- novi koncepti, procesi i tehnologije u obradi otpadnih voda kojima bi se poboljšala kvaliteta otpadne vode, uštedila energija i smanjili operacijski troškovi te u konačnici osiguralo očuvanje okoliša
- integriranje naprednih oksidacijskih procesa u industrijske procese
- *scale-up* procesa i njegova komercijalizacija
- mogućnost uklanjanja raznih novih onečišćivala.

Napredni oksidacijski procesi se temelje na fizikalno-kemijskim procesima koji uzrokuju promjenu u strukturi molekule tvari koju uklanjamo. Najčešći princip rada je baziran na proizvodnji hidoksilnih radikala ($\text{HO}\cdot$) koji imaju visoki afinitet prema organskim tvarima. Napredni oksidacijski procesi se najčešće dijele u dvije skupine:

1. Fotokemijski procesi:

- UV/ H_2O_2
- UV/ O_3
- Foto-fenton procesi
- UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$
- Heterogena fotokataliza

2. Ostali procesi:

- Alkalna ozonizacija (O_3/OH^-)
- Ozonizacija sa vodikovim peroksidom ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)
- Fenton procesi ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)
- Elektrokemijska oksidacija
- Ultrazvuk

Visoka učinkovitost naprednih oksidacijskih procesa se temelji na brznoj kinetici zahvaljujući vrlo reaktivnim radikalima. Hidoksilni radikali mogu napadati gotovo sve organsko u otopini brzinom reakcije i do 10^6 - 10^{12} puta brže od standardne oksidacije ozonom. Reaktivnost

radikala određena je njegovim redoks potencijalom. U tablici 17. prikazane su vrijednosti redoks potencijala u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu:⁵⁹

Tablica 17. Redoks potencijali najčešćih oksidansa ^{60, 61}

Oksidacijsko sredstvo	Reakcija redukcije	E^0 (V, 25 °C)
F ₂	$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	3,03
HO•	$2HO\bullet + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	2,80
SO ₄ • ⁻	$SO_4^{\bullet-} + e^- \rightarrow SO_4^{2-}$	2,60
O ₂	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	2,42
O ₃	$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2 + H_2O$	2,07
H ₂ O ₂	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	1,78
HO ₂ •	$\bullet HO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	1,70
MnO ₄ ⁻	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1,68
Cl ₂	$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	1,36
Br ₂	$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	1,09
I ₂	$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$	0,54

2.7 Napredne oksidacijske tehnike temeljene na hidroksilnom radikalu

Hidroksilni radikal je jedan od najreaktivnijih agensa koji se koristi u obradi voda, s redoks potencijalom od 2,80 V HO• radikal je neselektivan i reagira sa gotovo svim organskim tvarima u otopini velikom brzinom. Hidroksilni radikali napadaju organska onečišćivala kroz četiri glavna mehanizma:

1. Adicija radikala
2. Reakcija uklanjanja vodika
3. Transfer elektrona
4. Kombinacija radikala

Reakcijom s organskim spojevima dobiju se slobodni radikali centrirani na ugljikovom atomu: R• ili R•-OH, a takvi radikali reagiraju sa kisikom te daju organske peroksi-radikale: ROO•.

Svi nastali radikali dalje reagiraju dajući još reaktivnije tvari poput vodikovog peroksida ili super oksida (O₂⁻), što dovodi do kemijske razgradnje ili čak do mineralizacije organskih

spojeva. Zbog velike nestabilnosti hidroksilnih radikala njihov životni vijek je izuzetno kratak, pa se hidroksilni radikali generiraju direktno u otopini u kojoj provodimo oksidaciju.

2.7.1 Generiranje hidroksilnih radikala UV svjetlom

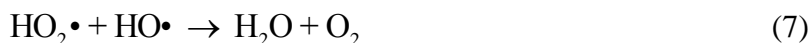
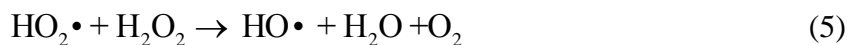
Vodikov peroksid najkorišteniji je oksidans kada je u pitanju uklanjanje organskih onečišćivala iz voda, međutim reaktivnost vodikovog peroksida je ograničena kada su u pitanju visoke koncentracije spojeva poput kloriranih ugljikovodika i cijanida. Oksidacijska moć vodikovog peroksida može uvelike biti pojačana generiranjem hidroksilnih radikala kao posljedice pucanja veza između dva kisika u molekuli vodikovog peroksida. Ta veza se može prekinuti apsorpcijom fotona ultraljubičastog zračenja (energija odgovarajuća valnoj duljini 200-300nm):



dobivenih korištenjem nisko ili srednje-tlačnih živinih lampa. Gotovo 50% proizvedene energije se izgubi u obliku topline ili emisije svjetlosti manje od 185 nm koju apsorbira kvarcna kiveta u kojoj se nalazi lampa. Ovaj proces dobivanja hidroksilnih radikala je puno učinkovitiji u alkalnom mediju jer se koncentracija konjugiranog aniona vodikovog peroksida povećava. Konjugirani anion vodikovog peroksida ima veći apsorpcijski koeficijent nego vodikov peroksid, što u konačnici rezultira većom koncentracijom hidroksilnih radikala. U suprotnom, visoke pH vrijednosti se izbjegavaju jer hidrogenkarbonatni i karbonatni ioni, bilo da dolaze kao produkt mineralizacije ili iz okoline, reagiraju sa HO• prema jednadžbama:



Iz jednadžbi se vidi da reaktivni HO• prelazi u nereaktivne oblike H₂O i OH⁻. Naravno, navedeni proces je neizbježan u svakom naprednom oksidacijskom procesu koji sadrži hidroksilne radikale. Pravilo je da se pH mijenja kao posljedica procesa mineralizacije: stoga je potrebno uzeti u obzir da će se brzina kemijske reakcije mijenjati tokom procesa. U većini UV/H₂O₂ naprednih oksidacijskih procesa kinetika uklanjanja ovisi o koncentraciji vodikovog peroksida u otopini. Kinetika raste s povećanjem koncentracije vodikovog peroksida do optimalnog uvjeta gdje postiže svoj maksimum, nakon čega daljnjim povećanjem koncentracije ona opada kao posljedica rekombinacije hidroksilnih radikala. Reakcije rekombinacije mogu biti:



U svakom procesu koji se temelji na UV/H₂O₂ oksidaciji potrebno je odrediti optimalnu koncentraciju vodikovog peroksida kako bi se postigla što veća kinetika njegova uklanjanja.⁵⁹

2.8 Reakcije temeljenje na sulfatnom radikalu

Sulfatni radikal (SO₄^{-•}), čiji reduksijski potencijal iznosi 2,60 V, smatra se jakim oksidansom, a dobiva se kao i hidroksilni radikal osvjetljenjem UV svjetlošću odnosno apsorpcijom fotona na persulfatnom ionu:

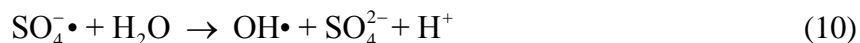


Također, persulfatni ion prelazi u sulfatni radikal i u prisutnosti prijelaznih metala prema jednadžbi:



Povišeni pH pozitivno utječe na dobivanje sulfatnog radikala, međutim mehanizam dobivanja još nije poznat. Vidljivo je (jednadžbe (8) i (9)) da metoda dobivanja sulfatnog radikala uz metalne ione daje upola manju iskoristivost pa se stoga navedena metoda aktivacije metalom ne upotrebljava.

Slično hidroksilnim radikalima, sulfatni radikali su vrlo reaktivni s kratkim životnim vijekom. Međutim njihov mehanizam reakcije je drugačiji. Hidroksilni radikali, prilikom reakcije s organskom tvari, teže kidanju C=C veza ili uklanjanju vodika s C-H veze dok se mehanizam djelovanja sulfatnih radikala temelji na uklanjanju elektrona iz organske molekule pri čemu one prelaze u organski kation-radikal. Također, u UV/S₂O₈²⁻ sustavu može doći i do stvaranja hidroksilnih radikala, i to uz pomoć sulfatnih radikala prema slijedećim reakcijama:



2.9 Višestruki mehanizmi u naprednim oksidacijskim procesima

U naprednim oksidacijskim tehnikama baziranim na hidroksilnim i sulfatnim radikalima može doći do istovremenog odvijanja i nekih drugih mehanizama (procesa). U tablici 18. prikazane su vrste naprednih oksidacijskih procesa te drugih mehanizama koji se istovremeno pojavljuju.⁵⁸

Tablica 18. Prikaz vrsta naprednih procesa oksidacije i popratnih mehanizama u otopini.

Vrsta AOP-a	Oksidacijsko sredstvo	Drugi mehanizmi
O ₃	OH•	direktna O ₃ oksidacija
O ₃ /H ₂ O ₂	OH•	direktna O ₃ oksidacija, H ₂ O ₂ oksidacija
O ₃ /UV	OH•	UV fotoliza
UV/TiO ₂	OH•	UV fotoliza
UV/H ₂ O ₂	OH•	UV fotoliza
Iradijacija ultrazvukom	OH•	kavitacija
T/S ₂ O ₈ ²⁻	SO ₄ ⁻ •	oksidacija persulfatom
UV/S ₂ O ₈ ²⁻	SO ₄ ⁻ •	oksidacija persulfatom, UV fotoliza
Fe(II)/S ₂ O ₈ ²⁻	SO ₄ ⁻ •	oksidacija persulfatom
OH ⁻ /S ₂ O ₈ ²⁻	SO ₄ ⁻ • / OH•	oksidacija persulfatom

2.10 Kemijska kinetika

Odavno je poznato da se kemijske reakcije odvijaju velikom brzinom. Kako je broj sudara između molekula jako veliki logično je za pretpostaviti da će se reakcije odvijati velikom brzinom. Međutim svaka reakcija se odvija svojom brzinom, neke su sporije neke brže. Tako postoje reakcije koje završe u tisućinkama ili milijuntim dijelovima sekunde, takva je na primjer reakcija spajanja kisika i vodika uz prisutnost iskre. S druge strane imamo reakcije koje se odvijaju sekundama, minutama pa čak i godinama, na primjer korozija bakrenih skulptura. Očito je da brzina kemijske reakcije ne ovisi samo o broju sudara, već i o uspješnosti sudara čestica. Postoje mnogi faktori koji utječu na brzinu kemijske reakcije a oni su:

- priroda reaktanta
- koncentracija reaktanta
- temperatura

- dodirna površina
- utjecaj katalizatora
- utjecaj zračenja
- mehanizam reakcije

Stoga, kako bismo bolje poznavali samu reakciju i njenu brzinu potrebno je obratiti pažnju i na uvjete u kojima se reakcija odvija.⁶²

2.11 Reakcije prvog reda

Kemijske reakcije prvog reda su one u kojima jedan reaktant svojim raspadom ili pretvorbom daje produkte. Brzinu takve reakcije općenito definiramo kao promjenu početne koncentracije tvari u vremenu. Poznajemo 3 vrste reakcija prvog reda:

1. Radioaktivni raspad
2. Reakcije prijelaza
3. Reakcija disocijacije

Radioaktivni raspad

Reakcije radioaktivnog raspada opisujemo kemijskom reakcijom:



To su reakcije u kojima se reaktant A raspada na česticu B pri čemu dolazi do emisije radioaktivnog zračenja (α , β , ili γ):

$$\frac{dc(A)}{dt} = -k \cdot c(A) \quad (13)$$

Iz jednadžbe (13) vidljivo je da koncentracija tvari A pada u vremenu sve dok se u potpunosti ne raspadne.

Reakcije prijelaza

Reakcije u kojima tvar A u vremenu prelazi u tvar B možemo opisati reakcijom:



U ovom se slučaju koncentracija tvari A smanjuje uz istovremeno povećavanje koncentracije tvari B. To se opisuje parom jednažbi:

$$\frac{dc(A)}{dt} = -k \cdot c(A) \quad (15)$$

$$\frac{dc(B)}{dt} = k \cdot c(A) \quad (16)$$

gdje se vidi da konstanta brzine reakcije u jednažbi (15) ima negativni predznak ($-k$), što znači da se koncentracija tvari A smanjuje u vremenu. Istovremeno, u jednažbi (16) konstanta ima pozitivnu vrijednost što govori da se koncentracija tvari B povećava u vremenu. Važno je naglasiti da je kod ovih reakcija količina tvari u zatvorenom sustavu konstantna:

$$c(A)_t + c(B)_t = \text{konst.} \quad (17)$$

Reakcije disocijacije

Disocijacija je reakcija u kojoj se jedna molekula rastavlja na manje komponente, bile to manje molekule ili ioni. Takvu reakciju možemo prikazati hipotetskom kemijskom reakcijom:



U ovom slučaju vidi se da je brzina nastajanja tvari B i C proporcionalna brzini nestajanja tvari A što se može prikazati jednažbom:

$$-n \frac{dc(A)}{dt} = \frac{dc(B)}{dt} = n \frac{dc(C)}{dt} \quad (19)$$

odnosno:

$$\frac{dc(A)}{dt} = -k \cdot c(A) \quad (20)$$

$$\frac{dc(B)}{dt} = n \cdot k \cdot c(A) \quad (21)$$

$$\frac{dc(C)}{dt} = k \cdot c(A) \quad (22)$$

Za razliku od prethodnog primjera, ovdje ne možemo samo tako govoriti o konstantnosti količine tvari u sustavu već moramo u obzir uzimati i stehiometriju:

$$n \cdot c(A)_t + c(B)_t = \text{konst.} \quad (23)$$

$$c(A)_t + c(C)_t = \text{konst.} \quad (24)$$

2.12 Reakcije drugog reda

Kemijske reakcije drugog reda su bimolekularne reakcije kojima je brzina ovisna o koncentraciji dvaju reaktanata, tj. proporcionalna je njihovom umnošku koncentracija ili koncentraciji reaktanta na kvadrat.

Nepovratne kemijske reakcije drugog reda

Jednostavna bimolekularna reakcija može se opisati sljedećom reakcijom:



gdje molekula A reagira s molekulom B stvarajući produkt C. Brzina reakcije daje informaciju koliko reaktanta se troši u jedinici vremena, odnosno, koliko produkta nastaje u jedinici vremena, a za reakciju drugog reda može se opisati sljedećim izrazima:

$$\frac{dc(C)}{dt} = k \cdot c(A) \cdot c(B) \quad (26)$$

$$\frac{dc(A)}{dt} = -k \cdot c(A) \cdot c(B) \quad (27)$$

$$\frac{dc(B)}{dt} = -k \cdot c(A) \cdot c(B) \quad (28)$$

Iz izraza (27) i (28) vidljivo je da se kemijskom reakcijom koncentracija reaktanata A i B smanjuje, a povećava koncentracija produkta C (jednadžba (26)). Zbrojevi koncentracija tvari A i C, odnosno B i C, konstantni u svakom trenutku reakcije t . Kao i u prijašnjim primjerima, uz te uvjete može se razmatrati samo jednadžba (26) u kojoj se može provesti supstitucija sljedećim dvama izrazima:

$$c(A) = c(A_0) - c(C) \quad (29)$$

$$c(B) = c(B_0) - c(C) \quad (30)$$

pri čemu se dobije izraz:

$$\frac{dc(C)}{dt} = k \cdot [c(A_0) - c(C)] \cdot [c(B_0) - c(C)] \quad (31)$$

Povratne kemijske reakcije drugog reda

Složeniji slučaj prethodno navedene bimolekularne reakcije je reakcija:



koju kombiniramo s njenom reverzibilnom reakcijom:



Slijedi da se ukupno zbivanje u sustavu može prikazati izrazom:



iz čega se dobiju sljedeće diferencijalne jednačbe:

$$\frac{dc(C)}{dt} = k_1 \cdot c(A) \cdot c(B) - k_2 \cdot c(C) \quad (35)$$

$$\frac{dc(A)}{dt} = -k_1 \cdot c(A) \cdot c(B) + k_2 \cdot c(C) \quad (36)$$

$$\frac{dc(B)}{dt} = -k_1 \cdot c(A) \cdot c(B) + k_2 \cdot c(C) \quad (37)$$

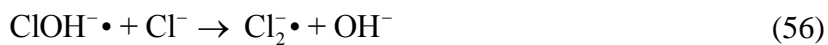
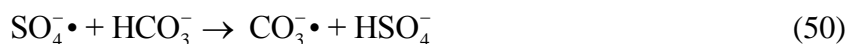
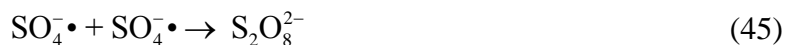
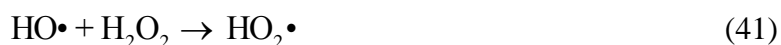
Iz diferencijalnih jednačbi (35), (36), (37) uočljivo je da se kod reakcije smjera 1 smanjuje koncentracija komponenta A i B, a povećava koncentracija komponente C, dok se kod reakcije suprotnog smjera (smjer 2) smanjuje koncentracija komponente C, a raste koncentracija komponenta A i B. Na taj način povećanje/smanjenje koncentracije pojedinih komponenta ukazuje na smjer odvijanja reakcije. Također, i u ovom slučaju vrijedi da su sume koncentracija komponenti A i C, odnosno B i C, konstantne u svakom trenutku t odvijanja reakcije (34). Uz te se uvjete može promatrati samo prva jednačbu uz supstituciju koncentracija tvari A i B prema izrazima (29) i (30) pri čemu se dobije izraz⁶³:

$$\frac{dc(C)}{dt} = k_1 \cdot [c(A_0) - c(C)] \cdot [c(B_0) - c(C)] - k_{-1} \cdot c(C) \quad (38)$$

2.13 Kemijska kinetika u naprednim oksidacijskim tehnikama

Kada su u pitanju napredne oksidacijske tehnike stvari postaju kompliciranije. Sustav se ne svodi na jednostavnu reakciju poput onih opisanih jednačbama (12), (14), (18), (25) ili (34) već u sustavu postoji čitav niz mogućih reakcija. Svaka reakcija koja utječe na koncentraciju

reaktanata utječe i na ukupnu kinetiku. U UV/H₂O₂ i UV/PS sustavima dolazi do generiranja radikala OH• i SO₄⁻• koji su odgovorni za razgradnju organske tvari u otopini. U idealnom slučaju radikali i organske molekule bi reagirali u stehiometrijskom omjeru, međutim zbog složenosti sustava i utjecaja vanjskih faktora dolazi do niza reakcija. U nastavku su prikazane moguće reakcije koje se odvijaju kada su u pitanju UV/H₂O₂ i UV/PS sustavi:





Reakcije (39) i (40) su reakcije u kojima nastaju hidroksilni i sulfatni radikali. U lužnatom mediju sulfatni radikal može biti pretvoren u hidroksilni prema reakciji (46). Također prisutni kloridi u otopini mogu utjecati na brzinu kemijske reakcije. Prema reakciji (53) sulfatni radikal u reakciji sa kloridnim ionom daje kloridni radikal. Reaktivnost kloridnog radikala će ovisiti o njegovoj selektivnosti, što znači da ako kloridni radikal ima afinitet prema određenom spoju koji želimo ukloniti, ova reakcija će biti poželjna i ona će povećavati ukupnu kinetiku reakcije, međutim, ako njegov afinitet prema spoju nije izražen onda je ova reakcija nepoželjna. Također, hidroksilni radikal može reagirati sa kloridnim ionom prema reakciji (52) pri čemu nastaje $\text{ClOH}\cdot$ koji se pretvara u $\text{Cl}\cdot$ i $\text{HO}\cdot$ (55), $\text{Cl}_2\cdot$ (56) i $\text{HClOH}\cdot$ (58). Nastale vrste su manje reaktivne od hidroksilnih radikala pa je to nepoželjna pojava u sustavu, a do nje dolazi kada je povišena koncentracija klorida ili nizak pH. Međutim pri neutralnom pH i koncentracijama klorida manjim od 100 mg/L ovaj efekt je zanemariv.

Svi ovi efekti utječu na ukupnu kinetiku sustava, zato se za određivanje kinetike drugog reda koristi takozvana kompetitivna kinetika gdje se ona određuje uz pomoć spoja otprije poznate kinetike za kojeg se smatra da ima veliki afinitet prema hidroksilnim i sulfatnim radikalima. U tom slučaju utjecaji stranih molekula se mogu isključiti. Kao referentni spoj koristi se para-klorobenzojeva kiselina (pCBA), a kinetika drugog reda se računa prema jednadžbi:

$$k_{R,S} = k_{R,pCBA} \cdot \left(\frac{\ln\left(\frac{c_t(S)}{c_0(S)}\right)_T - \ln\left(\frac{c_t(S)}{c_0(S)}\right)_{UV-C}}{\ln\left(\frac{c_t(pCBA)}{c_0(pCBA)}\right)_T - \ln\left(\frac{c_t(pCBA)}{c_0(pCBA)}\right)_{UV-C}} \right) \quad (64)$$

koja se često piše u pojednostavljenom obliku:

$$k_{R,S} = k_{R,pCBA} \cdot \left(\frac{k(S)_T - k(S)_{UV-C}}{k(pCBA)_T - k(pCBA)_{UV-C}} \right) \quad (65)$$

gdje je $k_{R,S}$ kinetika drugog reda (konstanta brzine reakcije) reakcije spoja S s određenom vrstom radikala R, $k_{R,pCBA}$ kinetika drugog reda razgradnje pCBA koja također ovisi o upotrijebljenom radikalu R. Omjer trenutne, c_t , i početne koncentracije tvari, c_0 , povezan je s brzinom njene razgradnje, a indeksi T i UV-C predstavljaju ukupni utjecaj na razgradnju (UV i oksidans), odnosno utjecaj samog UV zračenja. Ukoliko se omjer razlika kinetika razgradnje tretiranog spoja i referentnog spoja prikaže grafički, trebao bi se dobiti pravac čija vrijednost nagiba pomnožena s konstantom referentnog spoja pCBA daje vrijednost kinetike drugog reda.⁶⁴

3 EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 Pribor i kemikalije

Za izvedbu eksperimenta korišteno je standardno laboratorijsko posuđe i reaktor za napredne oksidacijske procese opremljen magnetskom miješalicom i UV lampom.

Kemikalije korištene za pripremu sintetskih otopina su sljedeće:

- ultra čista voda
- pCBA referentni spoj
- alaklor, 99,8 %, Sigma-Aldrich
- atrazin, 99,1 %, Sigma-Aldrich
- klorfenvinfos, 97,1 %, Sigma-Aldrich
- cibun, 99,8 %, Sigma-Aldrich
- diuron, 99,6 %, Sigma-Aldrich
- izoproturon, 99,8 %, Sigma-Aldrich
- simazin, 99,9 %, Sigma-Aldrich
- azitromicin, 99,8 %, Sigma-Aldrich
- eritromicin, 99,8 %, Sigma-Aldrich
- oksitetraciklin, 99,8 %, Sigma-Aldrich
- karbamazepin, 99,6 %, Sigma-Aldrich
- deksametazon, 99,8 %, Sigma-Aldrich
- diklofenak, 99,6 %, Sigma-Aldrich
- 17 β -estradiol, 99,8 %, Sigma-Aldrich
- 17 α -etinilestradiol, 99,8 %, Sigma-Aldrich

Za podešavanje uvjeta u ispitivanim sustavima korištene su sljedeće kemikalije:

- vodikov peroksid, $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 30,0 \%$, Kemika
- otopina natrijeva persulfata, $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8)_{\text{aq}} = 420 \text{ mM}$
- otopina nitrobenzena, $c = 3,2 \text{ mM}$
- 0,01 M otopina natrijeva hidroksida

- 0,01 M otopina sumporne kiseline

Mobilna faza kod HPLC analiza pripravljena je koristeći sljedeće kemikalije:

- metanol, CH₃OH, HPLC Grade, J. T. Baker
- otopina mravlje kiseline, $c(\text{HCOOH})_{\text{aq}}=0,01\text{M}$

3.2 Instrumenti

- pH metar
- HPLC sustav Shimadzu s UV/DAD detektorom
- HPLC sustav Shimadzu s UV/DAD i MS detektorom

3.3 Izvedba eksperimenata

Priprema otopina

Eksperimenti su provedeni korištenjem sintetskih otopina koje su pripravljene pažljivim vaganjem i otapanjem mase krutog pesticida i farmaceutika, koja je proporcionalna željenoj početnoj koncentraciji otopine od 0,01 mM. Odvagana količina farmaceutika kvantitativno je prenesena i otopljena u odmjernoj tikvici od 1000 mL. Za pripremu otopina korištena je ultra čista voda. Pripravljeno je 7 otopina pesticida i 8 otopina farmaceutika te otopina referentnog spoja jednake koncentracije kao i pesticidi i farmaceutici.

Potrebno je pripremiti otopinu persulfata preciznim vaganjem krutog natrijeva persulfata te otapanjem u tikvici od 25 mL kako bi konačna koncentracija spoja iznosila 420 mM. Također za reakcije u kojima se koristi persulfat kao oksidans potrebno je pripremiti 3,2 mM otopinu nitrobenzena.

Razvoj HPLC metoda

Metode za analizu razvijane su na principu pokušaja i pogreške dok nisu dobiveni zadovoljavajući parametri analize (dovoljno kratko vrijeme analize). Svaki spoj zahtjevao je posebnu metodu poradi različitih fizikalno-kemijskih svojstava. Za dobivanje zadovoljavajućeg kromatograma bilo je potrebno izabrati odgovarajuću kolonu s obzirom na prirodu punila,

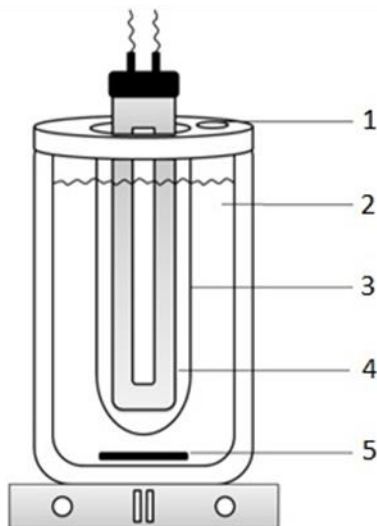
veličinu čestica te duljinu. Kako bi razdvajanje tvari na koloni bilo učinkovito i u prihvatljivom vremenu bilo je potrebno pravilno odabrati mobilnu fazu, odnosno pravilan omjer organske i vodene faze. Također nakon odabira mobilne faze bilo je potrebno i podesiti brzinu protoka kroz kolonu kako bi se tvari uspjele što bolje razdvojiti. Temperatura kolone održavana je konstantno na 40 °C. O prirodi tvari ovisio je i izbor detektora, a većina spojeva mogla se detektirati UV/VIS detektorima; izuzetak su azitromicin i eritromicin za koje je korišten maseni spektrometar.

Priprema aparature

Prije provedbe reakcije bilo je potrebno upaliti UV lampu te ju ostaviti minimalno 5 minuta kako bi se zagrijala. U suhi reaktor menzurom se odmjerilo 80 mL sintetske otopine te bi se potom uključila magnetska miješalica. Pomoću pH elektrode odredila bi se početna pH vrijednost otopine. U reaktor se potom mikropipetom dodavao zadani volumen oksidacijskog sredstva (kada se dodaje otopina persulfata kao oksidacijsko sredstvo potrebno je dodati 0,5 mL otopine nitrobenzena kako bi se spriječilo nastajanje hidroksilnih radikala). Reaktor se nakon toga zatvarao poklopcem na koji je bila pričvršćena kvarcna kiveta, a na otvor za uzorkovanje pričvrstila bi se šprica za uzorkovanje.

Provođenje eksperimenta

Nakon što je aparatura složena (slika 1), zagrijana UV lampa (4) se stavlja u kvarcnu kivetu (3) pri čemu počinje reakcija. U trenutku stavljanja UV lampe u kivetu počinje se mjeriti vrijeme. Nakon što prođe predviđeno vrijeme, iz reaktora se pomoću šprice za uzorkovanje izvadi 0,9 mL uzorka te prenosi u vijalu u koju je prethodno dodano 0,1 mL metanola koji služi za zaustavljanje reakcije. Uzorci se analiziraju HPLC-om korištenjem prethodno razvijene metode specifičnih za svaku pojedinu tvar.



Slika 1. Aparatura za provođenje napredne oksidacijske tehnike sastavljena od: poklopca s otvorom za uzorkovanje (1), reaktora (2), kvarcne kivete (3), UV lampe (4) i magnetske miješalice (5).

Eksperimentalni dio se sastojao od 135 zasebnih reakcija pri čemu su sve reakcije provedene pri istim radnim uvjetima i po istom postupku. Reakcije su podijeljene u 3 skupine:

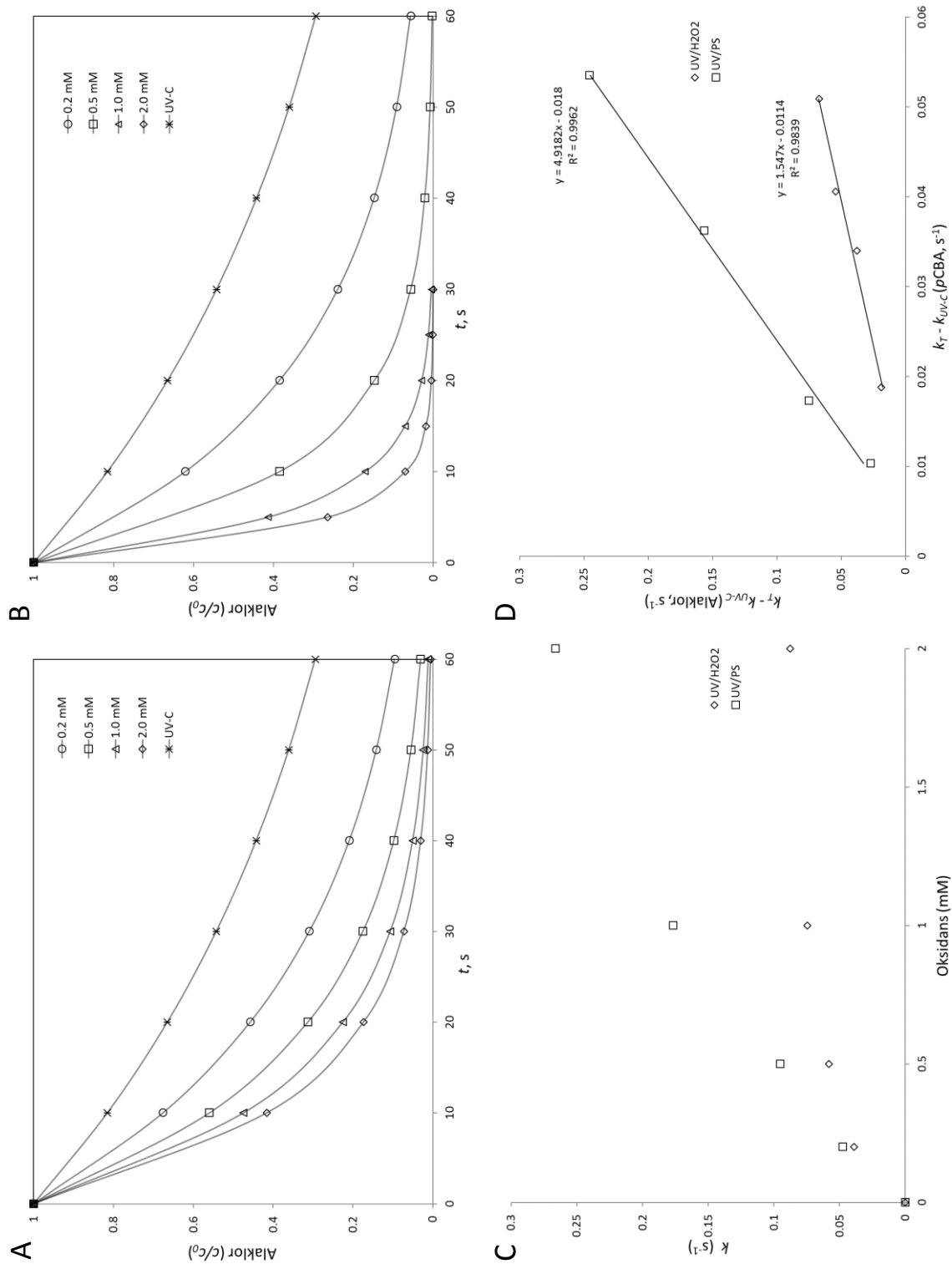
- 1) Reakcija otopina pesticida i farmaceutika sa nizom koncentracija vodikovog peroksida u rasponu od 0,2 mM, 0,5 mM, 1 mM, 2 mM kroz 60 sekundi s vremenom uzorkovanja svakih 10 sekundi.
- 2) Reakcija otopina pesticida i farmaceutika sa nizom koncentracija otopine persulfata u rasponu od 0,2 mM, 0,5 mM, 1 mM, 2 mM kroz 60 sekundi s vremenom uzorkovanja svakih 10 sekundi. Kod nekih spojeva gdje je uočena velika kinetika pri dodatku persulfata od 2 mM pokusi su provedeni s vremenom uzorkovanja svakih 5 sekundi kroz 30 sekundi.
- 3) Reakcija otopina pesticida i farmaceutika sa UV svjetlom bez dodatka oksidansa kroz kroz 60 sekundi s vremenom uzorkovanja svakih 10 sekundi.

4 REZULTATI I RASPRAVA

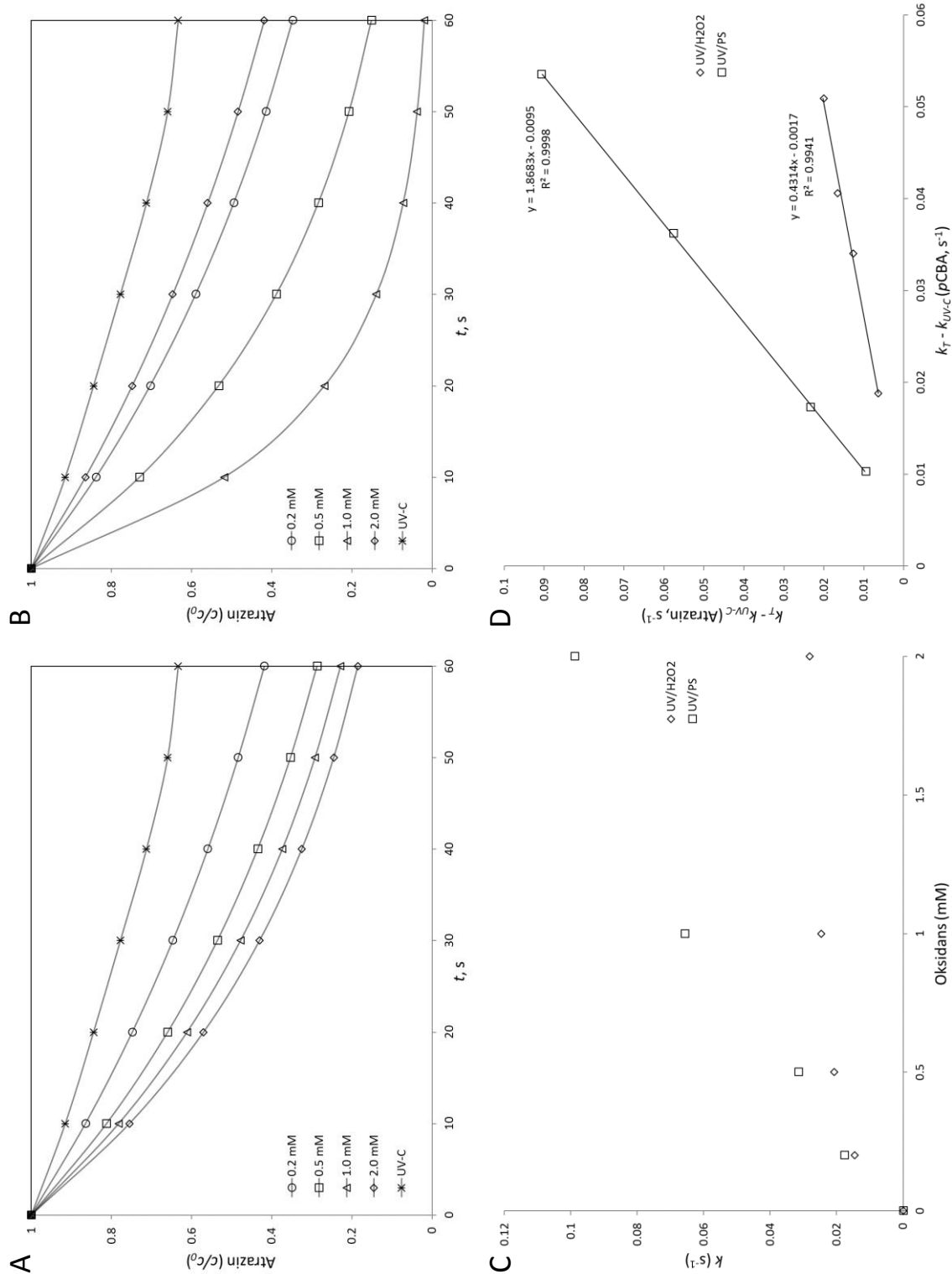
4.1 Određivanje konverzije, pseudo-kinetike prvog i kinetike drugog reda

U ovom radu ispitivana je pseudo-kinetika prvog i kinetika drugog reda naprednih oksidacijskih procesa razgradnje pesticida i farmaceutika iz sintetski pripremljenih otopina pri $\text{pH} = 7$. Kako bi se mogla izračunati pseudo-kinetika prvog i kinetika drugog reda bilo je potrebno odrediti konverziju, odnosno koliko se spoja uklonilo iz otopine u određenom vremenu procesa.

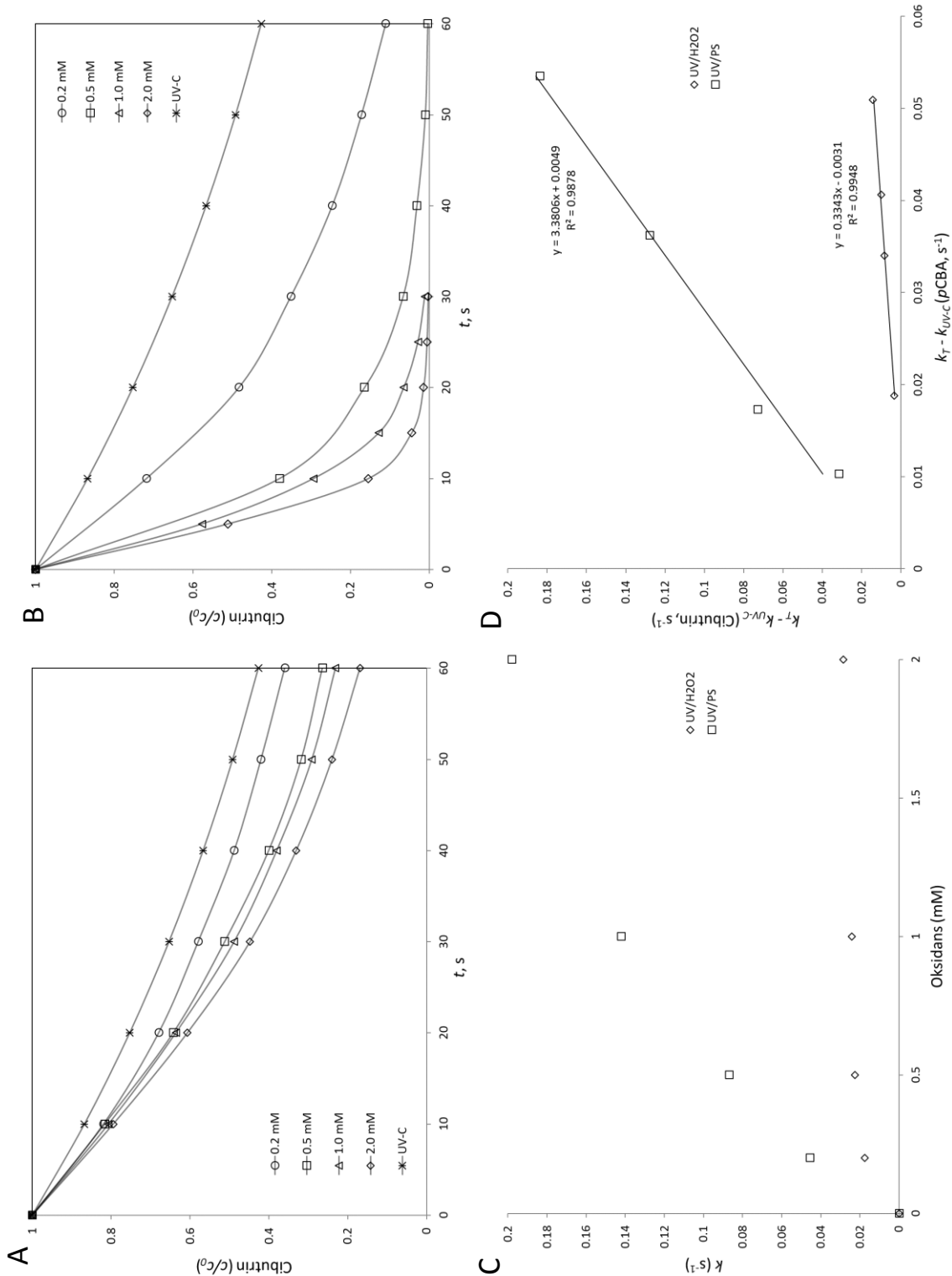
Na slikama 2-16 grafički su prikazani rezultati analize kinetike spomenutih procesa oksidacije spojeva. Slike 2–8 prikazuju rezultate za procese oksidacije pesticida, a 9-16 procese oksidacije farmaceutika.



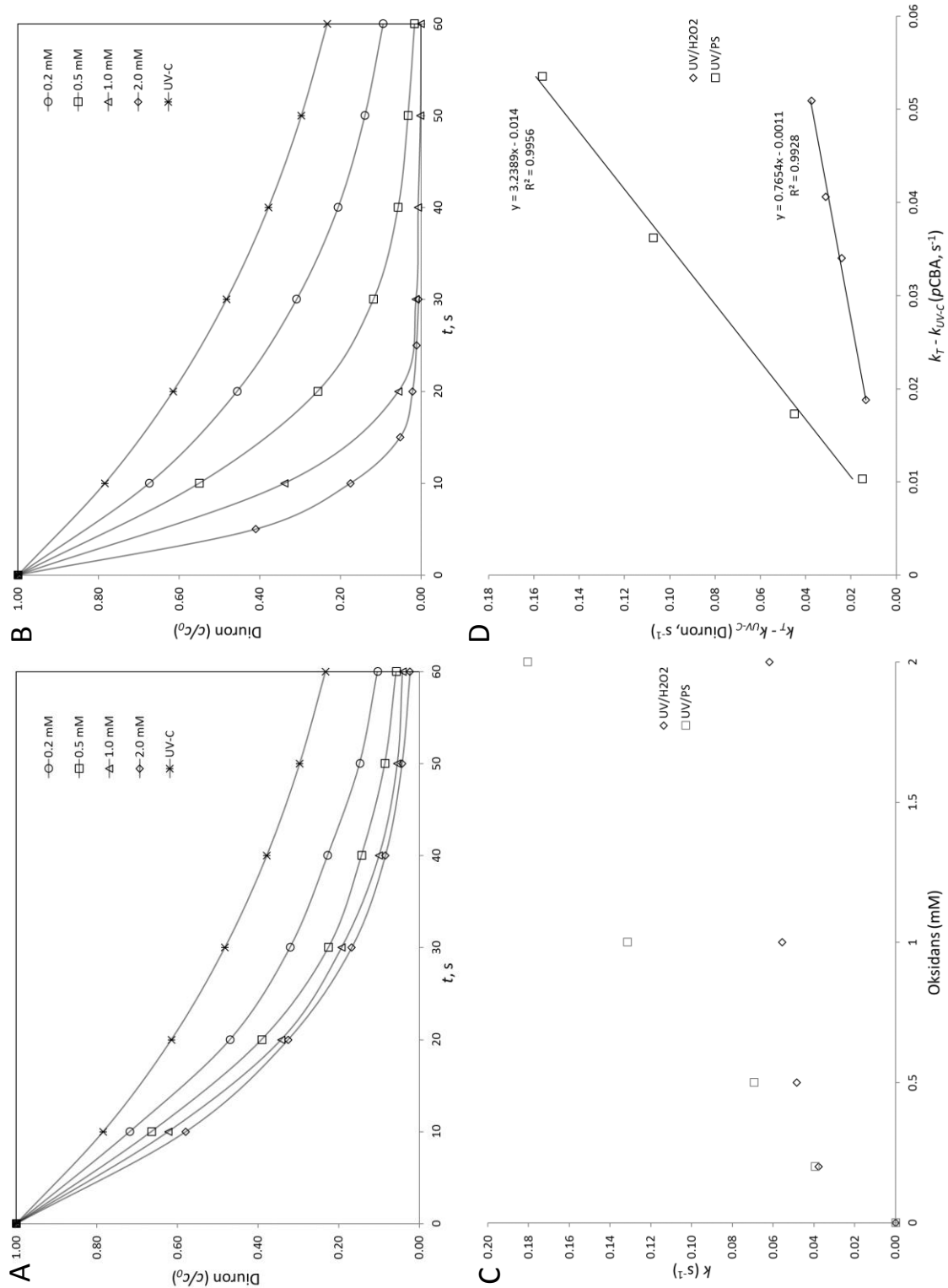
Slika 2. Rezultati analize kinetike raspada alaklora: **A** - usporedba efikasnosti uklanjanja UV/C i UV/H₂O₂ procesom, **B** - usporedba efikasnosti uklanjanja UV/C i UV/PS procesom, **C** - ispitivanje pseudo-kinetike prvog reda UV/H₂O₂ i UV/PS procesa, **D** - ispitivanje kinetike drugog reda UV/H₂O₂ i UV/PS procesa.



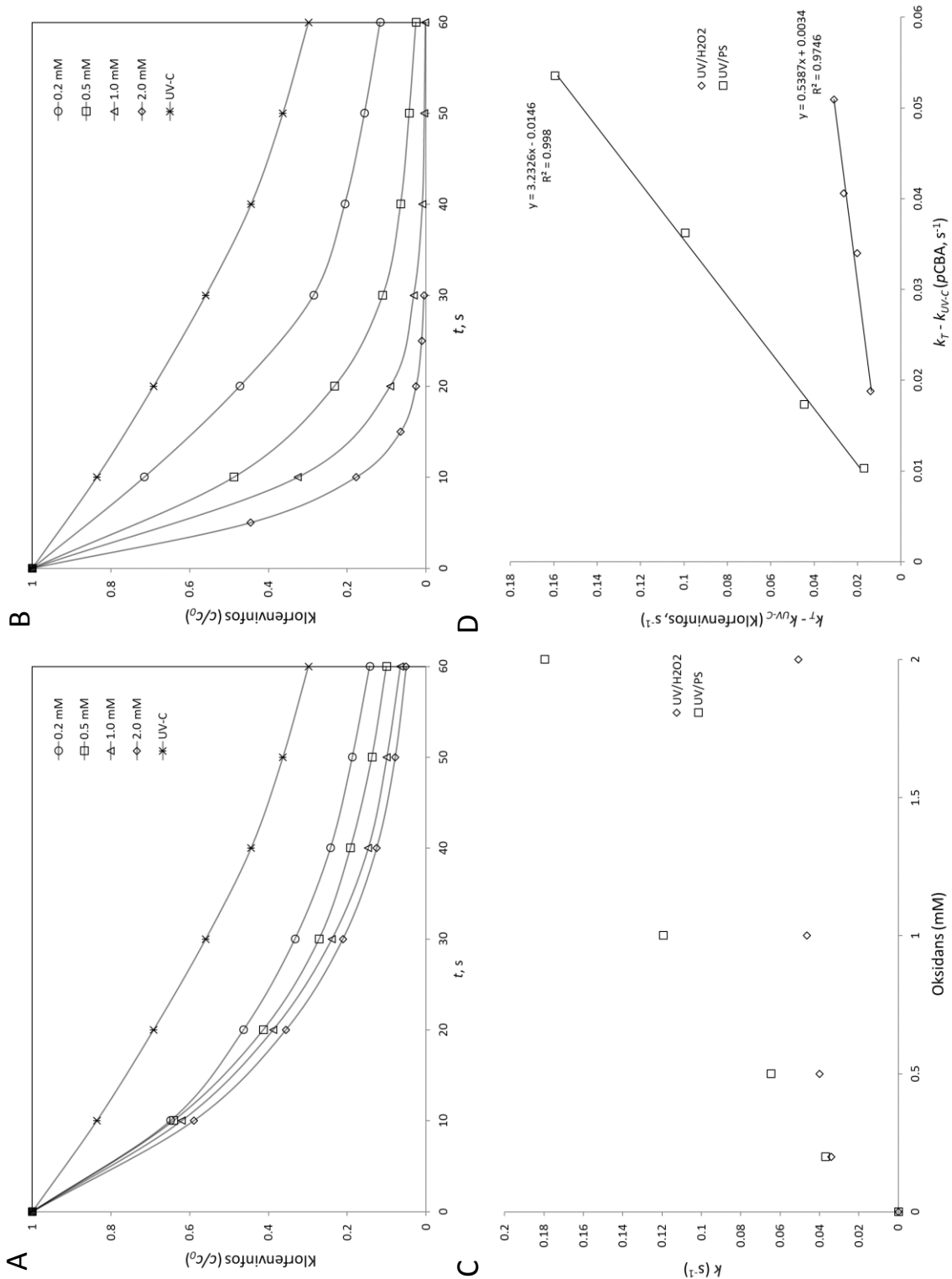
Slika 3. Rezultati analize kinetike raspada atrazina: **A** - usporedba efikasnosti uklanjanja UV/C i UV/H₂O₂ procesom, **B** - usporedba efikasnosti uklanjanja UV/C i UV/PS procesom, **C** - ispitivanje pseudo-kinetike prvog reda UV/H₂O₂ i UV/PS procesa, **D** - ispitivanje kinetike drugog reda UV/H₂O₂ i UV/PS procesa.



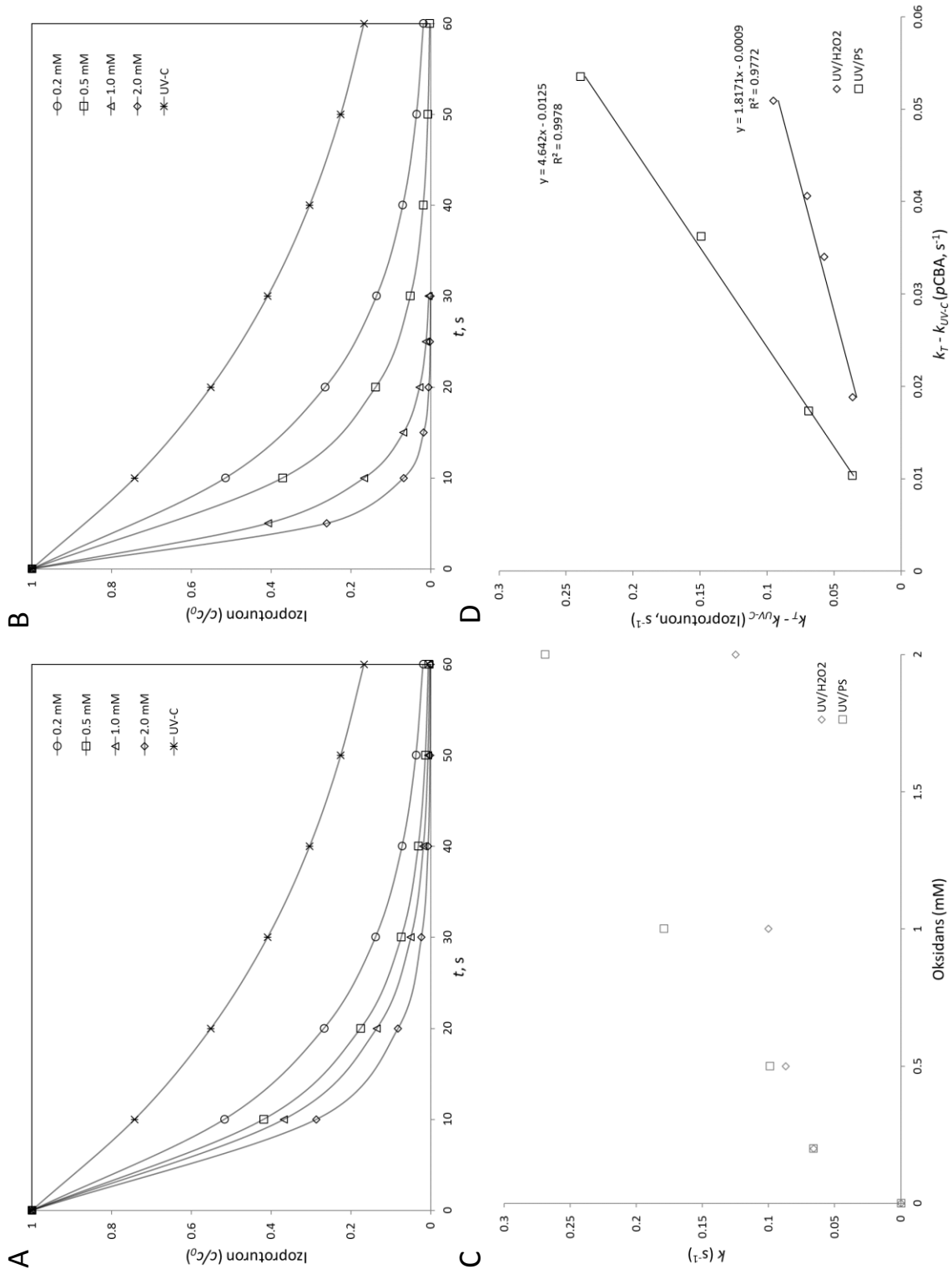
Slika 4. Rezultati analize kinetike raspada alaklora: **A** - usporedba efikasnosti uklanjanja UV/C i UV/H₂O₂ procesom, **B** - usporedba efikasnosti uklanjanja UV/C i UV/PS procesom, **C** - ispitivanje pseudo-kinetike prvog reda UV/H₂O₂ i UV/PS procesa, **D** - ispitivanje kinetike drugog reda UV/H₂O₂ i UV/PS procesa.



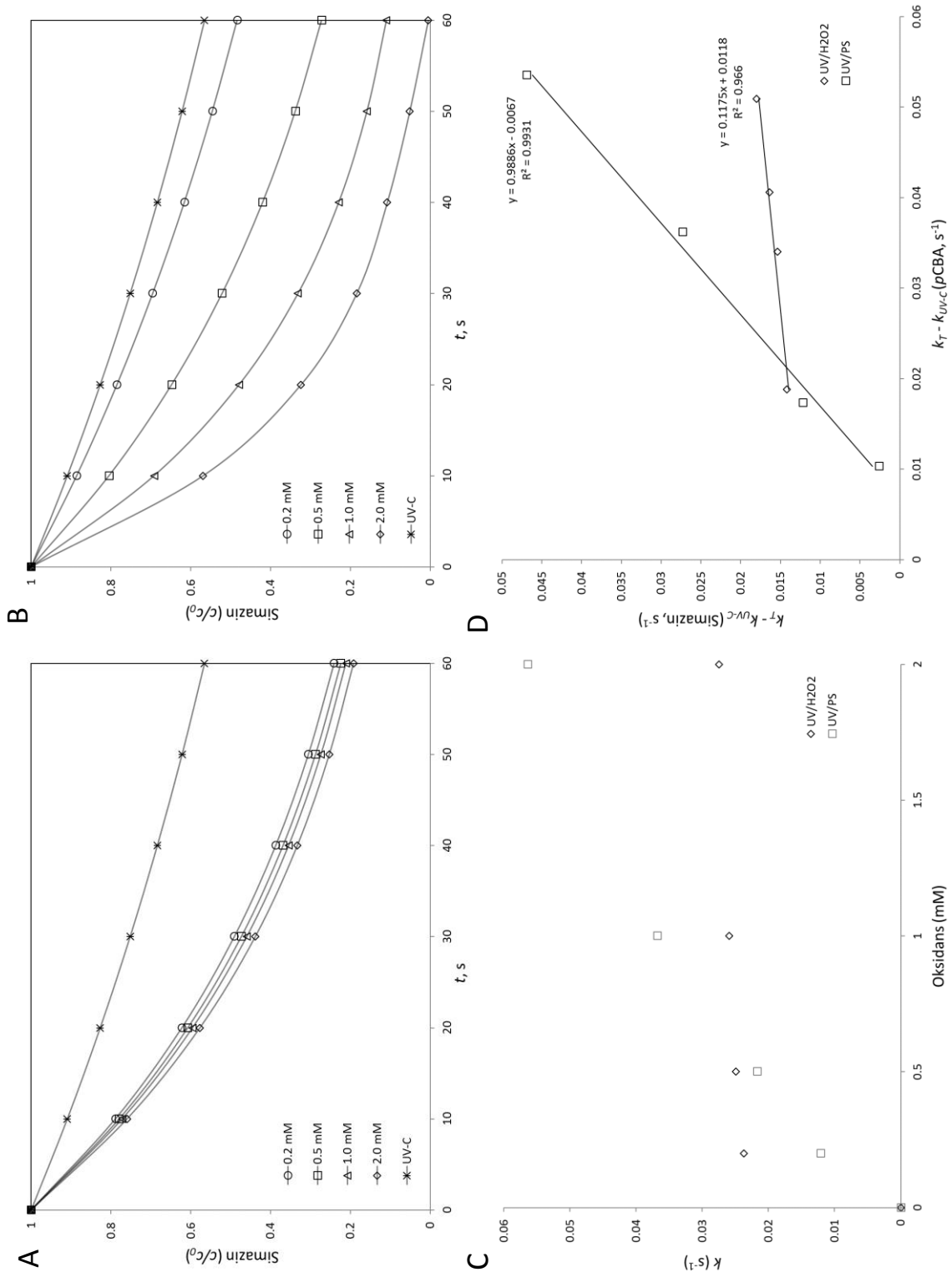
Slika 5. Rezultati analize kinetike raspada diurona: **A** - usporedba efikasnosti uklanjanja UV/C i UV/H₂O₂ procesom, **B** - usporedba efikasnosti uklanjanja UV/C i UV/PS procesom, **C** - ispitivanje pseudo-kinetike prvog reda UV/H₂O₂ i UV/PS procesa, **D** - ispitivanje kinetike drugog reda UV/H₂O₂ i UV/PS procesa.



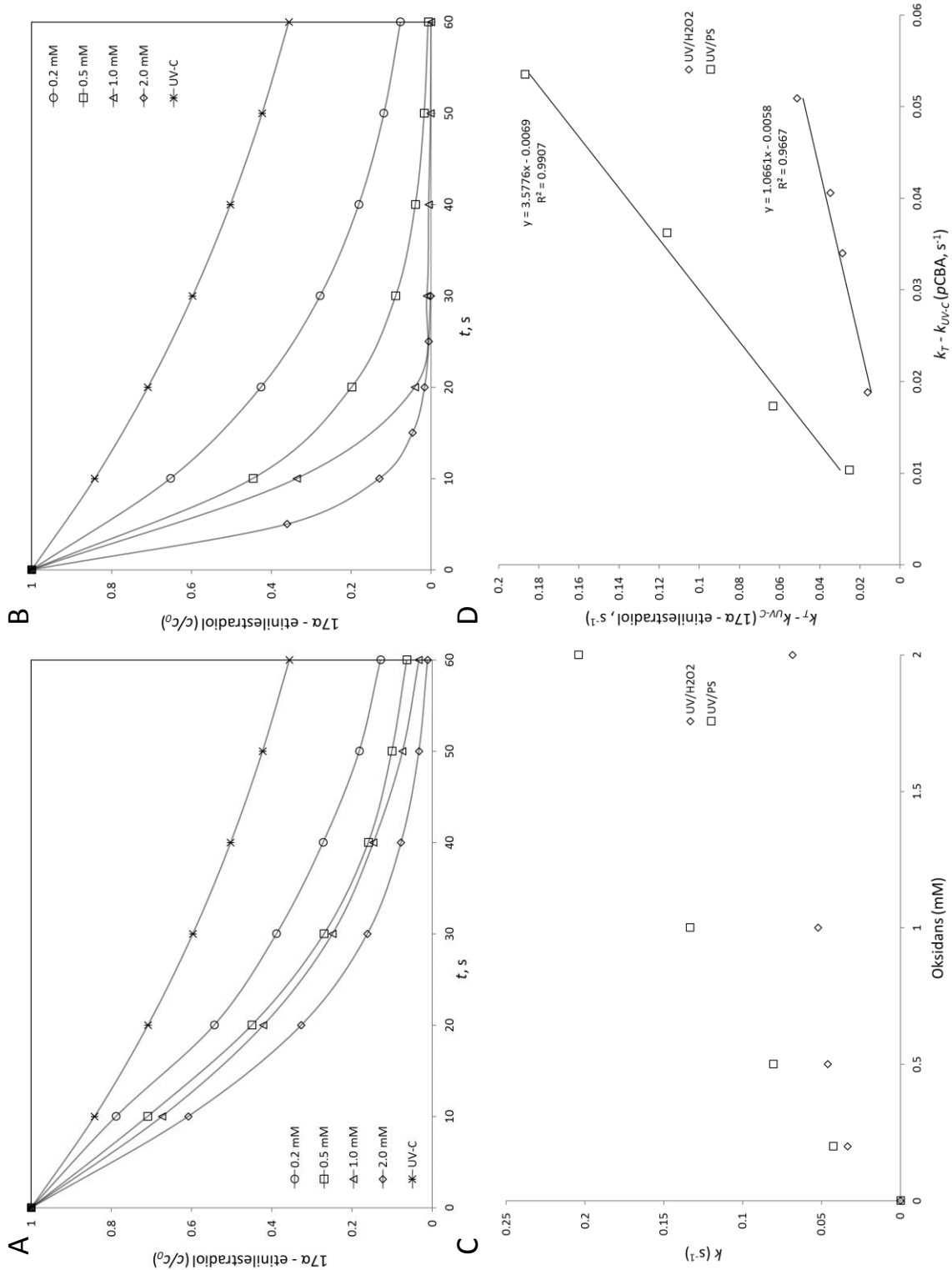
Slika 6. Rezultati analize kinetike raspada klorfeninfos: **A** - usporedba efikasnosti uklanjanja UV/C i UV/H₂O₂ procesom, **B** - usporedba efikasnosti uklanjanja UV/C i UV/PS procesom, **C** - ispitivanje pseudo-kinetike prvog reda UV/H₂O₂ i UV/PS procesa, **D** - ispitivanje kinetike drugog reda UV/H₂O₂ i UV/PS procesa.



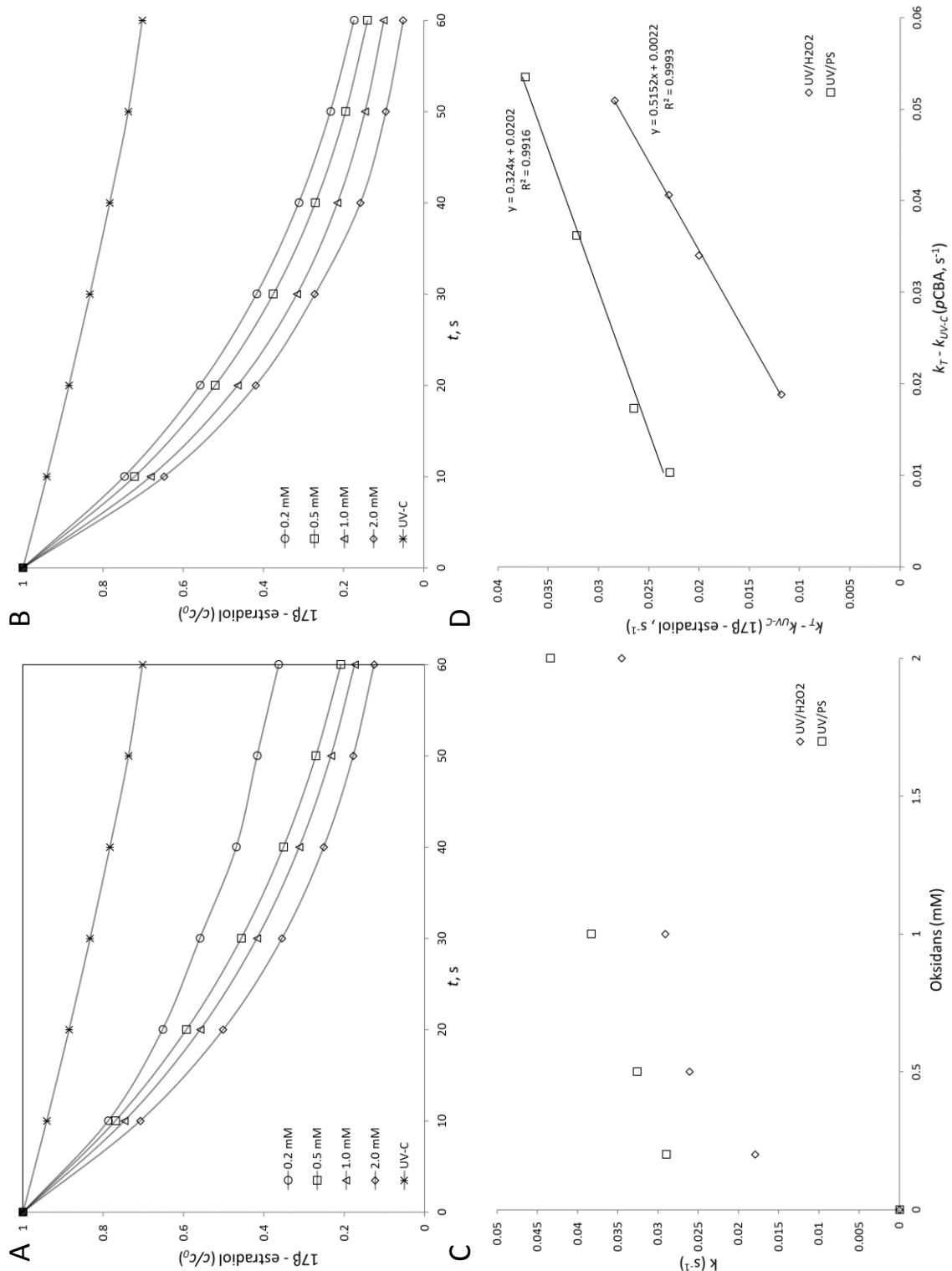
Slika 7. Rezultati analize kinetike raspada izoproturona: **A** - usporedba efikasnosti uklanjanja UV/C i UV/H₂O₂ procesom, **B** - usporedba efikasnosti uklanjanja UV/C i UV/PS procesom, **C** - ispitivanje pseudo-kinetike prvog reda UV/H₂O₂ i UV/PS procesa, **D** - ispitivanje kinetike drugog reda UV/H₂O₂ i UV/PS procesa.



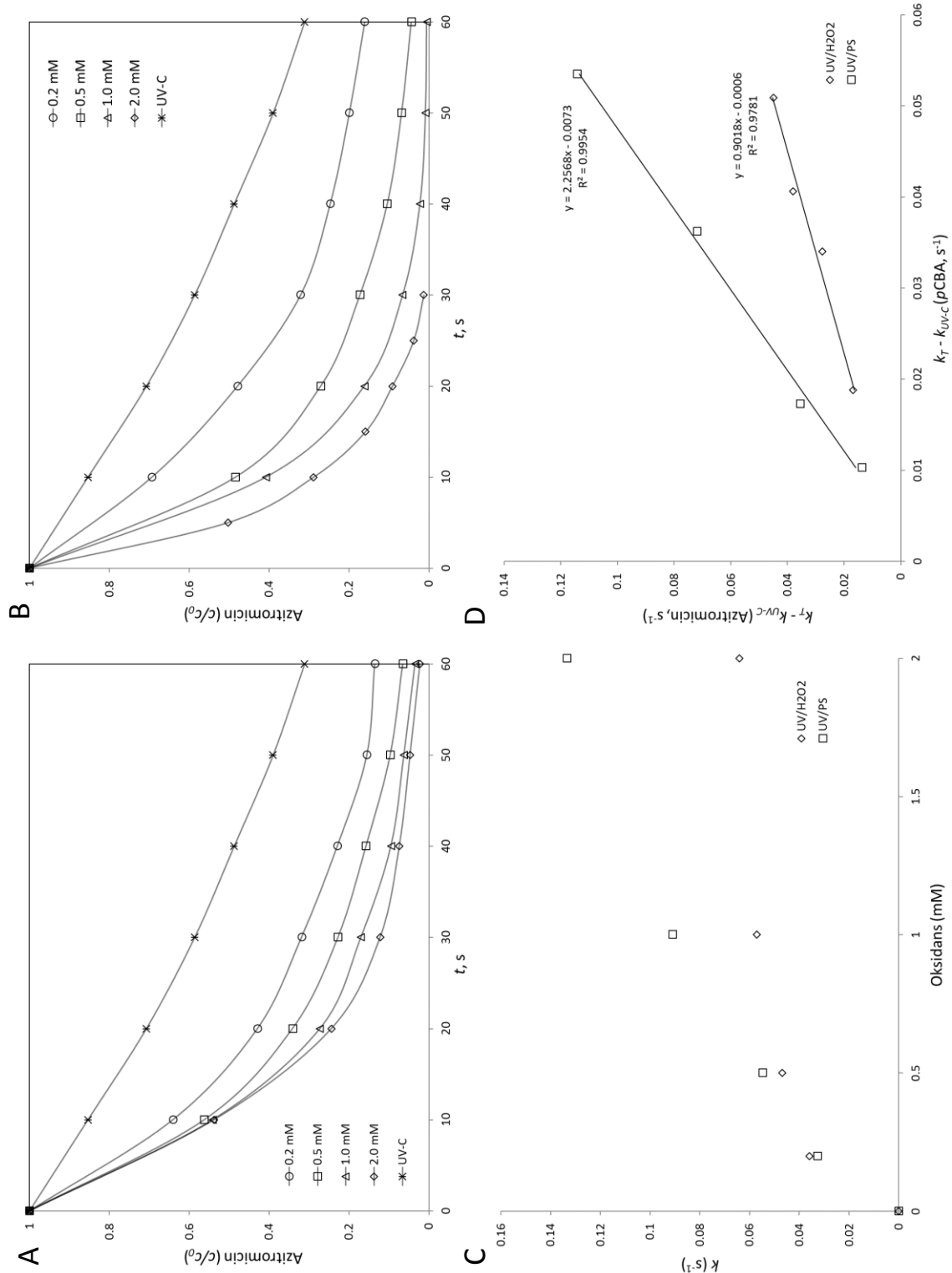
Slika 8. Rezultati analize kinetike raspada simazina: **A** - usporedba efikasnosti uklanjanja UV/C i UV/H₂O₂ procesom, **B** - usporedba efikasnosti uklanjanja UV/C i UV/PS procesom, **C** - ispitivanje pseudo-kinetike prvog reda UV/H₂O₂ i UV/PS procesa, **D** - ispitivanje kinetike drugog reda UV/H₂O₂ i UV/PS procesa.



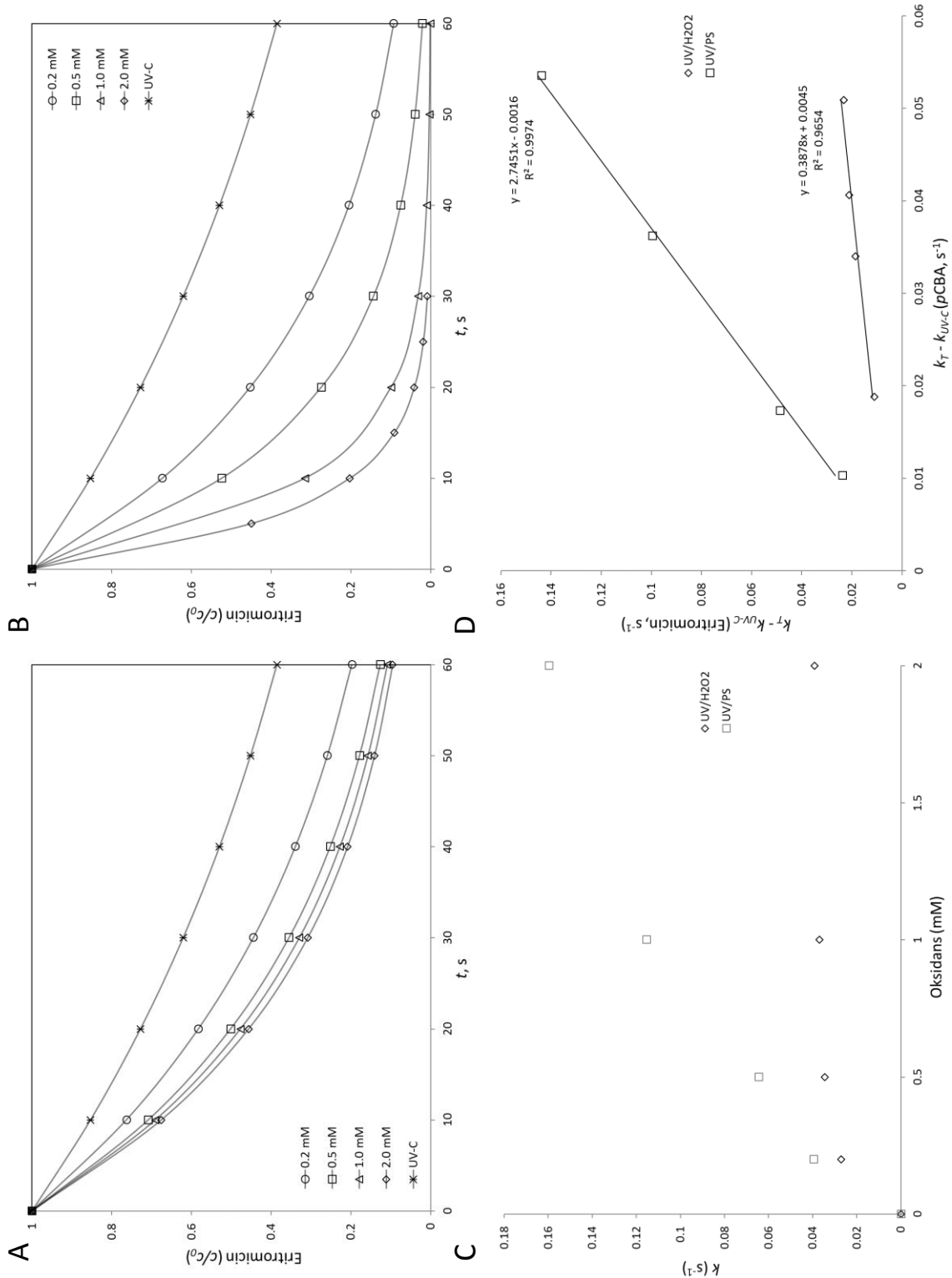
Slika 9. Rezultati analize kinetike raspada 17 α -etinilestradiola: **A** - usporedba efikasnosti uklanjanja UV/C i UV/H₂O₂ procesom, **B** - usporedba efikasnosti uklanjanja UV/C i UV/PS procesom, **C** - ispitivanje pseudo-kinetike prvog reda UV/H₂O₂ i UV/PS procesa, **D** - ispitivanje kinetike drugog reda UV/H₂O₂ i UV/PS procesa.



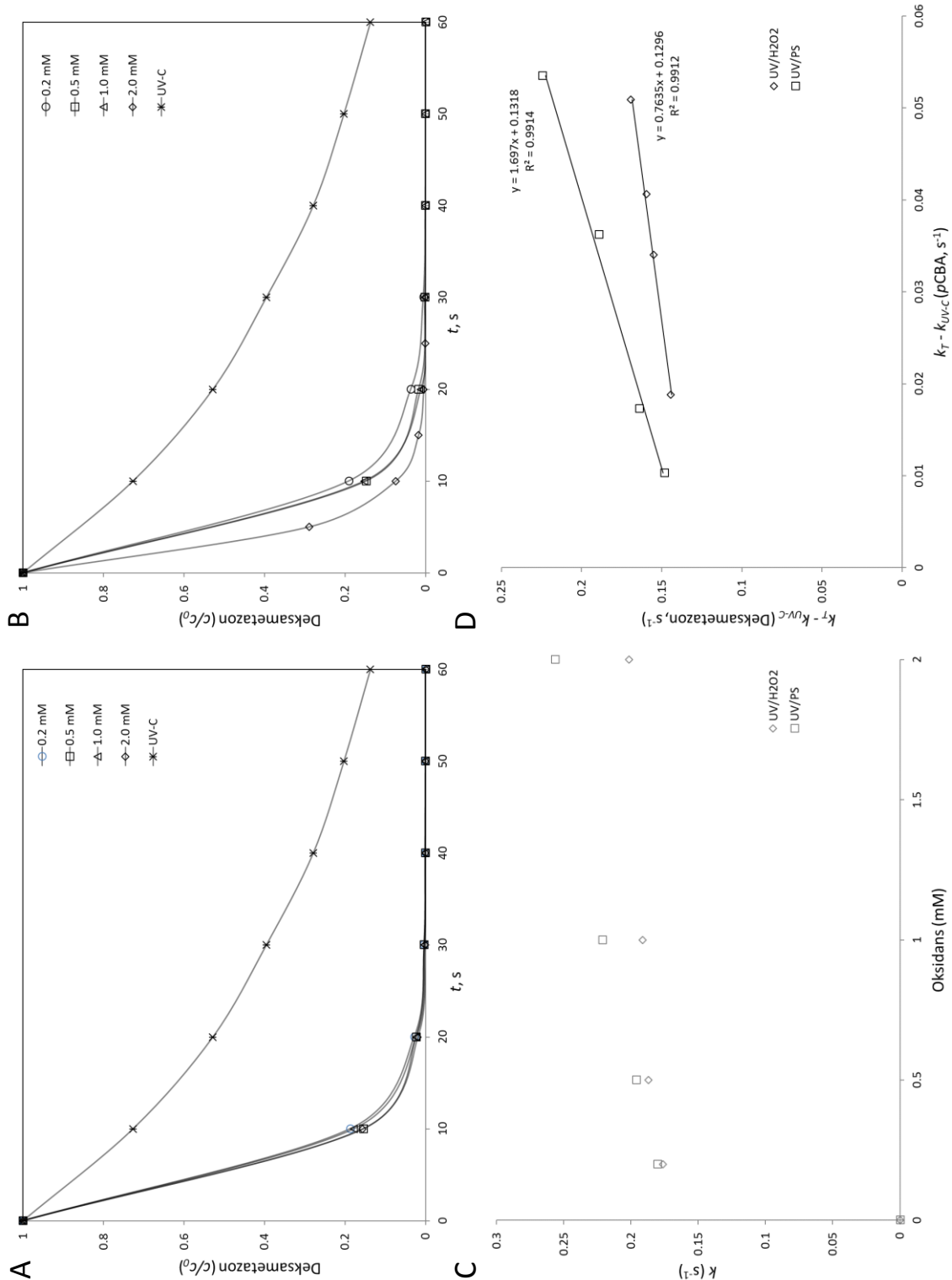
Slika 10. Rezultati analize kinetike raspada 17β-estradiola: **A** - usporedba efikasnosti uklanjanja UV/C i UV/H₂O₂ procesom, **B** - usporedba efikasnosti uklanjanja UV/C i UV/PS procesom, **C** - ispitivanje pseudo-kinetike prvog reda UV/H₂O₂ i UV/PS procesa, **D** - ispitivanje kinetike drugog reda UV/H₂O₂ i UV/PS procesa.



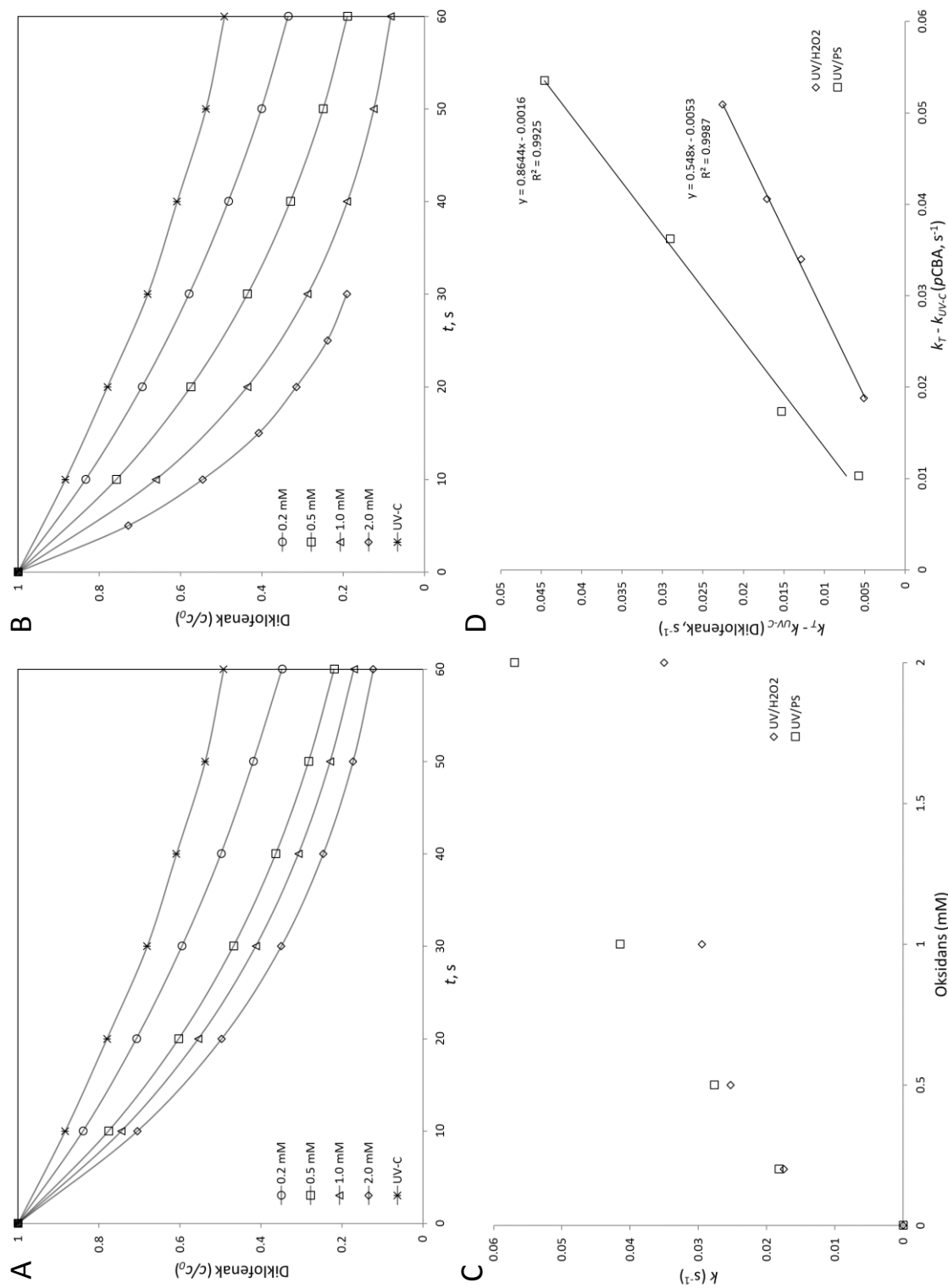
Slika 11. Rezultati analize kinetike raspada azitromicina: **A** - usporedba efikasnosti uklanjanja UV/C i UV/H₂O₂ procesom, **B** - usporedba efikasnosti uklanjanja UV/C i UV/PS procesom, **C** - ispitivanje pseudo-kinetike prvog reda UV/H₂O₂ i UV/PS procesa, **D** - ispitivanje kinetike drugog reda UV/H₂O₂ i UV/PS procesa.



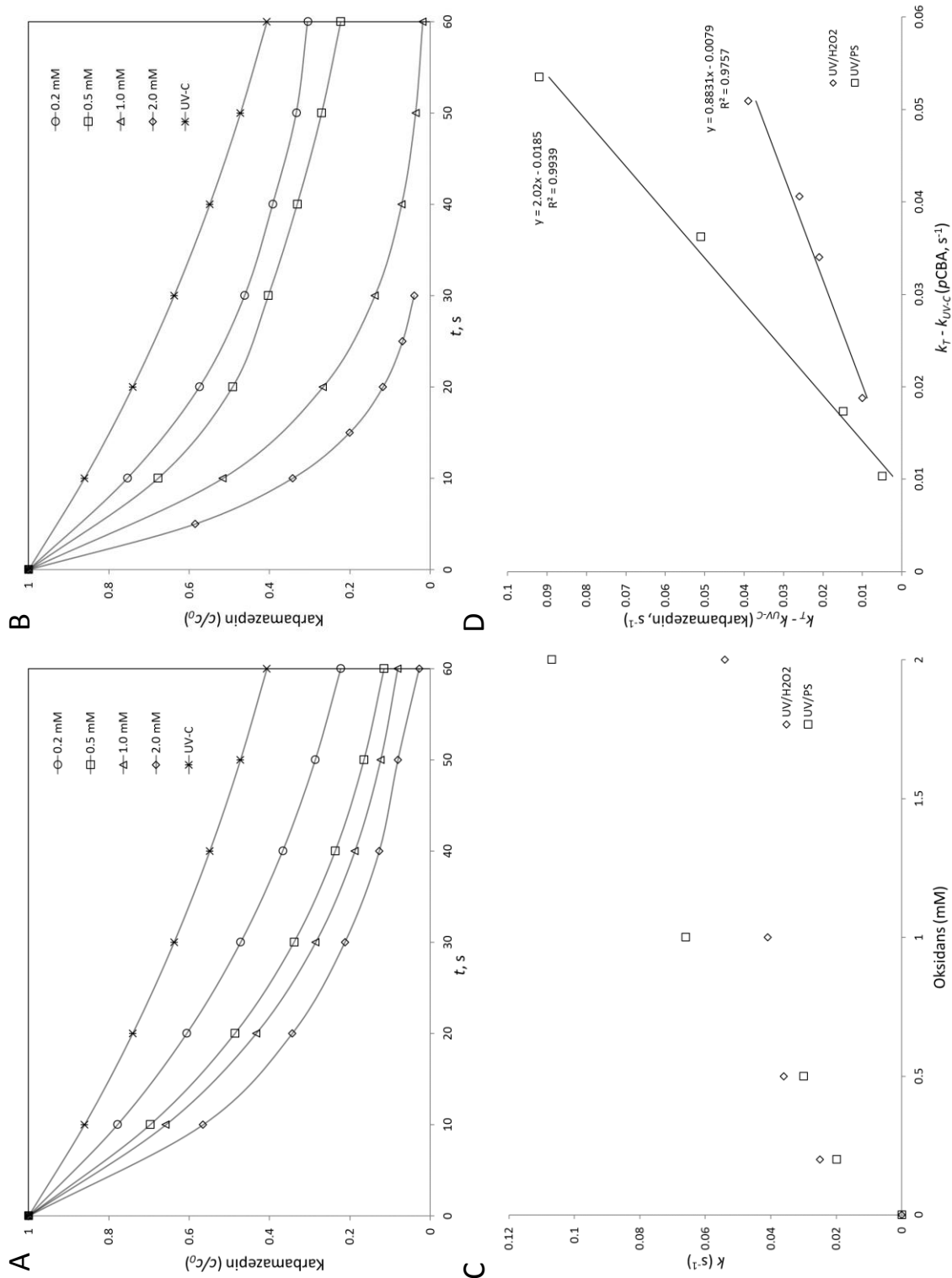
Slika 12. Rezultati analize kinetike raspada eritromicina: **A** - usporedba efikasnosti uklanjanja UV/C i UV/H₂O₂ procesom, **B** - usporedba efikasnosti uklanjanja UV/C i UV/PS procesom, **C** - ispitivanje pseudo-kinetike prvog reda UV/H₂O₂ i UV/PS procesa, **D** - ispitivanje kinetike drugog reda UV/H₂O₂ i UV/PS procesa.



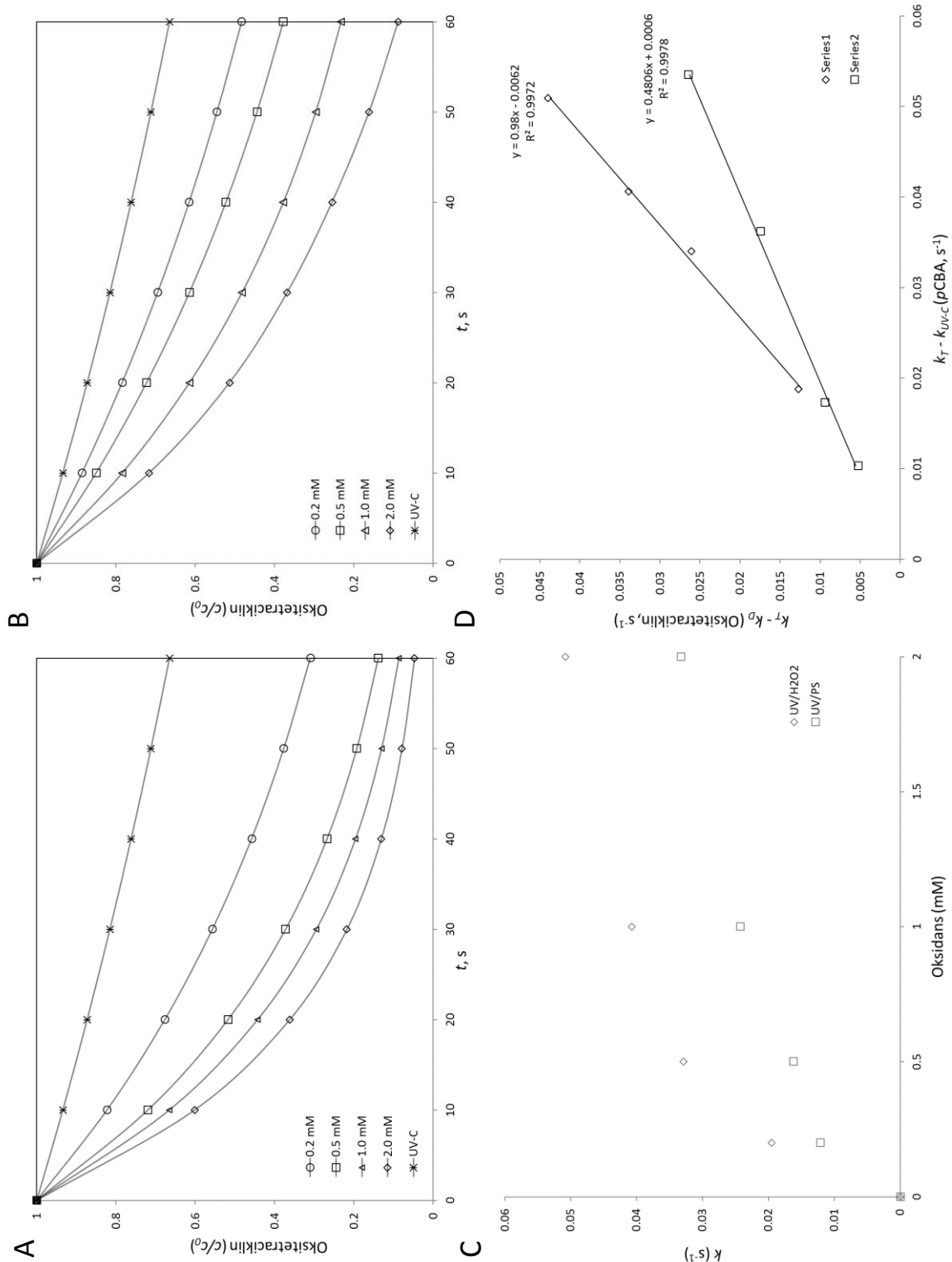
Slika 13. Rezultati analize kinetike raspada deksametazona: **A** - usporedba efikasnosti uklanjanja UV/C i UV/H₂O₂ procesom, **B** - usporedba efikasnosti uklanjanja UV/C i UV/PS procesom, **C** - ispitivanje pseudo-kinetike prvog reda UV/H₂O₂ i UV/PS procesa, **D** - ispitivanje kinetike drugog reda UV/H₂O₂ i UV/PS procesa.



Slika 14. Rezultati analize kinetike raspada diklofenaka: **A** - usporedba efikasnosti uklanjanja UV/C i UV/H₂O₂ procesom, **B** - usporedba efikasnosti uklanjanja UV/C i UV/PS procesom, **C** - ispitivanje pseudo-kinetike prvog reda UV/H₂O₂ i UV/PS procesa, **D** - ispitivanje kinetike drugog reda UV/H₂O₂ i UV/PS procesa.



Slika 15. Rezultati analize kinetike raspada karbamazepina: **A** - usporedba efikasnosti uklanjanja UV/C i UV/H₂O₂ procesom, **B** - usporedba efikasnosti uklanjanja UV/C i UV/PS procesom, **C** - ispitivanje pseudo-kinetike prvog reda UV/H₂O₂ i UV/PS procesa, **D** - ispitivanje kinetike drugog reda UV/H₂O₂ i UV/PS procesa.



Slika 16. Rezultati analize kinetike raspada oksitetraciklina: **A** - usporedba efikasnosti uklanjanja UV/C i UV/H₂O₂ procesom, **B** - usporedba efikasnosti uklanjanja UV/C i UV/PS procesom, **C** - ispitivanje pseudo-kinetike prvog reda UV/H₂O₂ i UV/PS procesa, **D** - ispitivanje kinetike drugog reda UV/H₂O₂ i UV/PS procesa.

4.1.1 Efikasnost uklanjanja pesticida i farmaceutika UV/H₂O₂ i UV/PS oksidacijom

Na slikama 2-16 A i B prikazani su trendovi promjene koncentracija onečišćivala u vremenu AOP reakcije, a u tablicama 19 i 20 efikasnost AOP metoda. Na slikama je lako uočiti kako je najsporiji proces razgradnje onaj bez prisutnosti oksidansa, odnosno direktnim djelovanjem UV svjetla na molekulu onečišćivala. Dodatkom oksidansa taj proces se pospješuje te uklanjanje postaje puno efikasnije. Također, vidljivo je kako promjena koncentracije oksidansa ima općenito značajniji utjecaj na kinetiku kod persulfatne oksidacije nego kod peroksidne; primjerice kod peroksidne oksidacije deksametazona (slika 13) gotovo nema promjene u kinetici bez obzira što mijenjamo koncentraciju oksidansa.

Tablica 19. Usporedba efikasnosti UV/H₂O₂ i UV/PS metoda za uklanjanje pesticida iz pripremljenih sintetskih otopina u vremenu reakcije.

Spoj	c _{oksidansa} / mM	t / s	X _{UV/H₂O₂} / %	X _{UV/PS} / %	t / s
Alaklor	0,2	60	9,6	5,7	60
	0,5	60	3,1	0,4	60
	1	60	1,1	0,3	30
	2	60	0,5	0,03	30
Atrazin	0,2	60	41	37	60
	0,5	60	28	15	60
	1	60	23	1,9	60
	2	60	18	0,2	60
Cibutrin	0,2	60	36	11	60
	0,5	60	26	0,4	60
	1	60	23	1,1	30
	2	60	16	0,3	30
Diuron	0,2	60	10	9,4	60
	0,5	60	5,7	1,5	60
	1	60	4,1	0,03	60
	2	60	2,2	0,6	30
Izoproturon	0,2	60	1,9	1,8	60
	0,5	60	0,5	0,2	60
	1	30	4,9	0,4	30
	2	30	6,7	0	30
Klorfenvinfos	0,2	60	14	11	60
	0,5	60	10	2,6	60
	1	60	6,5	0,2	60
	2	60	5,1	0,4	30
Simazin	0,2	60	24	48	60
	0,5	60	22	27	60
	1	60	21	11	60
	2	60	19	0,4	60

Tablica 20. Usporedba efikasnosti UV/H₂O₂ i UV/PS metoda za uklanjanje farmaceutika iz pripremljenih sintetskih otopina u vremenu reakcije.

Spoj	c _{oksidansa} / mM	t / s	X _{UV/H₂O₂} / %	X _{UV/PS} / %	t / s
17 α -etinilestradiol	0,2	60	13	7,7	60
	0,5	60	6,3	0,8	60
	1	60	3,3	0,03	60
	2	60	1,1	0,2	30
17 β -estradiol	0,2	60	36	17	60
	0,5	60	21	14	60
	1	60	17	10	60
	2	60	13	5,1	60
Azitromicin	0,2	60	13	16	60
	0,5	60	6,5	4,4	60
	1	60	3,4	0,6	60
	2	60	2,2	1,3	30
Deksametazon	0,2	60	0	0	60
	0,5	60	0	0	60
	1	60	0	0	60
	2	60	0	0	60
Diklofenak	0,2	60	34	33	60
	0,5	60	22	18	60
	1	60	17	8	60
	2	60	12	19	30
Eritromicin	0,2	60	19	9,2	60
	0,5	60	13	2,1	60
	1	60	11	0,09	60
	2	60	9,5	0,8	30
Karbamazepin	0,2	60	22	30	60
	0,5	60	11	22	60
	1	60	8,1	1,9	60
	2	60	21	4,1	30
Oksitetraciklin	0,2	60	31	48	60
	0,5	60	14	37	60
	1	60	8,7	23	60
	2	60	4,7	8,8	60

Iako je usporedbom standardnih reduksijskih potencijala vidljivo kako je persulfatni radikal slabije oksidacijsko sredstvo, deficit oksidacijske moći ne dolazi do izražaja u provedenim istraživanjima. Naime, usporedbom udjela pesticida zaostalih nakon reakcije (tablica 19) vidljiva je superiornost UV/PS oksidacije nad UV/H₂O₂ kod svih analiziranih pesticida: svi pesticidi su uklonjeni u većoj mjeri prilikom UV/PS naprednog oksidacijskog procesa. Efikasnost uklanjanja spojeva poput alaklora, cibutrina, diurona, izoproturona i klorfenvinfosu

penje se iznad 99% već 30 sekundi nakon dodatka persulfata od 2 mM, dok je atrazin za istu koncentraciju oksidansa uklonjen nakon 60 sekundi. Izuzetak od svega navedenog je simazin kod kojeg je uočeno donekle drugačije ponašanje. Naime pri manjim dodacima peroksida (0,2 i 0,5 mM) UV/H₂O₂ proces preuzima primat u efikasnosti, dok kod većih koncentracija peroksida (1 i 2 mM) i dalje je dominantna kinetika persulfatne oksidacije.

U tablici 20 prikazane su vrijednosti za farmaceutike. U reakcijama uklanjanja 17 α -etinilestradiola, 17 β -estradiola, diklofenaka, deksametazona i eritromicina UV/PS proces pokazao se efikasnijim. Deksametazon se toliko dobro uklanja objema oksidacijama tako da je već nakon 60 sekundi spoj u potpunosti oksidiran. Kod azitromicina uočena je bolja efikasnost UV/H₂O₂ procesa samo pri najmanjem dodatku oksidansa (0,2 mM), a kod karbamazepina UV/H₂O₂ je efikasniji i kod dodatka 0,5 mM peroksida. Jedini farmaceutik koji u potpunosti odstupa od opisanih ponašanja jest oksitetraciklin koji se uspješnije uklanja UV/H₂O₂ procesom neovisno o koncentraciji dodanog oksidansa (slika 16).

4.1.2 Određivanje pseudo-kinetike prvog reda

Kada su u pitanju napredne oksidacijske tehnike teško je govoriti o kinetici prvog reda. Znamo da je zbog visoke reaktivnosti hidroksilnih i persulfatnih radikala gotovo nemoguće da oni reagiraju isključivo s molekulom onečišćivala. Zato govorimo o pseudo-kinetici prvog reda. Na slikama 2-16 C prikazani su trendovi promjena vrijednosti pseudo-kinetika prvog reda s dodatkom oksidansa. Radi jednostavnosti usporedbe, vrijednosti su izdvojene i prikazane u tablicama 21 i 22 i to zasebno za uklanjanje pesticida odnosno farmaceutika.

Vidljivo je (tablica 21) kako su pseudo-kinetike prvog reda za uklanjanje pesticida alaklora, atrazina, cibutrina, diurona, izoproturona i klorfenvinfosa (pri svim dodacima oksidansa) veće prilikom UV/PS procesa oksidacije. Jedino simazin i ovdje pokazuje odstupanje te za manje dodatke peroksidnog reagensa (0,2 i 0,5 mM) pokazuje veće vrijednosti UV/H₂O₂ kinetike razgradnje.

Tablica 21. Vrijednosti pseudo-kinetika prvog reda za uklanjanje pesticida UV/H₂O₂ i UV/PS naprednim oksidacijskim tehnikama.

Spoj	C oksidans / mM	$k_{UV/H_2O_2} / s^{-1}$	$k_{UV/PS} / s^{-1}$
Alaklor	0,2	0,0391	0,0477
	0,5	0,0580	0,0955
	1	0,0745	0,1769
	2	0,0876	0,2663
Atrazin	0,2	0,0145	0,0176
	0,5	0,0208	0,0315
	1	0,0246	0,0657
	2	0,0281	0,0988
Cibutrin	0,2	0,0175	0,0457
	0,5	0,0225	0,0870
	1	0,0242	0,1421
	2	0,0284	0,1980
Diuron	0,2	0,0377	0,0394
	0,5	0,0484	0,0694
	1	0,0555	0,1316
	2	0,0618	0,1806
Izoproturon	0,2	0,0659	0,0664
	0,5	0,0870	0,0990
	1	0,1000	0,1792
	2	0,1250	0,2691
Klorfenvinfos	0,2	0,0340	0,0371
	0,5	0,0401	0,0647
	1	0,0464	0,1195
	2	0,0508	0,1796
Simazin	0,2	0,0237	0,0121
	0,5	0,0249	0,0217
	1	0,0259	0,0368
	2	0,0275	0,0564

U tablici 22 pokazane je pseudo-kinetika prvog reda za farmaceutike. Vidljivo je kako su pseudo-kinetike za uklanjanje 17 α -etinilestradiola, 17 β -estradiola, deksametazona, diklofenaka i eritromicina veće pri svim dodacima oksidansa prilikom UV/PS procesa. Azitromicin je pokazao nešto veću kinetiku razgradnje kod UV/H₂O₂ procesa pri najmanjem dodatku od 0,2 mM oksidansa, što je rezultiralo i manjom koncentracijom preostalom na kraju procesa (tablica 20). Karbamazepin je bolje uklonjen UV/H₂O₂ procesom pri dodacima od 0,2 i 0,5 mM. Naravno,

zanimljiv je slučaj oksitetraciklina koji odstupa od ostalih ispitivanih farmaceutika te se općenito bolje uklanja UV/H₂O₂ oksidacijom.

Tablica 22. Vrijednosti pseudo-kinetika prvog reda za uklanjanje pesticida UV/H₂O₂ i UV/PS naprednim oksidacijskim tehnikama.

Spoj	c _{oksidans} / mM	$k_{UV/H_2O_2} / s^{-1}$	$k_{UV/PS} / s^{-1}$
17 α – etinilestradiol	0.2	0,0333	0,0426
	0.5	0,0459	0,0806
	1	0,0520	0,1335
	2	0,0684	0,2041
17 β – estradiol	0.2	0,0179	0,0290
	0.5	0,0261	0,0326
	1	0,0291	0,0383
	2	0,0345	0,0434
Azitromicin	0.2	0,0363	0,0328
	0.5	0,0468	0,0547
	1	0,0571	0,0912
	2	0,0641	0,1334
Deksametazon	0.2	0,1764	0,1802
	0.5	0,1870	0,1960
	1	0,1913	0,2212
	2	0,2013	0,2563
Diklofenak	0.2	0,0175	0,0182
	0.5	0,0253	0,0277
	1	0,0295	0,0415
	2	0,0350	0,0570
Eritromicin	0.2	0,0270	0,0396
	0.5	0,0345	0,0646
	1	0,0370	0,1155
	2	0,0392	0,1597
Karbamazepin	0.2	0,0250	0,0221
	0.5	0,0360	0,0269
	1	0,0410	0,0660
	2	0,0540	0,1071
Oksitetraciklin	0.2	0,0195	0,0121
	0.5	0,0329	0,0162
	1	0,0407	0,0243
	2	0,0508	0,0333

Također, na slikama 2-16 C vidimo utjecaj povećanja koncentracije oksidansa na pseudo-kinetiku prvog reda, pa tako porast konstante brzine reakcija pseudo-kinetike prvog reda nije linearan s povećanjem dodane koncentracije oksidansa, već mu dodatkom oksidansa gradijent povećanja opada. Tako se za UV/H₂O₂ proces kinetika gotovo prestaje mijenjati već nakon

odatka 0,5 mM oksidansa. Kod UV/PS procesa ovaj fenomen nije toliko izražen pa u području promatranih koncentracija oksidansa uočavamo sličan parabolni trend ponašanja no područje konstantnosti kinetike nije ni približno dosegnuto. Razlog tomu bi mogao biti da najvjerojatnije uslijed visokih koncentracija oksidansa dolazi do nekih drugih reakcija, primjerice reakcija nastajanja manje aktivnih oblika (reakcije (38), (39), (40), (41), (42), (45), (46), (47)) koje dovode do pada brzine uklanjanja onečišćivala.

4.1.3 Određivanje kinetike drugog reda oksidacije prioriternih onečišćivala

Kinetika drugog reda određuje se grafički iz nagiba pravca prikazanih na slikama 2-16 D gdje vrijednost nagiba predstavlja konstantu kinetike drugog reda.

Kod UV/H₂O₂ uklanjanja pesticida ili farmaceutika za dobivanje vrijednost kinetike drugog reda potrebno je nagib pravca pomnožiti s vrijednošću kinetike drugog reda standarda *p*CBA koja je specifična za hidroksilni radikal i iznosi $k_{\text{OH}\cdot, \text{pCBA}} = 5 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (vidi jednadžbu (57)). Na isti način izračuna se kinetika drugog reda za UV/PS napredni oksidacijski proces s tim da se koristi druga vrijednost kinetike standarda *p*CBA, specifična za sulfatne radikale, u iznosu $k_{\text{SO}_4\cdot-, \text{pCBA}} = 3,6 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

U tablicama 23 i 24 prikazane su vrijednosti nagiba pravca i pripadajućih kinetika drugog reda za reakcije uklanjanja pojedinog onečišćivala određenom naprednom oksidacijskom tehnikom. Također visoke vrijednosti R^2 govore o ispravnom odabiru modela.

Tablica 23. Prikaz nagiba pravca, R^2 , i pripadajuće kinetike drugog reda za svaki pojedini pesticid.

Spoj	Nagib pravca	R^2	$k_{\text{OH}\cdot}$ / $10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Nagib pravca	R^2	$k_{\text{SO}_4\cdot-}$ / $10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Alaklor	1,5470	0,9839	77,35	4,9182	0,9962	17,71
Atrazin	0,4314	0,9941	21,57	1,8683	0,9998	6,73
Cibutrin	0,3343	0,9948	16,72	3,3806	0,9878	12,17
Diuron	0,7654	0,9928	38,27	3,2389	0,9956	11,66
Klorfenvinfos	0,5387	0,9746	26,94	3,2326	0,9980	11,64
Izoproturon	1,8171	0,9772	90,86	4,6420	0,9978	16,71
Simazin	0,1175	0,9660	5,88	0,9886	0,9931	3,56

Tablica 24. Prikaz nagiba pravca, R^2 , i pripadajuće kinetike drugog reda za svaki pojedini pesticid.

Spoj	Nagib pravca	R^2	$k_{OH\cdot}$ / $10^8 M^{-1}s^{-1}$	Nagib pravca	R^2	$k_{SO_4^{\cdot-}}$ / $10^8 M^{-1}s^{-1}$
17 α -etinilestradiol	1,0661	0,9667	53,31	3,5776	0,9907	12,88
17 β -estradiol	0,5152	0,9993	25,76	0,3240	0,9916	1,17
Azitromicin	0,9018	0,9781	45,09	2,2568	0,9954	8,12
Deksametazon	0,7635	0,9912	38,18	1,6970	0,9914	6,11
Diklofenak	0,5480	0,9987	27,40	0,8644	0,9925	3,11
Eritromicin	0,3878	0,9654	19,39	2,7451	0,9974	9,88
Karbamazepin	0,8831	0,9757	44,16	2,0200	0,9939	7,27
Oksitetraciklin	0,4806	0,9978	24,03	0,9800	0,9972	3,53

Iz dobivenih rezultata vidljivo je kako je kinetika drugog reda UV/H₂O₂ procesa veća od kinetike UV/PS procesa, iako je brzina uklanjanja onečišćivala uglavnom veća kod UV/PS procesa. To je posljedica velike reaktivnosti hidroksilnih radikala. Već je kazano kako je iz vrijednosti standardnih redukcijskih potencijala hidroksilnih (2,80 V) i sulfatnog radikala (2,60 V) uočljivo da je hidroksilni radikal jače oksidacijsko sredstvo. Samim time moguće je oksidacijsko djelovanje na veći broj komponenti prisutnih u procesnoj otopini, uključujući tako i razgradne međuprodukte. Budući da tvari koje nastaju kao produkti procesa oksidacije ovise o snazi oksidacijskog sredstva odnosno upotrijebljenom oksidansu, nije nužno da za oba oksidansa reakcije razgradnje slijede isti red kinetike. Ovome doprinosi i činjenica da je djelovanje ovih dvaju oksidansa različito. Dok hidroksilni radikal napada višestruke veze u organskim komponentama kao i veze između ugljika i vodika, persulfat izbija elektrone. Dakle, vrlo je izgledno da djelovanjem ovih dvaju oksidacijskih sredstava ne nastaju isti produkti. Nažalost, analiza finalnih produkata razgradnje nije bila obuhvaćena u ovom segmentu istraživanja, čime bi se mogla lakše potkrijepiti ili odbaciti prijašnja tvrdnju. Koristeći trenutna saznanja, smatram da se upravo različitim mehanizmima djelovanja (različitim finalnim produktima) može objasniti uočen obrat kod usporedbe kinetika prvog i drugog reda za peroksid i persulfat. Naime persulfat pokazuje intenzivniju kinetiku prvog reda dok je obrnuta situacija prilikom usporedbi kinetika drugog reda.

5 ZAKLJUČAK

Provedena su istraživanja napredne oksidacije prioriternih i novih onečišćivala, tj. pesticida i farmaceutika UV/H₂O₂ i UV/PS postupcima. Iako se ispitivana onečišćivala razgrađuju pod djelovanjem UV zračenja, dodatak oksidacijskih sredstava povećao je efikasnost njihove razgradnje. U većini ispitivanih slučajeva UV/PS oksidacijski procesi pokazali su efikasnije uklanjanje onečišćivala. Iznimke su djelomice bili simazin kod pesticida te azitromicin i karbamazepin kod farmaceutika, do je jedino u slučaju oksitetraciklina bio potpuno suprotan slučaj, tj. uočena je veća efikasnost UV/H₂O₂ oksidacije u cijelom području dodanih koncentracija oksidansa.

Vrijednosti pseudo-kinetika prvog reda direktno su povezane s efikasnošću uklanjanja, pa tako spojevi koji se efikasnije uklanjaju UV/PS procesima pri određenim dodacima oksidansa pokazuju veće vrijednosti pseudo-kinetika prvog reda. U slučajevima kod kojih se efikasnijim pokazao UV/H₂O₂ proces, veće su i vrijednosti pseudo-kinetika prvog reda ovog oksidacijskog procesa. Dokazano je kako vrijednosti pseudo-kinetika prvog reda rastu povećanjem dodatka oksidansa. Međutim, idući prema sve većim koncentracijama oksidansa vrijednosti pseudo-kinetika postepeno prestaju rasti, odnosno sve se više približavaju konstantnoj vrijednosti. To je posebice izraženo kada se kao oksidans koristi vodikov peroksid.

Vrijednosti kinetika drugog reda kod svih pesticida i farmaceutika su veće kod UV/H₂O₂ procesa u odnosu na UV/PS procese. Uzrok tomu je velika reaktivnost hidroksilnih radikala u odnosu na sulfatne radikale, kao posljedica većeg redoks potencijala. Posljedica toga je povećani broj mogućih reakcija kod UV/H₂O₂ procesa u odnosu na UV/PS procese. Hidroksilni radikali mogu reagirati sa međuproduktima razgradnje, mogu se međusobno rekombinirati, a mogu i reagirati s tvarima koje dolaze iz okoline. Sulfatni radikali također mogu reagirati sa svime prije navedenim, međutim u puno manjoj mjeri zbog manje reaktivnosti, odnosno nižeg redukcijskog potencijala.

6 LITERATURA

1. B. Roig, Pharmaceuticals in the Environment: Current knowledge and need assessment to reduce presence and impact, IWA Publishing, London, New York, 2010.
2. Impact of Pesticides on Environmental and Human Health <http://dx.doi.org/10.5772/59710> (pristupio 23.05.2017.)
3. C. Park, The Environment: Principles and Applications, 2. izd., Routledge, London, 2001.
4. M. K. Hill, Understanding Environmental Pollution, 3. izd., Cambridge University Press, New York, 2010.
5. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/hr/txt/html/?uri=celex:32013l0039&from=en> (pristupio 26.11.2016.).
6. R. E. Ney, Where Did That Chemical Go? A Practical Guide to Chemical Fate and Transport in the Environment, Van Nostrand Reinhold, New York, 1990.
7. Directive 2013/39/eu of the european parliament and of the council of 12 august 2013. <http://eurlex.europa.eu/lexuriserv/lexuriserv.do?uri=oj:l:2013:226:0001:0017:en:pdf> (pristupio 16.05.2017.).
8. Basic Information about Pesticide Ingredients, <https://www.epa.gov/ingredients-used-pesticide-products/basic-information-about-pesticide-ingredients> (pristupio 25.11.2016.).
9. J. Fenik, M. Tankiewicz, M. Biziuk, Properties and determination of pesticides in fruits and vegetables, *Trends in Analytical Chemistry*, **30** (2011) 814–826.
10. <http://people.forestry.oregonstate.edu/steve-strauss/sites/people.forestry.oregonstate.edu.steve-strauss/files/PestUse1996.pdf> (pristupio 25.11.2016.).
11. A. C. Andreazza, G. Scola, Toxicology Studies: Cells, Drugs and Environment, AvE4EvA, 2015.
12. C. Lourencetti, M. R. R. Marchi, M. L. Ribeiro, Determination of sugar cane herbicides in soil and soil treated with sugar cane vinasse by solid-phase extraction and HPLC-UV, *Talanta*, **77** (2008) 701–709.
13. R. C. Gupta, Veterinary toxicology: basic and clinical principles. Elsevier, Amsterdam. 2007.

14. J. Dich, S. H. Zahm, A. Hanberg, H.O. Adami, Pesticides and cancer, *Cancer Causes Control*, **8** (1997) 420–43.
15. K. L. Bassil, C. Vakil, M. Sanborn, D. C. Cole, J. S. Kaur, K. J. Kerr Cancer health effects of pesticides: *Systematic review Can Fam Physician*, **53** (2007) 1704–1711.
16. W.-X. Liu, Y. Wang, W. He, N. Qin, X. Z. Kong, Q. S. He, B. Yang, C. Yang, Y. J. Jiang, S. E. Jorgensen, F. L. Xu, Aquatic biota as potential biological indicators of the contamination, bioaccumulation and health risks caused by organochlorine pesticides in a large, shallow Chinese lake (Lake Chaohu), *Ecological Indicators*, **60** (2016) 335–345.
17. https://en.wikipedia.org/wiki/Health_effects_of_pesticides (pristupio 27.11.2016.).
18. A. R. F. Pipi, A. R. De Andrade, E. Brillas, I. Sirés, Total removal of alachlor from water by electrochemical processes, *Separation and Purification Technology*, **132** (2014) 674–683.
19. Alachlor <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/alachlor> (pristupio 17.05.2017).
20. L. Ma, S. Chen, J. Yuan, P. Yang, Y. Liu, K. Stewart, Rapid biodegradation of atrazine by *Ensifer* sp. strain and its degradation genes, *International Biodeterioration & Biodegradation*, **116** (2017) 133–140.
21. Y.C. Lu, F. Luo, Z. Pu, S. Zhang, M. T. Huang, H. Yang, Enhanced detoxification and degradation of herbicide atrazine by a group of O-methyltransferases in rice, *Chemosphere*, **165** (2016) 487–496.
22. Atrazine <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/atrazine> (pristupio 17.05.2017)
23. B. Szatkowska, M. Kwiatkowska, J. Michałowicz, P. Sicinska, B. Huras, B. Bukowska, Impact of chlorfenvinphos, an organophosphate insecticide on human blood mononuclear cells (in vitro), *Pesticide Biochemistry and Physiology*, **102** (2012) 175–181.
24. J. A. Timbrell, Principles of Biochemical Toxicology, Fourth Edition. CRC Press, New York, 2009.
25. Chlofenvinphos <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Chlorfenvinphos> (pristupio 17.05.2017).
26. W. Khongthon, G. Jovanovic, A. Yokochi, P. Sangvanich, V. Pavarajarn, Degradation of diuron via an electrochemical advanced oxidation process in microscale-based reactor, *Chemical Engineering Journal*, **292** (2016) 298–307.
27. M. Huovinen, J. Loikkanen, J. Naarala, K. Vähäkangas, Toxicity of diuron in human cancer cells, *Toxicology in Vitro*, **29** (2015) 1577–1586.

28. Diuron <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/diuron> (pristupio 17.05.2017).
29. V. Filipović, Y. Coquet, V. Pot, S. Houot, P. Benoit, Modeling water and isoproturon dynamics in a heterogeneous soil profile under different urban waste compost applications, *Geoderma*, **268** (2016) 29–40.
30. Y. Si, M. Wang, C. Tian, J. Zhou, D. Zhou, Effect of charcoal amendment on adsorption, leaching and degradation of isoproturon in soils, *Journal of Contaminant Hydrology*, **123** (2011) 75–81.
31. Isoproturon <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/isoproturon> (pristupio 17.05.2017).
32. K. Banyiova, A. Necasova, J. Kohoutek, I. Justan, P. Cupr, New experimental data on the human dermal absorption of Simazine and Carbendazim help to refine the assessment of human exposure, *Chemosphere*, **145** (2016) 148–156.
33. Simazine <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/simazine> (pristupio 17.05.2017).
34. F. Gallucci, I. B. de Castro, F. C. Perina, D. M. de Souza Abessa, A. de Paula Teixeira, Ecological effects of Irgarol 1051 and Diuron on a coastal meiobenthic community: A laboratory microcosm experiment, *Ecological Indicators*, **58** (2015) 21–31.
35. Cybutryn <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Cybutryne> (pristupio 17.05.2017).
36. M. Periša, S. Babić, Farmaceutici u okolišu, *Kemija u industriji*, **65** (2016) 471–482.
37. G. Lyons, Pharmaceuticals in the environment: A growing threat to our tap water and wildlife. A CHEM Trust report, 2014.
38. J. P. Bound, N. Voulvoulis, Household Disposal of Pharmaceuticals as a Pathway for Aquatic Contamination in the United Kingdom, *Environ Health Perspect*, **113** (2005) 1705–1711.
39. B. Roig, Pharmaceuticals in the Environment: Current knowledge and need assessment to reduce presence and impact, IWA Publishing, London, 2010.
40. M. Wu, D. Atchley, L. Greer, S. Janssen, D. Rosenberg, J. Sass, Dosed without prescription: preventing pharmaceutical contamination of our nation's drinking water, NRDC white paper, 2010.
41. M. Voigt, M. Jaeger, On the photodegradation of azithromycin, erythromycin and tylosin and their transformation products - A kinetic study, *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, **5** (2017) 131–140.

42. Erythromycin <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/erythromycin> (pristupio 17.05.2017).
43. Azithromycin <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/azithromycin> (pristupio 17.05.2017).
44. Y. Liu, X. He, Y. Fu, D.D. Dionysiou, Degradation Kinetics and Mechanism of Oxytetracycline by Hydroxyl Radical-based Advanced Oxidation Processes, *Chemical Engineering Journal*, **284** (2016) 1317–1327.
45. Oxytetracycline <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/54675779#section=Top> (pristupio 17.05.2017).
46. Z. Guo, A. Guo, Q. Guo, M. Rui, Y. Zhao, H. Zhang, S. Zhu, Decomposition of Dexamethasone by gamma irradiation: Kinetics, degradation mechanisms and impact on algae growth, *Chemical Engineering Journal*, **307** (2017) 722–728.
47. M. Pazoki, M. Parsa, M.Sc. Student, R. Farhadpour, M.Sc. Student, Removal of the hormones dexamethasone (DXM) by Ag doped on TiO₂ photocatalysis, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **4** (2016) 4426–4434.
48. Dexamethasone <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/dexamethasone> (pristupio 17.05.2017).
49. H. Chen, X. Wang, W. Bi, Y. Wu, W. Dong, Photodegradation of carbamazepine with BiOCl/Fe₃O₄ catalyst under simulated solar light irradiation, *Journal of Colloid and Interface Science*, **502** (2017) 89–99.
50. Carbamazepine <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/carbamazepine> (pristupio 17.05.2017).
51. X. Lua, Y. Shaoa, N. Gaoa, J. Chenc, Y. Zhanga, H. Xianga, Y. Guoa, Degradation of diclofenac by UV-activated persulfate process: Kinetic studies, degradation pathways and toxicity assessments, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **141** (2017) 139–147.
52. Diclofenac <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/diclofenac> (pristupio 17.05.2017)
53. S. H. Kim, Q. Tian, J. Fang, S. Sung, Removal of 17 β -estradiol in water by sonolysis, *International Biodeterioration & Biodegradation*, **102** (2015) 11–14.
54. Estradiol <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/estradiol> (pristupio 17.05.2017).
55. R. Rathnera, S. Petza, G. Tasnadic, M. Kollera, V. Ribitscha, Monitoring the kinetics of biocatalytic removal of the endocrine disrupting compound 17 α -ethinylestradiol from

- differently polluted wastewater bodies, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **5** (2017) 1920–1926.
56. Ethinyl Estradiol https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/ethinyl_estradiol (pristupio 17.05.2017).
57. C. Comninellis, A. Kapalka, S. Malato, S. A Parsons, I. Poulios and D. Mantzavinos, Perspective: Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **83** (2008) 769–776.
58. Y. Deng, R. Zhao, Advanced Oxidation processes (aops) in wastewater treatment, *Current Pollution Reports*, **1** (2015) 167–176.
59. M. I. Litter, Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment, *The Handbook of Environmental Chemistry*, **2** (2005) 325–366.
60. Standard Electrode Potentials in Aqueous Solution at 25°C, <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Tables/electpot.html#c1> (pristupio 17.05.2017).
61. S. G. Huling, B. E. Pivetz, 2006. In-situ chemical oxidation (No. EPA/600/R-06/072). Environmental Protection Agency, Washington, DC. Office of Water, <http://www.environmentalrestoration.wiki/images/7/79/Huling-EPA-ISCO.pdf> (pristupio 17.05.2017).
62. I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija, I. dio, Školska knjiga, Zagreb, 1995.
63. P. Atkins, J. de Paula, Physical Chemistry, 9. izd., W. H. Freeman and Company, New York, 2010.
64. M. Kwona, S. Kim, Y. Yoon, Y. Jung, T. Hwang, J. Lee, J. Kang, Comparative evaluation of ibuprofen removal by UV/H₂O₂ and UV/S₂O₈²⁻ processes for wastewater treatment, *Chemical Engineering Journal*, **269** (2015) 379–390.

