

Toksičnost i biorazgradivost smjesa prioriternih onečišćivala tijekom obrade voda naprednim oksidacijskim procesima

Blagus, Ema

Master's thesis / Diplomski rad

2019

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:149:947826>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-02**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

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



zir.nsk.hr



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ema Blagus

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, svibanj 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ema Blagus

Toksičnost i biorazgradivost smjesa prioriternih
onečišćivala tijekom obrade voda naprednim
oksidacijskim procesima

Voditelji rada:

prof. dr.sc. Tomislav Bolanča

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr.sc. Tomislav Bolanča

izv. prof. dr. sc. Šime Ukić

izv. prof. dr. sc. Hrvoje Kušić

Zagreb, svibanj 2019.

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

Zahvaljujem svom mentoru prof. dr. sc. Tomislavu Bolanči na ukazanoj prilici za izradu ovog rada.

Zahvaljujem dr. sc. Matiji Cvetniću na stručnom vodstvu i pomoći pruženoj prilikom provedbe ovog rada.

Zahvaljujem dr. sc. Lidiji Furač, viši pred. na asistenciji, susretljivosti i trudu koji mi je pružila prilikom izrade rada.

Veliko hvala svima koji su me podržavali tijekom mog fakultetskog obrazovanja, posebice mojim roditeljima, prijateljima i kolegama bez kojih ovo sve ne bi bilo moguće.

SAŽETAK

Onečišćenje okoliša već je dobro poznat problem koji postavlja brojna pitanja. Posljednjih desetljeća, dolazi do znatnog povećanja količine kemijskih spojeva koji nalažu brzinu razvoja i napretka na brojnim područjima, ali su također odgovorni za neke ozbiljne probleme. Njihovim svakodnevnom primjenom, navedeni spojevi ne rijetko završavaju u okolišnim prijemnicima kroz koje se dalje prenose u druge sastavnice okoliša.

Sve se češće možemo susresti s tzv. prioritarnim onečišćivačima, čiji utjecaji na okoliš i zdravlje još nisu utvrđeni. U ovu kategoriju spadaju pesticidi, industrijski spojevi, lijekovi, proizvodi za osobnu njegu, steroidni hormoni te drugi. Konvencionalne metode obade i uklanjanja ovih spojeva su se pokazale kao ne efikasne. Kao potencijalno rješenje nameću se napredni oksidacijski procesi. Napredni oksidacijski procesi su prepoznati kao alat za razgradnju ili prevođenje ovih spojeva u biorazgradive, po okoliš prihvatljive produkte.

2000. godine definirana je strategija koja ima za cilj ustanoviti prioritarnu tvar koja su potencijalna prijetnja za vodene ekosustave. Daljnjim radom na tom području nastaje Direktiva 2013/39/EU koja daje politiku o upravljanju vodama, naglašavajući potrebu za razvojem novih tehnologija za pročišćavanje voda i rješavanje ovog problema.

Cilj ovog rada je odrediti toksičnost i biorazgradivost te objasniti mehanizam razgradnje 10 zadanih pesticida i farmaceutika. Ispitivanje je provedeno pomoću UV-C svjetla u kombinaciji s vodikovim peroksidom (H_2O_2) i persulfatnim ionima ($S_2O_8^{2-}$). Toksičnost krajnjih otopina ispituje se fluorescentnim bakterijama *Vibrio fischerima*, dok je biorazgradivost izražena kao omjer BPK₅/KPK.

Ključne riječi: Farmaceutici, pesticidi, napredni oksidacijski procesi

SUMMARY

Environmental pollution is already a well known issue. Over the last decades, diversity of chemical compounds has significantly increased. These chemicals dictate the speed of improvement in many areas, but are also responsible for some serious problems. Through every day use, these compounds often end up in diverse environmental compartments and from there further transfer into other compartments.

Recently, the new category of pollutants has been introduced, so called emerging pollutants. Health and environmental risks related with their usage are still not determined. This category of pollutants comprises pesticides, industrial compounds, medicines, personal care products, steroid hormones and others. Removal of these compounds by conventional methods has been shown as insufficient. As studies has shown, advanced oxidation processes are recognised as the most efficient. Advanced oxidation processes are recognised as a tool for degradation or conversion of these pollutants into environmentally acceptable biodegradable byproducts.

In the year 2000., the strategy for identification of emerging contaminants in aquatic environment was defined. Further growth in that area lead to the Directive 2013/39/ EU which establishes water management policy highlighting the necessity to develop new water treatment technologies in order to deal with this problem.

The main objective of this study was to determine toxicity, biodegradability and main degradation pathways for 10 assigned pesticides and pharmaceuticals. Determination was conducted by means of UV-C light in combination with hydrogen peroxide and persulfate ions. Final solution toxicity is tested by fluorescent bacteria, *Vibrio Fischer*, while biodegradability is expressed as BOD₅/COD ratio.

Key words: Pharmaceuticals, pesticides, advanced oxidation processes

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	2
2.1. EUROPSKA DIREKTIVA O VODAMA	4
2.2. PESTICIDI	6
2.2.2. DIURON	9
2.2.3. IZOPROTURON	10
2.2.4. KLORFENVINFOS	12
2.3. FARMACEUTICI	13
2.3.1. AZITROMICIN	14
2.3.2. ERITROMICIN	16
2.3.3. KARBAMAZEPIN	17
2.3.4. DEKSAMETAZON	18
2.3.5. DIKLOFENAK	19
2.3.6. OKSITETRACIKLIN	20
2.4. NAPREDNI OKSIDACIJSKI PROCESI (AOP)	21
2.4.1. UV-C/H ₂ O ₂ PROCESI	23
2.4.2. UV-C/ S ₂ O ₈ ²⁻ PROCESI	24
2.5. TOKSIČNOST	25
2.6. BIORAZGRADIVOST	27
3. EKSPERIMENTALNI DIO	28
3.1. KEMIKALIJE	28
3.2. OPREMA	29
3.3. PROVEDBA EKSPERIMENTA	29
3.3.1. HPLC ANALIZA	32
3.3.2. ODREĐIVANJE BIORAZGRADIVOSTI	32
3.3.3. ISPITIVANJE TOKSIČNOSTI METODOM S <i>VIBRIO FISCHERIMA</i>	33
4. REZULTATI I RASPRAVA	35
4.1. PESTICIDI	36
4.1.1. ALAKLOR (ALC)	36
4.1.2. KLORFENVINFOS (CFP)	38
4.1.3. DIURON (DIU)	40
4.1.4. IZOPROTURON (IPT)	42
4.2. FARMACEUTICI	44

4.2.1. AZITROMICIN (AZT)	44
4.2.2. KARBAMAZEPIN (CBZ).....	46
4.2.3. DIKLOFENAK (DCF).....	48
4.2.4. DEKSAMETAZON (DXT)	51
4.2.5. ERITROMICIN (ERM)	53
4.2.6. OKSITETRACIKLIN (OXY).....	55
4.3. USPOREDBA PESTICIDA I FARMACEUTIKA.....	57
5.ZAKLJUČAK.....	61
6. LITERATURA	62
7. ŽIVOTOPIS.....	69

1. UVOD

Svježa, čista i pitka voda osnovna je potreba, ključan, ali isto tako i ograničen resurs. Zbog ubrzanog razvoja civilizacije i naglog povećanja populacije, dolazi do povećanja globalne potražnje za čistom vodom, ali isto tako i do narušavanja njegove kvalitete. Danas praktički ne postoji ljudska aktivnost koja ne proizvodi otpadne produkte. Među glavne izvore onečišćenja vodenog sustava spadaju industrija i agrokultura, ali nije zanemariv ni doprinos ljudi. Mnogi danas često korišteni proizvodi sadrže određene kemijske komponente koje zbog slabe razgradivosti prilikom procesa obrade otpadnih voda, nerijetko završavaju u površinskim i podzemnim vodama kroz koje se šire na druge sastavnice okoliša. Kemijsko onečišćenje voda predstavlja veliku prijetnju za vodni okoliš zbog različitih učinaka kao što su akutna i kronična toksičnost, akumuliranje onečišćujućih tvari u ekosustavima i gubitak staništa i bioraznolikosti. Unatoč velikom napretku i saznanjima do kojih se došlo na ovom području tijekom 90.-ih godina prošlog stoljeća, sudbina ovih spojeva ostaje relativno neriješeno pitanje. Sve se češće možemo susresti sa spojevima čiji utjecaji na okoliš i zdravlje još nisu utvrđeni poput pesticida, farmaceutika, ili detergenata, a nazivaju se prioriteta onečišćivala (eng. *emerging contaminants*)^[1].

Kako bih se količine ovih tvari držale pod kontrolom, 2000. godine donesena je Direktiva o prioritetnim tvarima (Direktiva 2000/60/EC, eng. *EU Water Framework Directive*). Nova saznanja na ovom području dovela su do dopunjavanja Direktive (2008. i 2013. godine) koja trenutno sadrži 45 prioritetnih tvari koje predstavljaju značajnu opasnost za vodni okoliš^[2]. Neki od spojeva koji su uvršteni na ovu listu su pesticidi i farmaceutici koji su tema ovog istraživanja. Pesticidi i farmaceutici su aktivni spojevi koji zbog svojeg svakodnevnog unosa u ekosustav predstavljaju rastući problem po okoliš. Odlikuje ih svojstvo visoke kemijske stabilnosti i visoke toksičnosti. Ispunjenjem svoje osnovne svrhe, velika količina ovih tvari biva ispuštena ili odbačena u otpadne vode u izvornom obliku ili u obliku svojih metabolita^[3]. Većina istraživanja vezanih uz ove spojeve je fokusirana na njihov utjecaj na onečišćenje voda, vodenu i kopnenu floru i faunu te na ljudsko zdravlje.

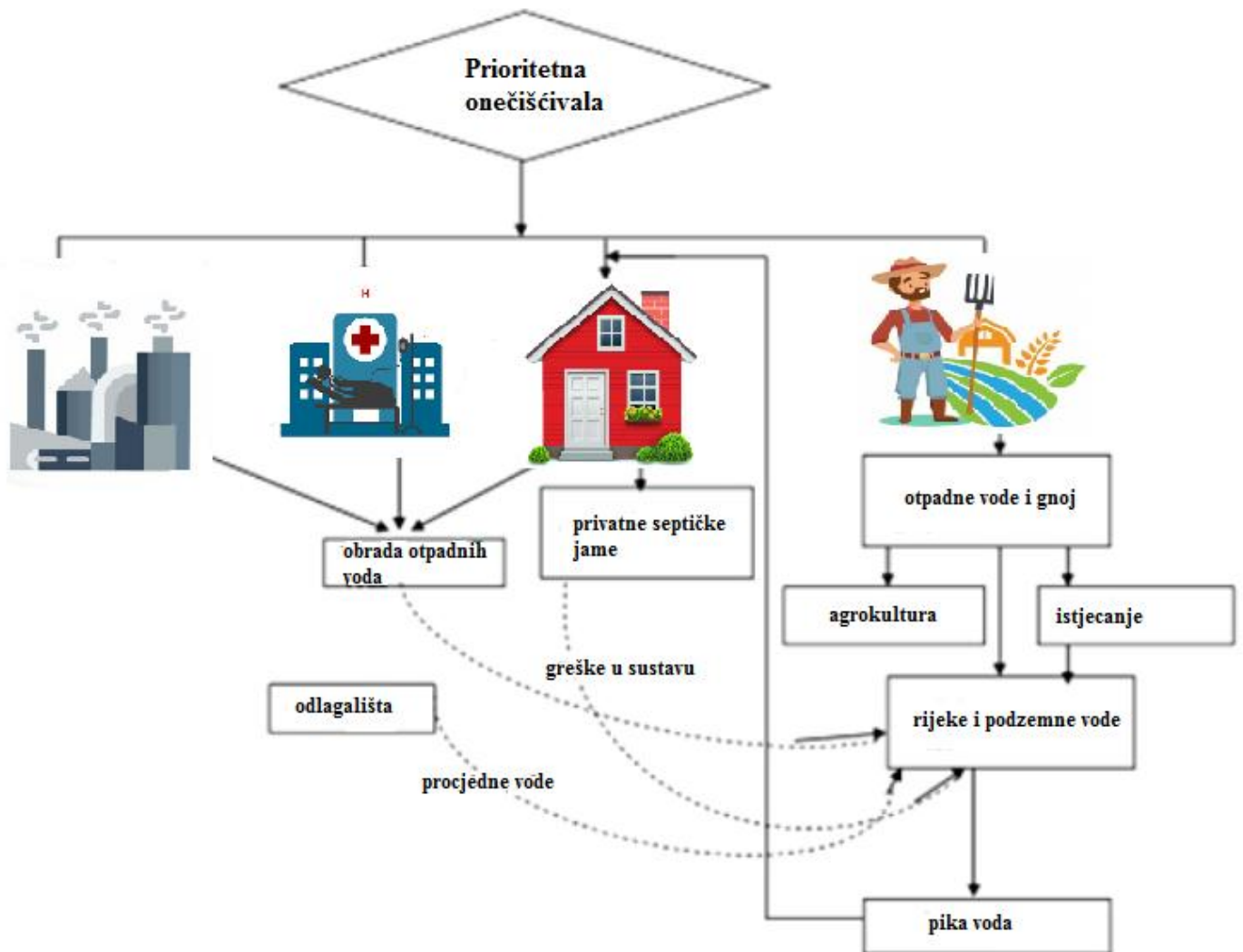
Emisije onečišćujućih tvari trebalo bi rješavati na samom izvoru, na najekonomičniji i po okoliš najučinkovitiji način. Konvencionalne tehnologije obrade voda nisu učinkovite te je iz tog razloga daljnji razvoj na ovom području usmjeren na poticanje inovativnih tehnologija

za razgradnju toksičnih i ne biorazgradivih spojeva. Kao izrazito učinkovito potencijalno rješenje pokazali su se napredni oksidacijski procesi ^[3,4].

2. OPĆI DIO

Analitička kemija igra ključnu ulogu u poboljšanju i povećanju raznolikosti spojeva, a posljedično rastu i njihove koncentracije u okolišu. Posljednjih desetljeća pojavljuje se nova kategorija onečišćavala, tzv. prioritetna onečišćivala. U ovu kategoriju spadaju tek nedavno otkrivene kemikalije iz prirodnih izvora ili sintetskog podrijetla, čiji su utjecaji na okoliš i biotu još nepoznati ^[5]. Obuhvaćaju širok raspon različitih spojeva ,kao i njihovih metabolita i proizvoda transformacije, uključujući; lijekove, proizvode za osobnu njegu (engl. *Pharmaceuticals and Personal Care Products*, PPCP), pesticide, veterinarske proizvode, industrijske proizvode/nusproizvode, aditive u hrani kao i nano-materijale ^[6]. Obično se ne pojavljuju u okolišu prirodnim putem, ali imaju mogućnost ulaska u njega kao proizvod djelovanja čovjeka. Njihova upotreba nije ili je nedovoljno regulirana i zbog toga mogu predstavljati prijetnju po okoliš i ljudsko zdravlje ^[5]. Osnovni problem vezan za njihovu primjenu je nedostatak podataka o njihovim međusobnim odnosima, toksikološkim učincima i izvorima ^[7].

Izvori ovih spojeva mogu se podijeliti u dvije kategorije: točkasti i difuzni. Točkasti izvor je jedan prepoznatljiv, odvojeni izvor. Odnosi se na specifičnu lokaciju iz koje potječe onečišćenje. Primjer ovakvih izvora su bolnice, industrije, uređaji za obradu otpadnih voda. S druge strane, difuzni izvori su nejasni i široki izvori koje je teško identificirati. Prostiru se na većim geografskim razmjerima te je ovakvo onečišćenje puno teže spriječiti. Kao glavni primjeri ističu se procjedne vode s poljoprivrednih površina i kućanski otpad.



Slika 1. Izvori "prioritetnih onečišćivala"

Uporaba pesticida i farmaceutika spada u difuzne izvore. Predstavljaju globalni problem jer su zabilježeni na gotovo svim kontinentima, a u većini slučajeva, njihov izvor nije moguće utvrditi ^[8]. O prijenosu i daljnjem ponašanju u okolišu jako se malo zna, što se može pripisati ograničenim finansijskim sredstvima i nedostatku analitičke tehnike za njihovo bolje razmatranje ^[5].

2.1. EUROPSKA DIREKTIVA O VODAMA

Europska direktiva o vodama služi kao doprinos postupnom smanjenju emisije štetnih tvari u vode. Uključuje utvrđivanje prioriternih tvari koje predstavljaju značajnu opasnost za vodeni okoliš ili opasnost koja se putem njega prenosi. Daje strategije za postupno smanjenje ispuštanja, emisija i rasipanja prioriternih opasnih tvari. Konačni cilj ove Direktive je postići uklanjanje prioriternih opasnih tvari i doprinijeti postizanju koncentracija tvari koje su bliske vrijednostima koje se prirodno pojavljuju.

2013. godine utvrđena je lista za 45 prioriternih tvari koje imaju najveći utjecaj na Europske vode, uključujući odabrane postojeće kemikalije, sredstva za zaštitu bilja, biocide, metale, poliaromatske ugljikovodike i polibromirane bifeniletere. Od navedenih prioriternih tvari, 21 vrsta supstancija su utvrđene kao prioritne opasne tvari. Iz tog razloga će se kroz 20 godina od uspostavljanja Direktive pokušati u potpunosti izbaciti iz uporabe.

Onečišćenje vode i tla farmaceutskim ostacima rastući je problem za okoliš. U cilju rješavanja ovog problema potrebno je istražiti rizike utjecaja lijekova na okoliš. Oni nisu obuhvaćeni ovom Direktivom te se prema potrebi predlažu mjere koje je potrebno poduzeti na razini Unije i/ili države kako bi se pristupilo rješavanju mogućih učinaka farmaceutskih tvari na okoliš. Farmaceutici diklofenak, estradiol 17- β i etinilestradiol 17- α te makrolidni antibiotici u koje spadaju eritromicin i azitromicin obuhvaćeni su popisom praćenja. Praćenje se provodi u cilju prikupljanja podataka te utvrđivanja odgovarajućih mjera za uklanjanje rizika koji te tvari predstavljaju.

Provedba ove Direktive uključuje izazove u odnosu na pitanja različitosti mogućih rješenja znanstvenih, tehničkih i praktičnih pitanja te nepotpunog razvoja metoda praćenja, kao i ograničenja vezanih uz ljudske i financijske resurse ^[2].

Tablica 1. Direktiva 2013/39/EU: Lista prioritetnih onečišćivala u području vodne politike ^[2].

Broj	Naziv prioritetne tvari	CAS broj	Utvrđena kao prioritarna opasna tvar
(1)	Alaklor	15972-60-8	
(2)	Antracen	120-12-7	X
(3)	Atrazin	1912-24-9	
(4)	Benzen	71-43-2	
(5)	Bromirani difenil-eteri	32534-81-9	X
(6)	Kadmij i njegovi spojevi	7440-43-9	X
(7)	C10-C13 Kloroalkani,	85535-84-8	X
(8)	Klorfenvinfos	470-90-6	
(9)	Klorpirifos	2921-88-2	
(10)	1,2-dikloroetan	107-06-2	
(11)	Diklorometan	75-09-2	
(12)	Di(2-etilheksil)ftalat	117-81-7	X
(13)	Diuron	330-54-1	
(14)	Endosulfan	115-29-7	X
(15)	Fluoroanten	206-44-0	
(16)	Heksaklorobenzen	118-74-1	X
(17)	Heksaklorobutadien	87-68-3	X
(18)	Heksaklorocikloheksan	608-73-1	X
(19)	Izoproturon	34123-59-6	
(20)	Olovo i njegovi spojevi	7439-92-1	
(21)	Živa i njezini spojevi	7439-97-6	X
(22)	Naftalen	91-20-3	
(23)	Nikal i njegovi spojevi	7440-02-0	
(24)	Nonilfenoli	Ne primjenjuje se	X
(25)	Oktilfenoli	Ne primjenjuje se	
(26)	Pentaklorobenzen	608-93-5	X
(27)	Pentaklorofenol	87-86-5	
(28)	Poliaromatski ugljikovodici	Ne primjenjuje se	X
(29)	Simazin	122-34-9	
(30)	Tributilkositreni spojevi	Ne primjenjuje se	X
(31)	Triklorobenzeni	12002-48-1	
(32)	Triklorometan	67-66-3	
(33)	Trifluralin	1582-09-8	
(34)	Dikofol	115-32-2	X
(35)	Perfluorooktan sulfonička kiselina i njezini derivati	1763-23-1	X
(36)	Kinoksifen	124495-18-7	X
(37)	Dioksini i spojevi poput dioksina	Ne primjenjuje se	X
(38)	Aklonifen	74070-46-5	
(39)	Bifenoks	42576-02-3	
(40)	Cibutrin	28159-98-0	
(41)	Cipermetrin	52315-07-8	
(42)	Diklorvos	62-73-7	
(43)	Heksabromociklododekan	Ne primjenjuje se	X
(44)	Heptaklor i heptaklor epoksid	76-44-8/1024-57-3	X
(45)	Terbutrin	886-50-0	

2.2. PESTICIDI

U posljednjih nekoliko desetljeća, došlo je do znatnog porasta potražnje za hranom i poljoprivrednim kulturama, što uzročno dovodi do povećane uporabe pesticida ^[9]. Pesticidi su tvari prirodnog ili sintetskog podrijetla koje se upotrebljavaju za zaštitu biljaka i životinja od korova, bolesti, štetnih insekata, grinja i drugih štetnih organizama. Njihova primjena igra bitnu ulogu u održavanju ili povećavanju prinosa usjeva ^[10]. Unatoč njihovim brojnim prednostima i njihovoj važnosti za gospodarstvo, njihova intenzivna i raširena uporaba nameće razna pitanja vezana uz ekološke i zdravstvene probleme ^[9].

Prva upotreba pesticida u širim razmjerima zabilježena je 1940-ih. Rani sintetički spojevi imali su mnogo mana. Tek nakon više desetljeća njihova korištenja, postaje moguće predviđati njihovo ponašanje u okolišu te time smanjiti rizik za okoliš.

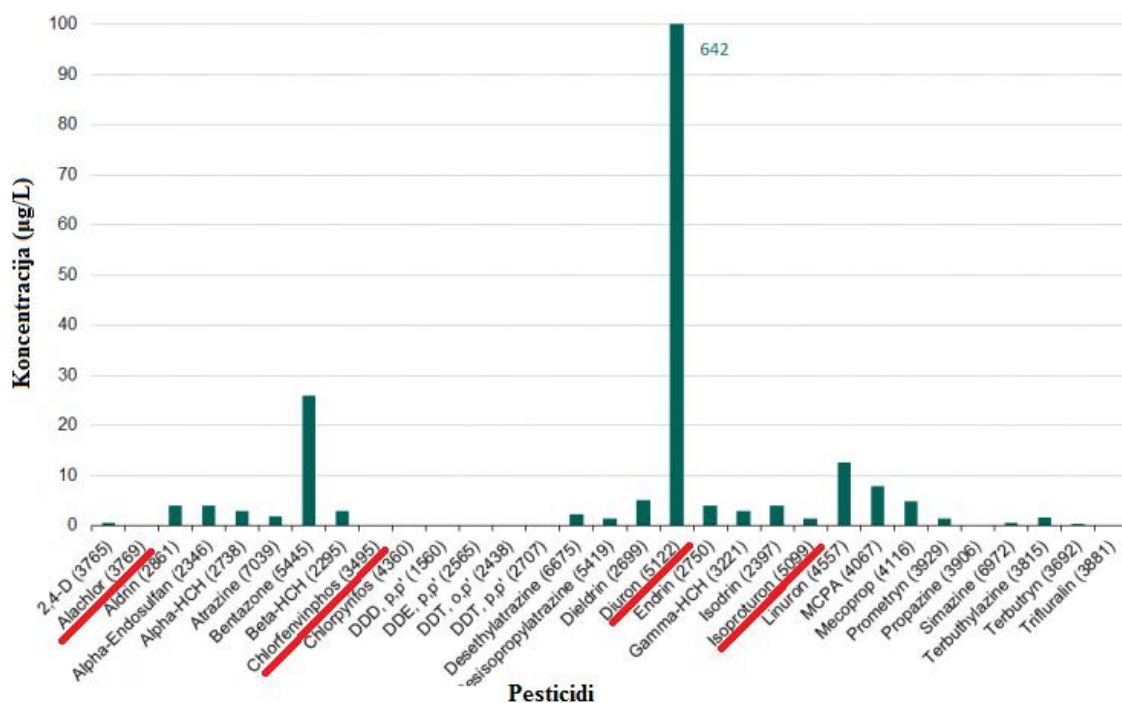
Moguće ih je podijeliti prema vrstama štetočina koje kontroliraju:

- Akaricidi- suzbijanje štetnih grinja
- Algicidi- suzbijanje algi
- Avicidi- suzbijanje ptica
- Baktericidi- suzbijanje bakterija
- Fungicidi- suzbijanje gljiva
- Herbicidi- suzbijanje korova
- Insekticidi- suzbijanje štetnih insekata
- Iksodicide- suzbijanje krpelja
- Limacidi- suzbijanje puževa
- Nematocidi- suzbijanje štetnih nematoda
- Okvašivači- poboljšanje kvašljivosti i ljepljivosti
- Rodenticidi- suzbijanje štetnih glodara
- Repelenti- odbijanje divljači
- Regulatori rasta- regulaciju rasta biljaka
- Termicidi - suzbijanje mrava i termita. ^[11]

Prije početka uporabe, pesticidi trebaju proći stroge programe kontrole. Zanemarivanje važećih smjernica za njihovu primjenu, može dovesti do štetnih učinaka na ne ciljane

organizme u širem okruženju, uključujući i vodene ekosustave. Karakterizira ih visoka kemijska stabilnost i visoki stupanj pokretljivosti kroz okoliš (visoka topljivost u vodi, niska adsorpcija u tlu). Adsorpcija ograničava pokretljivost pesticida u okolišu, a na nju utječu sadržaj organske tvari, sadržaj glina i pH tla. Pesticidi s većom topljivosti u vodi često imaju niži afinitet adsorpcije, što ih čini pokretljivijima u okolišu i time sklonije ispiranju u vodena tijela. Postojanost pesticida u okolišu jako se razlikuje i ovisi o čimbenicima kao što su osjetljivost na djelovanje mikroorganizama i enzima, temperaturu tla i sadržaj vode. Također, uočena je njihova sklonost biomagnifikaciji kroz hranidbeni lanac (akumulacija u bioti). Osim akutnih i kroničnih toksičnih učinaka na ne ciljanu biotu, pokazalo se da veliki broj pesticida uzrokuje endokrine poremećaje, oštećenje živčanog sustava i uzrokuju karcinome ^[10,11].

Iako se podzemne i površinske vode koriste kao izvor pitke vode, nedostaju pouzdane i usporedive informacije o njihovom onečišćenju pesticidima. Njihovo praćenje je dosta izazovan zadatak zbog velike raznolikosti spojeva, troškova analize te ograničenja prostorno-vremenske analize. Već nekoliko zemalja članica Europske unije upozorava na koncentracije pesticida koje premašuju propisane standarde. Oko 7% postaja koje prate kvalitetu podzemnih voda izvještava o prekomjernoj razini jednog ili više pesticida ^[10].



Slika 2. Maksimalne koncentracije pojedinih pesticida u stanicama za praćenje podzemnih voda u Europi, (µg/L), 2010-2011 ^[10]

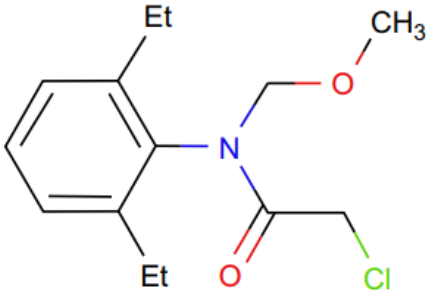
2.2.1. ALAKLOR

Alaklor je jedan od najčešće korištenih herbicida u Sjedinjenim Američkim Državama. Koristi se kao herbicid za travu, širokolisne biljke, kukuruz, soju, pamuk, povrće, itd. Registriran je još 1969. od strane tvrtke Monsanto. U Europskoj Uniji je zabranjen od 2006.

Lako se razgrađuje pomoću mikroorganizama u tlu te iz tog razloga ima kratko vrijeme zadržavanja s vremenom polu raspada od 8 dana. U pjeskovitim i muljevitim tlima ima određen stupanj mobilnosti te može dospjeti u podzemne vode. Iz podzemnih voda može lako migrirati u druge medije te se proširiti dalje od svog izvora. Relativno je stabilan na hidrolizu i fotolizu.

U tablici 2 prikazana su fizikalno-kemijska svojstva alaklora.

Tablica 2. Fizikalno-kemijska svojstva alaklora

SPOJ	Alaklor
CAS BROJ	15972-60-8
KEMIJSKA STRUKTURA	 [12]
MOLEKULSKA FORMULA	C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₂
MOLARNA MASA	269,77 g/mol
SINONIMI	Alanex, Alanox, Alatox 480, Lasagrin, Lazo, Lazo Metaclor, Metaclor, Pillarzo
SVOJSTVA	Bezbojan do žuti kristalni spoj bez mirisa
LOG KOW	3,52
TOPLJIVOST U VODI	240 mg/L (25°C) ^[13]

Istraživanja su pokazala kako je alaklor blago toksičan herbicid. U sisavaca reagira i oblikuje konjugate s glukuronskom kiselinom, sulfatom i glutationom (merkapturna kiselina). Pretpostavlja se da je metabolizam alaklora odgovoran za proizvodnju nazalnih tumora kod

štakora jer stvara karcinogene metabolite (dietilkinoneimin). LD₅₀ (engl. *lethal dose 50*; odnosi se na dozu toksične supstance koja ubija 50% testne populacije) za štakore iznosi između 790 i 1350 mg kg⁻¹, dok je za miševe 462 mg kg⁻¹. Agencija za zaštitu okoliša (EPA) alaklor u niskim dozama klasificira kao slabo kancerogen spoj na ljude. Epidemiološke studije izrađene temeljem praćenja zaposlenika u proizvodnji alaklora u zadnjih 25 godina ne ukazuju na povećanu smrtnost od raka ili drugih uzroka. Također nema specifičnih informacija o kroničnoj toksičnosti alaklora na ljude. Pomoću *in vitro* studija utvrđeno je kako alaklor nije imao utjecaja na imunološku funkciju u ljudi. Eksperiment je proveden s inkubiranim alaklorom i ljudskim mononuklearnim stanicama izoliranim iz periferne krvi. Kod izloženosti tijekom dužeg vremenskog perioda, alaklor može uzrokovati konvulzije kod čovjeka ^[12].

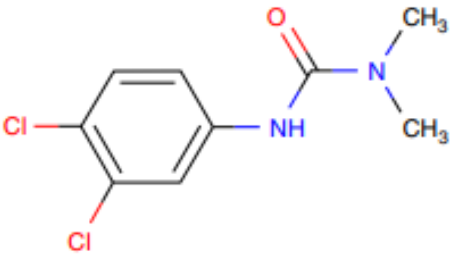
2.2.2. DIURON

Diuron se koristi kao herbicid za suzbijanje korova prije i poslije nicanja. Također se koristi kao sredstvo za uništavanje mikroorganizama u tlu, sredstvo protiv plijesni u bojama i algicid. Već desetljećima se smatra među 25 najboljih konvencionalnih poljoprivrednih pesticida.

Stabilan je na hidrolizu i fotolizu, stoga je postojan u okolišu. Ima nisku adsorpciju na tlo te je poprilično mobilan. Pokretljivost diurona u tlu povezana je sa sadržajem organske tvari. Visok udio organske tvari povećava adsorpcijska svojstva, odnosno smanjuje pokretljivost diurona. Otjecanjem iz površinskih voda može završiti u podzemnim vodama. Ima nisku topivost i tlak para te iz tog razloga ima malu vjerojatnost prelaska iz vode ili tla u zrak ^[14].

U tablici 3 prikazana su fizikalno-kemijska svojstva diurona.

Tablica 3. Fizikalno-kemijska svojstva diurona

SPOJ	Diuron
CAS BROJ	330-54-1 ^[15]
KEMIJSKA STRUKTURA	 [14]
MOLEKULSKA FORMULA	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O
MOLARNA MASA	233,09 g/ mol
SINONIMI	N'-(3,4-diklorfenil)-N,N-dimetilurea, 3-(3,4-diklorfenil)-1,1-dimetilurea, DCMU, DMU, Cekiuron, Crisuron, Dailon, Diater, Diurex, Duirol, Karmex
SVOJSTVA	Bijela, kristalna krutina. Bez mirisa.
LOG KOW	2,67
TOPLJIVOST U VODI	37,4 mg/L (25°C) ^[15]

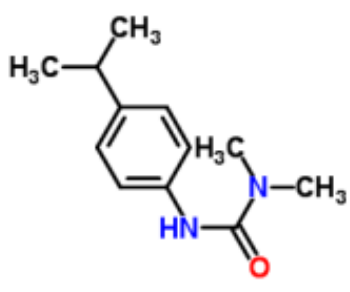
Većina istraživanja vezana uz toksičnost diurona provedena su na štakorima i psima. Aporbira se putem probavnog i respiratornog sustava te nema indikacija da se skladišti u tkivu. Metaboliti pronađeni u sisavcima slični su onima u tlu i biljkama, gdje su dealkilacija i hidroksilacija glavni metabolički putevi. Identificirano je osam metabolita, s N-demetiliranim derivatom kao glavnim, nakon čega slijede tri N-hidroksimetilni spojevi. Metaboliti se uglavnom izlučuju kroz mokraću i izmet. Pokazalo se da diuron ima nisku akutnu toksičnost na ljude. Najčešći simptomi trovanja su iritacija kože, očiju i nosa. Nema puno informacija vezanih za dugoročni utjecaj diurona na ljude. Smatra se kancerogenim za ljude^[14].

2.2.3. IZOPROTURON

Izoproturon je selektivni herbicid koji se koristi za suzbijanje loših trava i korova na žitaricama. Pokretan je u tlu i detektiran u površinskim i podzemnim vodama. U vodi je vrlo

postojan i otporan na hidrolizu; prosječno vrijeme polu raspada je oko 30 dana. U vanjskim uvjetima vrijeme polu raspada je oko 40, dok u mjestima s tropskom klimom oko 15 dana ^[16]. U tablici 4 prikazana su fizikalno-kemijska svojstva izoproturona.

Tablica 4. Fizikalno-kemijska svojstva izoproturona

SPOJ	Izoproturon
CAS BROJ	34123-59-6 ^[17]
KEMIJSKA STRUKTURA	 <p style="text-align: right;">[18]</p>
MOLEKULSKA FORMULA	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O
MOLARNA MASA	206,28 g/mol
SINONIMI	3-(4-izopropilfenil)-1,1-dimetilurea, Arelon, Alon; Belgran, DPX 6774, Graminon, IP50, Tolkan.
SVOJSTVA	Bijel do žuti prašak/ kristalinična tvar.
LOG KOW	2,87
TOPLJIVOST U VODI	65 mg/L ^[17]

Posjeduje nisku akutnu toksičnost na sisavce. LD₅₀ varira između 1826 i 3600 mg/kg, ovisno o vrsti na kojoj se primjenjuje. Ne izaziva iritaciju kože ili oči. Studija provedena na štakorima pokazuje da kroz duži period uporabe dolazi do povećanja kolesterola te smanjenja crvenih krvnih stanica. Izoproturon je u komercijalnoj upotrebi bio relativno kratko vrijeme te do sad nisu prijavljeni slučajevi trovanja ljudi. Provedena je trogodišnja studija je na skupini radnika u različitim dijelovima proizvodnog procesa. Analiza urina i krvi nije uspjela pokazati bilo kakve abnormalnosti u broju krvnih stanica ^[16].

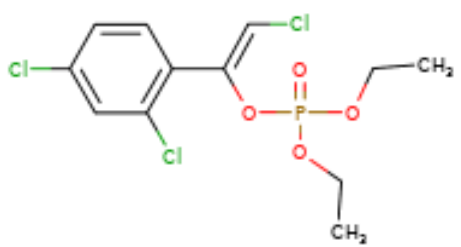
2.2.4. KLORFENVINFOS

Klorfenvinfos je organofosforni insekticid i akaricid koji se koristi za suzbijanje muha, buha, grinja i moljaca oko poljoprivrednih zgrada, pašnjaka i usjeva krumpira.

U okoliš ulazi otjecanjem oborina te istjecanjem iz odlagališta opasnog otpada. Može biti prisutan u tlu, podzemnim i površinskim vodama. Isparavanjem može prijeći iz tla u zrak. Trenutno nema dostupnih informacija koje bi pokazale njegovu prisutnost u ribi ili drugim slatkovodnim životinjama, plodovima mora, ili u biljkama koje ljudi jedu ^[19].

U tablici 5 prikazana su fizikalno-kemijska svojstva klorfenvinfos.

Tablica 5. Fizikalno kemijska svojstva klorfenvinfos

SPOJ	Klorfenvinfos
CAS BROJ	470-90-6 ^[20]
KEMIJSKA STRUKTURA	 [21]
MOLEKULSKA FORMULA	C ₁₂ H ₁₄ C ₁₃ O ₄ P
MOLARNA MASA	539,57 g/mol
SINONIMI	Birlane, Dermatol, Sapercon, Steladone, Supona
SVOJSTVA	Čista, žućkasta tekućina, blagi miris.
LOG KOW	3,81
TOPLJIVOST U VODI	124 mg/L ^[20]

Konzumacija visoke doze klorfenvinfos ima sličan učinak na živčani sustav kao i konzumacija visoke doze čistog nikotina. Simptomi trovanja se počinju javljati unutar 30-60 minuta i postižu svoj maksimalni učinak nakon 6-8 sati. Oko 90% primijenjene doze se izlučuje unutar 24 sata. Nema dokaza da dugotrajna izloženost malim količinama klorfenvinfos uzrokuje bilo kakve druge štetne učinke na zdravlje ljudi. Još nema studija koje

bi pokazale utjecaj klorfenvinfosu na razvoj raka. Studije provedene na životinjama pokazale slične učinke na živčani sustav kao i kod ljudi ^[19].

2.3. FARMACEUTICI

Farmaceutski proizvodi su za moderno društvo neophodni spojevi, s neporecivim blagodatima na ljudsko zdravlje i životni stil. To su prirodni ili sintetski spojevi koji se koriste za prevenciju, tretiranje i liječenje raznih vrsta bolesti kod ljudi i životinja. Njihova primjena svakim je danom sve veća. Vrlo su kompleksna i raznolika skupina spojeva. Dizajnirani su tako da imaju specifičan farmakološki i fiziološki učinak pri niskim dozama.

Protetkih desetljeća došlo je do progresivnog povećanja njihove potrošnje zbog iracionalne konzumacije i zlouporabe. Inicijalno su uočeni još 1970. u postrojenjima za obradu otpadnih voda. Trenutna svijest o njihovoj prisutnosti u okolišu rezultat je napretka analitičkih tehnika koje su omogućile njihovu detekciju, iako su prisutni u okolišu još od početka njihove uporabe. Njihova prisutnost u okolišu može izazvati velike ekološke probleme. Čak i male koncentracije mogu imati značajan utjecaj na okoliš. Najčešće korišteni farmaceutici su:

- Analgetici/ protuupalni
- Antibiotici
- Antiepileptici
- Antidepresivi
- β -blokeri
- Estrogeni i hormonski spojevi
- Kardiovaskularni lijekovi
- Psihostimulansi. ^[22]

Izvori njihove prisutnosti u okolišu većinski su antropogene prirode. Glavni načini njihova ulaska u okoliš su nepotpunom obradom prije ispuštanja, bacanjem nekorištenih/zastarjelih lijekova u kanalizacijske sustave, ispuštanjem tretiranih/netretiranih bolničkih voda u kanalizacijski sustav te korištenjem krutih tvari iz otpadnih voda na zemljištima kao gnojiva. Svaka od ovih radnja vodi ka onečišćenju površinskih, podzemnih i pitkih voda.

Nakon primjene za namijenjenu svrhu, veliki dio farmaceutika biva ispušten u vode u putem ekskrecije metabolita (u nemetaboliziranom obliku, kao roditeljska komponenta ili kao konjugati i bioaktivni metaboliti) u mokraći ili fecesu. Ovi spojevi i njihovi metaboliti kontinuirano ulaze u vodeni okoliš većinski kroz uređaje za obradu otpadnih voda. Iako je koncentracija farmaceutika u vodenom okolišu mala, njihov stalni unos mogao bi dovesti do negativnih utjecaja na ovu sastavnicu okoliša.

Povećana zabrinutost na ekološke učinke inicirana je rezultatima mnogostrukih ispitivanja, čiji rezultati pokazuju visoke razine ovih spojeva u postrojenjima za obradu otpadnih voda, površinskim vodama, vodama za piće i sedimentu. Više država članica Europske Unije, detektiralo je prisutnost preko sto različitih vrsta ovih spojeva u otpadnim vodama.

Iako su dizajnirani kao bioaktivne molekule za liječenje bolesti, mogu štetno djelovati na ne ciljane organizme te se teško eliminiraju konvencionalnim metodama obrade otpadnih voda. Dva glavna ekološka pitanja koja se nameću su njihova bioaktivna svojstva te kapacitet zadržavanja u vodenom okolišu. Najugroženija skupina su vodeni kralježnjaci i beskralježnjaci. Prisutnost farmaceutika u vodi na njih utječe postupno, isprva uzrokujući gotovo zanemarive promjene koje se s vremenom akumuliraju te postaju trajne. Navedene promjene mogu biti uočene tek nakon par generacija, utječući na njihovu populaciju dugoročno. Također, još jedan od problema je taj što se pojedina vrsta farmaceutika nikada u okolišu ne pojavljuje zasebno. Većinom se pojavljuju mješavine različitih aktivnih tvari, njihovih metabolita i proizvoda transformacije. Smjese spojeva se ponašaju drukčije nego zasebni spojevi te mogu imati toksičnije učinke nego pojedinačne tvari ^[6].

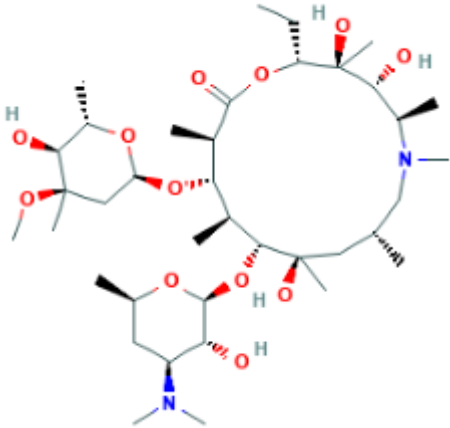
2.3.1. AZITROMICIN

Azitromicin je polusintetski makrolidni antibiotik strukturno izveden iz eritromicina. Glavni je predstavnik podskupine makrolida; azalida jer u svojoj strukturi sadrži 15-člani prsten i dušik. Azitromicin ima sličan spektar antibakterijskog djelovanja kao eritromicin, ali značajnije poboljšanu aktivnost prema gram-negativnim bakterijama ^[23].

Slabo je pokretan u tlu, dok se u vodenom okolišu adsorbira na sediment i suspendirane čestice. Koncentracije azitromicina u površinskim vodama mogu doseći do 3 ng/L ^[24].

U tablici 6 prikazana su fizikalno-kemijska svojstva azitromicina.

Tablica 6. Fizikalno-kemijska svojstva azitromicina

SPOJ	Azitromicin
CAS BROJ	83905-01-5
KEMIJSKA STRUKTURA	
MOLEKULSKA FORMULA	$C_{38}H_{72}N_2O_{12}$
MOLARNA MASA	748,996 g/mol
SINONIMI	Zithromax, Sumamed, Zitromax, Zmax, Aritromicina, Mixoterin, Zithrax, Aztrin, Setron, Tobil, Misultina
SVOJSTVA	Amorfna krutina, bijeli prašak
LOG KOW	4,02
TOPLJIVOST U VODI	2, 37 mg/L pri 25°C ^[25]

Farmako-kinetički profil azitromicina je njegova ključna prednost pred drugim makrolidima. Istraživanja su pokazala kako je azitromicin upola manje toksičan od eritromicina. Sporo oslobađanje prolongira njegovo djelovanje u odnosu na eritromicin. *In vivo* testiranja na miševima pokazala su superiornost azitromicina pri liječenju infekcija. Također, praćena je kronična toksičnost na štakore i pse u periodu nakon 15 dana i 1, 3 i 6 mjeseci. Kao i kod eritromicina, uočene su neznatne reverzibilne negativne promjene. Mutageni, kancerogeni i teratogeni testovi su bili negativni ^[26].

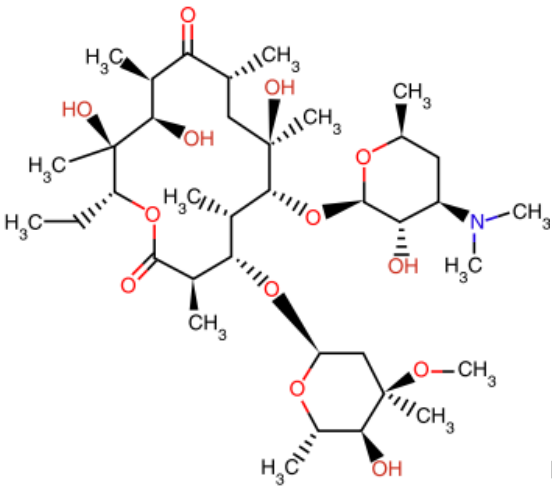
2.3.2. ERITROMICIN

Eritromicin je bakteriostatski antibiotik. Koristi se za liječenje infekcija dišnih puteva i kože, klamidijskih infekcija i upalnih bolesti. Spada u skupinu makrolida koji su lipidno topljivi, duboko prodorni spojevi, što uzrokuje njihovu široku distribuciju u većini tkiva. Lako se širi u unutarstanične tekućine, postižući antibakterijski učinak u svim mjestima osim mozga i cerebrospinalne tekućine. Zbog svog mehanizma djelovanja, djeluje na mnoge Gram-pozitivne bakterije.

U okolišu postoji većinski u obliku kationa. Odlikuje ga niska pokretljivost u tlu. Apsorbira svjetlo valnih duljina >290 nm i stoga je osjetljiv na izravnu fotolizu sunčevim svjetlom. Biorazgradivost u tlu ovisna je o temperaturi i organskom ugljiku, dok se u vodi očekuje da će reagirati sa suspendiranim krutinama i sedimentom ^[27].

U tablici 7 prikazana su fizikalno-kemijska svojstva eritromicina.

Tablica 7. Fizikalno-kemijska svojstva eritromicina

SPOJ	Eritromicin
CAS BROJ	114-07-8 ^[28]
KEMIJSKA STRUKTURA	
MOLEKULSKA FORMULA	$C_{37}H_{67}NO_{13}$
MOLARNA MASA	733.937 g/mol
SINONIMI	E-mycin; Ery-Tab; Iloson (estolat); Tiprocin
SVOJSTVA	Bezbojan ili fini bijeli prah
LOG KOW	3,06
TOPLJIVOST U VODI	4,2 mg/L pri 25°C ^[28]

Često se koristi u veterinarskoj praksi budući da je utvrđeno kako ga dobro podnosi većina životinja. Pokazalo se kako bolesnici koji rutinski konzumiraju eritromicin općenito dobro podnose lijek. Međutim u većim koncentracijama mogu se uočiti neka ozbiljna djelovanja poput kardiovaskularne toksičnosti i drugih ozbiljnijih učinaka na srce (aritmija). Akutna izloženost eritromicinu može narušiti rad mikroflore u crijevima. Dugoročnom konzumacijom u visokim koncentracija životinje razvijaju slične simptome kao i ljudi [27].

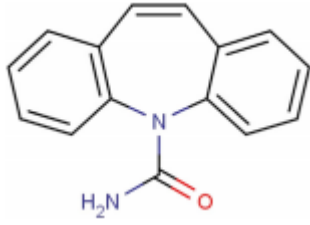
2.3.3. KARBAMAZEPIN

Karbamazepin je sintetički derivat iminostilbena otkriven 1953. Strukturno je sličan imipraminu, tricikličkom antidepresivu. Koristi se u liječenju epilepsije, neuralgije, dijabetesa, bipolarnog poremećaja i ovisnosti o alkoholu i kokainu.

U okoliš dospjeva izravnim ispuštanjem u vodene prijemnike ili isparavanjem u zrak. Pretpostavlja da mu je *in vitro* vrijeme polu rasada oko 63 dana. Ukoliko je izložen direktnoj fotolizi, vrijeme poluraspada se skraćuje na 1 dan [29].

U tablici 8 prikazana su fizikalno-kemijska svojstva karbamazepina.

Tablica 8. Fizikalno-kemijska svojstva karbamazepina

SPOJ	Karbamazepin
CAS BROJ	298-46-4 [30]
KEMIJSKA STRUKTURA	 [29]
MOLEKULSKA FORMULA	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O
MOLARNA MASA	236,274 g/mol
SINONIMI	Amizepin, Epitol, Finlepsin, Neurotol, Tegretol
SVOJSTVA	Krutina
LOG KOW	2,45
TOPLJIVOST U VODI	17,7 mg/L [30]

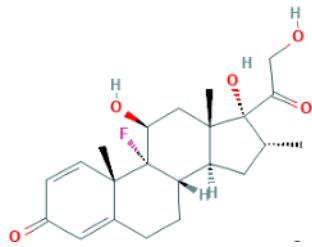
Primjena karbamazepina u liječenju životinja nije učestala, stoga postoji vrlo malo informacija o njegovom djelovanju. Pokazalo se kako izloženost visokim dnevnim dozama (25 mg kg^{-1}) tijekom više od dvije godine uzrokuje pojavu tumora kod štakora. Kod ljudi najčešće može izazvati aritmiju i trahikardiju. Izrazito je teratogen. Ukoliko se konzumiraju količine veće od 40 mg/ mL mogu uslijediti razne vrste napadaja, respiratorna depresija te koma. Također postoje i smrtni slučajevi povezani s konzumacijom karbamazepina ^[29].

2.3.4. DEKSAMETAZON

Deksametazon je snažan sintetski kortikosteroid s protuupalnim i imunosupresivnim djelovanjem. Široko je korišten za liječenje upala i alergija ^[31]. Sintetički je derivat glukokortikoidnog hidrokortizona. Već se više desetljeća koristi u ljudskoj i veterinarskoj medicini ^[32]. Zbog učestale uporabe dolazi do ispuštanja deksametazona u velikim količinama koje utječu na njegovu akumulaciju u okolišu. Klasični procesi obrade otpadnih voda ga ne mogu ukloniti ^[33].

U tablici 9 prikazana su fizikalno-kemijska svojstva deksametazona.

Tablica 9. Fizikalno-kemijska svojstva deksametazona

SPOJ	Deksametazon
CAS BROJ	50-02-2
KEMIJSKA STRUKTURA	
MOLEKULSKA FORMULA	$\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{FO}_5$
MOLARNA MASA	392.467 g/mol
SINONIMI	Decaject, Decameth, Dexasone, Hexadecadrol, Hexadrol, Maxidex, , Millikorten, Oradexon
SVOJSTVA	Bijeli heksagonski kristal
LOG KOW	1,83
TOPLJIVOST U VODI	89 mg/L (pri 25°C) ^[34]

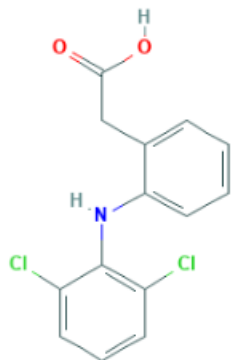
Rezultati istraživanja su pokazali kako intravenozno davanje deksametazona uzrokuje inhibitorski učinak na rast životinja. Histološka ispitivanja organa pokusnih životinja ukazuju na toksičnost deksametazona, ali samo pri višim koncentracijama ^[35].

2.3.5. DIKLOFENAK

Diklofenak ili komercijalno poznatiji kao Voltaren ili Voltarol je nesteroidni protuupalni lijek ^[36]. Blago je žućkasto-bijeli do bijeli prah, slabo topiv u vodi ^[37].

U tablici 10 prikazana su fizikalno-kemijska svojstva diklofenaka.

Tablica 10. Fizikalno-kemijska svojstva diklofenaka

SPOJ	Diklofenak
CAS BROJ	15307-86-5
KEMIJSKA STRUKTURA	
MOLEKULSKA FORMULA	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂
MOLARNA MASA	296.147 g/mol
SINONIMI	Voltaren, Feloran, Ortofen
SVOJSTVA	Krutina
LOG KOW	4.51
TOPLJIVOST U VODI	2.37 mg/L (at 25 °C) ^[38]

Konvencionalni uređaji za pročišćavanje otpadnih voda pokazali su se kao neučinkoviti prilikom njegove razgradnje. Zbog sve veće primjene diklofenaka i slabog stupnja njegovog uklanjanja moguće ga je detektirati i u površinskim i u podzemnim vodama. Prisutnost različitih prirodnih sastojaka u vodi ima utjecaj na njegovu razgradnju. Prosječna koncentracija diklofenaka u površinskim vodama je oko 1,2 µg L⁻¹, dok koncentracija u

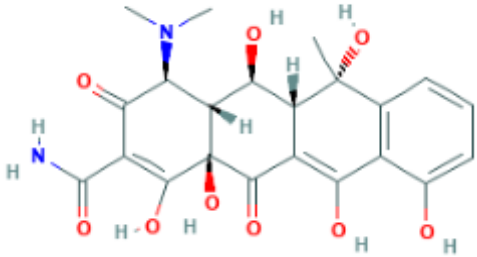
podzemnim vodama i vodi za piće seže do 380 ng L⁻¹. Reakcija dezinficijensa sa diklofenakom može rezultirati stvaranjem štetnih dezinfekcijskih nusprodukata koji predstavljaju ozbiljnu prijetnju ljudskom zdravlju ^[39].

2.3.6. OKSITETRACIKLIN

Oksitetraciklin je najčešće korišten veterinarski antibiotik. Proizvod je fermentacije bakterije *Streptomyces rimosus*, te se prije uporabe prevodi u oblik dihidrata ili hidroklorida. Koristi za liječenje širokog spektra upala prilikom uzgoja ribe te kao stimulator rasta kod uzgoja stoke. Još jedna od njegovih primjena je u svrhu liječenja bakterijskih bolesti kod biljaka ^[40].

U tablici 11 prikazana su fizikalno-kemijska svojstva oksitetraciklina.

Tablica 11. Fizikalno-kemijska svojstva oksitetraciklina

SPOJ	Oksitetraciklin
CAS BROJ	2058-46-0
KEMIJSKA STRUKTURA	
MOLEKULSKA FORMULA	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₉
MOLARNA MASA	460.439 g/mol
SINONIMI	Biosolvomicin, Geomicin
SVOJSTVA	Žuta krutina ili prah bez mirisa
LOG KOW	-0.90
TOPLJIVOST U VODI	313 mg/L ^[41]

Zbog svojstva slabe apsorpcije, samo mali dio od ukupno unešene doze se metabolizira u organizmu^[42]. Ne metabolizirani ostatak se putem izlučevina ispušta u okoliš i završava u tlu te površinskim i podzemnim vodama. Ovim putem se lako širi na druge

sastavnice okoliša te lako ulazi u hranidbeni lanac. Izrazito je stabilan te ga konvencionalni pogoni za obradu voda ne mogu ukloniti.

Izrazito je štetan po vodene organizme te u riba može inhibirati proizvodnju antitijela, izazvati oštećenja na DNA u stanicama bubrega te imati teratogeni učinak. Također, može se vezati s proteinima kao što su enzimi te preko molekularnih interakcija mijenjati njihove funkcije i enzimsku aktivnost. Prethodne studije su pokazale da do sličnih učinaka dolazi i kod štakora ^[43].

2.4. NAPREDNI OKSIDACIJSKI PROCESI (AOP)

Rastuća potražnja za čistom i pitkom vodom, dovela je do razvoja novih i učinkovitijih tehnologija pročišćavanja vode. U većini slučajeva, voda zagađena iz antropogenih izvora može se učinkovito tretirati biološkim, fizikalnim i kemijskim metodama (flokulacija, filtracija, termička oksidacija, kloriranje, ozoniranje...). Ipak, u nekim slučajevima ove metode nisu dovoljne za postizanje zadovoljavajućeg stupnja čistoće koji je zakonski propisan. U takvim slučajevima primjenjuju se visoko učinkovite metode obrade, tj. napredni oksidacijski procesi. To su fizikalno-kemijski procesi koji uključuju generiranje i reakcije sa slobodnim radikalima koji imaju sposobnost oksidacije otrovnih i ne biorazgradivih tvari do inertnih krajnjih proizvoda. Slobodni radikali su atomi ili molekule koje postoje zasebno te posjeduju jedan ili više nesparenih elektrona (npr. superoksidni radikal $O_2\bullet$, hidroperoksil radikal $HO_2\bullet$, hidroksilni radikal $HO\bullet$, alkoksilni radikal $RO\bullet$) ^[44]. Posebno su značajni hidroksilni radikali zbog svojih izraženih oksidacijskih svojstava i visoke učinkovitosti za organske tvari. Uz hidroksilne, koriste se i drugi radikali navedeni u tablici 12.

Tablica 12. Standardni elektrodni potencijali nekih oksidansa ^[45]

Oksidans	E^0 (V, 25 °C)
Fluor, F ₂	3,03
Hidroksilni radikal, HO•	2,80
Sulfatni radikal, SO ₄ ^{-•}	2,60
Atomski kisik, O	2,42
Persulfatni anion, S ₂ O ₈ ²⁻	2,10
Ozon, O ₃	2,07
Vodikov peroksid, H ₂ O ₂	1,78
Perhidroksilni radikal, HO ₂ •	1,70
Permanganat, MnO ₄ ⁻	1,68
Klorov dioksid, ClO ₂	1,57
Hipoklorna kiselina, HClO	1,49
Klor, Cl ₂	1,36
Brom, Br ₂	1,09
Jod, I ₂	0,54

U tablici 13 prikazana je podjela naprednih oksidacijskih procesa (engl. *Advanced oxidation processes*, AOP):

Tablica 13. Podjela naprednih oksidacijskih procesa ^[46]

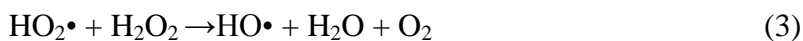
Kemijske procese	O ₃ , O ₃ /H ₂ O ₂ , Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ , Fe ³⁺ /H ₂ O ₂
Fotokemijske procese	UV, UV/H ₂ O ₂ , UV/O ₃ , UV/O ₃ /H ₂ O ₂ UV/Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ , UV/Fe ³⁺ /H ₂ O ₂
Fotokatalitičke procese	UV/Ti/O ₂ , UV/ZnO
Mehaničke procese	Ultrazvuk
Elektrokemijske procese	Visokonaponsko električno pražnjenje i elektrohidrauličko pražnjenje

2.4.1. UV-C/H₂O₂ PROCESI

Među mnogim AOP-ima, UV-C/H₂O₂ proces, postao je standardizirani proces obrade širokog spektra organskih onečišćivala i prirodno prisutnih organskih tvari. UV/H₂O₂ sustav se dobiva dodavanjem vodikovog peroksida u prisutnosti UV svjetla u svrhu generiranja OH• radikala. Ovaj proces se može događati i spontano u prirodi. Do formacije hidroksilnih radikala dolazi homolitičkim cijepanjem O-O veze u molekuli vodikovog peroksida pod utjecajem UV-C iradijacije.



Ovaj inicijacijski korak započinje niz reakcija propagacije:



Konačne reakcije uključuju radikal-radikal rekombinacije:



OH• nastao u UV/H₂O₂ procesima reagira s organskim onečišćenjima oduzimanjem atoma vodika, vezanjem na dvostruku vezu ili transferom elektrona^[47].

Zbog niskog molarnog apsorpcijskog koeficijenta (19,6 Lmol⁻¹cm⁻¹) potrebno je dodati visoke koncentracije H₂O₂ kako bi nastale dovoljne količine radikala. Povećanjem koncentracije H₂O₂ povećava se djelotvornost procesa, ali suvišak počinje inhibirati razgradnju onečišćivala. Pri višim koncentracijama H₂O₂, slobodni radikali počinju pokazivati tzv. *scavenger efekt*, pri čemu se formiraju manje reaktivni perhidroksilni radikali^[44]. Također, potrebno je paziti na sadržaj karbonatnih i hidrogenkarbonatnih iona jer oni mogu apsorbirati UV svjetlo te također imaju pojavu *scavenger efekt*:



Općenito, ovaj proces spada među obećavajuće tehnologije jer prilikom njegove primjene ne nastaje mulj. Glavna prednost ovog procesa je što UV radijacija inaktivira

mikroorganizme te može istovremeno služiti kao dezinfekcijsko sredstvo. Međutim, u usporedbi s konvencionalnim tehnologijama, ovaj proces je relativno skup. Najveći problem je velika potražnja za električnom energijom, a ni troškovi samog H₂O₂ nisu zanemarivi ^[47].

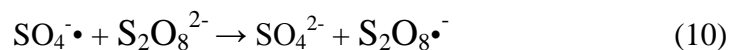
2.4.2. UV-C/S₂O₈²⁻ PROCESI

Persulfatni ion (S₂O₈²⁻) je snažno oksidacijsko sredstvo s redukcijskim potencijalom od 2,1 V. Persulfat je karakteriziran boljom topljivosti i većom stabilnosti u vodi u usporedbi s vodikovim peroksidom. Pucanjem O-O veze uzrokovanog temperaturom ili UV zračenjem dolazi do formiranja sulfatnog radikala, SO₄^{-•}.

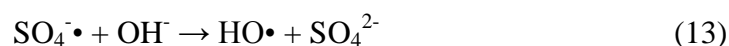
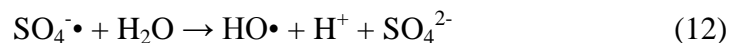


Njegov oksidacijski potencijal je nešto niži od potencijala hidroksilnih radikala, ali glavna prednost mu je mogućnost primjene u širokom rasponu pH vrijednosti (1,2-12). Također, pokazuje svojstva veće selektivnosti i stabilnosti u usporedbi s HO•.

Veće koncentracije S₂O₈²⁻ mogu proizvesti više sulfatnih radikala, ali prevelike koncentracije mogu rezultirati njegovim zasićenjem:



Sulfatni radikali također mogu sudjelovati u pH ovisnim reakcijama formiranja hidroksilnih radikala:



S ekonomskog stajališta, persulfat je jeftiniji od vodikovog peroksida. Glavni produkti redukcije sulfatnog iona smatraju se ekološki prihvatljivima ^[48,49].

2.5. TOKSIČNOST

Testovi određivanja toksičnosti igraju ključnu ulogu u procjeni opasnosti i rizika na vodeni ekosustav ^[50]. Ispitivanjima se utvrđuju specifični toksični učinci ispitivanog proizvoda. Saznanja dobivena kao rezultat ispitivanja toksičnosti novih spojeva neophodno je primjeniti pri razvoju novih lijekova.

Toksičnost označava svojstvo neke tvari da u živom organizmu izaziva bolest, nenormalno ponašanje, kancerogene i/ili mutagene promjene, fiziološke smetnje, fizičke deformacije i smrt ^[51]. Toksičnost se generalno može ispitivati na 2 načina:

- *in vitro* (pomoću stanica)
- *in vivo* (pokusi na živim organizmima) ^[52]

Izlaganje organizma nekoj toksičnoj tvari može dovesti do više ishoda:

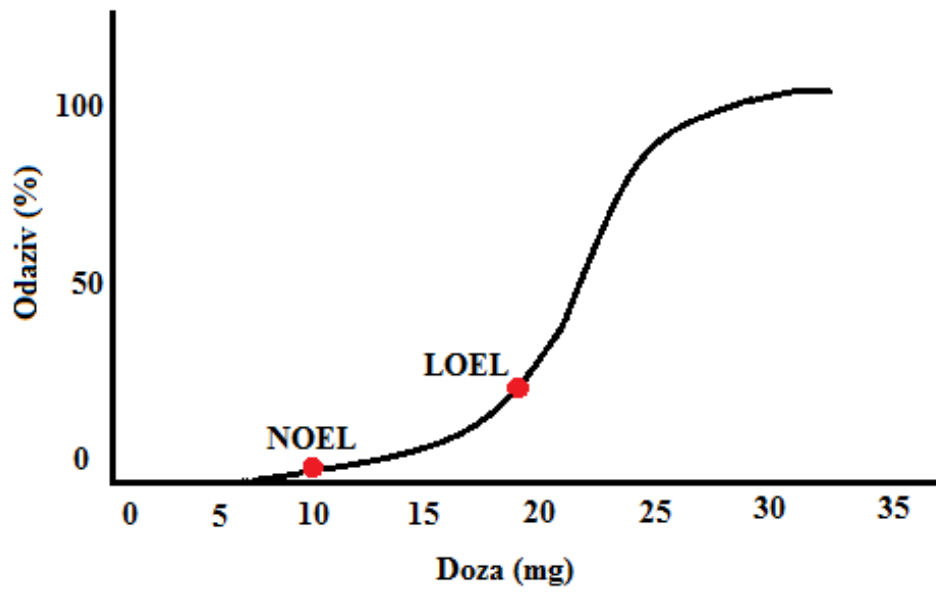
- nema vidljivog učinka na organizam
- dolazi do mutacija (nepovratne promjene genetske informacije)
- stanična smrt
- smanjena izmjena genetske informacije. ^[50]

Postoje akutni i kronični testovi toksičnosti. Akutna toksičnost se definira kao toksičnost koja nastaje kao rezultat kratkotrajne izloženosti nekom toksikantu. Uobičajno je povezana s nekim nesrećama (istjecanje kemikalije) ili nepromišljenim korištenjem kemikalija. Kvantificira se kao letalna koncentracija (LC_{50}) ili letalna doza (LD_{50}). LD_{50} je statistički izračunata doza nekog spoja koja uzrokuje smrt 50% testne populacije. Izražava se kao masa spoja po masi testnog organizma. LC_{50} je ekvivalentna veličina, koja se odnosi na spojeve koji se unose inhalacijom ^[53]. Njihove vrijednosti ne predstavljaju statistički pouzdane, ponovljive mjere jer zavise o organizmu. Postoje točno određene vrste na kojima se provode ispitivanja akutne toksičnosti, npr. Agencija za zaštitu okoliša u SAD-u zahtjeva testove na minimalno 8 vrsta različitih slatkovodnih organizama (ribe i beskralježnjaci) ^[52].

Kronična toksičnost se definira kao toksičnost koja nastaje kao rezultat dugotrajne izloženosti nekom toksikantu. Važno je uočiti kako sve kemikalije u dovoljno velikoj dozi izazivaju akutnu toksičnost, dok se kod kronične toksičnosti to ne odnosi na sve kemikalije.

Određuje se mjerenjem najviše doze kemikalije koja ne izaziva toksičan efekt prilikom dugotrajne, kontinuirane izloženosti (NOEL), mjerenjem najniže doze pri kojoj se uočava efekt (LOEL) ili određivanjem kronične vrijednosti (CV) koja je srednja vrijednost NOEL-a i

LOEL-a. Kronična toksičnost kemikalije često se procjenjuje prema akutno: kroničnom omjeru (ACR), koji se izračunava dijeljenjem akutne vrijednosti LC_{50} s CV ^[54].



Slika 3. Doza-odaziv krivulja

2.6. BIORAZGRADIVOST

Biorazgradnja je prirodni proces kojim se organske kemikalije mineraliziraju u jednostavnije spojeve te prolaze kroz biogeokemijske cikluse elemenata kao što su ugljik, dušik i sumpor. Određivanjem biorazgradivosti dobiva se informacija o opterećenosti otpadnih voda te mogućnosti njenog pročišćavanja biološkim procesima obrade voda ^[55].

Iskazuje se kao omjer biološke potrošnje kisika (BPK_5) i kemijske potrošnje kisika (KPK). KPK je uglavnom 1,3 do 1,5 puta veći od BPK_5 ^[56]. Ukoliko je omjer $BPK_5/KPK \geq 0,4$ otpadne vode se smatraju biorazgradivima. Otpadne vode s omjerom BPK_5/KPK između 0,2 i 0,3 smatraju se djelomično biorazgradivima. Otpadne vode čiji je omjer manji od 0,2 smatraju se ne biorazgradivima ^[57,58,59].

Biokemijska potrošnja kisika (BPK) je postupak određivanja količine otopljenog kisika potrebnog aerobnim mikroorganizma za razgradnju organskog materijala prisutnog u danom uzorku vode. Nije precizan kvantitativni test, ali je zbog svoje jednostavnosti i praktičnosti široko korišten. Izražava se u miligramima potrošenog kisika po litri uzorka tijekom 5 dana (BPK_5) inkubacije na 20°C. Na brzinu potrošnje kisika utječu brojne varijable: temperatura, pH, prisutnost mikroorganizama te vrsta organskog i anorganskog materijala u vodi ^[55].

Kemijska potrošnja kisika (KPK) je postupak određivanja količine kisika potrebnog za oksidaciju otopljenih čestica organske tvari u vodi. Dok BPK test koristi bakterije i druge mikroorganizme, KPK test koristi jaka oksidacijska sredstva koja mogu oksidirati organski materijal. Glavne prednosti KPK testa su kratkotrajanje (par sati za razliku od BPK testa koji traje 5 dana) te što nije podložan interferencijama uzrokovanim toksičnim materijalima ^[60].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. KEMIKALIJE

U tablici 14. prikazan je popis korištenih kemikalija, njihova čistoća i proizvođač

Tablica 14. Popis korištenih kemikalija

KEMIKALIJA	ČISTOĆA	PROIZVOĐAČ
Alaklor (ALC)	99,8 %	Sigma-Aldrich
Azitromicin (AZT)	99,8%	Sigma-Aldrich
Deksametazon (DXT)	99,8 %	Sigma-Aldrich
Diklofenak (DCF)	99,6 %	Sigma-Aldrich
Diuron (DIU)	99,6 %	Sigma-Aldrich
Eritromicin (ERM)	99,8 %	Sigma-Aldrich
Izoproturon (IPT)	99,8%	Sigma-Aldrich
Karbamazepin (CBZ)	99,6 %	Sigma-Aldrich
Klorfenvinfos (CFP)	97,1 %	Sigma-Aldrich
Oksitetraciklin (OXY)	99,8 %	Sigma-Aldrich

Oksidansi:

- Vodikov peroksid, H_2O_2 , 30,0 %, Kemika
- Natrijev persulfat, $Na_2S_2O_8$, Kemika

Pomoćne kemikalije:

- Natrijev klorid, NaCl, Kemika
- Natrijeva lužina, NaOH, 98%, Kemika
- Amonijev metavanadat, NH_4VO_3 , p.a. Sigma Aldrich
- Sulfatna kiselina, H_2SO_4 , 96%, Kemika

HPLC sustav Shimadzu, Series 10:

- mobilna faza: metanol
- stacionarna faza: mravlja kiselina

ISPITIVANJE TOKSIČNOSTI:

- BioFix Lumi Reconstruction sol, Machery-Nagel
- BioFix Lumi Medium for freeze-dried luminous bacteria, Machery-Nagel

3.2. OPREMA

Instrumenti:

- HPLC sustav Shimadzu s UV/DAD detektorom
- HPLC sustav Shimadzu s UV/DAD i MS detektorom
- Luminometer BioFix® *Lumi*-10, Machery-Nagel
- Prenosivi pH metar, Handylab pH/LF, Schott Instruments GmbH
- UV/VIS spektrofotometar, Perkin Elmer Lambda EZ 201

3.3 PROVEDBA EKSPERIMENTA

Cilj ovog rada je odrediti utjecaj modelnih otopina prioritetnih onečišćivala na *Vibrio fischeri* s obzirom na stupanj razgradnje istih pomoću UV-C/H₂O₂ ili UV-C/S₂O₈²⁻ procesa.

Eksperimenti su provedeni korištenjem 10 modelnih otopina prioritetnih onečišćivala (4 pesticida i 6 farmaceutika). Zadani spojevi odvagani su na preciznoj analitičkoj vagi te zatim otopljeni u destiliranoj vodi u odmjerne tikvici volumena 1 L.

Mase odvaga i konačne koncentracije pripremljenih otopina prikazane su u tablici 15.

Tablica 15. Korištena modelna otopina prioritetnih onečišćivala, njihove molarne mase, odvage i koncentracija pripremljenih otopina

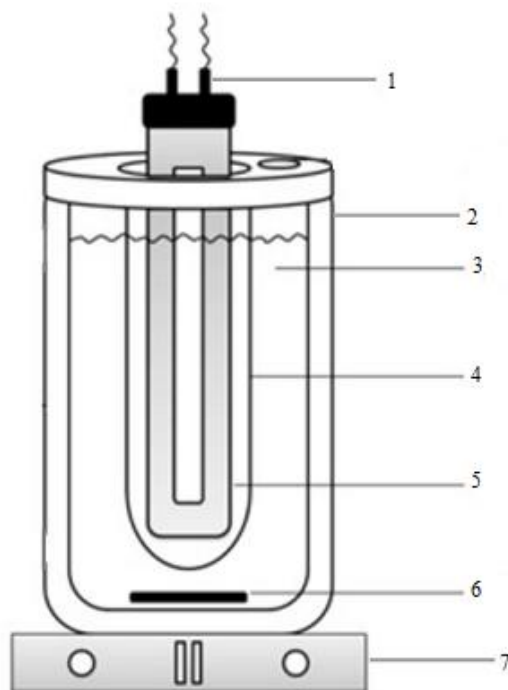
MODELNO ONEČIŠĆIVALO	FORMULA	MOLARNA MASA / g/mol	ODVAGA / g	KONCENTRACIJA / mM
ALC	$C_{14}H_{20}ClNO_2$	269,77	27,0	0,1
AZT	$C_{38}H_{72}N_2O_{12}$	748,99	74,9	0,1
CBZ	$C_{15}H_{12}N_2O$	236,27	12,8	0,05
CFP	$C_{12}H_{14}Cl_3O_4P$	359,56	35,9	0,1
DCF	$C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$	296,15	29,6	0,1
DIU	$C_9H_{10}Cl_2N_2O$	233,10	11,7	0,05
DXT	$C_{22}H_{29}FO_5$	392,47	38,1	0,1
ERM	$C_{37}H_{67}NO_{13}$	733,94	73,4	0,1
IPT	$C_{12}H_{18}N_2O$	206,28	20,6	0,1
OXY	$C_{22}H_{24}N_2O_9$	460,44	46,0	0,1

Reakcije se provode u šaržnom reaktoru ukupnog volumena 100 mL u koji se dodaje 80 mL pripremljenih otopina pesticida i farmaceutika. Prije početka reakcije, modelnoj otopini potrebno je dodati određenu količinu jednog od zadanih oksidansa.

Reakcije su provedene za dvije vrste oksidansa:

- 1.) UV/H₂O₂ procesa
- 2.) UV/S₂O₈²⁻ procesa

Cijela aparatura postavlja se na magnetsku miješalicu kako bi se osigurala homogenost otopine u svakom trenutku mjerenja. Reaktor se poklapa poklopcem s kvarcnom kivetom u koju se uranja živina UV lampa. Uranjanjem živine lampe u kivetu započinje razgradnja, a time i mjerenje vremena.



Slika 4. Shema reaktora (1) Izvor struje (UVP-UltraViolet Products, SAD, $f = 50/60$ Hz, $U = 230$ V, $I = 0.2$), (2) Kvarcna kiveta, (3) Stakleni reaktor, (4) Modelna otopina, (5) UV lampa (UV-C, 254 nm, UVP-Ultra Violet Products, Cambridge, UK), (6) Magnet, (7) Magnetska miješalica

Koraci za provedbu eksperimenta su slijedeći:

1. Priprema radnih otopina
2. Početak reakcije
 - I. Dodaje se određeni volumen vodikovog peroksida
 - II. Dodaje se određena masa natrijevog persulfata
 - Reakcija započinje uranjanjem zagrijane živine lampe u kivetu i početkom mjerenja vremena
3. Završetak reakcije
 - Prolaskom zadanog vremena, živina lampa se uklanja iz kivete i reakcija završava
4. Podešavanje pH vrijednosti
5. HPLC analiza
6. Određivanje biorazgradivosti i toksičnosti

3.3.1. HPLC ANALIZA

Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (engl. *High Performance Liquid Chromatography*, HPLC) je analitička metoda za razdvajanje, utvrđivanje i kvantificiranje komponenata u smjesi. Temelji se na različitoj adsorpciji analita prema mobilnoj i stacionarnoj fazi. Koristi se u svrhu kvantifikacije stupnja razgradnje modelnih onečišćivala.

Za čim bolju analizu važan je razvoj HPLC metode koji se sastoji u odabiru mobilne faze, kolone, protoka kroz kolonu te temperature. Kod odabira mobilne faze posebnu pažnju potrebno je obratiti na udio vode i organske tvari te na pH vrijednost koju je potrebno održavati stalnom što se postiže korištenjem pufera. Kao mobilna faza korišten je metanol. Temperaturu kolone potrebno je održavati na višim temperaturama, u ovom slučaju na 40°C iz razloga što se time povećava difuznost uzorka i smanjuje viskoznost pokretne faze. Brzina protoka kroz kolonu igra bitnu ulogu jer određuje vrijeme zadržavanja spoja. Prilikom odabira kolone potrebno je odrediti njenu dužinu, širinu i promjer punila. Za uzorke modelnih otopina prioriternih onečišćivala pogodna je kolona veće širine jer sprječava da uzorci prolaze prebrzo te time omogućava bolje razdvajanje. Odabir detektora ovisi o prirodi same tvari te se za većinu modelnih onečišćivala koriste UV/VIS detektori, dok se za analizu azitromicina i eritromicina koristiti maseni spektrometar.

3.3.2. ODREĐIVANJE BIORAZGRADIVOSTI

KPK i BPK najznačajniji su parametri za određivanje stupnja biorazgradivosti otpadnih voda. Određuju se spektrofotometrijski mjerenjem apsorpcije pomoću spektrofotometra marke DR 2800 Hach i setova već gotovih reagensa:

- KPK test LCK1414, Hach, 5-60 µg/L O₂
- KPK test LCK314, Hach, 15-150 µg/L O₂
- BPK₅ test, LCK554, Hach, 0,5-12 mg/L O₂

3.3.2.1. ODREĐIVANJE KEMIJSKE POTROŠNJE KISIKA

Kemijska potrošnja kisika određuje se ovisno o sadržaju kisika prisutnom u uzorku jednim od setova LCK1414, Hach i LCK314, Hach. U kivetu je potrebno dodati 2, 0 mL uzorka modelnog onečišćivala, dobro promućkati te staviti u termostat na temperaturi 150°C

u vremenu od 2 sata. Nakon vađenja iz termostata, kivetu je potrebno ostaviti na sobnoj temperaturi nakon čega slijedi spektrofotometrijsko određivanje KPK . Set reagensa LCK1414 koristi se za uzorke u kojima je masa otopljenog kisika između 5 i 60 $\mu\text{g/L O}_2$. U slučajevima kada je količina otopljenog kisika preko 60 $\mu\text{g/L}$ te ovaj test nije dostatan, potrebno je primijeniti test LCK314.

3.3.2.2. ODREĐIVANJE BIOKEMIJSKE POTROŠNJE KISIKA

Biokemijska potrošnja kisika određena je korištenjem seta reagensa LCK554, Hach za 0 i 5 dana (BPK_0 i BPK_5).

Za određivanje BPK_0 , kivete je potrebno do vrha (meniskus mora biti vani) napuniti uzorkom modelne otopine prioriternog onečišćivala, dodati tablete priložene u čepu pakiranja te zatim sve dobro promućkati. Pričekati da se tablete otope. Spektrometrijski odrediti BPK_0 .

Postupak za određivanje BPK_5 nešto je drugačiji. Prethodno je potrebno pripremiti suspenziju koja se dobiva miješanjem 2 mL inokulacijske otopine s 18 mL vode. U kivetu se dodaje 0,5 mL suspenzije te se kiveta do vrha napuni uzorkom modelne otopine prioriternog onečišćivala. Kivete se stavljaju u frižider na vremenski period od 5 dana. Nakon 5 dana potrebno je dodati tablete priložene u čepu pakiranja te sve dobro promućkati. Pričekati da se tablete otope te spektrofotometrijski odrediti BPK_5 .

3.3.3. ISPITIVANJE TOKSIČNOSTI METODOM S *Vibrio fischerima*

Budući da su testovi bazirani na životinjama, biljkama i algama, skupi, dugotrajni i zahtijevaju veliku količinu uzoraka, nedavne studije ističu prednosti biotesta s gram negativnim bakterijama, *Vibrio fischerima*. Kratkoročna analiza inhibicije bioluminiscencije s *Vibrio fischerima* je jednostavan, brz, osjetljiv i široko korišten standardiziran biotest. U usporedbi s drugim bakterijama, *Vibrio fischeri* su se pokazali najosjetljiviji na širok spektar toksikanata te rezultati ovog testa pokazuju dobru korelaciju s drugim testovima.

Ovaj test služi za određivanje akutne toksičnosti čistih tvari, složenih otpadnih tvari i smjese kemikalija u različitim sastavnicama okoliša. Kao glavni nedostaci nameću se ograničena relevantnost upotrijebljenih parametra te nemogućnost otkrivanja dugoročnih efekata ovim biotestom.

Prije početka mjerenja potrebno je u uzorke dodati 2% NaCl te podesiti pH vrijednost u rasponu između 6 i 8 (optimalno oko 6,8-7,2). Bakterije su pohranjene smrznute te ih je potrebno aktivirati prije uporabe. Priprema bakterija uključuje dodavanje 1 mL BioFix Lumi Reconstruction sol (Machery-Nagel) u bočicu s *Vibrio Fischerima*. Naknadno se dodaje 50 mL BioFix Lumi Medium for freeze-dried luminous bacteria (Machery-Nagel). Cijeli sadržaj se prenese u čašu od 100 mL i ostavi na sobnoj temperaturi 15-ak minuta. Kontrolni uzorak se sastoji od bakterijske suspenzije u 2% NaCl bez ispitivane kemikalije. Za svaki uzorak je potrebno napraviti 7 razrjeđenja miješanjem određenog volumena vode i uzorka na način dan u tablici 16.

Tablica 16. Priprema razrjeđenja

Broj	Volumen vode, μL	Volumen uzorka, μL	Volumen bakterija, μL
1	0	500	500
2	100	400	500
3	200	300	500
4	300	200	500
5	400	100	500
6	450	50	500
7	475	25	500

Različita razrjeđenja uzoraka se prenose u kivetu te im se mjeri bioluminiscencija na luminometru BioFix® Lumi-10 (Macherey-Nagel) nakon 15 minuta inkubacije. Mjeri se smanjenje luminiscencije izraženo IC_{50%} vrijednosti (eng. *half-maximal inhibitory concentration*) koja se preračunava u jedinicu toksičnosti (eng. *toxicity unit*, TU) prema izrazu: $TU=(100/IC_{50\%})$.

4. REZULTATI I RASPRAVA

Organski spojevi kao što su pesticidi, farmaceutici te produkti njihove razgradnje sve su češće prisutni u okolišu. Postoji značajni manjak informacija o putevima njihove razgradnje te je ključno pratiti izvorni spoj i njegove intermedijare. Produkti razgradnje mogu biti okarakterizirani svojstvom njihove toksičnosti i biorazgradivosti. Često nastaju primarni produkti koji podliježu daljnjoj razgradnji. Praćenjem biorazgradivosti i toksičnosti dobiva se informacija o efikasnosti primjenjivanih procesa te o potencijalnim razgradnim produktima i njihovom utjecaju na okoliš. Ovi pokazatelji, određeni su za već prije navedenih 10 spojeva.

Ovaj rad je pokazao zadovoljavajuću efektivnost primjene UV-C/H₂O₂ i UV-C/S₂O₈²⁻ procesa za razgradnju širokog spektara pesticida i farmaceutika. Njihovom primjenom dolazi do eliminacije onečišćujućih tvari kroz mineralizaciju ili provođenjem u neke produkte koji su manje štetni po ljudsko zdravlje i okoliš. Glavni cilj bio je povećati biorazgradivost i smanjiti toksičnost navedenih spojeva. Nestanak izvornog spoja ne znači uvijek uspješan proces jer su ponekad produkti razgradnje više toksični od izvornog spoja.

4.1. PESTICIDI

4.1.1. ALAKLOR (ALC)

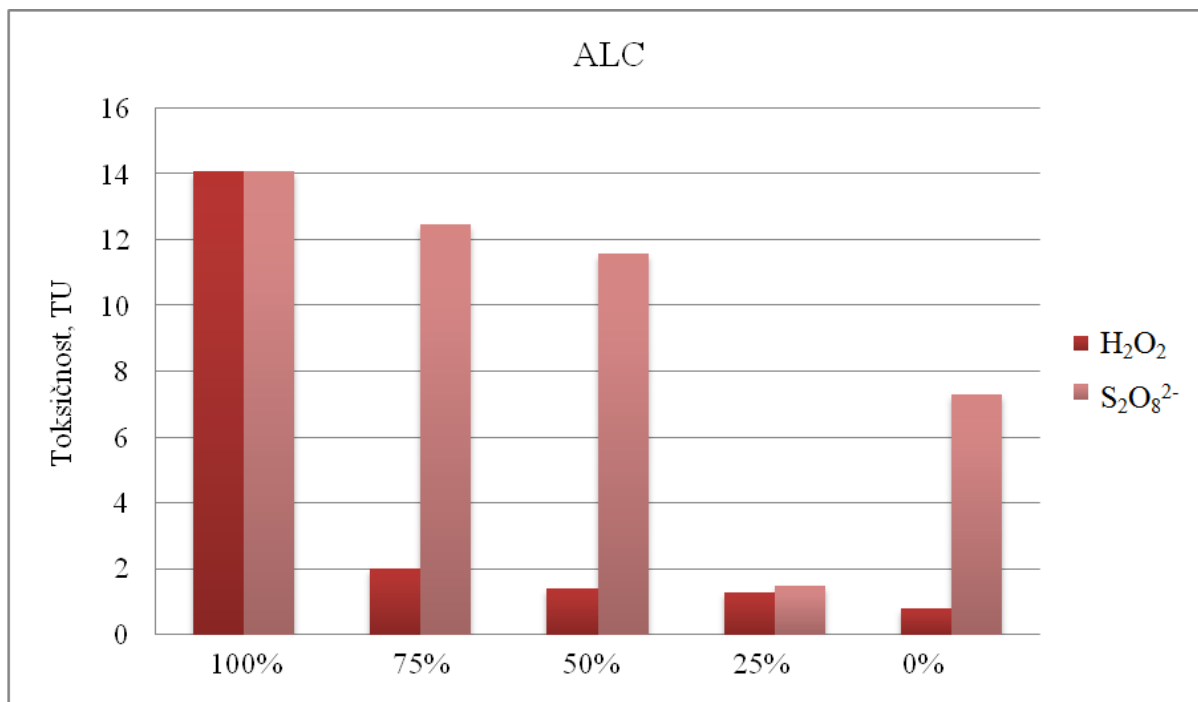
ALC (2-klor-2',6'-dietil-N-(metoksimetil)acetanilid) jedan je od najčešće korištenih herbicida u svijetu. Glavni razgradni mehanizmi uključuju hidroksilaciju, dehalogenaciju, ciklizaciju, N-dealkilaciju te cijepanje C-O veze. Cijepanjem bočnih lanaca vezanih na atom dušika i aromatski prsten nastaje više nizova međuprodukata. Prvi produkti razgradnje nastaju brzim reakcijama hidroksilnih radikala s nezasićenim ugljikovim atomima.

Na slici 5 moguće je uočiti kako dolazi do pada toksičnosti za oba procesa u odnosu na toksičnost čistog spoja. UV-C/H₂O₂ proces se pokazao kao značajno efikasniji od UV-C/S₂O₈²⁻ procesa. Smanjena toksičnost tokom procesa može biti objašnjena procesom dehalogenacije. Za razliku od većine drugih pesticida, ALC ima nearomatski atom klora, tj. atom klora nije direktno vezan na aromatski prsten. Alifatski klor se oslobađa sporije nego aromatski klor te iz ovog razloga dolazi do sporije razgradnje, što se može uočiti na slici 6. Očekivani produkti dehalogenacije su 2-hidroksi-2',6'-dietil-N-(metoksimetil)acetanilid i 2',6'-dimetilacetanilid.

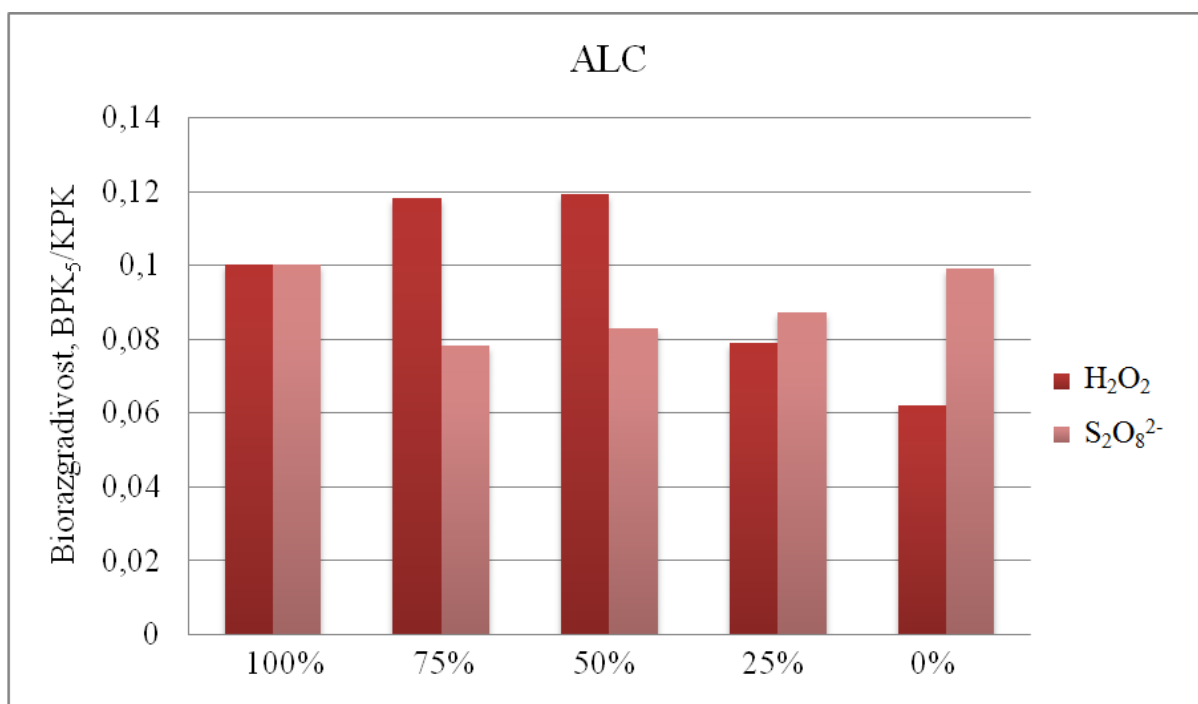
U tablici 17 vidljivo je da su vrijednosti omjera BPK₅/KPK manje od 0,2, što znači da su svi produkti slabo biorazgradivi. ^[61,62]

Tablica 17. Toksičnost i biorazgradivost alaklora

Rezidual	Toksičnost, TU		Biorazgradivost, BPK ₅ /KPK	
	UV-C/H ₂ O ₂	UV-C/S ₂ O ₈ ²⁻	UV-C/H ₂ O ₂	UV-C/S ₂ O ₈ ²⁻
100%	14,1	14,1	0,092	0,092
75%	2,0	12,5	0,118	0,078
50%	1,4	11,6	0,119	0,083
25%	1,3	1,5	0,079	0,087
0%	0,8	7,3	0,062	0,099



Slika 5. Toksičnost alaklora tokom UV-C/ H_2O_2 i UV-C/ $S_2O_8^{2-}$ procesa



Slika 6. Biorazgradivost alaklora tokom UV-C/ H_2O_2 i UV-C/ $S_2O_8^{2-}$ procesa

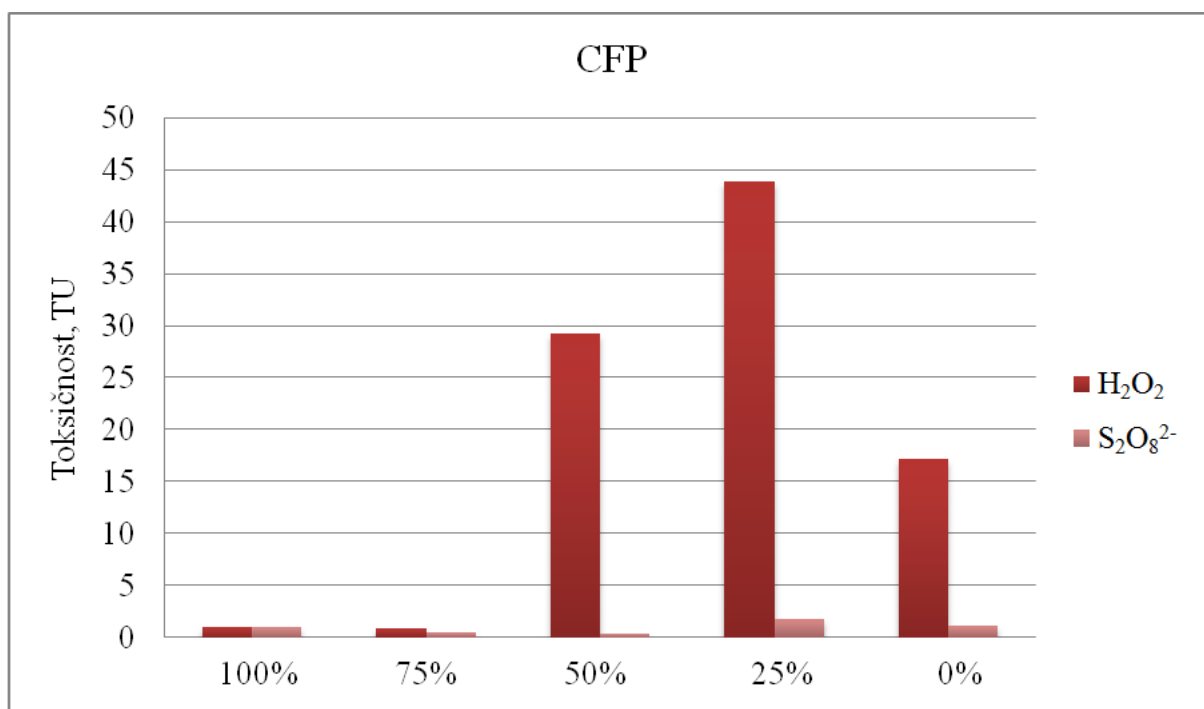
4.1.2.KLORFENVINFOS (CFP)

CFP je često korišten organofosforni insekticid. Glavni razgradni mehanizam uključuje oksidativnu dealkilaciju. Odvija se putem monooksigenacije alfa ugljikovog atoma alkoksi skupine dok se ne dobije nestabilni hemiacetal koji se razlaže oksidativnim O- i N-alkilacijskim mehanizmima^[63].

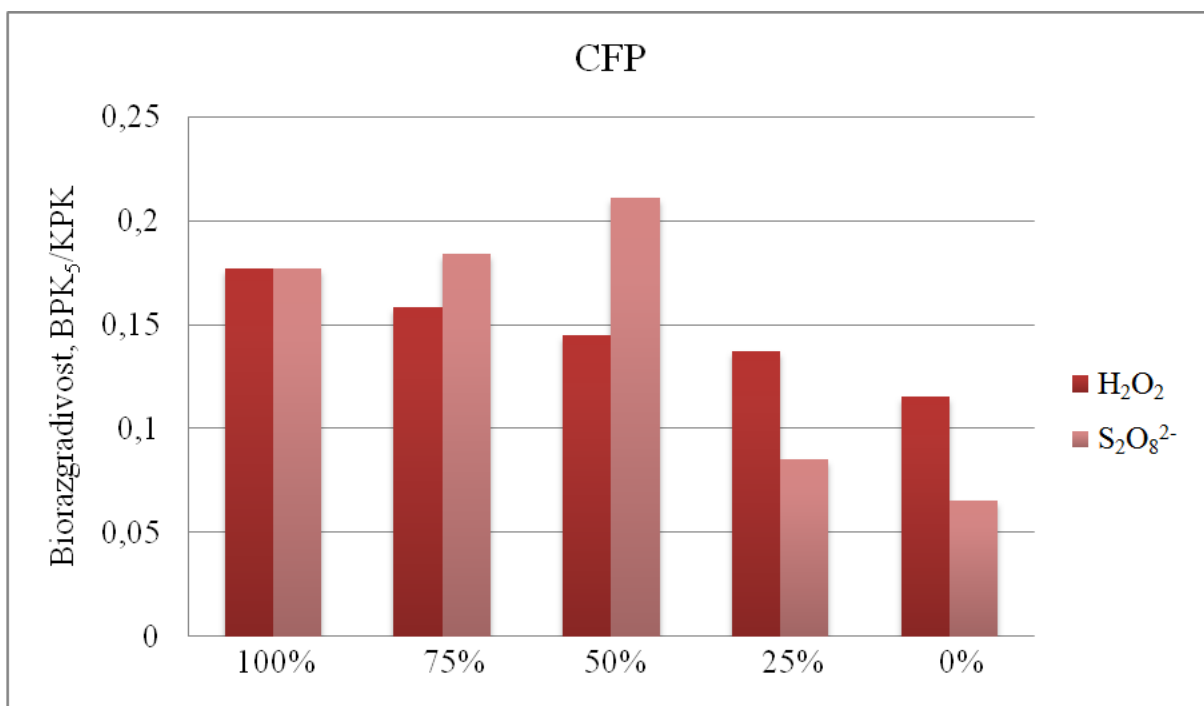
U tablici 17 prikazane su toksičnost i biorazgradivost razgradnih produkata klorfenvinfosa u odnosu na vrijednosti za čisti spoj. Već na samom početku razgradnje UV-C/S₂O₈²⁻ procesom može doći do brzog cijepanja veza i dehalogenacije. S obzirom na to da su atomi klora čvrsto vezani za aromatski prsten, pretpostavlja se da hidroksilni radikali prvo napadaju aromatski prsten, a tek zatim dolazi do supstitucije klora pomoću hidroksilnih radikala. Na slikama 7 i 8 može se uočiti kako u ranim fazama procesa nastaju trietilfosfat i 2,4-diklorofenol pri čemu dolazi do prvotnog pada toksičnosti za oba procesa. U kasnijim fazama razgradnje dolazi do formiranja toksičnih i manje biorazgradivih produkata: 2-hidroksi-1-(2,4-diklorofenil)vinildietilfosfat i 2-hidroksi-1-(2,4-dikloro-X-hidroksifenil)^[64].

Tablica 18. Toksičnost i biorazgradivost klorfenvinfosa

Rezidual	Toksičnost, TU		Biorazgradivost, BPK5/KPK	
	UV-C/H ₂ O ₂	UV-C/S ₂ O ₈ ²⁻	UV-C/H ₂ O ₂	UV-C/S ₂ O ₈ ²⁻
100%	1	1	0,177	0,177
75%	0,8	0,5	0,158	0,184
50%	29,2	0,4	0,145	0,211
25%	43,8	1,8	0,137	0,085
0%	17,1	1,1	0,115	0,065



Slika 7. Toksičnost klorfenvinfosa tokom UV-C/H₂O₂ i UV-C/S₂O₈²⁻ procesa



Slika 8. Biorazgradivost klorfenvinfosa tokom UV-C/H₂O₂ i UV-C/S₂O₈²⁻ procesa

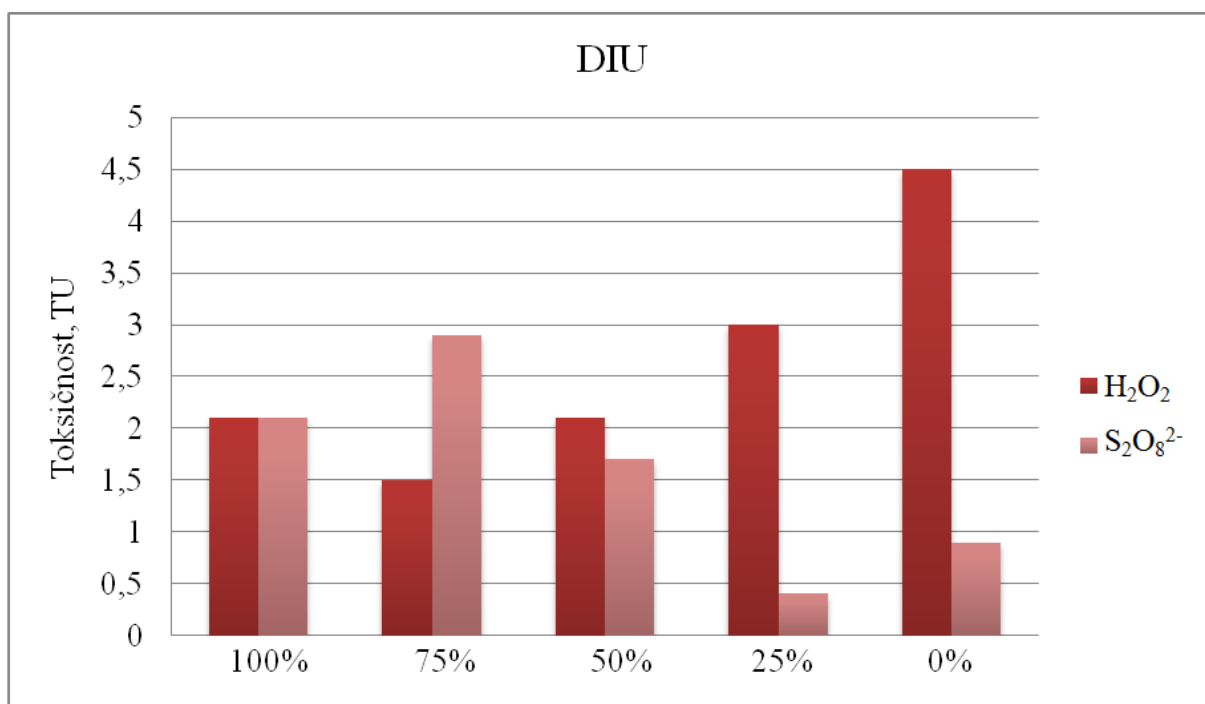
4.1.3. DIURON (DIU)

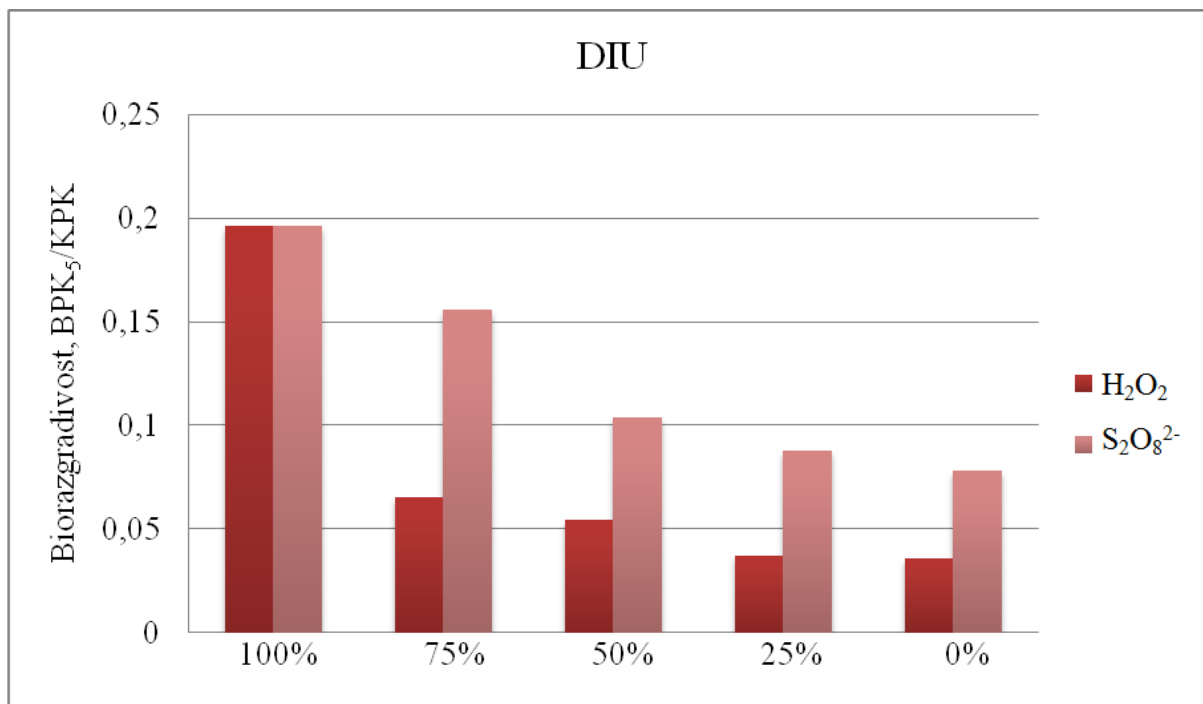
DIU (3-(3,4-diklorofenil)-1,1-dimetilure) je sistemski supstituirani fenilurea herbicid korišten više od 40 godina. S obzirom na to da diuron u svojoj strukturi sadrži C i N atome očekuje se da će ovi djelovi molekule biti prisutni u produktima razgradnje^[65]. Postoje 2 mjesta unutar molekule DIU na kojima može doći do napada hidroksilnih radikala. 1. način je vezanjem hidroksilnog radikala na aromatski prsten pri čemu se formira diuron radikal. Diuron radikal reagira s molekularnim kisikom i gubi HO_2^\bullet . Daljna oksidacija rezultira hidroksilacijom aromatskog prstena praćenom oslobađanjem atoma klora^[66]. 2. način je oksidacijom bočog lanca na (-NH₂) praćeno cijepanjem N-C veze u molekuli uree.

U tablici 19 su prikazane vrijednosti toksičnosti i biorazgradivosti za produkte nastale razgradnjom diurona te su uspoređene sa vrijednostima dobivenima za čisti spoj. Omjer BPK₅/KPK je oko 0, 2, što znači da je DIU relativno biorazgradiv. S obzirom na to da su međuprodukti gotovo jednako reaktivni kao i DIU, njihova razgradnja nastavlja se daljnjim nizom reakcija. Prilikom UV-C/S₂O₈²⁻ procesa, većina aromatskih intermedijara formira se na samom početku procesa razgradnje. Prvi pik inhibicije može biti uočen gotovo odmah, što ukazuje na nastajanje spojeva: 3,4-DCA, DCPMU, DCPU i FA. Ovi aromatski međuprodukti se postupno nakupljaju u otopini dok njihova koncentracija ne postigne maksimalnu razinu te zatim počinju reagirati konkurentno DIU prema hidroksil radikalima, pri čemu dolazi do pada toksičnosti. Glavni aromatski metaboliti i formamid nastali tijekom UV-C/H₂O₂ procesa toksičniji su od samog DIU, što se očituje povećanjem toksičnosti na slici 9. Važno je naglasiti da je 3,4-DCA najtoksičniji produkt razgradnje te kako ovaj spoj također nastaje razgradnjom DCPMU te DCPU. Razgradni produkti prilikom oba procesa su manje biorazgradivi u odnosu na DIU te biorazgradivost reakcijske smjese opada s njihovim nastajanjem, slika 10^[67].

Tablica 19. Toksičnost i biorazgradivost diurona

Rezidual	Toksičnost, TU		Biorazgradivost, BPK5/KPK	
	UV-C/H ₂ O ₂	UV-C/S ₂ O ₈ ²⁻	UV-C/H ₂ O ₂	UV-C/S ₂ O ₈ ²⁻
100%	2,1	2,1	0,196	0,196
75%	1,5	2,9	0,065	0,156
50%	2,1	1,7	0,054	0,104
25%	3	0,4	0,037	0,088
0%	4,5	0,9	0,036	0,078

**Slika 9.** Toksičnost diurona tokom UV-C/H₂O₂ i UV-C/S₂O₈²⁻ procesa



Slika 10. Biorazgradivost diurona tokom UV-C/H₂O₂ i UV-C/S₂O₈²⁻ procesa

4.1.4. IZOPROTURON (IPT)

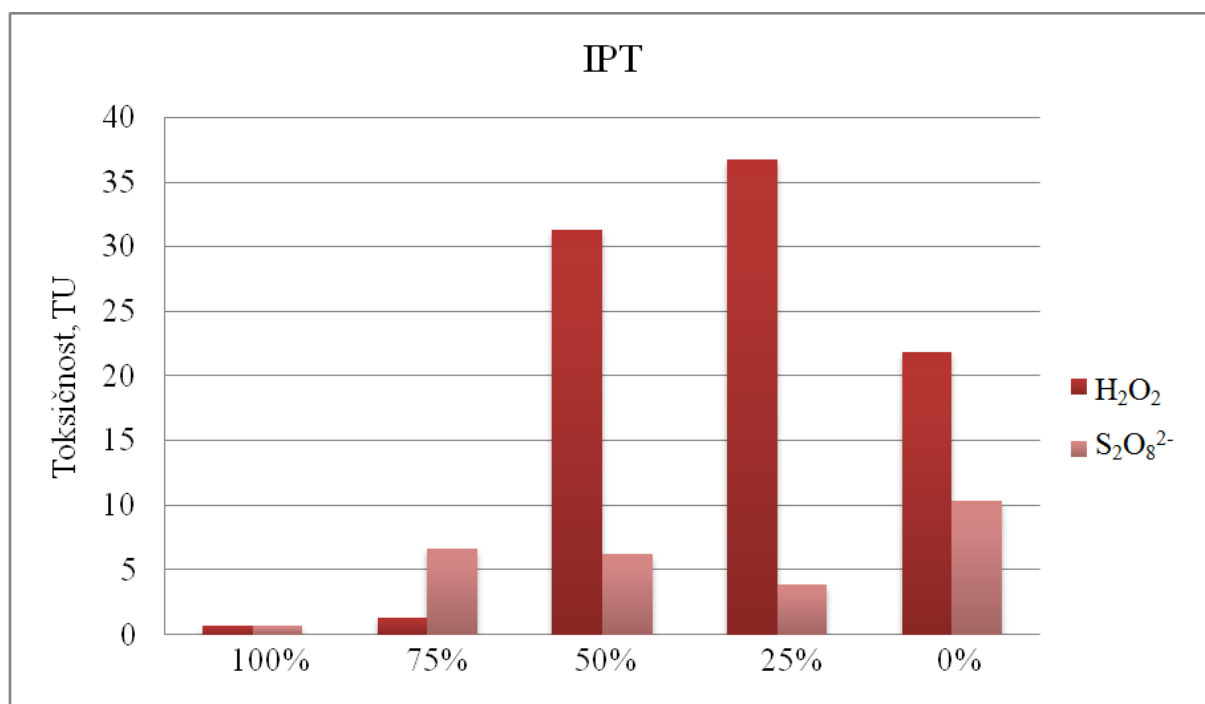
IPT (1,1-dimetil-3-(4-propan-2-ilfenil) urea) je spoj sačinjen od 1,1-dimetiluree supstituirane s p-kumenilnom skupinom na položaju 3. Spada u skupinu supstituiranih fenilurea herbicida. 2 glavna mehanizma razgradnje uključuju N-demetilaciju i oksidaciju N-metilne skupine, nakon čega slijede reakcije konjugacije ^[17].

U tablici 20 su prikazane vrijednosti toksičnosti i biorazgradivosti za produkte nastale razgradnjom izoproturona te su uspoređene sa vrijednostima dobivenima za čisti spoj.

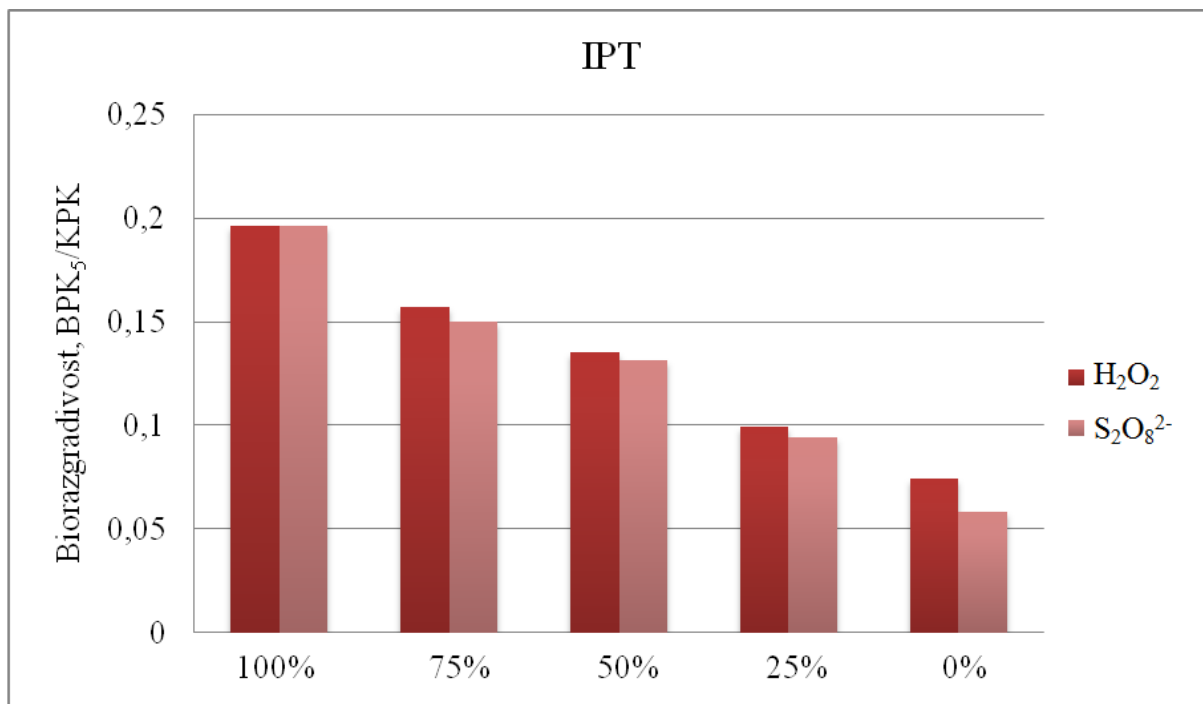
Prilikom primarne razgradnje IPT-a dolazi do hidroksilacije čime nastaje nekoliko glavnih intermedijara koji u svojoj strukturi zadržavaju aromatski prsten. Glavna mjesta napada radikala su C-N veza N-dimetila ili C-H veza izopropilne skupine. Razgradni mehanizam za oba procesa je isti što se vidi iz tablice 20 i slike 12. Razgradnjom dolazi do nastanka N-(4-izopropil-hidroksifenil)-N-metiluree, N-(4-izopropil-fenil)-N'-dimetiluree i N-(4-izopropil-fenil)-N'-acetamida. Ovi spojevi pokazuju svojstva veće toksičnosti i manje biorazgradivosti od IPT-a, slike 11 i 12. Daljnjom razgradnjom ovih intermedijara dolazi do razaranja njihovih aromatskih struktura i stvaranja spojeva malih molekulskih masa kao što su aldehidi, jednostavne organske kiseline i α-okso-kiseline ^[68].

Tablica 20. Toksičnost i biorazgradivost izoproturona

Rezidual	Toksičnost, TU		Biorazgradivost, BPK5/KPK	
	UV-C/H ₂ O ₂	UV-C/S ₂ O ₈ ²⁻	UV-C/H ₂ O ₂	UV-C/S ₂ O ₈ ²⁻
100%	0,7	0,7	0,196	0,196
75%	1,3	6,6	0,157	0,15
50%	31,3	6,2	0,135	0,131
25%	36,7	3,9	0,099	0,094
0%	21,8	10,3	0,074	0,058



Slika 11. Toksičnost izoproturona tokom UV-C/H₂O₂ i UV-C/S₂O₈²⁻ procesa



Slika 12. Biorazgradivost izoproturona tokom UV-C/H₂O₂ i UV-C/S₂O₈²⁻ procesa

4.2. FARMACEUTICI

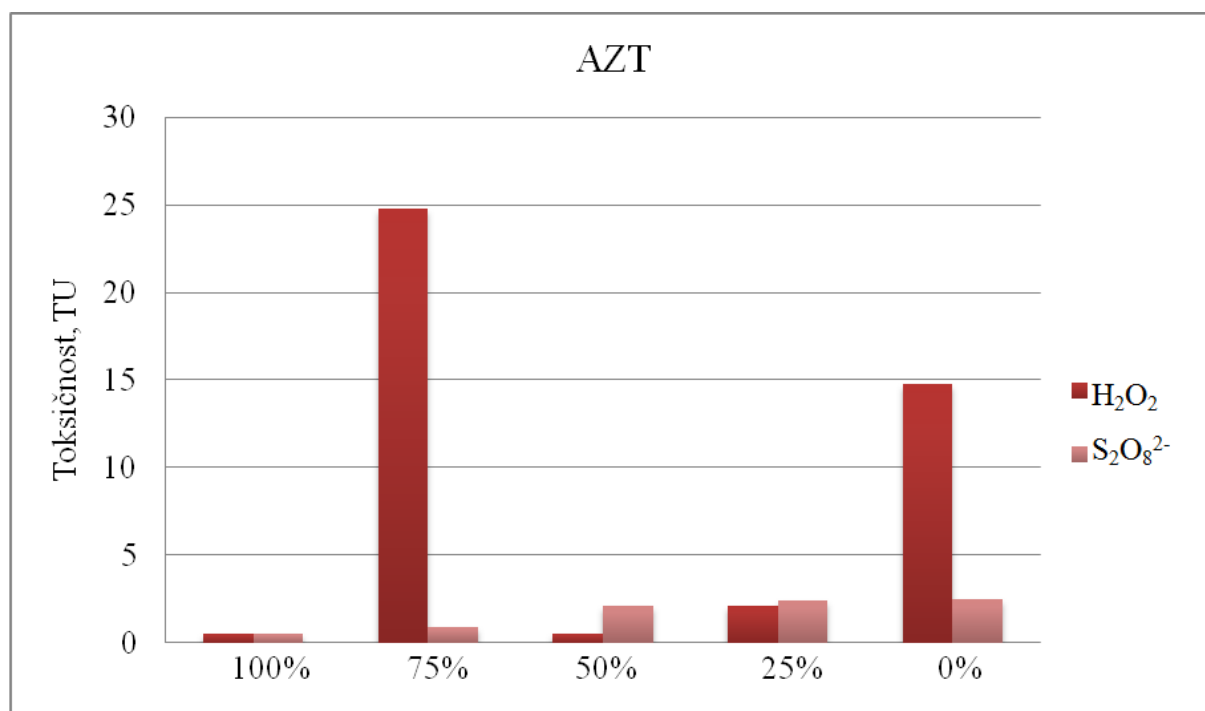
4.2.1. AZITROMICIN (AZT)

AZT je polusintetski makrolidni antibiotik strukturno izveden iz ERM-a. Sastoji se od makrolidnog prstena na koju su vezani šećeri kladinoza i dezosamin. U tablici 21 su prikazane vrijednosti toksičnosti i biorazgradivosti za produkte nastale razgradnjom azitromicina te su uspoređene sa vrijednostima dobivenima za čisti spoj.

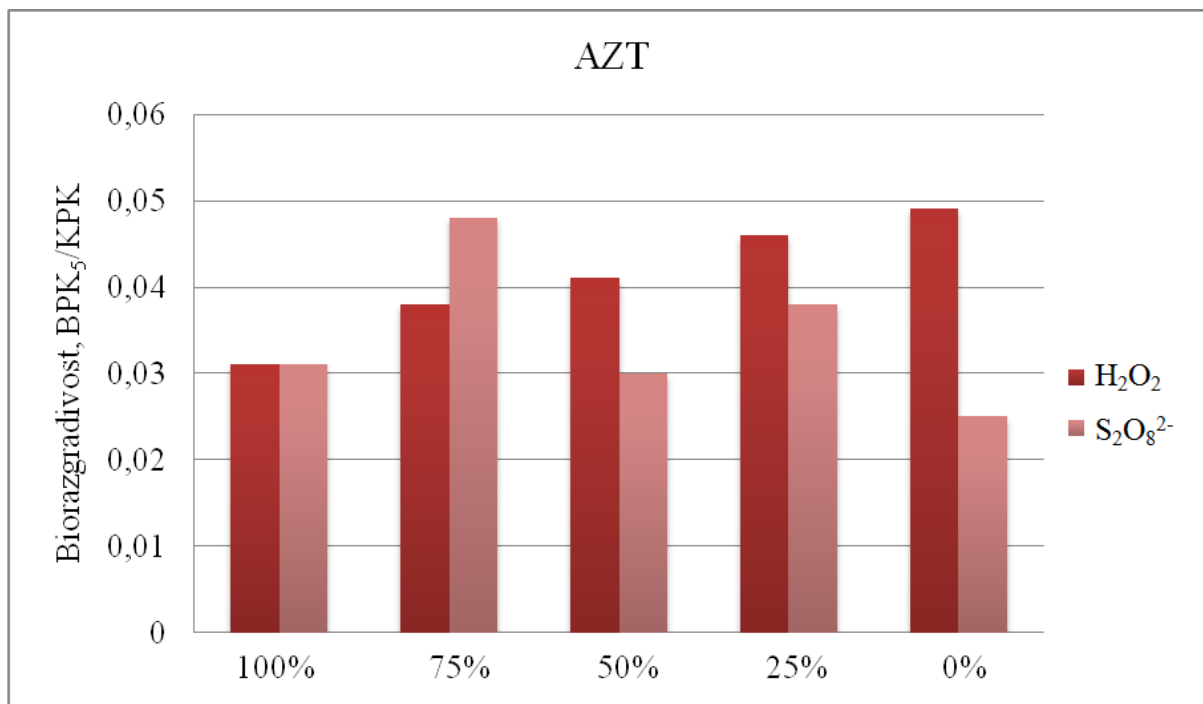
Razgradnja uključuje modifikacije na dva prstena vezana za centralni dio. Početkom razgradnje dolazi do redukcije -CH₂ skupine s amino šećera i kladinoze. Daljnjom razgradnjom dolazi do gubitka kladinoze i aminošećera. S obzirom na to da je makrolidni prstena vrlo stabilan dio molekule, ostaje netaknut tokom ovih reakcija. Također se mogu formirati produkti koji i dalje u svojoj strukturi sadrže sva tri prstena. U oba procesa razgradnja teče različitim razgradnim putevima te dolazi do povećanja toksičnosti za oba procesa, slike 13 i 14. Također dolazi do povećanja biorazgradivosti prilikom UV-C/H₂O₂ proces te njenog smanjenja za UV-C/S₂O₈²⁻ proces^[69].

Tablica 21. Toksičnost i biorazgradivost azitromicina

Rezidual	Toksičnost, TU		Biorazgradivost, BPK5/KPK	
	UV-C/H ₂ O ₂	UV-C/S ₂ O ₈ ²⁻	UV-C/H ₂ O ₂	UV-C/S ₂ O ₈ ²⁻
100%	0,5	0,5	0,031	0,031
75%	24,8	0,9	0,038	0,048
50%	0,5	2,1	0,041	0,03
25%	2,1	2,4	0,046	0,038
0%	14,8	2,5	0,049	0,025



Slika 13. Toksičnost azitromicina tokom UV-C/H₂O₂ i UV-C/S₂O₈²⁻ procesa



Slika 14. Biorazgradivost azitromicina tokom UV-C/H₂O₂ i UV-C/S₂O₈²⁻ procesa

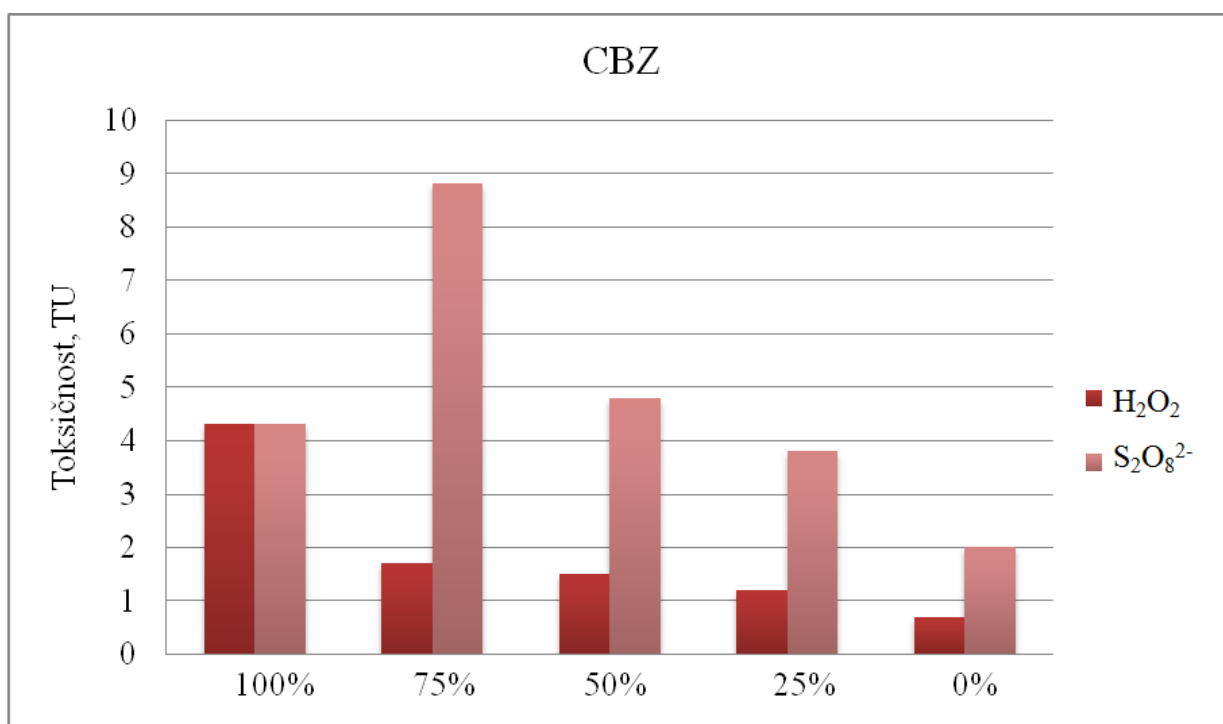
4.2.2. KARBAMAZEPIN (CBZ)

CBZ je triciklički antiepileptični lijek. Metabolizam CBZ odvija kroz djelomičnu epoksilaciju s formiranjem derivata epoksida s naknadnim cijepanjem epoksidnog prstena [70]. Na slikama 15. i 16 i u tablici 22 prikazane su vrijednosti toksičnosti i biorazgradivosti za produkte nastale razgradnjom karbamazepina te su uspoređene sa vrijednostima dobivenima za čisti spoj.

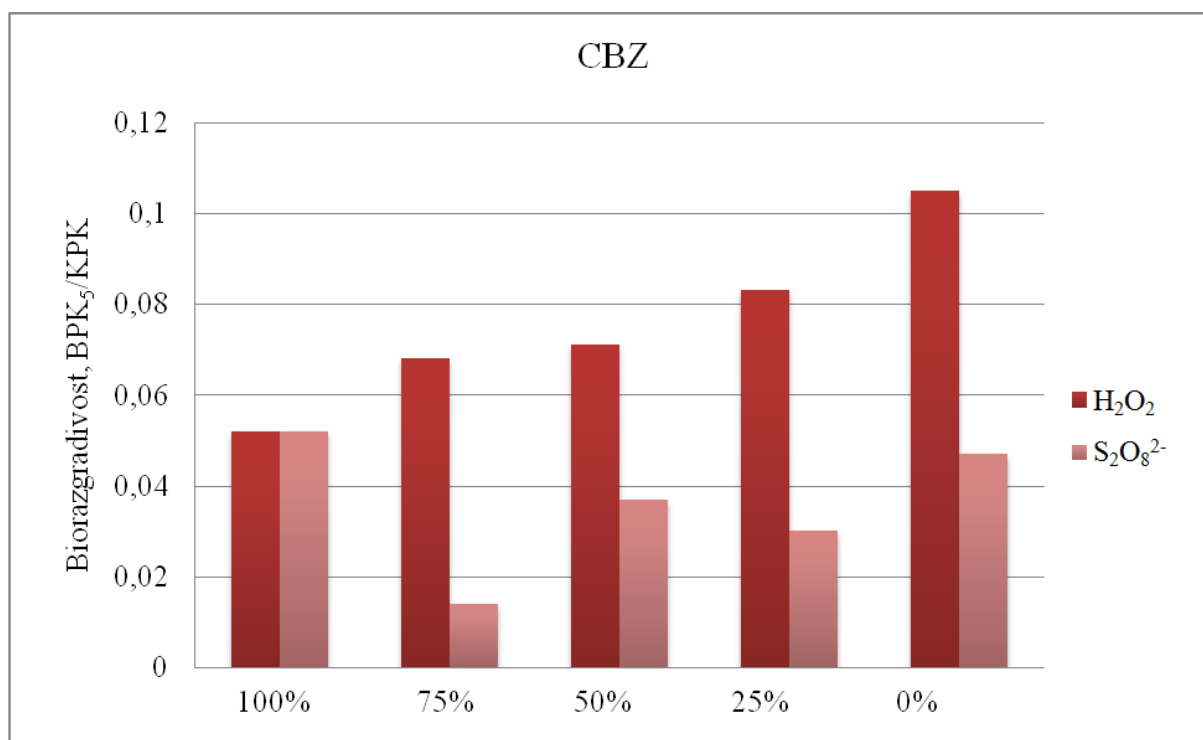
Prilikom UV-C/S₂O₈²⁻ procesa dolazi do smanjenja biorazgradivosti te prvotnog povećanja toksičnosti, slika 15. Porast toksičnosti moguće je objasniti generiranjem slobodnih SO₄⁻ radikala koji reagiraju sa olefinskom dvostrukom vezom na centralnom heterocikličkom prstenu stvarajući produkte toksičnije od CBZ-a: dihidro-10-hidrokarbamazepin i karbamazepin-10,11-epoksid. Dva vanjska aromatska prstena ostaju inertna. Također mogu nastati akridin-9-karbaldehid i akridin koji su od prije poznati po svom izrazito toksičnom djelovanju. Konačni pad toksičnosti vidljiv u dijagramu, uzrokovan je početkom mineralizacije organskih spojeva [71]. UV-C/H₂O₂ proces se pokazao kao poprilično efektivan. Toksičnost se smanjila za 47% dok se je biorazgradivost značajno povećala.

Tablica 22. Toksičnost i biorazgradivost karbamazepina

Rezidual	Toksičnost, TU		Biorazgradivost, BPK5/KPK	
	UV-C/H ₂ O ₂	UV-C/S ₂ O ₈ ²⁻	UV-C/H ₂ O ₂	UV-C/S ₂ O ₈ ²⁻
100%	4,3	4,3	0,052	0,052
75%	1,7	8,8	0,068	0,014
50%	1,5	4,8	0,071	0,037
25%	1,2	3,8	0,083	0,03
0%	0,7	2	0,105	0,047



Slika 15. Toksičnost karbamazepina tokom UV-C/H₂O₂ i UV-C/S₂O₈²⁻ procesa



Slika 16. Biorazgradivost karbamazepina tokom UV-C/H₂O₂ i UV-C/S₂O₈²⁻ procesa

4.2.3. DIKLOFENAK (DCF)

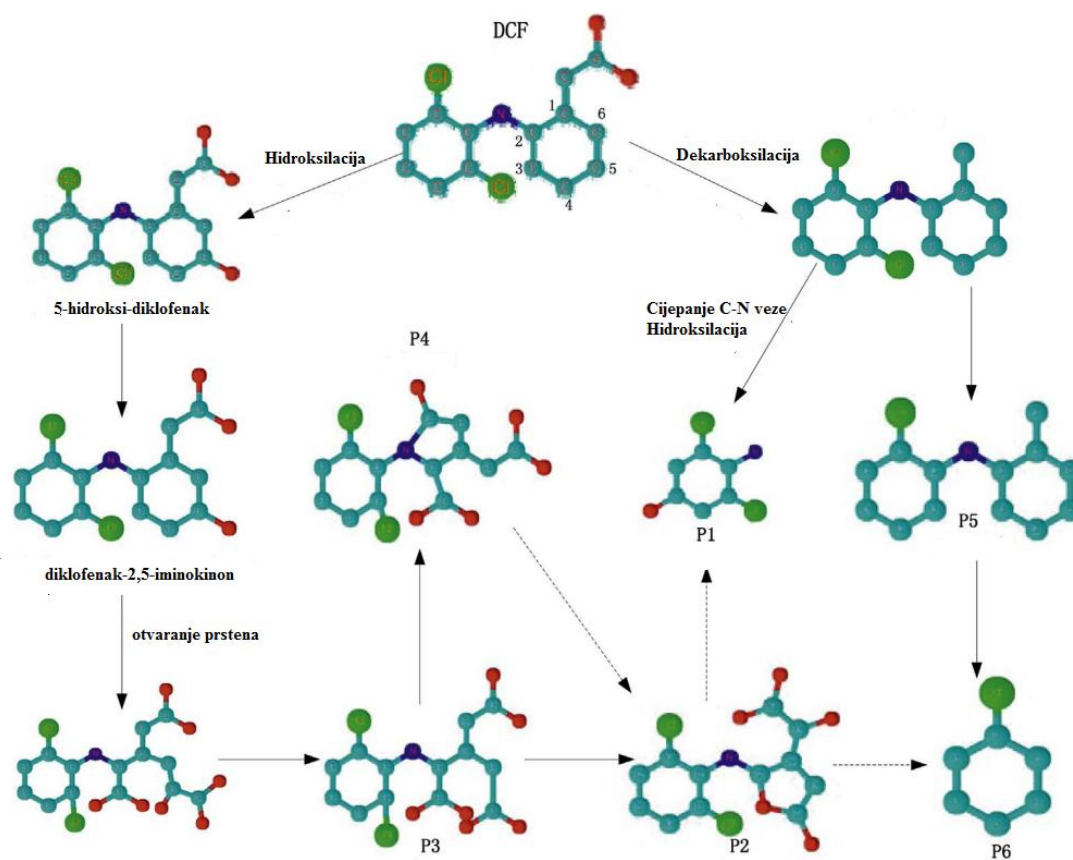
DCF (2-[(2,6-diklorofenil)amino]feniloctena kiselina) je nesteroidni protuupalni lijek. Derivat je feniloctene kiseline te ima protuupalna, analgetska i antiseptička svojstva [72]. U tablici 23 prikazane su vrijednosti toksičnosti i biorazgradivosti za produkte nastale razgradnjom diklofenaka te su uspoređene sa vrijednostima dobivenima za čisti spoj.

Razgradnja DCF-a može teći na dva načina, slika 17. Prvi način je hidroksilacijom C₅ atoma u molekuli DCF-a pri čemu nastaje intermedijar 5-hidroksi-diklofenak. 5-hidroksi-diklofenak je spoj visoke reaktivnosti te može doći do njegove daljnje transformacije u diklofenak-2,5-iminokinon. Novonastali spoj nije stabilan te dolazi do lakog radikalskog napada na C₃=C₄ olefinsku vezu. Daljnja razgradnja teče kroz višestupanjske procese koji uključuju otvaranje prstena, dekarboksilaciju, hidroksilaciju te reakcije cikliranja čime nastaje niz produkata.

Drugi način je dekarboksilacijom -COOH grupe. Nastaje intermedijar na kojemu se istodobno mogu odvijati reakcije radikalskog napada na C-Cl vezu i reakcije cijepanja C-N veze i hidroksilacije intermedijara.

Provođenjem UV-C/H₂O₂ dolazi do značajnog pada toksičnosti što sugerira da je došlo do procesa dehalogenacije. Biorazgradivost produkata se povećala što ukazuje na nastajanje

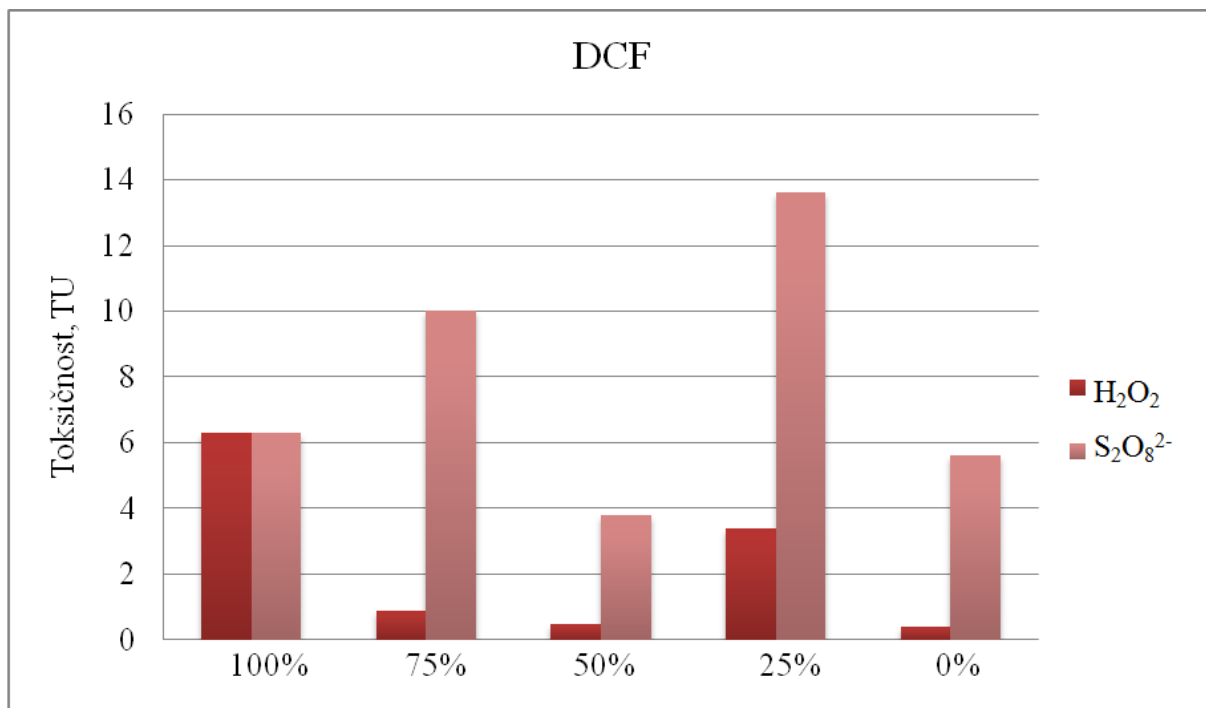
manje toksičnih produkata i visoku efikasnost procesa. UV-C/S₂O₈²⁻ proces se nije pokazao izričito efikasan jer dolazi do stvaranja intermedijara veće ili slične toksičnosti onoj DCF-a. Biorazgradivost se malo povećala, ali je manja od one dobivene UV-C/H₂O₂ procesom^[73].



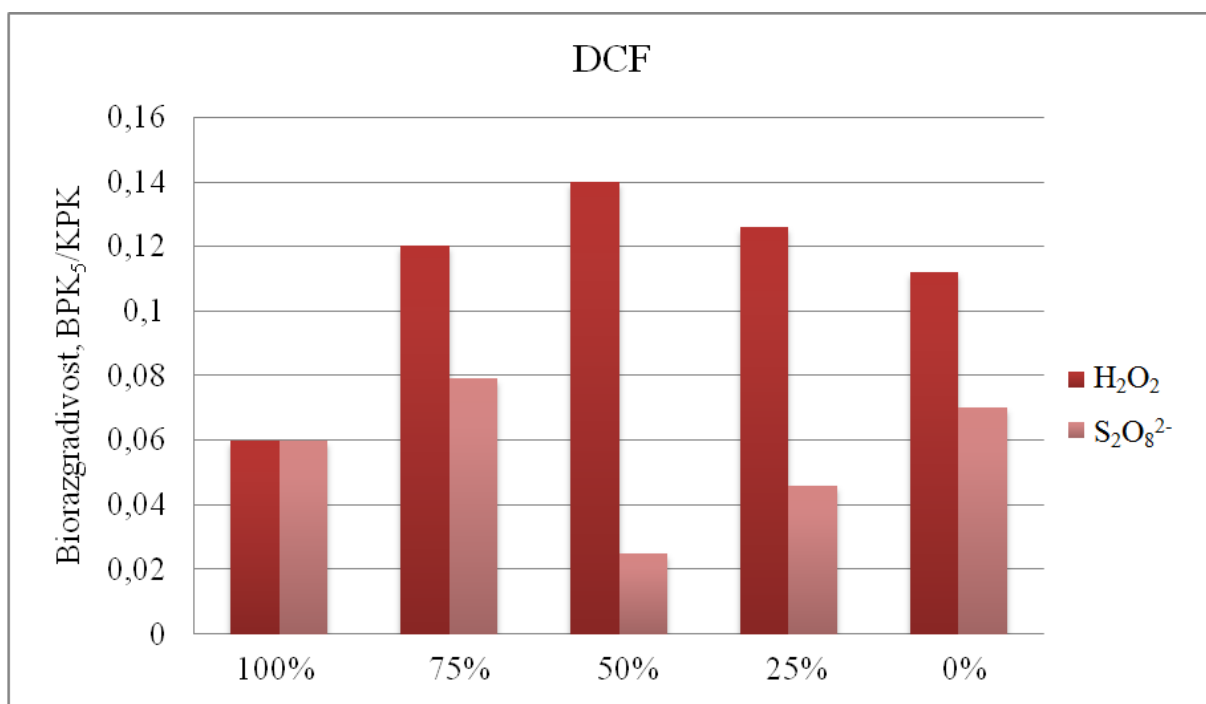
Slika 17. Razgradnja diklofenaka

Tablica 23. Toksičnost i biorazgradivost diklofenaka

Rezidual	Toksičnost, TU		Biorazgradivost, BPK5/KPK	
	UV-C/H ₂ O ₂	UV-C/S ₂ O ₈ ²⁻	UV-C/H ₂ O ₂	UV-C/S ₂ O ₈ ²⁻
100%	6,3	6,3	0,06	0,06
75%	0,9	10	0,12	0,079
50%	0,5	3,8	0,14	0,025
25%	3,4	13,6	0,126	0,046
0%	0,4	5,6	0,112	0,07



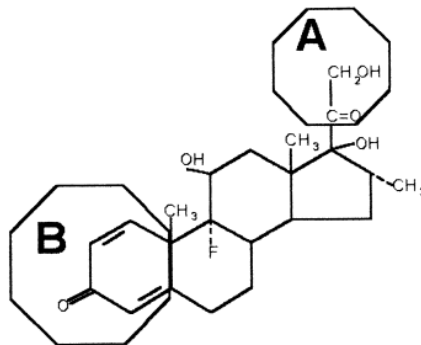
Slika 18. Toksičnost diklofenaka tokom UV-C/H₂O₂ i UV-C/S₂O₈²⁻ procesa



Slika 19. Biorazgradivost diklofenaka tokom UV-C/H₂O₂ i UV-C/S₂O₈²⁻ procesa

4.2.4. DEKSAMETAZON (DXT)

DXT je protuupalni 9-fluoro-glukokortikoid. Analog je kortikosteroidnih hormona.



Slika 20. Slaba mjesta u molekuli deksametazona

Do razgradnje DXT-a dolazi vrlo lako reakcijama oksidativnog tipa s hidroksilnim radikalima. Postoji više od jednog mehanizma razgradnje koji uključuju hidroksilaciju metilenskog dijela molekule (A) i kinonskog prstena (B) (slika.) U nekim slučajevima dolazi do gubitaka CO i molekule glioksala. Ovakav put razgradnje uzrokuje slabljenje molekule i gubitak strukturne stabilnosti te je poželjniji za bržu razgradnju.

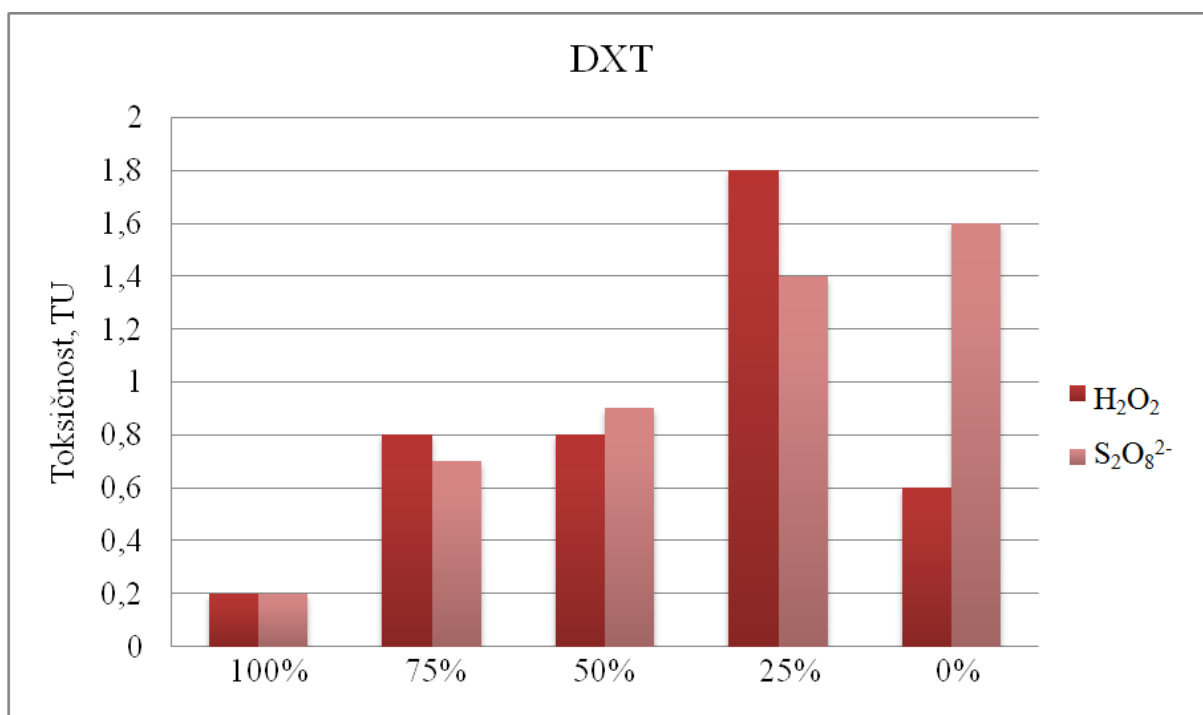
Još jedan od puteva razgradnje je dehalogenacijom fluora, odnosno supstitucijom fluora hidroksilnim radikalima.

Na slikama 21 i 22 te u tablici 24 prikazani su rezultati toksičnosti i biorazgradivosti početnog spoja te smjese razgradnih produkata.

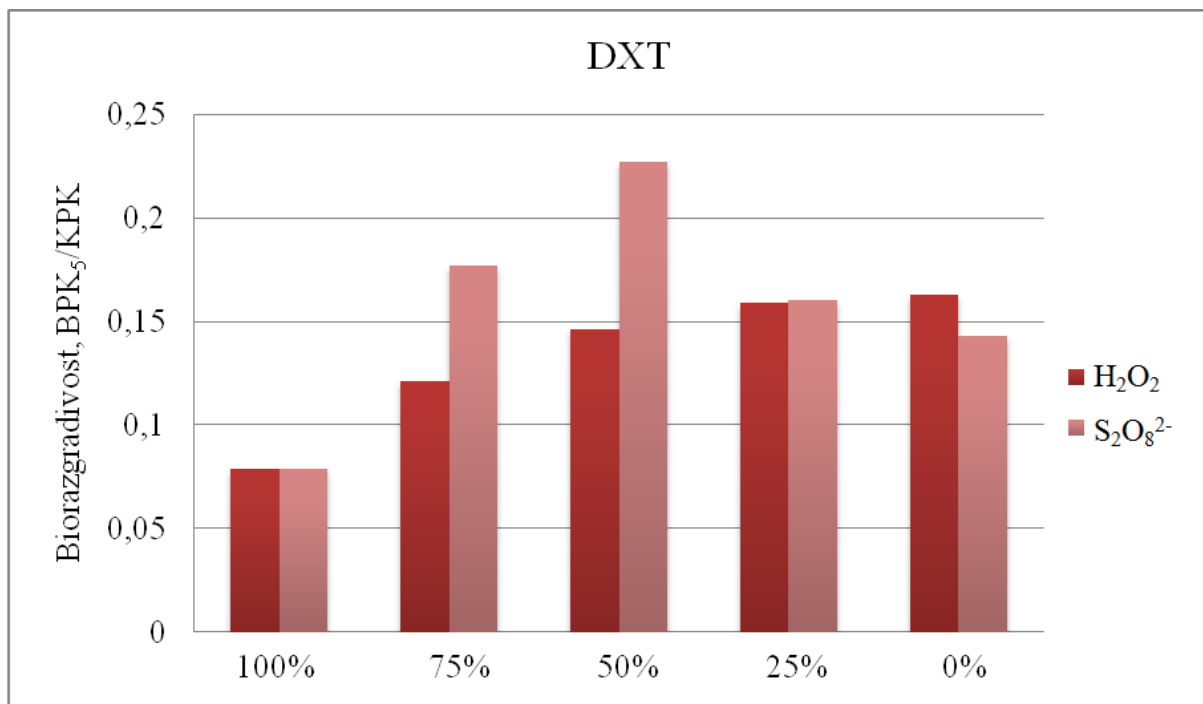
Razgradnjom DXT-a nastaju produkti veće toksičnosti od one izvornog spoja. Toksičnosti su slične za oba procesa. Biorazgradivost se povećala za oba procesa te je nešto veća prilikom UV-C/H₂O₂ procesa ^[74].

Tablica 24. Toksičnost i biorazgradivost deksametazona

Rezidual	Toksičnost, TU		Biorazgradivost, BPK5/KPK	
	UV-C/H ₂ O ₂	UV-C/S ₂ O ₈ ²⁻	UV-C/H ₂ O ₂	UV-C/S ₂ O ₈ ²⁻
100%	0,2	0,2	0,079	0,079
75%	0,8	0,7	0,121	0,177
50%	0,8	0,9	0,146	0,227
25%	1,8	1,4	0,159	0,16
0%	0,6	1,6	0,163	0,143



Slika 21. Toksičnost deksametazona tokom UV-C/H₂O₂ i UV-C/S₂O₈²⁻ procesa



Slika 22. Biorazgradivost deksametazona tokom UV-C/H₂O₂ i UV-C/S₂O₈²⁻ procesa

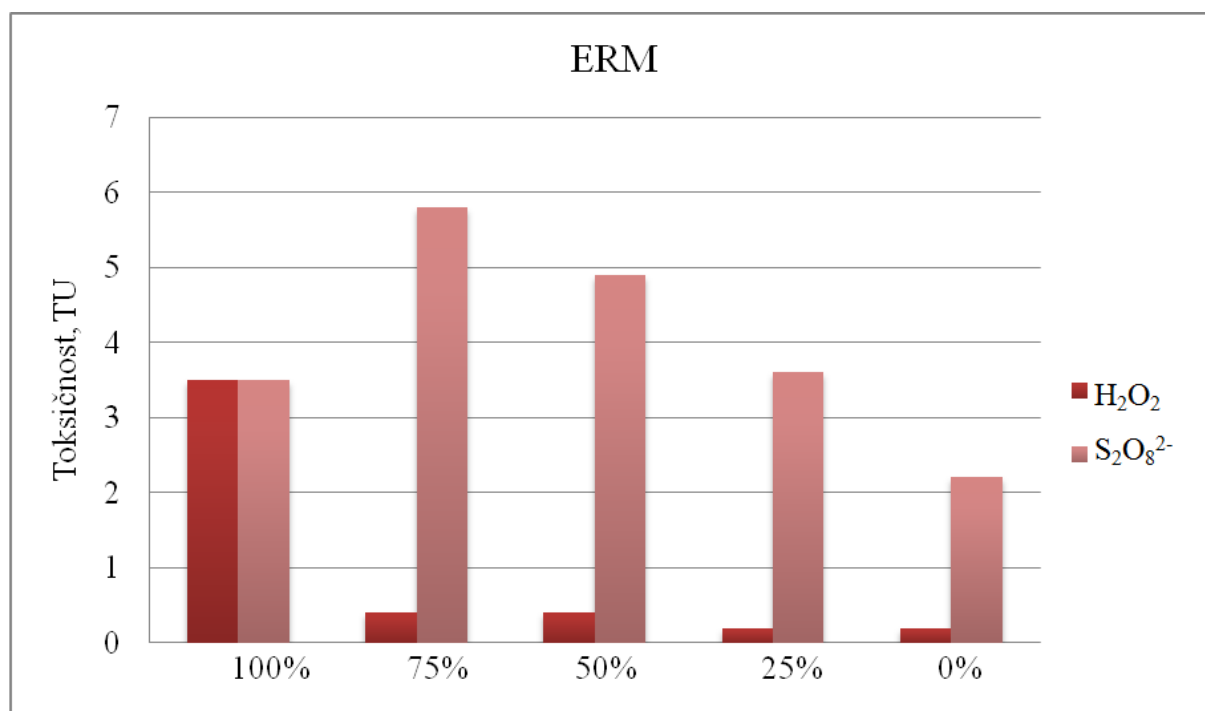
4.2.5. ERITROMICIN (ERM)

ERM, kao i AZT spada u skupinu makrolidnih antibiotika, stoga dijele slične puteve razgradnje. Molekula ERM-a sadrži 14-eročlani laktoski prsten povezan sa šećerima kladinozom i dezosaminom. Kladinoza je neutralni šećer vezan na položaj C₃, dok je dezosamin dimetilamin šećer vezan na položaj C₅. Radikalnim napadom dolazi do strukturnih promjena na šećernim dijelovima molekule te u nekim dijelovima polihidroksilaktoskog prstena, dok laktoski prsten ostaje očuvan.

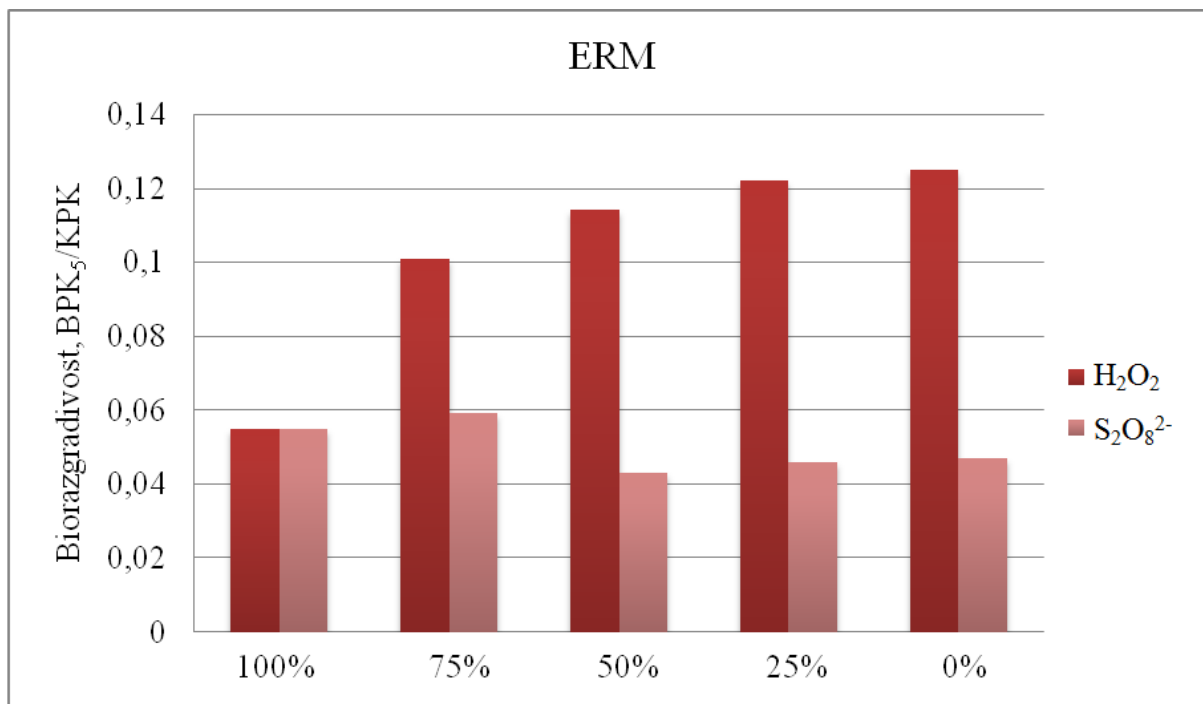
Na slikama 23 i 24 te u tablici 25 prikazani su rezultati toksičnosti i biorazgradivosti početnog spoja te smjese razgradnih produkata. Za oba procesa (UV-C/H₂O₂ i UV-C/S₂O₈²⁻) dolazi do pada toksičnosti, dok se povećanje biorazgradivosti UV-C/H₂O₂ procesom može pripisati razgradnji šećernih dijelova molekule ^[75].

Tablica 25. Toksičnost i biorazgradivost eritromicina

Rezidual	Toksičnost, TU		Biorazgradivost, BPK5/KPK	
	UV-C/H ₂ O ₂	UV-C/S ₂ O ₈ ²⁻	UV-C/H ₂ O ₂	UV-C/S ₂ O ₈ ²⁻
100%	3,5	3,5	0,055	0,055
75%	0,4	5,8	0,101	0,059
50%	0,4	4,9	0,114	0,043
25%	0,2	3,6	0,122	0,046
0%	0,2	2,2	0,125	0,047



Slika 23. Toksičnost eritromicina tokom UV-C/H₂O₂ i UV-C/S₂O₈²⁻ procesa



Slika 24. Biorazgradivost eritromicina tokom UV-C/H₂O₂ i UV-C/ S₂O₈²⁻ procesa

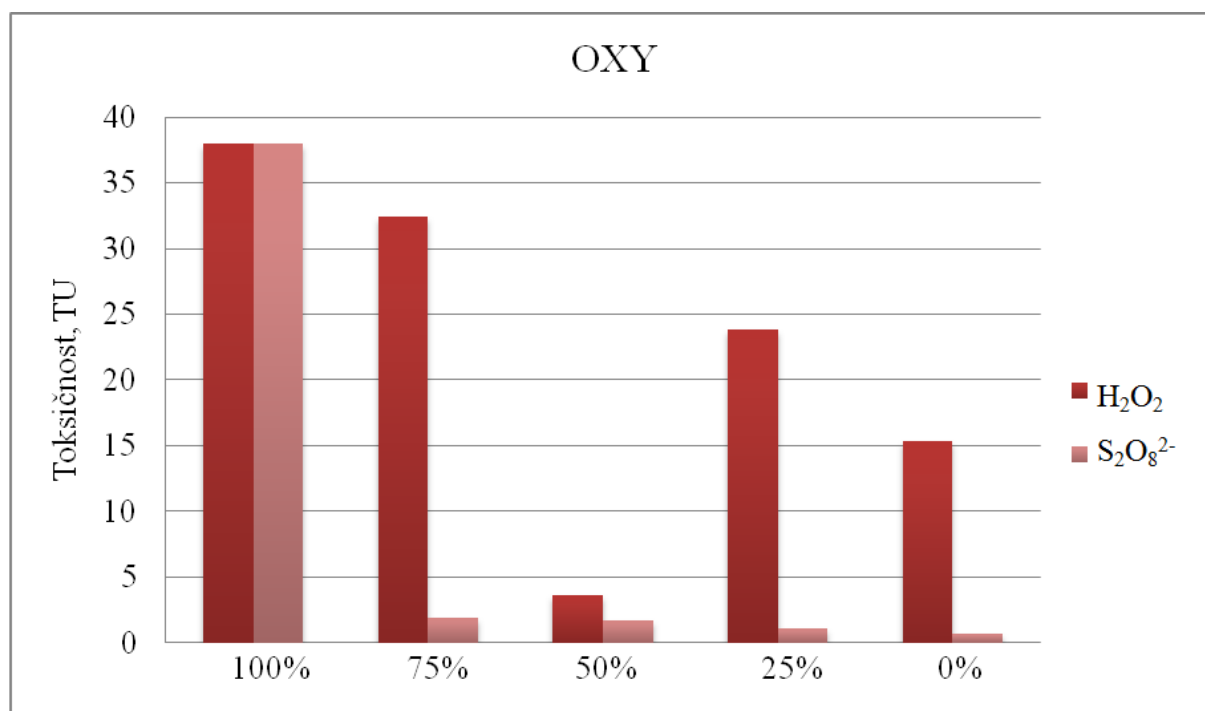
4.2.6. OKSITETRACIKLIN (OXY)

OXY je antimikrobno sredstvo iz klase tetraciklina. Na slikama 25 i 26 i u tablici 26 prikazane su vrijednosti toksičnosti i biorazgradivosti za produkte nastale razgradnjom oksitetraciklina te su uspoređene sa vrijednostima dobivenima za čisti spoj.

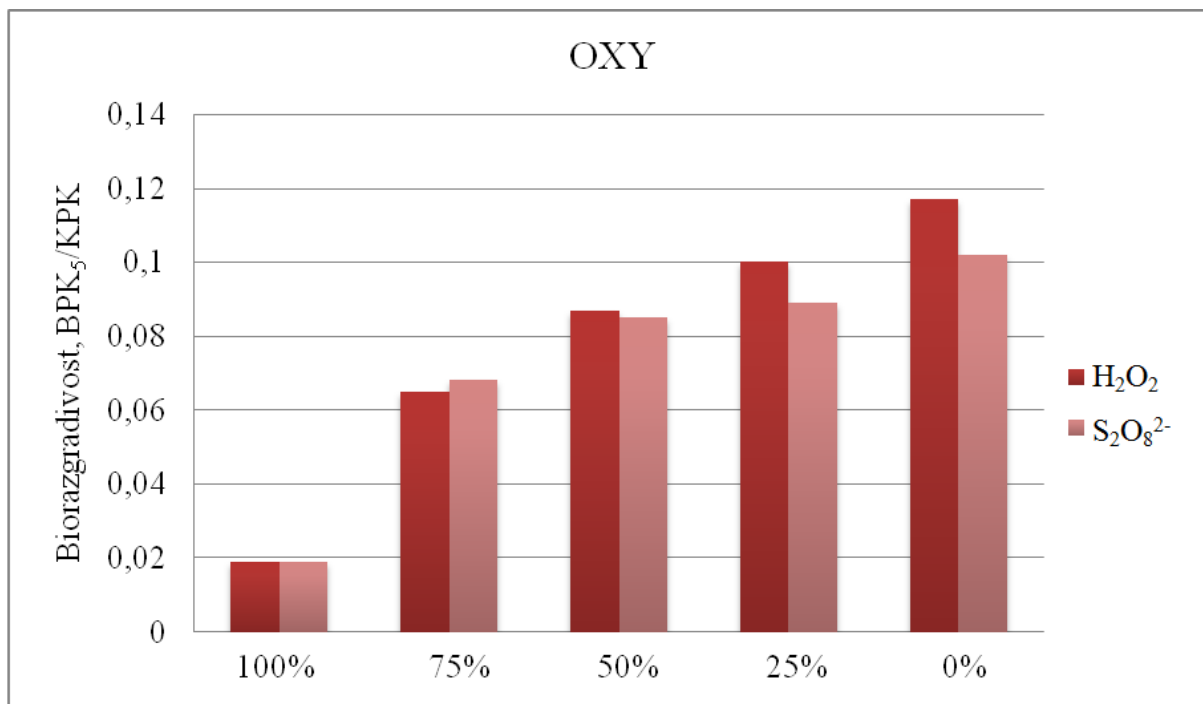
Molekula OXY-a vrlo lako podliježe napadima hidroksilnih radikala. Razgradni mehanizam za oba procesa je isti što se vidi iz tablice 26 i slike 26. Do reakcija dolazi uglavnom adicijom hidroksilnih radikala na dvostruku vezu. Najosjetljivija mjesta u molekuli su aromatski prsteni i keto/enolne skupine (C₁-C₃ i C₁₁-C₁₂ mjesta) jer dolazi do vezanja hidroksilnih radikala na dvostruku vezu ^[76]. Kao glavni produkt fotolitičke razgradnje nastaje 5a, 6-anhidrotetraciklin (AHTC). Kao drugi veći produkt nastaje 4-epi-anhidrotetraciklin (E-AHTC)^[77]. Ovi spojevi pokazuju svojstvo veće biorazgradivosti za oba procesa. Toksičnost nastalih produkata je manja od toksičnosti OXY-a za oba procesa.

Tablica 26. Toksičnost i biorazgradivost oksitetraciklina

Rezidual	Toksičnost, TU		Biorazgradivost, BPK5/KPK	
	UV-C/H ₂ O ₂	UV-C/S ₂ O ₈ ²⁻	UV-C/H ₂ O ₂	UV-C/S ₂ O ₈ ²⁻
100%	38	38	0,019	0,019
75%	32,4	1,9	0,065	0,068
50%	3,6	1,7	0,087	0,085
25%	23,8	1,1	0,1	0,089
0%	15,3	0,7	0,117	0,102



Slika 25. Toksičnost oksitetraciklina tokom UV-C/H₂O₂ i UV-C/ S₂O₈²⁻ procesa



Slika 26. Biorazgradivost oksitetraciklina tokom UV-C/H₂O₂ i UV-C/ S₂O₈²⁻ procesa

4.3. USPOREDBA PESTICIDA I FARMACEUTIKA

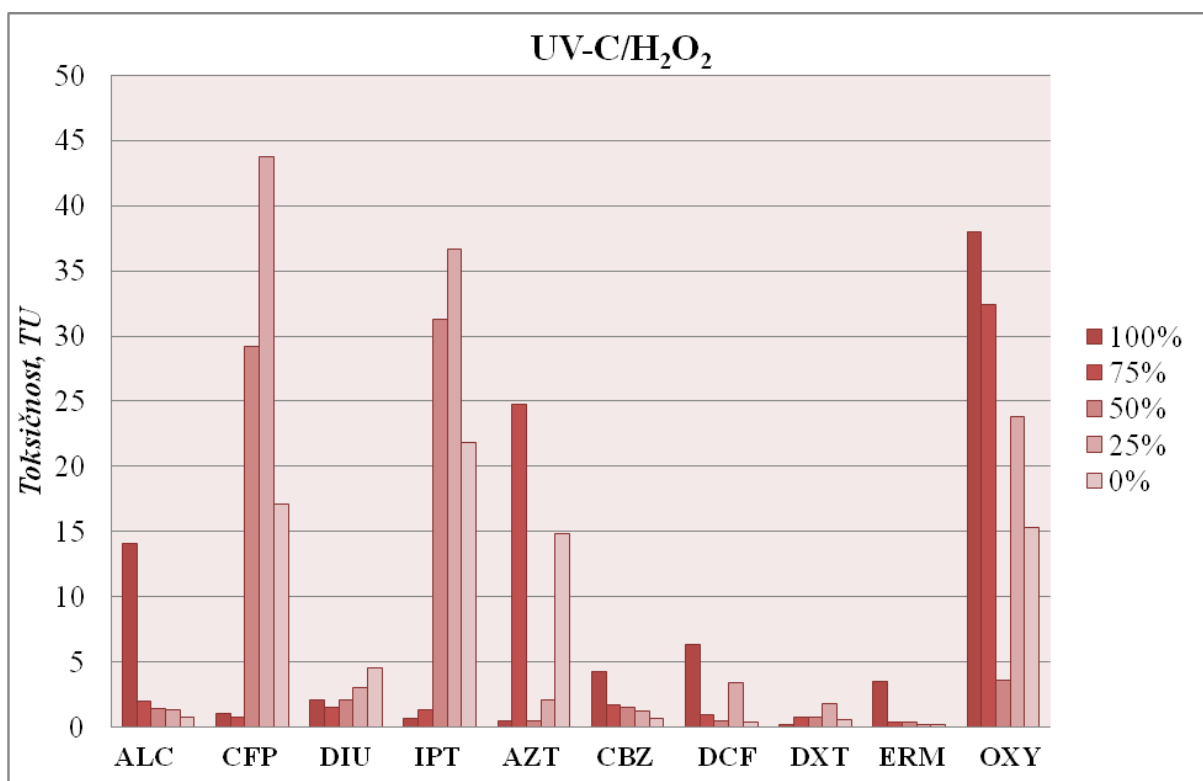
Sa slika 28, 29, 30 i 31 može se uočiti kako pesticidi pokazuju veću toksičnost i biorazgradivost od farmaceutika. Tokom procesa, biorazgradivost pesticida uglavnom pada, dok za farmaceutike raste. Ovakve razlike u toksičnosti i biorazgradivosti poglavito proizlaze iz činjenice da su ovi spojevi kreirani u različite svrhe.

Farmaceutici su dizajnirani tako da imaju specifičan fiziološki i farmakološki učinak na ljude i životinje. Iz tog razloga ne čudi svojstvo njihove male biorazgradivosti i niske toksičnosti s obzirom na to da se njihova svojstva ne bi smjela previše mijenjati prilikom konzumacije. Kao iznimka, iskače farmaceutik OXY. Čisti spoj je izrazito toksičan, ali njegovom razgradnjom dolazi do drastičnog pada toksičnosti.

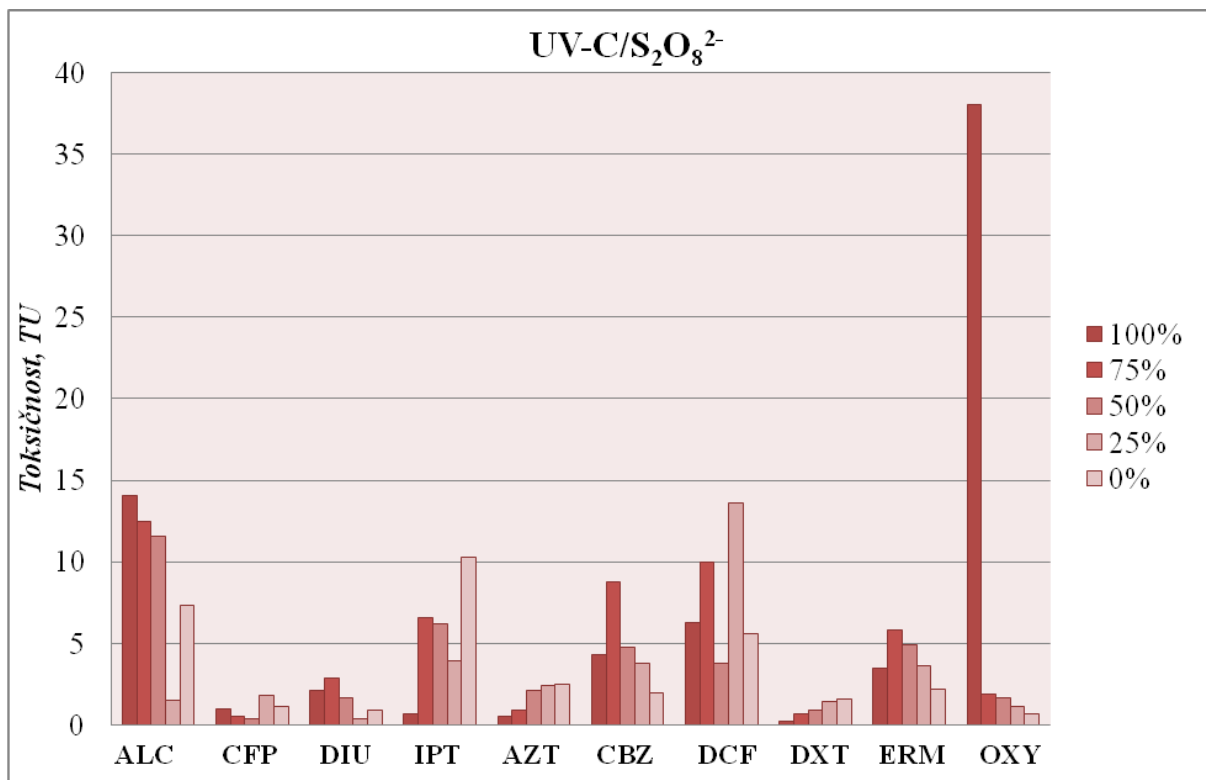
Za razliku od farmaceutika, pesticidi su spojevi dizajnirani za zaštitu biljaka i životinja od štetnih organizama. Iz tog razloga pesticidi imaju visoke toksičnosti čistih spojeva. Njihovom razgradnjom nastaju manje toksični produkti u usporedbi s čistim spojevima, ali su u pravilu ti produkti i dalje toksičniji nego produkti nastali razgradnjom farmaceutika. U

obliku čistog spoja, najtoksičniji pesticid je ALC, ali razgradnjom drugih pesticida nastaju znatno toksičniji produkti.

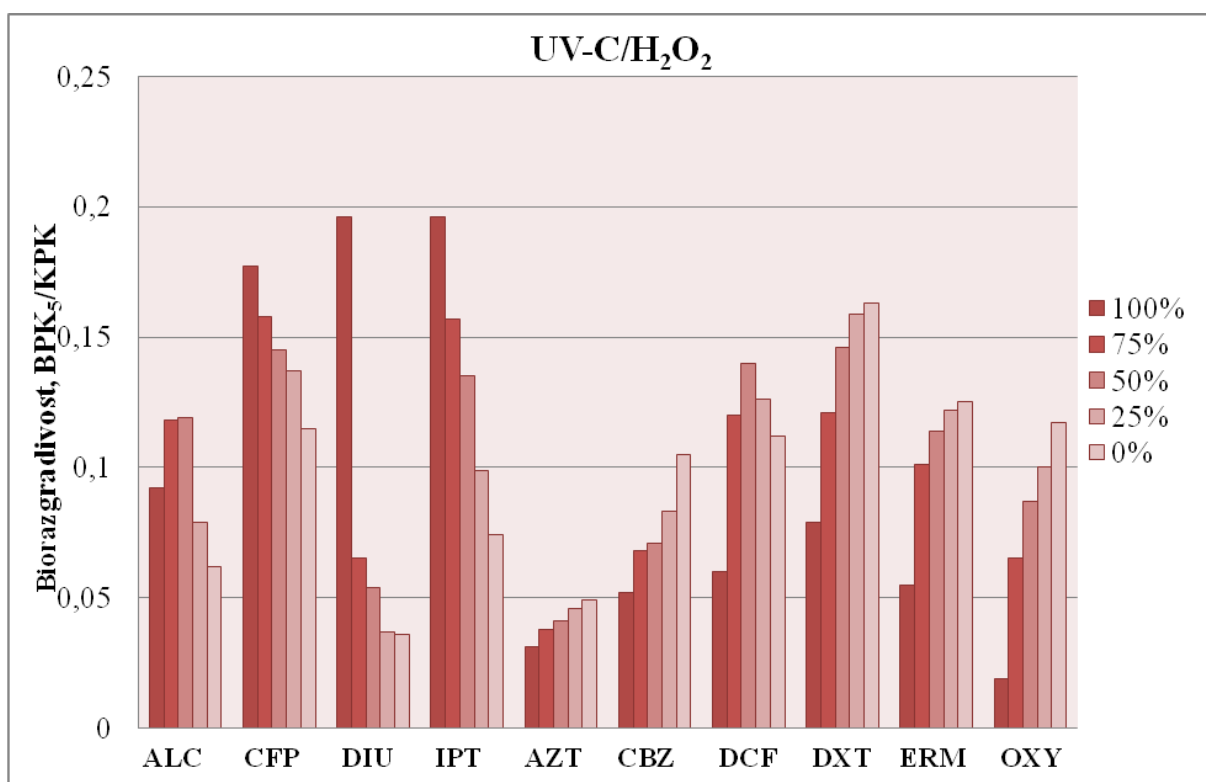
Svi čisti spojevi su slabo biorazgradivi jer im je odnos BPK₅/KPK manji od 0,2. Prilikom razgradnje UV-C/S₂O₈²⁻ procesom, jedino CFP i DXT formiraju produkte koji pokazuju svojstvo spore biorazgradnje, slika 31. Biorazgradivost konačnih produkata nastalih iz ALC-a, CFP-a, DIU-a, IPT-a je manja od biorazgradivosti njihovih čistih spojeva, slike 30 i 31. Razgradnjom CFP-a, DIU-a, IPT-a, DXT-a i AZT-a nastaju konačni produkti toksičniji od čistog spoja, slike 28 i 29. Također se može uočiti kako toksičnost spojeva koji u sebi sadrže klor nakon njegove dehalogenacije pada. Vidljivo je kako je UV-C/S₂O₈²⁻ proces bolji za razgradnju pesticida, dok je UV-C/H₂O₂ proces bolji za razgradnju farmaceutika.



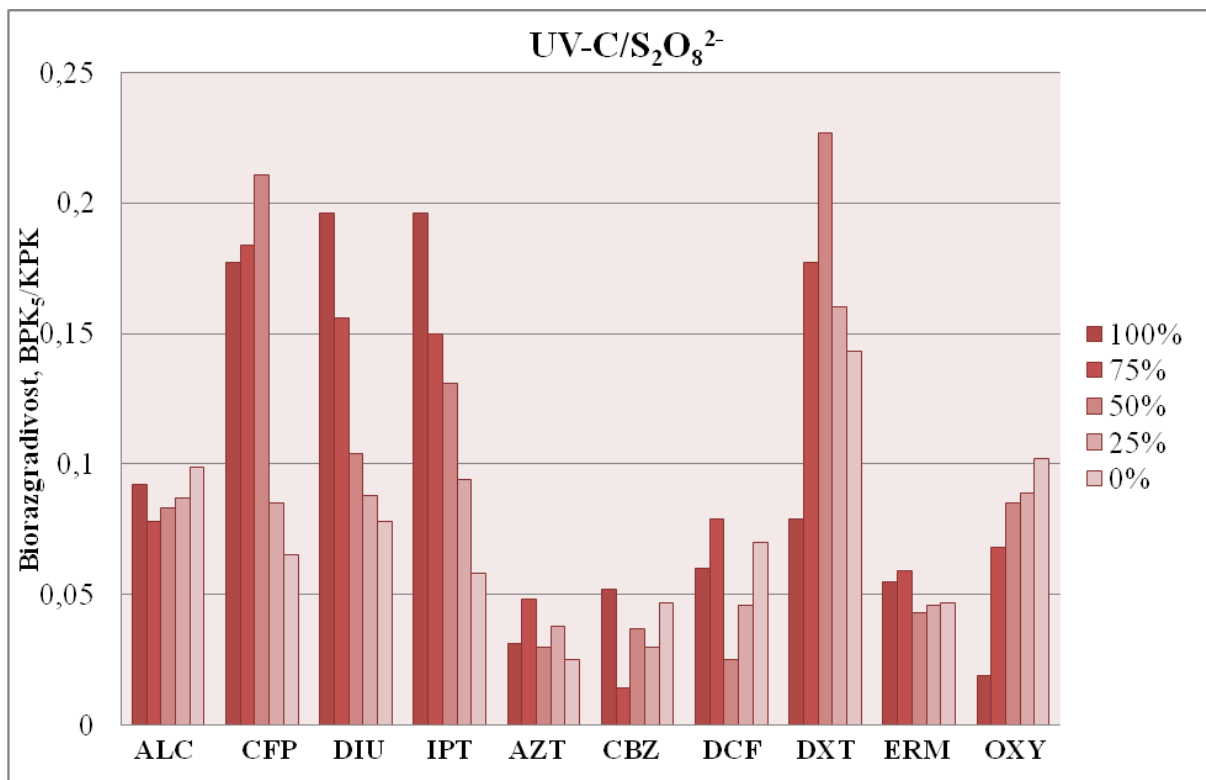
Slika 28. Toksičnost pesticida i farmaceutika tokom UV-C/H₂O₂ procesa



Slika 29. Toksičnost pesticida i farmaceutika tokom UV-C/S₂O₈²⁻ procesa



Slika 30. Biorazgradivost pesticida i farmaceutika tokom UV-C/H₂O₂ procesa



Slika 31. Biorazgradivost pesticida i farmaceutika tokom UV-C/S₂O₈²⁻ procesa

5.ZAKLJUČAK

Temeljem dobivenih rezultata može se zaključiti:

1. Razgradni produkti UV-C/H₂O₂ procesa manje su toksični od produkata nastalih UV-C/S₂O₈²⁻ procesom
2. UV-C/S₂O₈²⁻ proces je bolji za razgradnju pesticida
3. UV-C/H₂O₂ proces je bolji za razgradnju farmaceutika
4. Najtoksičniji pesticid je ALC, a najtoksičniji farmaceutik je OXY.
5. Razgradnom CFP-a, DIU-a, IPT-a, DXT-a i AZT-a nastaju konačni produkti toksičniji od čistog spoja.
6. Najmanju toksičnost pokazao je AZT
7. Većina spojeva nisu pokazali svojstvo biorazgradnje. Njihova razgradnja bi se potencijalno mogla poboljšati primjenom nekog drugog naprednog oksidacijskog procesa.

Daljnje studije bi se trebale okrenuti sinergičkom djelovanju mješavina prioriternih onečišćavala u realnim vodenim sustavima.

6. LITERATURA

1. J. Wilkinson, P. S. Hooda, J. Barker, S. Barton, J. Swinden, Occurrence, fate and transformation of emerging contaminants in water: An overarching review of the field, *Environmental Pollution* 231 (2017), 954-970.
2. Direktiva 2013/39 / EU Europskog parlamenta i Vijeća od 12. kolovoza 2013. o izmjeni direktiva 2000/60 / EZ i 2008/105 / EZ or odnosu na prioretne tvari u području vodne politike.
3. M. Petrović, J. Radajenovic, D. Barcelo, Advanced Oxidation Processes (AOPs) applied for wastewater and drinking water treatment. elimination of pharmaceuticals, *The Holistic Approach to Environment* 1 (2011) 2, 63-74.
4. M. Klavarioti, D. Mantzavinos, D. Kassinos, Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes, *Environment International* 35 (2009), 402–417.
5. R. Naidu, V. A. A. Espana, Y. Liu, J. Jit, Emerging contaminants in the environment: Risk-based analysis for better management, *Chemosphere* 154 (2016), 350–357.
6. D.J. Lapworth, N. Baran, M.E. Stuar, R.S. Ward, Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence, *Environmental Pollution* 163 (2012), 287-303.
7. C. Sophia A., E. C. Lima, Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 150 (2018), 1–17.
8. W.C. Li, Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil, *Environmental Pollution* 187 (2014), 193-201.
9. V. Silva, H. G.J. Mol, P. Zomer, M. Tienstra, C. J. Ritsema, V. Geissen, Pesticide residues in European agricultural soils – A hidden reality unfolded, *Science of the Total Environment* 653 (2019), 1532–1545.
10. URL:http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Archive:Agri-environmental_indicator_-_pesticide_pollution_of_water&oldid=331951 (pristup: 13.03.2018.)

11. P. C Jepson, Pesticides, Uses and Effects of, Encyclopedia of Biodiversity, *Elsevier Inc.* (2001), 509-522.
12. R. S. Mangipudy, H. M. Mehendale, Alachlor, Encyclopedia of Toxicology, *Elsevier Inc.* (2014), 58-60.
13. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/alachlor> (pristup: 14.03.2018.)
14. J Liu, Diuron, Encyclopedia of Toxicology, *Elsevier Inc.* (2014), 215-216.
15. URL:<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3120#section=Top> (pristup: 15.03.2018.)
16. World Health organisation, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality, 2nd ed. Vol.2. Health criteria and other supporting information. World Health Organization, Geneva, 1996.
17. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/36679> (pristup: 18.03.2018.)
18. URL: https://www.chemsrc.com/en/cas/34123-59-6_238036.html (pristup: 20.03.2018.)
19. URL: <https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp83.pdf> (pristup: 09.05.2018.)
20. URL:<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Chlorfenvinphos#section=Top> (pristup: 15.04.2018.)
21. URL:<https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/a?dbs+hsdb:@term+@DOCNO+1540> (pristup: 23.04.2018.)
22. C. Fernandez, EM Beltran, Pharmaceuticals Effects in the Environment, *Elsevier Inc* (2014), 844-848.
23. Charles H. Ballow and Guy W. Amsden, AZITHROMYCIN: THE FIRSTAZALIDE ANTIBIOTIC, *The Annals of Pharmacotherapy* Volume 26 (1992), 1253-1261.
24. K. Kümmerer, Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part I, *Chemosphere* 75 (2009), 417–434.
25. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/447043> (pristup: 09.05.2018.)
26. D.Jelić, R. Antolović, From Erythromycin to Azithromycin and New Potential Ribosome-Binding Antimicrobials, *Antibiotics* (2016), 1-13.

27. DJ Roberts, Erythromycin, Encyclopedia of Toxicology, *Elsevier Inc.* (2014), 453-458.
28. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/12560> (pristup:20.10.2018.)
29. JCY Lo, Carbamazepine, Encyclopedia of Toxicology, *Elsevier Inc.* (2014), 665-667.
30. URL:<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2554#section=Top>
(pristup:20.10.2018.)
31. Q .Chen, D. Zielinski, J. Chen, A. Koski, D. Werst, S. Nowak, A validated, stability-indicating HPLC method for the determination of dexamethasone related substances on dexamethasone-coated drug-eluting stents, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 48 (2008) 732–738.
32. URL:https://www.accessdata.fda.gov/drugsatfda_docs/nda/2009/022315s000_PharmR.pdf (pristup:22.10.2018.)
33. M. Pazoki, M.Parsa, M.Sc.Student, R. Farhadpour, M.Sc.Studentc, Removal of the hormones dexamethasone (DXM) by Ag doped on TiO₂ photocatalysis, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4 (2016) 4426–4434.
34. URL:<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5743#section=Top>
(pristup:20.10.2018.)
35. G. N. Sharma, S. Rasania, P. Dadhaniya, C. Patel, K. Vachhani, ASSESSMENT OF 28 DAYS REPEATED ADMINISTRATION TOXICITY PROFILE OF DEXAMETHASONE PALMITATE INJECTION, *Journal of NPA*, (2014), 9-19.
36. E. B Rodrigues, M. E. Farah, J. M. Bottós, F. B. Aggio, Nonsteroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) in the treatment of retinal diseases, *Retinal Pharmacotherapy* (2010), 196–200.
37. NL. Richard, M. Gilbert, M. Taggart, V. Naidoo, A Cautionary Tale: Diclofenac and Its Profound Impact on Vultures, Encyclopedia of the Anthropocene, *Elsevier Inc.* (2018), 247-255.
38. UTL:<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/diclofenac#section=Top>
(pristup:05.11.2018.)

39. X. Lu, Y. Shao, 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.
40. I. Chopra, Tetracyclines. Antibiotic and Chemotherapy (2010), 344–355.
41. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/oxytetracycline#section=Top> (pristup:20.10.2018.)
42. S. Boleas, C. Alonso, J. Pro, C. Fernandez, G. Carbonell, J. V. Tarazona, Toxicity of the antimicrobial oxytetracycline to soil organisms in a multi-species-soil system (MS-3) and influence of manure co-addition, *Journal of Hazardous Materials* 122 (2005), 233–241.
43. Z. Chi, R. Liu, H. Zhang, Potential enzyme toxicity of oxytetracycline to catalase, *Science of the Total Environment* 408 (2010), 5399–5404.
44. J. L. Wang , L. J. Xu, Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Formation of Hydroxyl Radical and Application, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* (2012), 251–325.
45. M. I. Litter, Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment, *Hdb Env Chem* Vol. 2, Part M (2005), 325–366.
46. Stefan, M. I., Advanced Oxidation Processes for Water Treatment – Fundamentals and Applications, IWA Publishing, London, 2018, str. 429-455.
47. J. C. Mierzwa, R. Rodrigues, A.C.S.C. Teixeira, UV-Hydrogen Peroxide Processes, Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment (2018), 13–48.
48. M. I. Stefan, Advanced Oxidation Processes for Water Treatment, *Water Intelligence Online* (2017), 429-454.
49. Q. Zhang, J.Chen, C. Dai, Y.Zhang ,X.Zhou, Degradation of carbamazepine and toxicity evaluation using the UV/persulfate process in aqueous solution, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* (2014), 701-708
50. M.Farre, E. Martinez, M.-D. Hernando, A. Fernandez-Alba, J. Fritz, E. Unruh, O. Mihail, V. Sakkasf, A. Morbey, T. Albanis, F. Brito, P. D. Hansen, D. Barcel, European ring exercise on water toxicity using different bioluminescence inhibition

- tests based on *Vibrio fischeri*, in support to the implementation of the water framework directive, *Talanta* 69 (2006), 323–333.
51. NN 153/09., 63/11., 130/11. i 56/13, Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 153/09., 63/11., 130/11. i 56/13)
52. S.Parasuraman, Toxicological screening, *Journal of Pharmacology and Pharmacotherapeutics* (2011), 74-79.
53. S. C. Gad, LD50/LC50 (Lethal Dosage 50/Lethal Concentration 50), Encyclopedia of Toxicology, Volume 3, 4 *Elsevier Inc* (2014), 58–60.
54. G. A. Leblanc, Basics of Environmental Toxicology, A Textbook of Modern Toxicology, Vol.3 (2014), 463-478.
55. URL:<https://www.yesi.com/parameters/biochemical-oxygen-demand-bod>
(pristup:08.02.2019.)
56. Oller, I., S. Malato, and J.A. Sánchez-Pérez, Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review. *Science of The Total Environment* (2011), 4141-4166.
57. Garcia-Montano, J., et al., Environmental assessment of different photo-Fenton approaches for commercial reactive dye removal, *J Hazard Mater* (2006), 218-25.
58. Chamarro, E., A. Marco, and S. Esplugas, Use of fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. *Water Research* (2001), 1047-1051.
59. URL:<https://www.yesi.com/parameters/biochemical-oxygen-demand-bod>
(pristup:08.02.2019.)
60. Woodard, Curran, Inc, Waste Characterization, *Industrial Waste Treatment Handbook* (2006), 83–126.
61. C.C. Wong, W. Chu, The Hydrogen Peroxide-Assisted Photocatalytic Degradation of Alachlor in TiO₂ Suspensions, *Environmental Science & Technology* 37(2010), 2310–2316.
62. M. Hincapie Perez, G. Penuela, M. I. Maldonado, O. Malato, P. Fernandez-Ibanez , I.Oller, W.Gernjak, S. Malato, Degradation of pesticides in water using solar advanced oxidation processes, *Environmental* 64 (2006), 272–281.

63. URL: <https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp83.pdf> (pristup: 25.4.2019.)
64. N. Klammerth, W. Gernjak, S. Malato, A. Agüera, B. Lendl, Photo-Fenton decomposition of chlorfenvinphos: Determination of reaction pathway, *Water Research* 43 (2009), 441–449.
65. J. Feng, Z. Zheng, J. Luan, J. Zhang, L. Wang, Degradation of diuron in aqueous solution by ozonation, *Journal of Environmental Science and Health* (2008), 576–587.
66. M.A. Oturan, N. Oturan, M.C. Edelahi, F. I. Podvorica, K.E. Kacemi, Oxidative degradation of herbicide diuron in aqueous medium by Fenton's reaction based advanced oxidation processes, *Chemical Engineering Journal* 171 (2011), 127–135.
67. N. Oturan, S. Trajkovska, M. A. Oturan, M. Couderchet, J.J. Aaron, Study of the toxicity of diuron and its metabolites formed in aqueous medium during application of the electrochemical advanced oxidation process "electro-Fenton", *Chemosphere* 73 (2008), 1550–1556.
68. H. D. Burrows, L.M. Canle, J. A. Santaballa, S. Steenken, Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 67 (2002), 71–108.
69. L. Tong, P. Eichhorn, S. Pérez, Y. Wang, D. Barceló, Photodegradation of azithromycin in various aqueous systems under simulated and natural solar radiation: Kinetics and identification of photoproducts, *Chemosphere* 83 (2011), 340–348.
70. J. Li, L. Dodgen, Q. Ye, J. Gan, Degradation Kinetics and Metabolites of Carbamazepine in Soil, *Environmental Science & Technology* 47 (2013), 3678–3684.
71. Q. Zhang, J. Chen, C. Dai, Y. Zhang, X. Zhou, Degradation of carbamazepine and toxicity evaluation using the UV/persulfate process in aqueous solution, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 90 (2014), 701–708.
72. B. Y. Z. Hiew, L. Y. Lee, X. J. Lee, S. Gan, S. Thangalazhy-Gopakumar, S. S. Lim, T.C.K. Yang, Adsorptive removal of diclofenac by graphene oxide: Optimization, equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* (2018), 1–13 .
73. X. Lu, Y. Shao, N. Gao, J. Chen, Y. Zhang, H. Xiang, Y. Guo, Degradation of diclofenac by UV-activated persulfate process: Kinetic studies, degradation pathways

- and toxicity assessments, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 141 (2017), 139–147.
74. P. Calza, E. Pelizzetti, M. Brussino, C. Baiocchi, Ion trap tandem mass spectrometry study of dexamethasone transformation products on light activated TiO₂ surface, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* 12 (2001), 1286–1295.
75. I. Michael-Kordatou, M. Iacovou, Z. Frontistis, E. Hapeshi, D. D. Dionysiou, D. Fatta-Kassinos, Erythromycin oxidation and ERY-resistant *Escherichia coli* inactivation in urban wastewater by sulfate radical-based oxidation process under UV-C irradiation, *Water Research* 85 (2015), 346–358.
76. Y. Liu, X. He, Y. Fu, D. D. Dionysiou, Degradation Kinetics and Mechanism of Oxytetracycline by Hydroxyl Radicalbased Advanced Oxidation Processes, *Chemical Engineering Journal*, (2015), 3-42.
77. T. Hasan, M. Allen, B.S. Cooperman, Anhydrotetracycline is a major product of tetracycline photolysis, *J. Org. Chem.* 50 (1985), 1755-1757.

7. ŽIVOTOPIS

Ema Blagus [REDACTED] Pohađala je Prirodoslovnu školu Vladimira Preloga, smjer kemijski tehničar do 2013. godine. Nakon završene srednje škole upisuje prediplomski studij smjer ekoinženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije. Odmah po završetku prediplomskog, upisuje diplomski studij na istom smjeru.