

# Uklanjanje novih onečišćivala iz vode naprednim oksidacijskim postupcima

---

**Smoljanić, Goran**

**Doctoral thesis / Doktorski rad**

**2024**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:129560>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-14**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu

Fakultet strojarstva i brodogradnje

Goran Smoljanić

**UKLANJANJE NOVIH ONEČIŠĆIVALA IZ  
VODE NAPREDNIM OKSIDACIJSKIM  
POSTUPCIMA**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2024.



Sveučilište u Zagrebu

Fakultet strojarstva i brodogradnje

Goran Smoljanić

# **UKLANJANJE NOVIH ONEČIŠĆIVALA IZ VODE NAPREDNIM OKSIDACIJSKIM POSTUPCIMA**

DOKTORSKI RAD

Mentor:  
izv. prof. dr. sc. Hrvoje Juretić

Zagreb, 2024.



University of Zagreb

Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture

Goran Smoljanić

**EMERGING CONTAMINANTS REMOVAL  
FROM WATER USING ADVANCED  
OXIDATION PROCESSES**

DOCTORAL THESIS

Supervisor:  
Hrvoje Juretić, PhD, Associate professor

Zagreb, 2024

## PODACI ZA BIBLIOGRAFSKU KARTICU

<b>UDK:</b>	628.19
<b>Ključne riječi:</b>	nova onečišćivala, napredni oksidacijski postupci, ultrazvuk visoke snage, ozon, gemfibrozil, epoksikonazol, QSAR
<b>Znanstveno područje:</b>	Tehničke znanosti
<b>Znanstveno polje:</b>	Strojarstvo
<b>Institucija u kojoj je rad izrađen:</b>	Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje
<b>Mentor rada:</b>	izv. prof. dr. sc. Hrvoje Juretić
<b>Broj stranica:</b>	165
<b>Broj slika:</b>	116
<b>Broj tablica:</b>	48
<b>Broj korištenih bibliografskih kartica:</b>	158
<b>Datum obrane:</b>	4. 10. 2024.
<b>Povjerenstvo:</b>	prof. dr. sc. Davor Ljubas, predsjednik izv. prof. dr. sc. Hrvoje Juretić, mentor dr. sc. Draženka Stipaničev, član
<b>Institucija u kojoj je rad pohranjen:</b>	Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje Nacionalna i sveučilišna knjižnica, Zagreb

*Bez muke nema nauke.*

(Nepoznati mudrac)

## POPIS SLIKA

Slika 1.	Struktura molekule gemfibrozila.....	7
Slika 2.	Struktura molekule epoksikonazola .....	11
Slika 3.	Promjena tlaka u kapljevini uzrokovana transmisijom ultrazvučnog vala visokog intenziteta.....	18
Slika 4.	Shema transmisije ultrazvučnog vala u kapljevini i implozivno urušivanje mjehurića .....	19
Slika 5.	Parametri sferičnog mjehurića polumjera $R_m$ .....	21
Slika 6.	Shematski prikaz karakterističnih regija u kojima se odvijaju sonokemijske reakcije .....	25
Slika 7.	Reakcija tereftalne kiseline i $\cdot\text{OH}$ radikala .....	29
Slika 8.	Strukture rezonantnih hibrida molekule ozona [138].....	35
Slika 9.	Reakcija olefina s ozonom - Criegeejev mehanizam .....	36
Slika 10.	Elektrofilna reakcija ozona s aromatskim spojem.....	37
Slika 11.	Eksperimentalni postav ultrazvuka visoke snage.....	39
Slika 12.	Rezultati analize čistoće hTA pomoću tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti.....	42
Slika 13.	Intenziteti fluorescencije prilikom izrade kalibracijske krivulje za hTA (0,2–20 $\mu\text{M}$ ) .....	43
Slika 14.	Porast koncentracije hTA pri soniciranju različitih koncentracija v.o. TA sonotrodom H14 .....	44
Slika 15.	Smanjenje koncentracije TA pri soniciranju različitih koncentracija v.o. TA sonotrodom H14.....	45
Slika 16.	Dijagram recipročnih vrijednosti brzina nastajanja hTA u ovisnosti o recipročnim vrijednostima početnih koncentracija TA (sonotroda H14).....	46
Slika 17.	Stacionarna koncentracija $\cdot\text{OH}$ radikala u ovisnosti o početnoj koncentraciji vodene otopine TA (H14).....	47
Slika 18.	Porast koncentracije hTA pri soniciranju različitih koncentracija v.o. TA sonotrodom H22 .....	48
Slika 19.	Smanjenje koncentracije TA pri soniciranju različitih koncentracija v.o. TA sonotrodom H22.....	48
Slika 20.	Dijagram recipročnih vrijednosti brzina nastajanja hTA u ovisnosti o recipročnim vrijednostima početnih koncentracija TA (sonotroda H22).....	49

Slika 21.	Stacionarna koncentracija $\cdot\text{OH}$ radikala u ovisnosti o početnoj koncentraciji vodene otopine TA ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ).....	51
Slika 22.	Nastajanje $\text{H}_2\text{O}_2$ u vodenim otopinama t-BuOH različitih koncentracija .....	54
Slika 23.	Ovisnost brzine nastajanja vodikova peroksida o koncentraciji t-BuOH.....	54
Slika 24.	Skica eksperimentalnog sustava za pripremu vodene otopine ozona.....	56
Slika 25.	Kinetika raspada gemfibrozila pseudo-prvog reda pri različitim početnim koncentracijama uz zasićenje otopine kisikom .....	60
Slika 26.	Kinetika raspada gemfibrozila pseudo-prvog reda pri različitim početnim koncentracijama uz zasićenje otopine argonom.....	61
Slika 27.	Varijacija konstante brzine reakcije pseudo-prvog reda s obzirom na početnu koncentraciju $[\text{GEM}]_0$ .....	62
Slika 28.	Odnos početne koncentracije i početne brzine razgradnje gemfibrozila uz zasićenje s $\text{O}_2$ i Ar .....	62
Slika 29.	Ovisnost razgradnje gemfibrozila o razgradnji p-klorbenzojeve kiseline.....	64
Slika 30.	Koncentracije GEM u vremenu uz prisutnost t-BuOH (100 mM).....	65
Slika 31.	Dijagramski prikaz opaženih rezultata kinetike raspada GEM pseudo-prvog reda u prirodnoj vodi.....	67
Slika 32.	Kromatogram ukupne ionske struje GEM prije tretmana s UZV .....	69
Slika 33.	Kromatogram ukupne ionske struje nakon završetka ultrazvučnog ozračivanja GEM uz zasićivanje s Ar .....	69
Slika 34.	Kromatogram ukupne ionske struje nakon završetka ultrazvučnog ozračivanja GEM uz zasićivanje s $\text{O}_2$ .....	70
Slika 35.	Tandemni spektar masa spoja DP 1 uz CID pri kolizijskoj energiji 10 V u uzorku GEM zasićivanim s a) Ar i b) $\text{O}_2$ .....	72
Slika 36.	Predloženi fragmentacijski putovi DP 1 (GEM) .....	72
Slika 37.	Tandemni spektar masa spoja DP 2 uz CID pri kolizijskoj energiji 20 V u uzorku GEM zasićivanim s $\text{O}_2$ .....	73
Slika 38.	Predloženi fragmentacijski putovi DP 2 (GEM) .....	74
Slika 39.	Tandemni spektar masa spoja DP 3 uz CID pri kolizijskoj energiji 10 V u uzorku GEM zasićivanim s $\text{O}_2$ .....	75
Slika 40.	Predloženi fragmentacijski putovi DP 3 (GEM) .....	75
Slika 41.	Tandemni spektar masa spoja DP 4 uz CID pri kolizijskoj energiji 30 V u uzorku GEM zasićivanim s $\text{O}_2$ .....	76
Slika 42.	Predloženi fragmentacijski putovi DP 4 (GEM) .....	77



Slika 43.	Tandemni spektar masa spoja DP 5 uz CID pri kolizijskoj energiji 30 V u uzorku GEM zasićivanim s O <sub>2</sub> .....	78
Slika 44.	Predloženi fragmentacijski putovi DP 5 (GEM) .....	78
Slika 45.	Predloženi putovi razgradnje gemfibrozila ultrazvukom visoke snage uz zasićivanje s Ar .....	80
Slika 46.	Predloženi putevi razgradnje gemfibrozila ultrazvukom visoke snage uz zasićivanje s O <sub>2</sub> .....	82
Slika 47.	Kinetika raspada epoksikonazola pseudo prvog reda pri različitim početnim koncentracijama uz zasićenje otopine kisikom .....	86
Slika 48.	Kinetika raspada epoksikonazola pseudo prvog reda pri različitim početnim koncentracijama uz zasićenje otopine argonom .....	87
Slika 49.	Varijacija konstante brzine reakcije pseudo-prvog reda s obzirom na početnu koncentraciju [EPX] <sub>0</sub> .....	88
Slika 50.	Odnos početne koncentracije i početne brzine razgradnje epoksikonazola uz zasićenje s O <sub>2</sub> i Ar .....	88
Slika 51.	Ovisnost razgradnje epoksikonazola o razgradnji p-klorbenzojeve kiseline.....	90
Slika 52.	Koncentracije EPX u vremenu uz prisutnost t-BuOH (100 mM) .....	91
Slika 53.	Dijagramski prikaz opaženih rezultata kinetike raspada EPX pseudo-prvog reda u prirodnoj vodi.....	92
Slika 54.	Dijagramski prikaz opaženih rezultata kinetike raspada EPX i GEM pseudo-prvog reda uz zasićenje argonom .....	94
Slika 55.	Dijagramski prikaz opaženih rezultata kinetike raspada EPX i GEM pseudo-prvog reda uz zasićenje kisikom.....	94
Slika 56.	Kromatogram ukupne ionske struje EPX prije tretmana s UZV.....	96
Slika 57.	Kromatogram ukupne ionske struje nakon završetka ultrazvučnog ozračivanja EPX uz zasićivanje s Ar.....	96
Slika 58.	Kromatogram ukupne ionske struje nakon završetka ultrazvučnog ozračivanja EPX uz zasićivanje s O <sub>2</sub> .....	97
Slika 59.	Tandemni spektar masa spoja DP 1 uz CID pri kolizijskoj energiji 20 V u uzorku EPX zasićivanim s a) Ar i b) O <sub>2</sub> .....	98
Slika 60.	Predloženi fragmentacijski putovi DP 1 (EPX) .....	99
Slika 61.	Tandemni spektar masa spoja DP 2 uz CID pri kolizijskoj energiji 30 V u uzorku EPX zasićivanim s Ar .....	100

Slika 62.	Predloženi fragmentacijski putovi DP 2 (EPX) .....	100
Slika 63.	Tandemni spektar masa spoja DP 3 uz CID pri kolizijskoj energiji 20 V u uzorku EPX zasićivanim s a) Ar i b) O <sub>2</sub> .....	102
Slika 64.	Predloženi fragmentacijski putovi DP 3 (EPX) .....	103
Slika 65.	Tandemni spektar masa spoja DP 4 uz CID pri kolizijskoj energiji 20 V u uzorku EPX zasićivanim s O <sub>2</sub> .....	104
Slika 66.	Predloženi fragmentacijski putovi DP 4 (EPX) .....	104
Slika 67.	Tandemni spektar masa spoja DP 5 uz CID pri kolizijskoj energiji 20 V u uzorku EPX zasićivanim s O <sub>2</sub> .....	105
Slika 68.	Predloženi fragmentacijski putovi DP 5 (EPX) .....	106
Slika 69.	Tandemni spektar masa spoja DP 6 uz CID pri kolizijskoj energiji 20 V u uzorku EPX zasićivanim s O <sub>2</sub> .....	107
Slika 70.	Predloženi fragmentacijski putovi DP 6 (EPX) .....	107
Slika 71.	Tandemni spektar masa spoja DP 7 uz CID pri kolizijskoj energiji 30 V u uzorku EPX zasićivanim s O <sub>2</sub> .....	108
Slika 72.	Predloženi fragmentacijski putovi DP 7 (EPX) .....	109
Slika 73.	Predloženi putevi razgradnje epoksikonazola ultrazvukom visoke snage uz zasićivanje s Ar i O <sub>2</sub> .....	111
Slika 74.	Cimetna kiselina (a) i cinamat - karboksilatni anion cimetne kiseline (b).....	114
Slika 75.	Određivanje k <sub>OH,GEM</sub> metodom natjecateljske kinetike.....	116
Slika 76.	Određivanje k <sub>OH,GEM</sub> metodom natjecateljske kinetike .....	118
Slika 77.	Udjeli ·OH radikala i O <sub>3</sub> u razgradnji gemfibrozila .....	121
Slika 78.	Provedba eksperimenta u šprici.....	123
Slika 79.	Koncentracije epoksikonazola u vremenu tijekom reakcije s ozonom .....	123
Slika 80.	Određivanje k <sub>OH,EPX</sub> metodom natjecateljske kinetike.....	125
Slika P1.	Tandemni spektar masa spoja DP 1 uz CID pri kolizijskoj energiji 5 V u uzorku GEM zasićivanim s O <sub>2</sub> .....	147
Slika P2.	Tandemni spektar masa spoja DP 1 uz CID pri kolizijskoj energiji 20 V u uzorku GEM zasićivanim s O <sub>2</sub> .....	148
Slika P3.	Tandemni spektar masa spoja DP 1 uz CID pri kolizijskoj energiji 30 V u uzorku GEM zasićivanim s O <sub>2</sub> .....	148
Slika P4.	Tandemni spektar masa spoja DP 1 uz CID pri kolizijskoj energiji 5 V u uzorku GEM zasićivanim s Ar .....	149

Slika P5.	Tandemni spektar masa spoja DP 1 uz CID pri kolizijskoj energiji 20 V u uzorku GEM zasićivanim s Ar .....	149
Slika P6.	Tandemni spektar masa spoja DP 1 uz CID pri kolizijskoj energiji 30 V u uzorku GEM zasićivanim s Ar .....	150
Slika P7.	Tandemni spektar masa spoja DP 2 uz CID pri kolizijskoj energiji 5 V u uzorku GEM zasićivanim s O <sub>2</sub> .....	150
Slika P8.	Tandemni spektar masa spoja DP 2 uz CID pri kolizijskoj energiji 10 V u uzorku GEM zasićivanim s O <sub>2</sub> .....	151
Slika P9.	Tandemni spektar masa spoja DP 2 uz CID pri kolizijskoj energiji 30 V u uzorku GEM zasićivanim s O <sub>2</sub> .....	151
Slika P10.	Tandemni spektar masa spoja DP 3 uz CID pri kolizijskoj energiji 5 V u uzorku GEM zasićivanim s O <sub>2</sub> .....	152
Slika P11.	Tandemni spektar masa spoja DP 3 uz CID pri kolizijskoj energiji 20 V u uzorku GEM zasićivanim s O <sub>2</sub> .....	152
Slika P12.	Tandemni spektar masa spoja DP 3 uz CID pri kolizijskoj energiji 30 V u uzorku GEM zasićivanim s O <sub>2</sub> .....	153
Slika P13.	Tandemni spektar masa spoja DP 4 uz CID pri kolizijskoj energiji 5 V u uzorku GEM zasićivanim s O <sub>2</sub> .....	153
Slika P14.	Tandemni spektar masa spoja DP 4 uz CID pri kolizijskoj energiji 10 V u uzorku GEM zasićivanim s O <sub>2</sub> .....	154
Slika P15.	Tandemni spektar masa spoja DP 4 uz CID pri kolizijskoj energiji 20 V u uzorku GEM zasićivanim s O <sub>2</sub> .....	154
Slika P16.	Tandemni spektar masa spoja DP 5 uz CID pri kolizijskoj energiji 5 V u uzorku GEM zasićivanim s O <sub>2</sub> .....	155
Slika P17.	Tandemni spektar masa spoja DP 5 uz CID pri kolizijskoj energiji 10 V u uzorku GEM zasićivanim s O <sub>2</sub> .....	155
Slika P18.	Tandemni spektar masa spoja DP 5 uz CID pri kolizijskoj energiji 20 V u uzorku GEM zasićivanim s O <sub>2</sub> .....	156
Slika P19.	Tandemni spektar masa spoja DP 1 uz CID pri kolizijskoj energiji 10 V u uzorku EPX zasićivanim s O <sub>2</sub> .....	157
Slika P20.	Tandemni spektar masa spoja DP 1 uz CID pri kolizijskoj energiji 30 V u uzorku EPX zasićivanim s O <sub>2</sub> .....	157
Slika P21.	Tandemni spektar masa spoja DP 1 uz CID pri kolizijskoj energiji 10 V u uzorku EPX zasićivanim s Ar .....	158

Slika P22. Tandemni spektar masa spoja DP 1 uz CID pri kolizijskoj energiji 30 V u uzorku EPX zasićivanim s Ar .....	158
Slika P23. Tandemni spektar masa spoja DP 2 uz CID pri kolizijskoj energiji 10 V u uzorku EPX zasićivanim s Ar .....	159
Slika P24. Tandemni spektar masa spoja DP 2 uz CID pri kolizijskoj energiji 20 V u uzorku EPX zasićivanim s Ar .....	159
Slika P25. Tandemni spektar masa spoja DP 3 uz CID pri kolizijskoj energiji 10 V u uzorku EPX zasićivanim s O <sub>2</sub> .....	160
Slika P26. Tandemni spektar masa spoja DP 3 uz CID pri kolizijskoj energiji 30 V u uzorku EPX zasićivanim s O <sub>2</sub> .....	160
Slika P27. Tandemni spektar masa spoja DP 3 uz CID pri kolizijskoj energiji 10 V u uzorku EPX zasićivanim s Ar .....	161
Slika P28. Tandemni spektar masa spoja DP 3 uz CID pri kolizijskoj energiji 30 V u uzorku EPX zasićivanim s Ar .....	161
Slika P29. Tandemni spektar masa spoja DP 4 uz CID pri kolizijskoj energiji 10 V u uzorku EPX zasićivanim s O <sub>2</sub> .....	162
Slika P30. Tandemni spektar masa spoja DP 4 uz CID pri kolizijskoj energiji 30 V u uzorku EPX zasićivanim s O <sub>2</sub> .....	162
Slika P31. Tandemni spektar masa spoja DP 5 uz CID pri kolizijskoj energiji 10 V u uzorku EPX zasićivanim s O <sub>2</sub> .....	163
Slika P32. Tandemni spektar masa spoja DP 5 uz CID pri kolizijskoj energiji 30 V u uzorku EPX zasićivanim s O <sub>2</sub> .....	163
Slika P33. Tandemni spektar masa spoja DP 6 uz CID pri kolizijskoj energiji 10 V u uzorku EPX zasićivanim s O <sub>2</sub> .....	164
Slika P34. Tandemni spektar masa spoja DP 6 uz CID pri kolizijskoj energiji 30 V u uzorku EPX zasićivanim s O <sub>2</sub> .....	164
Slika P35. Tandemni spektar masa spoja DP 7 uz CID pri kolizijskoj energiji 10 V u uzorku EPX zasićivanim s O <sub>2</sub> .....	165
Slika P36. Tandemni spektar masa spoja DP 7 uz CID pri kolizijskoj energiji 20 V u uzorku EPX zasićivanim s O <sub>2</sub> .....	165

## POPIS TABLICA

Tablica 1. Popis kemijskih spojeva na Popisu štetnih tvari za praćenje (2015.-2022.) .....	3
Tablica 2. Kandidati za popis za praćenje (2018.-2022.).....	5
Tablica 3. Fizikalna i kemijska svojstva gemfibrozila .....	7
Tablica 4. Pojavnost i koncentracije gemfibrozila u prirodnim, pitkim i otpadnim vodama .....	8
Tablica 5. Toksikološki podaci za gemfibrozil na različitim organizmima .....	9
Tablica 6. Fizikalna i kemijska svojstva epoksikonazola.....	11
Tablica 7. Pojavnost i koncentracije epoksikonazola u prirodnim, pitkim i otpadnim vodama .....	12
Tablica 8. Toksikološki podaci za epoksikonazol na različitim organizmima.....	12
Tablica 9. Napredni oksidacijski postupci .....	15
Tablica 10. Termodinamička svojstva plinova uobičajeno korištenih u ultrazvučnoj kemiji [125] .....	28
Tablica 11. SHB mehanizam raspada ozona u čistoj vodi [97], [139], [143], [144] .....	37
Tablica 12. Karakteristike ultrazvučnih sonotroda korištenih u ispitivanjima.....	40
Tablica 13. Akustična svojstva primijenjenih tipova sonotroda na različitim amplitudama .....	40
Tablica 14. Vrijednosti brzina smanjenja koncentracija TA i nastajanja hTA pri soniciranju različitih koncentracija TA sonotrodom H14, te prinos hTA (H14) .....	45
Tablica 15. Udio generiranih •OH radikala koji reagira s TA, brzina nastajanja hidroksilnih radikala, te njihova stacionarna koncentracija [•OH] <sub>ss</sub> (H14).....	47
Tablica 16. Vrijednosti brzina smanjenja koncentracija TA i nastajanja hTA pri soniciranju različitih koncentracija TA sonotrodom H22, te prinos hTA (H22) .....	49
Tablica 17. Udio generiranih •OH radikala koji reagira s TA, brzina nastajanja hidroksilnih radikala te njihova stacionarna koncentracija [•OH] <sub>ss</sub> (H22).....	50
Tablica 18. Usporedba vrijednosti vremena poluraspada, prosječne brzine nastajanja i stacionarne koncentracije •OH radikala generiranih ultrazvukom visoke snage uz različite sonotrode .....	51

Tablica 19. Opažene konstante brzina reakcije pseudo-prvog reda raspada gemfibrozila uz zasićenje s O <sub>2</sub> i Ar te vremena poluraspada i stupnjevi uklanjanja .....	61
Tablica 20. Konstante brzine razgradnje gemfibrozila temeljene na heterogenosti sonokemijskog sustava .....	63
Tablica 21. Rezultati određivanja bimolekulske konstante brzine reakcije GEM s <sup>•</sup> OH radikalima .....	65
Tablica 22. Udio gemfibrozila koji je degradirao prilikom soniciranja uz prisutnost hvatača radikala (t-BuOH, 100 mM).....	66
Tablica 23. Analiza vode jezera Rakitje.....	66
Tablica 24. Opažene konstante brzine reakcije pseudo-prvog reda i vrijeme poluraspada pri sonolizi 10 μM GEM u prirodnoj vodi.....	68
Tablica 25. Relativni intenziteti signala i m/z vrijednosti fragmentnih iona uslijed fragmentacije DP 1 (m/z 145) u uzorku GEM zasićivanim s a) Ar i b) O <sub>2</sub> .....	70
Tablica 26. Relativni intenziteti signala i m/z vrijednosti fragmentnih iona uslijed fragmentacije DP 2 (m/z 265) u uzorku GEM zasićivanim s O <sub>2</sub> .....	73
Tablica 27. Relativni intenziteti signala i m/z vrijednosti fragmentnih iona uslijed fragmentacije DP 3 (m/z 265) u uzorku GEM zasićivanim s O <sub>2</sub> .....	74
Tablica 28. Relativni intenziteti signala i m/z vrijednosti fragmentnih iona uslijed fragmentacije DP 4 (m/z 135) u uzorku GEM zasićivanim s O <sub>2</sub> .....	76
Tablica 29. Relativni intenziteti signala i m/z vrijednosti fragmentnih iona uslijed fragmentacije DP 5 (m/z 135) u uzorku GEM zasićivanim s O <sub>2</sub> .....	77
Tablica 30. Razgradni produkti detektirani prilikom razgradnje GEM ultrazvukom visoke snage uz zasićivanje s O <sub>2</sub> i Ar .....	79
Tablica 31. QSAR modeli i deskriptori korišteni za predviđanje toksikoloških učinaka GEM i razgradnih produkata .....	83
Tablica 32. Rezultati QSAR analize za GEM i njegove razgradne produkte .....	84
Tablica 33. Konstante brzina reakcije pseudo-prvog reda raspada epoksikonazola uz zasićenje s O <sub>2</sub> i Ar i vremena poluraspada .....	87
Tablica 34. Konstante brzine razgradnje epoksikonazola temeljene na heterogenosti sonokemijskog sustava .....	88
Tablica 35. Rezultati određivanja bimolekulske konstante brzine reakcije EPX s <sup>•</sup> OH radikalima.....	90

Tablica 36. Udio epoksikonazola koji je degradirao prilikom soniciranja uz prisutnost hvatača radikala (t-BuOH, 100 mM).....	91
Tablica 37. Opažene konstante brzine reakcije pseudo-prvog reda i vrijeme poluraspada pri sonolizi 10 $\mu$ M EPX u prirodnoj vodi .....	93
Tablica 38. Opažene konstante brzine reakcije pseudo-prvog reda i vrijeme poluraspada pri sonolizi 10 $\mu$ M EPX u prirodnoj vodi .....	95
Tablica 39. Relativni intenziteti signala i m/z vrijednosti fragmentnih iona uslijed fragmentacije DP 1 (m/z 204) u uzorku EPX zasićivanim s a) Ar i b) O <sub>2</sub> .....	97
Tablica 40. Relativni intenziteti signala i m/z vrijednosti fragmentnih iona uslijed fragmentacije DP 2 (m/z 222) u uzorku EPX zasićivanim s Ar.....	99
Tablica 41. Relativni intenziteti signala i m/z vrijednosti fragmentnih iona uslijed fragmentacije DP 3 (m/z 206) u uzorku EPX zasićivanim s a) Ar i b) O <sub>2</sub> .....	101
Tablica 42. Relativni intenziteti signala i m/z vrijednosti fragmentnih iona uslijed fragmentacije DP 4 (m/z 364) u uzorku EPX zasićivanim s O <sub>2</sub> .....	103
Tablica 43. Relativni intenziteti signala i m/z vrijednosti fragmentnih iona uslijed fragmentacije DP 5 (m/z 364) u uzorku EPX zasićivanim s O <sub>2</sub> .....	105
Tablica 44. Relativni intenziteti signala i m/z vrijednosti fragmentnih iona uslijed fragmentacije DP 6 (m/z 346) u uzorku EPX zasićivanim s O <sub>2</sub> .....	106
Tablica 45. Relativni intenziteti signala i m/z vrijednosti fragmentnih iona uslijed fragmentacije DP 7 (m/z 346) u uzorku EPX zasićivanim s O <sub>2</sub> .....	108
Tablica 46. Razgradni produkti detektirani prilikom razgradnje EPX ultrazvukom visoke snage uz zasićivanje s O <sub>2</sub> i Ar .....	109
Tablica 47. QSAR modeli i deskriptori korišteni za predviđanje toksikoloških učinaka EPX i razgradnih produkata.....	112
Tablica 48. Rezultati QSAR analize za EPX i njegove razgradne produkte.....	112

# POPIS OZNAKA

## Latinične oznake

Oznaka	Opis	Jedinica
$A_\lambda$	apsorbancija pri valnoj duljini $\lambda$	-
$c$	množinska koncentracija	mol L <sup>-1</sup>
$c_p$	specifični toplinski kapacitet	J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
$E^0$	vrijednost redoks potencijala	V
$f$	frekvencija	Hz
$F_{OH}$	udio generiranih <sup>•</sup> OH radikala	-
$H$	entalpija uz stijenku mjehurića	J kg <sup>-1</sup>
$I$	intenzitet zvuka	W m <sup>-2</sup>
$K$	omjer konstanti brzine adsorpcije i desorpcije	L mol <sup>-1</sup>
$k$	bimolekulska konstanta brzine reakcije	L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
$k_1$	konstanta brzine adsorpcije	L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
$k_{-1}$	konstanta brzine desorpcije	s <sup>-1</sup>
$k'_{obs}$	opažena (prividna) konstanta brzine reakcije pseudo prvog reda	s <sup>-1</sup>
$K_{ow}$	koeficijent raspodjele <i>n</i> -oktanol/voda	-
$l$	duljina	m
$m$	masa	g
$M$	molarna masa	g mol <sup>-1</sup>
$m/z$	omjer mase i naboja	-
$n$	množina tvari	mol
$p$	tlak u mjehuriću pri njegovoj maksimalnoj veličini	Pa
$P$	akustična snaga	W
$p(R)$	vanjski tlak neposredno uz mjehurić	Pa
$p_a$	akustični tlak	Pa
$p_A$	amplituda akustičnog tlaka	Pa
$p_g$	parcijalni tlak plina	Pa
$p_h$	hidrostatski tlak	Pa
$p_i$	unutarnji tlak u mjehuriću	Pa
$pK_a$	negativni logaritam konstante disocijacije kiseline	-
$p_m$	tlak u kapljevini u trenutku urušavanja	Pa
$p_{max}$	maksimalni tlak	Pa
$p_T$	ukupni tlak	Pa



$p_v$	tlak pare	Pa
$Q$	volumni protok	$L s^{-1}$
$R$	polumjer	m
$r$	brzina razgradnje	$mol L^{-1} s^{-1}$
$R_{OH}$	brzina nastajanja $\cdot OH$ radikala	$mol L^{-1} s^{-1}$
$R_0$	početni polumjer kavitacijskog mjehurića	m
$r_1$	brzina adsorpcije	$s^{-1}$
$r^{-1}$	brzina desorpcije	$s^{-1}$
$R_{hTA}$	brzina nastajanja hidroksitereftalne kiseline	$mol L^{-1} s^{-1}$
$R_m$	polumjer kavitacijskog mjehurića	m
$R_{max}$	maksimalni polumjer kavitacijskog mjehurića	m
$R_{TA}$	brzina nestajanja tereftalne kiseline	$mol L^{-1} s^{-1}$
$s$	standardno odstupanje uzorka	
$t$	vrijeme	s
$T$	termodinamička temperatura	K
$T_0$	okolišna (eksperimentalna) termodinamička temperatura	K
$T_{max}$	maksimalna termodinamička temperatura	K
$t_R$	vrijeme zadržavanja	s
$u$	brzina stijenke mjehurića	$m s^{-1}$
$U$	brzina stijenke mjehurića pri Rayleighevom urušivanju	$m s^{-1}$
$v$	brzina	$m s^{-1}$
$V$	volumen	$m^3$
$v_0$	maksimalna brzina	$m s^{-1}$
$v_s$	brzina zvuka	$m s^{-1}$
$V_s$	brzina zvuka u kapljevinu neposredno uz stijenk mjehurića	$m s^{-1}$
$v_{s0}$	brzina zvuka u neporemećenoj kapljevinu	$m s^{-1}$
$Y_{hTA}$	prinos hTA iz reakcije TA s $\cdot OH$ radikalima	-

### Grčke oznake

<b>Oznaka</b>	<b>Opis</b>	<b>Jedinica</b>
$\varepsilon$	molarni apsorpcijski koeficijent	$\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
$\gamma$	eksponent politrope	-
$\chi(\text{O}_3)$	masena koncentracija ozona	$\text{g m}^{-3}$
$\eta$	dinamička viskoznost	$\text{Pa s}$
$\kappa$	izentropski eksponent	-
$\lambda$	valna duljina	m
$\lambda_{\text{em}}$	valna duljina emisije	m
$\lambda_{\text{ex}}$	valna duljina ekscitacije	m
$\lambda_{\text{k}}$	toplinska provodnost	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\theta$	omjer količine adsorbiranog onečišćivala i maksimalne količine koju je moguće adsorbirati	-
$\rho$	gustoća	$\text{kg m}^{-3}$
$\sigma$	površinska napetost	$\text{N m}^{-1}$
$\tau$	vrijeme urušivanja kavitacijskog mjehurića	s
$\tau_{1/2}$	vrijeme poluraspada	s

### Kratice

<b>Kratice</b>	<b>Opis</b>
CA	cimetna kiselina
CAS	registarski broj iz međunarodnog registra kemikalija
ChV	kronična ekotoksičnost
CID	disocijacija inducirana kolizijom
DP	razgradni produkt
EC <sub>50</sub>	koncentracija koja uzrokuje učinak na 50% testnih organizama
EPX	epoksikonazol
FI	indikator protoka
GEM	gemfibrozil
H14	ultrazvučna sonotroda promjera vrha 14 mm
H22	ultrazvučna sonotroda promjera vrha 22 mm
H3	ultrazvučna sonotroda promjera vrha 3 mm
HPLC	tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti
hTA	2-hidroksitereftalna kiselina
IUPAC	Međunarodna unija za čistu i primijenjenu kemiju
LC <sub>50</sub>	koncentracija koja je smrtonosna za 50% testnih organizama
LOEC	najniža koncentracija koja izaziva toksičan učinak
LUMO	najniža nezauzeta molekulska orbitala
MBR	membranski bioreaktor
MO	molekula onečišćivala

MS	spektrometrija masa
n.d.	nije detektiran
n.p.	nije predviđen
NOEC	koncentracija bez uočljivog toksikološkog učinka
NOP	napredni oksidacijski postupak
p.a.	pro analysi (za analizu)
pCBA	<i>para</i> -klorbenzojeva kiselina
PDA	niz fotodioda
PES	poli(eter-sulfon)
PI	indikator tlaka
QSAR	kvantitativni odnos strukture i aktivnosti
RI	relativni intenzitet
S	hvatač $\cdot$ OH radikala
ss	stacionarna koncentracija
TA	tereftalna kiselina
TA	tereftalna kiselina
<i>t</i> -BuOH	<i>tert</i> -butanol
TIC	kromatogram ukupne ionske struje
UČV	ultračista voda
UHPLC	tekućinska kromatografija ultravisoke djelotvornosti
UV	ultraljubičast
UZV	ultrazvuk

## SAŽETAK

Istraživanje koje je provedeno u sklopu ove disertacije temelji se na uklanjanju dvaju mikrozagađivala iz vode naprednim oksidacijskim postupcima (NOP), primjenom ultrazvuka visoke snage te ozona. Odabrana mikrozagađivala imaju različite namjene i pripadaju različitim skupinama spojeva – gemfibrozil je farmaceutik koji služi za regulaciju lipida u krvi, dok je epoksikonazol pesticid koji se koristi u preventivne i kurativne svrhe za zaštitu biljaka. Oba spoja su, prema Istraživačkom centru Europske komisije, kandidati za ulazak na buduće popise štetnih tvari za praćenje zbog pojavnosti u okolišu i nedovoljne istraženosti potencijalnih štetnih učinaka.

Istraživanje je provedeno u laboratorijskim uvjetima i daje uvid u učinkovitost primjene ultrazvuka visoke snage i ozona na uklanjanje odabranih mikrozagađivala iz vode. U ispitivanjima su korištene modelne otopine odabranih mikrozagađivala pri kontroliranim pH-vrijednostima primjenom fosfatnog pufera (pH = 7) te prirodna jezerska voda u koju je dodana ona količina mikrozagađivala da se postigne ukupna koncentracija  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Eksperimenti u kojima se koristila prirodna voda pokazuju uspješnost postupka razgradnje u uvjetima u kojima prirodan sastav vode znatno utječe na njegovo odvijanje. Također je ispitivana učinkovitost razgradnje uz prisutnost hvatača hidroksilnih radikala (*t*-BuOH). Eksperimenti s ciljem određivanja kinetičkog modela i numeričkog dobivanja vrijednosti konstanti brzina razgradnje provedeni su za svaki pojedini postupak. Koncentracije mikrozagađivala određivale su se primjenom tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti (HPLC) upotrebom PDA (epoksikonazol) ili fluorescencijskog detektora (gemfibrozil).

U istraživanju je obuhvaćeno i utvrđivanje produkata razgradnje mikrozagađivala koji su nastali primjenom odabranih naprednih oksidacijskih postupaka. Za njihovo određivanje koristio se sustav tekućinske kromatografije ultravisoke djelotvornosti (UHPLC) sa spektrometrom masa visokog razlučivanja (Q-TOF). Na temelju toga dan je prijedlog mogućih putova razgradnje za svaki primijenjeni napredni oksidacijski postupak.

Toksični učinci odabranih mikrozagađivala i razgradnih produkata određivani su *in silico* (pomoću računala) analizom uz pomoć matematičkog modeliranja kvantitativnog odnosa strukture i aktivnosti (QSAR). Odabrani parametar za predviđanje toksičnih učinaka bio je  $LC_{50}$  - koncentracija koja je smrtonosna za 50% testnih organizama.

*Ključne riječi:* nova onečišćivala, napredni oksidacijski postupci, ultrazvuk visoke snage, ozon, gemfibrozil, epoksikonazol, QSAR

## EXTENDED ABSTRACT

The research carried out as part of this doctoral dissertation aims to investigate the removal of two micropollutants from water by advanced oxidation processes (AOPs), using high power ultrasound and ozone. The selected micropollutants serve different purposes and belong to distinct groups of compounds – gemfibrozil is a pharmaceutical used as a lipid regulator, while epoxiconazole is a pesticide with both preventative and curative action used for plant protection. According to the Joint Research Centre (JRC), the European Commission's science and knowledge service, both compounds are considered as contaminants of emerging concern and are identified as potential candidates for the Watch list under the Water Framework Directive for future monitoring due to their occurrence in the environment and lack of data concerning potential harmful effects.

Conventional water treatment processes are usually inefficient in removing emerging contaminants. Therefore, AOPs represent a promising alternative in water treatment. They are characterized by the generation of highly reactive hydroxyl radicals ( $\bullet\text{OH}$ ), which are almost non-selective in their reactions with organic compounds and have high reaction rate constants. The use of high power ultrasound as an AOP has been reported to be a highly efficient process for the removal of micropollutants and is considered to be an environmentally-friendly technology since it does not require the addition of chemicals and does not generate waste. Ozonation, on the other hand, is a well-established technology often employed for water disinfection and can be applied as an AOP for the removal of micropollutants under certain conditions where  $\bullet\text{OH}$  radicals are generated through ozone decomposition.

Extensive lab-scale research was conducted with the following objectives:

- to determine the efficiency of both AOPs in the removal of selected micropollutants from water by experimentally obtaining the value of reaction rate constant,
- to identify the degradation by-products formed,
- to propose the reaction pathways of selected micropollutants,
- to predict the toxicity of selected micropollutants and their degradation by-products.

The dissertation is organized as follows.

Chapter 1 provides an introduction outlining the problem statement and the overview of the previous research with the focus on several key areas: detection, identification and occurrence of emerging contaminants in natural and drinking water and wastewater; their fate and transport

in natural aquatic environment and the knowledge on their reaction pathways and by-products; identification of potential toxicological effects; mechanisms for the removal of emerging contaminants and treatment technologies that can be effectively used for their removal. Two selected micropollutants, gemfibrozil and epoxiconazole, are presented with details on their specific properties, occurrence in water environment and toxicity data. At the end of the chapter, objectives of the study are stated, the hypothesis is given, and scientific contribution is outlined.

Chapter 2 presents the theoretical background for the thesis. It describes advanced oxidation processes with emphasis on the application of high power ultrasound and the phenomenon of acoustic cavitation, responsible for the emergence of sonochemical processes. All parameters that affect the sonochemical degradation of micropollutants are presented in detail. The concepts of chemical dosimetry used for the quantification of  $\cdot\text{OH}$  radicals are described and a model for the determination of  $\cdot\text{OH}$  radicals steady-state concentration is provided. The kinetics of sonochemical degradation is described using mathematical models which consider the complexity of sonochemical process in heterogeneous conditions. The theory on application of ozone as an AOP is presented with the main mechanisms of ozone reactions in water. Its instability in water results in fast decay followed by numerous chain reactions. The most widely accepted decay mechanism of ozone in water is described.

Chapter 3 describes the experimental setup for the removal of emerging contaminants using high power ultrasound. It explores the ultrasound performance under different input parameters to optimize experimental conditions for micropollutants degradation (acoustic power determination using calorimetric method, steady-state  $\cdot\text{OH}$  radicals estimation conducted using terephthalic dosimetry system). It also includes the determination of the optimum concentration of radical scavenger (*t*-BuOH) which is assumed to scavenge the vast majority of  $\cdot\text{OH}$  radicals to get the information on the part of the degradation associated with very high temperature pyrolysis. Regarding the application of ozone as an AOP, this chapter describes the experimental setup for preparing the ozone stock solution and the materials and methodologies used for measuring the ozone concentrations, either by direct UV measurement (stock solution) or indigo method.

Chapters 4 and 5 present the results of application of high power ultrasound in the degradation of gemfibrozil and epoxiconazole, respectively, in both model and natural water. The results of kinetic experiments were obtained to estimate the observed reaction rate constant. Chapters also include relevant information on the identified degradation by-products and their proposed structures which were used to propose the relevant reaction pathways of gemfibrozil and

epoxiconazole degradation upon ultrasonic sonication. The results of toxicity assessments of both micropollutants and their by-products using *in silico* analyses and mathematical modeling based on the qualitative structure-activity relationship (QSAR) are also presented.

Chapters 6 and 7 present the results of using ozone as an AOP in degradation of selected micropollutants. The materials, methods and experimental procedures are based on two degradation mechanisms – the reaction with molecular ozone and the reaction with  $\cdot\text{OH}$  radicals generated through ozone decomposition. The results obtained from separate kinetic experiments provided the degradation rate constants for the reaction of  $\text{O}_3$  and  $\cdot\text{OH}$  radicals with gemfibrozil and epoxiconazole, respectively. The experiments also showed that gemfibrozil reacts readily with both oxidant species, as opposed to epoxiconazole which showed minimal reactivity towards ozone.

Chapter 8 contains a brief discussion on the results of this research and the final conclusions of this thesis.

*Keywords:* emerging contaminants, advanced oxidation processes, high power ultrasound, ozone, gemfibrozil, epoxiconazole, QSAR

# SADRŽAJ

POPIS SLIKA .....	I
POPIS TABLICA .....	VII
POPIS OZNAKA .....	X
SAŽETAK .....	XIV
EXTENDED ABSTRACT .....	XV
SADRŽAJ .....	XVIII
<b>1. UVOD .....</b>	<b>1</b>
1.1. Definicija problema .....	1
1.2. Pregled dosadašnjih istraživanja .....	2
1.2.1. Gemfibrozil .....	7
1.2.2. Epoksikonazol .....	11
1.3. Cilj i hipoteza istraživanja .....	14
1.4. Znanstveni doprinos .....	14
<b>2. TEORIJSKI DIO .....</b>	<b>15</b>
2.1. Napredni oksidacijski postupci .....	15
2.2. Ultrazvuk visoke snage .....	17
2.2.1. Akustična kavitacija .....	17
2.2.1.1. Stabilna i tranzijentna kavitacija .....	19
2.2.2. Dinamika kavitacijskog mjehurića .....	21
2.3. Ultrazvučna kemija – sonokemija .....	24
2.3.1. Utjecajni parametri u sonokemiji .....	26
2.3.1.1. Parametri ultrazvuka .....	26
2.3.1.2. Vanjski utjecajni parametri .....	27
2.3.1.3. Svojstva onečišćivala .....	28
2.3.2. Dozimetrijski sustavi u ultrazvučnoj kemiji .....	28
2.3.2.1. Tereftalna dozimetrija .....	29
2.3.3. Stacionarna koncentracija $\cdot\text{OH}$ radikala .....	30
2.3.4. Kinetika sonokemijske razgradnje .....	31
2.3.4.1. Kinetika razgradnje temeljena na heterogenosti sonokemijskog sustava .....	31



2.3.4.2.	Određivanje konstante brzine reakcije s $\cdot\text{OH}$ radikalima metodom natjecateljske kinetike.....	33
2.3.5.	Hvatači $\cdot\text{OH}$ radikala .....	34
2.4.	Oksidacijski postupci s ozonom - ozonizacija.....	35
2.4.1.	Kemijske reakcije ozona u vodi.....	35
2.4.2.	Raspad ozona u vodi.....	37
<b>3.</b>	<b>OPĆI EKSPERIMENTALNI DIO.....</b>	<b>39</b>
3.1.	Ultrazvuk visoke snage.....	39
3.1.1.	Određivanje akustične snage .....	40
3.1.2.	Određivanje stacionarne koncentracije $\cdot\text{OH}$ radikala .....	41
3.1.2.1.	Materijali i metode.....	41
3.1.2.2.	Rezultati – sonotroda H14 .....	44
3.1.2.3.	Rezultati – sonotroda H22 .....	48
3.1.2.4.	Zaključak .....	51
3.1.3.	Određivanje optimalne koncentracije <i>t</i> -BuOH.....	52
3.1.3.1.	Materijali i metode.....	52
3.1.4.	Rezultati.....	53
3.2.	Primjena ozona .....	56
3.2.1.	Priprema osnovne vodene otopine ozona .....	56
3.2.2.	Određivanje koncentracije ozona u osnovnoj vodenoj otopini.....	57
3.2.3.	Određivanje koncentracije otopljenog ozona .....	57
3.2.3.1.	Materijali i metode.....	57
<b>4.</b>	<b>RAZGRADNJA GEMFIBROZILA ULTRAZVUKOM VISOKE SNAGE .....</b>	<b>59</b>
4.1.	Materijali i metode.....	59
4.1.1.	Priprema osnovne otopine gemfibrozila.....	59
4.1.2.	Analitičke metode.....	59
4.2.	Kinetika razgradnje gemfibrozila ultrazvukom visoke snage.....	60
4.2.1.	Metoda natjecateljske kinetike .....	63
4.2.1.1.	Materijali i metode.....	63
4.2.1.2.	Rezultati .....	64
4.3.	Utjecaj hvatača radikala na razgradnju gemfibrozila .....	65
4.4.	Razgradnja gemfibrozila u prirodnoj vodi.....	66
4.4.1.	Materijali i metode.....	66
4.4.2.	Rezultati.....	67

4.5.	Razgradni produkti i predloženi mehanizmi razgradnje gemfibrozila s UZV .....	68
4.5.1.	Analitičke metode.....	68
4.5.2.	Identifikacija razgradnih produkata.....	69
4.5.3.	Predloženi mehanizmi razgradnje.....	80
4.6.	Procjena toksikoloških učinaka gemfibrozila i njegovih razgradnih produkata.....	83
4.6.1.	QSAR modeliranje .....	83
4.6.2.	Rezultati.....	84
<b>5. RAZGRADNJA EPOKSIKONAZOLA ULTRAZVUKOM VISOKE SNAGE.....</b>		<b>85</b>
5.1.	Materijali i metode.....	85
5.1.1.	Priprema osnovne otopine epoksikonazola .....	85
5.1.2.	Analitičke metode.....	85
5.2.	Kinetika razgradnje epoksikonazola ultrazvukom visoke snage .....	86
5.2.1.	Metoda natjecateljske kinetike .....	89
5.2.1.1.	Materijali i metode.....	89
5.2.1.2.	Rezultati .....	89
5.3.	Utjecaj hvatača radikala na razgradnju epoksikonazola .....	91
5.4.	Razgradnja epoksikonazola u prirodnoj vodi .....	92
5.4.1.	Materijali i metode.....	92
5.4.2.	Rezultati.....	92
5.5.	Razgradnja epoksikonazola i gemfibrozila jednakih koncentracija.....	93
5.5.1.	Materijali i metode.....	93
5.5.2.	Rezultati.....	94
5.6.	Razgradni produkti i predloženi mehanizmi razgradnje epoksikonazola s UZV .....	95
5.6.1.	Analitičke metode.....	95
5.6.2.	Identifikacija razgradnih produkata.....	96
5.6.3.	Predloženi mehanizmi razgradnje.....	110
5.7.	Procjena toksikoloških učinaka epoksikonazola i njegovih razgradnih produkata .....	112
5.7.1.	QSAR modeliranje .....	112
5.7.2.	Rezultati.....	112
<b>6. RAZGRADNJA GEMFIBROZILA PRIMJENOM OZONA .....</b>		<b>114</b>
6.1.	Kinetika razgradnje gemfibrozila u reakciji s ozonom.....	114
6.1.1.	Materijali i metode.....	114
6.1.1.1.	Analitičke metode .....	116
6.1.2.	Rezultati.....	116

6.1.3.	Zaključak .....	117
6.2.	Kinetika razgradnje gemfibrozila u reakciji s $\cdot\text{OH}$ radikalima .....	117
6.2.1.	Materijali i metode.....	117
6.2.1.1.	Analitičke metode .....	118
6.2.2.	Rezultati.....	118
6.2.3.	Zaključak .....	119
6.3.	Određivanje doprinosa $\cdot\text{OH}$ radikala u razgradnji .....	119
6.3.1.	Rezultati.....	120
<b>7.</b>	<b>RAZGRADNJA EPOKSIKONAZOLA PRIMJENOM OZONA.....</b>	<b>122</b>
7.1.	Razgradnja epoksikonazola u reakciji s ozonom.....	122
7.1.1.	Materijali i metode.....	122
7.1.1.1.	Analitičke metode .....	123
7.1.2.	Rezultati.....	123
7.1.3.	Zaključak .....	124
7.2.	Kinetika razgradnje epoksikonazola u reakciji s $\cdot\text{OH}$ radikalima.....	124
7.2.1.	Materijali i metode.....	124
7.2.1.1.	Analitičke metode .....	125
7.2.2.	Rezultati.....	125
7.2.3.	Zaključak .....	125
<b>8.</b>	<b>RASPRAVA I ZAKLJUČCI.....</b>	<b>126</b>
8.1.	Učinkovitost ultrazvuka visoke snage pri razgradnji.....	126
8.2.	Učinkovitost primjene ozona pri razgradnji .....	127
	Popis literature.....	129
	ŽIVOTOPIS .....	145
	BIOGRAPHY .....	146
	PRILOG 1 .....	147

# 1.

## UVOD

### 1.1. Definicija problema

Poboljšanje kvalitete ljudskog života dovodi do produljivanja prosječnog životnog vijeka čovjeka te relativno naglog porasta svjetske populacije u posljednjih nekoliko desetljeća. Potrebe za hranom konstantno rastu te se intenzivira poljoprivredna i stočarska proizvodnja. Stabilnost prinosa usjeva s minimiziranim gubicima te briga o zdravlju životinja važan su dio u tom lancu. Za veliki napredak u svim poljima povezanim s poboljšanjem životnog standarda zaslužna su, među ostalim, dostignuća i inovativnost u području kemije odnosno razvoj industrijske proizvodnje ogromnih količina i brojnih vrsta kemikalija za različite namjene. Tijekom upotrebe one opravdavaju svoju svrhu i ispunjavaju zahtjeve modernog društva, međutim, pri kraju svog životnog ciklusa različitim putovima završavaju u okolišu opterećujući sve njegove sastavnice, a posebno tlo i vodeni okoliš u kojima postoji najveći potencijal za akumulaciju i štetno djelovanje.

U svijetu je registrirano više od 350 000 kemikalija za razne namjene, od čega 174 000 u Europskoj agenciji za kemikalije (ECHA) na razini Europske Unije [1], [2]. Prisutnost i kontinuirani unos tih antropogenih spojeva i njihovih razgradnih produkata, metabolita ili nusprodukata nisu nova pojava u vodenom okolišu, ali zbog recentnog razvoja tehnoloških i analitičkih mogućnosti potrebnih za njihovu detekciju, nova je spoznaja o njihovoj pojavnosti, postojanosti i učincima koje vrlo male koncentracije mogu imati na sve segmente okoliša [3]. Stoga se ti spojevi, koji još nisu uvršteni u propise i redovni monitoring, u znanstvenoj zajednici nazivaju novim onečišćivalima (engl. *emerging contaminants*) i najčešće se odnose na organska

mikroonečišćivala koja uključuju pesticide, farmaceutike, proizvode za osobnu higijenu, hormone, endokrine modulatore te razne industrijske spojeve [4], [5], [6]. Njihov unos u okoliš posljedica je ispuštanja neadekvatno obrađenih industrijskih i komunalnih otpadnih voda u prirodne vode, prodiranja procjednih voda odlagališta otpada te poljoprivrednih aktivnosti upotrebom gnojiva i pesticida [7], [8], [9], [10]. Razvojem analitičkih instrumenata i metoda za detekciju i identifikaciju novih onečišćivala u vrlo niskim koncentracijama (od  $\mu\text{g L}^{-1}$  do  $\text{ng L}^{-1}$ ) ustanovljena je njihova prisutnost u svim vrstama prirodnih voda, odnosno i površinskim i podzemnim vodama od kojih se mnoge koriste za pripremu pitke vode [11]. Konvencionalna postrojenja za obradu otpadnih voda ne uklanjaju u potpunosti nova onečišćivala te se u efluentu koji se ispušta u prirodni recipijent i dalje nalaze velike količine štetnih tvari [11]. Također, konvencionalni postupci za pripremu pitke vode nisu učinkoviti u njihovom uklanjanju [12], [13]. Za mnoštvo novih onečišćivala ne postoje podaci o procjeni rizika i ekotoksičnom djelovanju, stoga je teško predvidjeti kakve utjecaje mogu imati na zdravlje ljudi i vodenih organizama.

## 1.2. Pregled dosadašnjih istraživanja

Suvremena istraživanja usmjerena su na nekoliko ključnih područja i uključuju detekciju i identifikaciju novih onečišćivala, razumijevanje reakcijskih putova i nusprodukata, identificiranje potencijalnih toksikoloških učinaka na okoliš i organizme, mehanizme za uklanjanje i tehnologije obrade koje se mogu učinkovito koristiti za njihovo uklanjanje. Posljednjih godina postignut je značajan napredak u detekciji i identifikaciji mikroonečišćivala u vodama razvojem masene spektrometrije visoke razlučivosti koja sparena s plinskim ili tekućinskim kromatografom omogućuje neciljno analitičko pretraživanje (engl. *nontarget screening*) spojeva i njihovu identifikaciju uz pomoć postojećih baza masenih spektara [14], [15]. Brojni umjetni kemijski spojevi čija je prisutnost u vodenom okolišu diljem svijeta dokazana i čiji su kratkotrajni i dugotrajni štetni učinci uglavnom nepoznati, ušli su u fokus znanstvene zajednice.

U državama članicama Europske unije provedeno je opsežno istraživanje o prisutnosti 35 odabranih postojanih polarnih mikroonečišćivala u uzorcima uzetima iz 122 rijeke [16]. Objedinjene analize 40 analitičkih laboratorija detektirale su nekoliko spojeva u gotovo svim uzorcima: 4-nitrofenol (97% uzoraka), (4-nonilfenoksi) octena kiselina (97%), perfluorooktanska kiselina - PFOA (97%), kofein (95%), karbamazepin (95%), perfluorooktansulfonska kiselina - PFOS (94%), benzotriazol (94%), 2,4-dinitrofenol (86%),

diklofenak (83%) i 1-metilbenzotriazol (81%). Spojevi s najvišim utvrđenim koncentracijama bili su kofein (40  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), ibuprofen (31  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), 1-metilbenzotriazol (20  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), karbamazepin (12  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) i benzotriazol (8  $\mu\text{g L}^{-1}$ ). Alygizakis i suradnici istraživali su pojavnost novih onečišćivala u komunalnim i industrijskim otpadnim vodama koje se ispuštaju u rijeke porječja Dunava [17]. U uzorcima vode pronađeno je 280 vrsta mikroonečišćivala pretežno farmaceutika (25–67% od ukupne koncentracije ciljanih spojeva), industrijskih kemikalija (5–30%) i pesticida (3–21%). Najviše detektiranih tvari spada u skupinu farmaceutika (36%). Rast sveprisutnog ekološkog problema i svakodnevne nove spoznaje o štetnosti novih onečišćivala rezultirali su uvođenjem zakonskih propisa s ciljem njihovog praćenja. U Europskoj uniji, u sklopu Direktive 2000/60/EZ o uspostavi okvira za djelovanje Zajednice u području vodne politike, u Dodatku X. uspostavljena je lista prioriternih štetnih tvari u području vodnih politika. Na razini zakonodavstva EU, 2015. godine, na temelju prijedloga Istraživačkog centra Europske komisije, utvrđen je prvi popis štetnih tvari za praćenje (Provedbena odluka Komisije (EU) 2015/495 - *1<sup>st</sup> Watch list - WL*) s tvarima koje je znanstvena zajednica izdvojila kao potencijalno štetne za okoliš, ali su detaljna saznanja o njihovim količinama i sudbinama u okolišu te razina opasnosti koje predstavljaju i dalje nerazjašnjeni. Popis je ažuriran 2018., 2020. i 2022. godine (Provedbena odluka Komisije (EU) 2018/840; 2020/1161; 2022/1307 - *2<sup>nd</sup>, 3<sup>rd</sup>, 4<sup>th</sup> Watch list*) (prikaz u Tablici 1).

Tablica 1. Popis kemijskih spojeva na Popisu štetnih tvari za praćenje (2015.-2022.)

Kemijski spoj	Grupa	CAS	Kemijska formula	Watch list			
				1.	2.	3.	4.
17-alfa-etinilestradiol (EE2)	Hormoni	57-63-6	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	•	•		
17-beta-estradiol (E2)	Hormoni	50-28-2	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	•	•		
Estron (E1)	Hormoni	53-16-7	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	•	•		
Diklofenak	Farmaceutici	15307-86-5	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	•			
2,6-di-tert-butil-4-metilfenol	Antioksidansi	128-37-0	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	•			
2-etilheksil 4-metoksicinamat	UV filtri	5466-77-3	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub>	•			
Eritromicin	Farmaceutici	114-07-8	C <sub>37</sub> H <sub>67</sub> NO <sub>13</sub>	•	•		
Klaritromicin	Farmaceutici	81103-11-9	C <sub>38</sub> H <sub>69</sub> NO <sub>13</sub>	•	•		
Azitromicin	Farmaceutici	83905-01-5	C <sub>38</sub> H <sub>72</sub> N <sub>2</sub> O <sub>12</sub>	•	•		
Metiokarb	Pesticidi	2032-65-7	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub> S	•	•		
Oksadiazon	Pesticidi	19666-30-9	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	•			
Tri-alat	Pesticidi	2303-17-5	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>3</sub> NOS	•			
Imidakloprid	Pesticidi	138261-41-3	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	•	•		
Tiakloprid	Pesticidi	111988-49-9	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> ClN <sub>4</sub> S	•	•		
Tiometoksam	Pesticidi	153719-23-4	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>3</sub> S	•	•		
Klotianidin	Pesticidi	210880-92-5	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub> S	•	•		
Acetamiprid	Pesticidi	135410-20-7	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>4</sub>	•	•		
Metaflumizon	Pesticidi	139968-49-3	C <sub>24</sub> H <sub>16</sub> F <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>		•	•	

Amoksicilin	Farmaceutici	26787-78-0	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S	•	•
Ciprofloksacin	Farmaceutici	85721-33-1	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	•	•
Sulfametoksazol	Farmaceutici	723-46-6	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	•	•
Trimetoprim	Farmaceutici	738-70-5	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	•	•
Venlafaksin	Farmaceutici	93413-69-5	C <sub>17</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>2</sub>	•	•
O-desmetilvenlafaksin	Farmaceutici	93413-62-8	C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>2</sub>	•	•
Klotrimazol	Farmaceutici	23593-75-1	C <sub>22</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>2</sub>	•	•
Flukonazol	Farmaceutici	86386-73-4	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> F <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O	•	•
Enilkonazol	Pesticidi	35554-44-0	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	•	•
Ipkonazol	Pesticidi	125225-28-7	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> ClN <sub>3</sub> O	•	•
Metkonazol	Pesticidi	125116-23-6	C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> ClN <sub>3</sub> O	•	•
Mikonazol	Farmaceutici	22916-47-8	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O	•	•
Penkonazol	Pesticidi	66246-88-6	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	•	•
Prokloraz	Pesticidi	67747-09-5	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	•	•
Tebukonazol	Pesticidi	107534-96-3	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> ClN <sub>3</sub> O	•	•
Tetrakonazol	Pesticidi	112281-77-3	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>4</sub> N <sub>3</sub> O	•	•
Dimoksistrobin	Pesticidi	149961-52-4	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	•	•
Famoksadon	Pesticidi	131807-57-3	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	•	•
Azoksistrobin	Pesticidi	131860-33-8	C <sub>22</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	•	•
Diflufenikan	Pesticidi	83164-33-4	C <sub>19</sub> H <sub>11</sub> F <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	•	•
Fipronil	Pesticidi	120068-37-3	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>6</sub> N <sub>4</sub> OS	•	•
Klindamicin	Farmaceutici	18323-44-9	C <sub>18</sub> H <sub>33</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S	•	•
Ofloksacin	Farmaceutici	82419-36-1	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	•	•
Metformin	Farmaceutici	657-24-9	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> N <sub>5</sub>	•	•
Guanilurea	Farmaceutici (metabolit metmorfina)	141-83-3	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O	•	•
Butil metoksidibenzoilmetan	UV filtri	70356-09-1	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	•	•
Oktokriken	UV filtri	6197-30-4	C <sub>24</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>2</sub>	•	•
Benzofenon-3	UV filtri	131-57-7	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	•	•

Uz tvari koje su i uvrštene na popis štetnih tvari za praćenje, značajne su i ostale tvari koje su detektirane u okolišu u zamjetnim koncentracijama i koje se, prema Istraživačkom centru Europske komisije, smatraju kandidatima za ulazak na buduće popise za praćenje. To su tvari s velikim istraživačkim potencijalom zbog mnogih nepoznanica u pogledu dostupnih podataka o postojanosti u vodenom okolišu, bioakumulaciji, toksičnosti, kancerogenosti, mutagenosti, reproduktivnoj toksičnosti i disrupciji endokrinog sustava (Tablica 2). Među njima se nalaze i dva spoja, gemfibrozil iz skupine farmaceutika i epoksikonazol iz skupine pesticida, koji su na temelju kriterija pojavnosti i potencijalnog štetnog djelovanja na okoliš odabrani za provedbu ovog istraživanja.

Tablica 2. Kandidati za popis za praćenje (2018.-2022.)

Kemijski spoj	Grupa	CAS	Kemijska formula	Kandidati za Watch list		
				2.	3.	4.
Etofenproks	Pesticidi	80844-07-1	C <sub>25</sub> H <sub>28</sub> O <sub>3</sub>	•	•	•
Prokinazid	Pesticidi	189278-12-4	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> IN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	•		
Piridaben	Pesticidi	96489-71-3	C <sub>19</sub> H <sub>25</sub> ClN <sub>2</sub> OS	•		
Fenpiroksimat	Pesticidi	134098-61-6	C <sub>24</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	•		
Diflubenzuron	Pesticidi	35367-38-5	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> ClF <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	•		
Tiram	Pesticidi	137-26-8	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	•		
Teflubenzuron	Pesticidi	83121-18-0	C <sub>14</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	•		
Klorsulfuron	Pesticidi	64902-72-3	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>4</sub> S	•		
Permetrin	Pesticidi	52645-53-1	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	•		
Esfenvalerat	Pesticidi	66230-04-4	C <sub>25</sub> H <sub>22</sub> ClNO <sub>3</sub>	•		
Deltametrin	Pesticidi	52918-63-5	C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> Br <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	•		
Bifentrin	Pesticidi	82657-04-3	C <sub>23</sub> H <sub>22</sub> ClF <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	•		
4-kloranilin	Industrijske kemikalije	106-47-8	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ClN		•	•
3,4-dikloranilin	Industrijske kemikalije	95-76-1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> N		•	•
Mebendazol	Farmaceutici	31431-39-7	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>		•	•
Lansoprazol	Farmaceutici	103577-45-3	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> F <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S		•	
Omeprazol	Farmaceutici	73590-58-6	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S		•	
Fentanil	Farmaceutici	437-38-7	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O		•	
Gemfibrozil	Farmaceutici	25812-30-0	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>		•	•
Noretisteron	Farmaceutici	68-22-4	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>		•	•
Epoksikonazol	Pesticidi	133855-98-8	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> ClFN <sub>3</sub> O		•	
Propikonazol	Pesticidi	60207-90-1	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>		•	
Lambda-chyalthrin	Pesticidi	91465-08-6	C <sub>23</sub> H <sub>19</sub> ClF <sub>3</sub> NO <sub>3</sub>		•	•
Ciflutrin	Pesticidi	68359-37-5	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> FNO <sub>3</sub>		•	•
Esbiothrin	Pesticidi	584-79-2	C <sub>19</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub>		•	•
Siloksani D4, D5, D6	Industrijske kemikalije	556-67-2; 541-02-6; 540-97-6			•	•
Oksipurinol	Farmaceutici	2465-59-0	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>		•	•
Klindamicin	Farmaceutici	18323-44-9	C <sub>18</sub> H <sub>33</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S		•	•
Metformin	Farmaceutici	657-24-9	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> N <sub>5</sub>		•	•
Gabapentin	Farmaceutici	60142-96-3	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>		•	•
Levonorgestrel	Farmaceutici	797-63-7	C <sub>21</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>		•	•
Ibuprofen	Farmaceutici	15687-27-1	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>		•	
Propranolol	Farmaceutici	525-66-6	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub>		•	•
Karbamazepin	Farmaceutici	298-46-4	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O		•	
Dipyridamole	Farmaceutici	58-32-2	C <sub>24</sub> H <sub>40</sub> N <sub>8</sub> O <sub>4</sub>		•	•
Triklosan	Antibakterijske tvari	3380-34-5	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>2</sub>		•	
Bromadiolon	Pesticidi	28772-56-7	C <sub>30</sub> H <sub>23</sub> BrO <sub>4</sub>		•	
Brodifacoum	Pesticidi	56073-10-0	C <sub>31</sub> H <sub>23</sub> BrO <sub>3</sub>		•	
Difenacoum	Pesticidi	56073-07-5	C <sub>31</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub>		•	
1,2,4-Triazole	Kemikalije za gnojiva	288-88-0	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub>		•	
Cefaleksin	Farmaceutici	15686-71-2	C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S			•
Ofloksacin	Farmaceutici	82419-36-1	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			•
Irbesartan	Farmaceutici	138402-11-6	C <sub>25</sub> H <sub>28</sub> N <sub>6</sub> O			•
Midazolam	Farmaceutici	59467-70-8	C <sub>18</sub> H <sub>13</sub> ClFN <sub>3</sub>			•



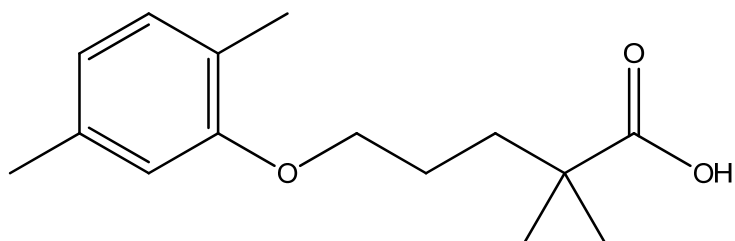
Ciklofosfamide	Citostatik	50-18-0	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P	•
Daunorubicin	Citostatik	20830-81-3	C <sub>27</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>10</sub>	•
Doksorubicin	Citostatik	23214-92-8	C <sub>27</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>11</sub>	•
Fluorouracil	Citostatik	51-21-8	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> FN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	•
Mikofenolna kiselina	Citostatik	24280-93-1	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub>	•
Kokain	Opojne droge	50-36-2	C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>4</sub>	•
Metamfetamin	Opojne droge	537-46-2	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> N	•
3,4-Metilen dioksimetamfetamin (MDMA)	Opojne droge	42542-10-9	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub>	•
Efedrin	Opojne droge	299-42-3	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> NO	•
Kanabiol	Opojne droge	521-35-7	C <sub>21</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	•
Tetrahidrokanabiol	Opojne droge	1972-08-3	C <sub>21</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	•
Metazaklor	Pesticidi	67129-08-2	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>3</sub> O	•
Oksibenzon	UV filtri	131-57-7	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	•
Oktokrilen	UV filtri	6197-30-4	C <sub>24</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>2</sub>	•

U Sjedinjenim Američkim Državama provedeno je istraživanje o pojavnosti pesticida i njihovih razgradnih produkata u podzemnim vodama koje služe za pripremu pitkih voda [10]. Analizom je obuhvaćeno 109 spojeva pesticida i 116 razgradnih spojeva u 1204 uzorka. Barem jedan spoj pesticida ili produkta razgradnje utvrđen je u 491 uzorku (41%) u koncentracijama 0,02–17.500 ng L<sup>-1</sup>.

Neučinkovitost uklanjanja novih onečišćivala na konvencionalnim uređajima za obradu pitkih i otpadnih voda potaknula je razvoj naprednih tehnologija koje su prikladne za zahtjevno i učinkovito uklanjanje. Među njima su membranski postupci pomoću membranskog bioreaktora (MBR) i ultrafiltracijske membrane ili reverzne osmoze te napredni oksidacijski postupci (NOP) čije je glavno obilježje generiranje visoko reaktivnih <sup>•</sup>OH radikala najčešće upotrebom vodikovog peroksida, ozona i/ili ultrazvuka (UZV) visoke snage u kombinaciji s katalizatorima ili UV zračenjem (O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>/UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>/UV, UZV, UZV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UZV/O<sub>3</sub> itd.) [18], [19]. Napredni oksidacijski postupci pokazali su se kao vrlo učinkovito rješenje za razgradnju mikroonečišćivala, ali je njihova primjena u industriji, osobito u obradi otpadnih voda, ograničena zbog relativno visokih troškova i zahtjeva za velikom količinom energije [19], [20].

### 1.2.1. Gemfibrozil

Gemfibrozil je derivat fibrične kiseline koji služi za regulaciju lipida u krvi [21], [22]. Patentiran je 1968. godine i nakon kliničkih ispitivanja pušten u medicinsku upotrebu 1982. godine [23].



Slika 1. Struktura molekule gemfibrozila

Lijekovi za regulaciju lipida u krvi spadaju među najčešće upotrebljavane lijekove u svijetu [24], [25]. Stoga je očekivana njihova prisutnost u otpadnim vodama te posljedični rizik od njihove akumulacije u prirodnim vodama (Tablica 4). Konvencionalni uređaji za obradu otpadnih voda nisu prikladni za učinkovito i potpuno uklanjanje gemfibrozila [26]. Stabilan je u vodenom okolišu, odnosno njegova prirodna razgradnja je vrlo spora ili nikakva pa predstavlja dugotrajnu opasnost za živa bića [27]. Potencijalni je disruptor endokrinog sustava te se smatra toksičnim za vodene organizme s mogućim negativnim reproduktivnim i kancerogenim učincima [28], [29]. Podaci o ekotoksičnosti gemfibrozila na razne organizme prikazani su u Tablici 5.

Zbog značajne pojavnosti i stabilnosti u okolišu, potencijalne toksičnosti i štetnosti za okoliš, u znanstvenoj zajednici je prepoznat kao vjerodostojan kandidat za ulazak na listu kemikalija za monitoring na razini Europske Unije (*4<sup>th</sup> Watch list*) u sklopu *Direktive 2000/60/EZ Europskog parlamenta i vijeća o uspostavi okvira za djelovanje Zajednice u području vodne politike* [30].

Tablica 3. Fizikalna i kemijska svojstva gemfibrozila

Naziv po IUPAC-u	5-(2,5-dimetilfenoksi)-2,2-dimetilpentanska kiselina
Molekulska formula	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>
CAS broj	25812-30-0
Molekulska masa	250,334
Agregatno stanje	krutina
Izgled	bijeli kristali
Vrelište	159 °C (pri 0,02 mm Hg) [31]
Talište	62 °C [31]
Topljivost u vodi	0,03 g L <sup>-1</sup> (pH 1,0–5,5) [32]

Koeficijent raspodjele <i>n</i> -oktanol/voda, $\log K_{ow}$	4,77	[33]
$pK_a$	4,42	[33]
Henryeva konstanta	$1,0 \times 10^{-8}$	[34]

Tablica 4. Pojavnost i koncentracije gemfibrozila u prirodnim, pitkim i otpadnim vodama

Regija	Vrsta vode	Koncentracija, ng L <sup>-1</sup>		
		min.	maks.	
<b>Pitke vode</b>				
Europa (EU)	Pitka voda		300,0	[35]
Europa (Španjolska)	Pitka voda		2,0	[36]
Europa (Španjolska)	Mineralna voda		8,0	[36]
Sjeverna Amerika (SAD)	Pitka voda	<0,25	2,1	[37]
Južna Amerika (Brazil)	Pitka voda	n.d.	4,5	[38]
Europa (Švicarska)	Pitka voda		14,0	[39]
Afrika (Nigerija)	Pitka voda	<4,0	32,0	[40]
<b>Prirodne vode</b>				
Azija (Singapur)	Morska voda	<0,77	17,7	[41]
Europa (Turska)	Morska voda	<54	3.180,0	[42]
Europa (Grčka/Turska, Egejsko more)	Morska voda		18,0	[43]
Europa (Italija, Jadransko more)	Morska voda		5,2	[43]
Sjeverna Amerika (SAD, Zaljev San Francisco)	Morska voda		43,0	[43]
Sjeverna Amerika (SAD, Tihi ocean)	Morska voda		6,2	[43]
Azija (Tajvan)	Podzemna voda	0,1	172,3	[44]
Afrika (Libanon)	Podzemna voda	n.d.	38,0	[45]
Afrika (Nigerija)	Podzemna voda	<4,0	730,0	[40]
Azija (Šri Lanka)	Površinska voda	<0,046	25,6	[46]
Azija (Tajvan)	Površinska voda		1.513,0	[47]
Azija (Južna Koreja)	Površinska voda	1,8	9,1	[48]
Azija (Tajvan)	Površinska voda	n.d.	0,6	[49]
Azija (Kina)	Površinska voda	14,4	17,4	[50]
Azija (Kina)	Površinska voda	n.d.	1,4	[51]
Azija (Kina)	Površinska voda	<0,01	2,3	[52]
Europa (regija Dunava i pritoka)	Površinska voda		26,0	[53]
Europa (Španjolska)	Površinska voda	29,0	326,0	[54]
Europa (Španjolska)	Površinska voda		77,0	[36]
Sjeverna Amerika (SAD)	Površinska voda	n.d.	1.440,4	[55]
Afrika (Libanon)	Površinska voda	16,0	140,0	[45]
Afrika (Libanon)	Površinska voda	10,0	25,0	[56]
Afrika (Nigerija)	Površinska voda	<4,0	552,0	[40]
Sjeverna Amerika (SAD)	Sirova voda na ulazu u postrojenje za pitku vodu	<0,25	24,0	[37]
<b>Otpadne vode</b>				
Europa (Švedska)	Otpadna voda		710,0	[57]
Azija (Tajvan)	Otpadna voda	373,0	2.400,0	[47]

Azija (Južna Koreja)	Otpadna voda	3,9	17,0	[48]
Europa (Grčka)	Otpadna voda	n.d.	899,3	[58]
Europa (Cipar)	Otpadna voda	71,0	1.080,0	[59]
Europa (Portugal)	Otpadna voda	n.d.	22,5	[60]
Europa (Švicarska)	Otpadna voda		220,0	[39]
Afrika (Libanon)	Otpadna voda		3.500,0	[56]
Europa (BIH, Hrvatska, Srbija)	Otpadna voda	<3,0	1.700,0	[61]
Europa (Španjolska)	Otpadna voda - efluent	580,0	3.550,0	[62]
Europa (Španjolska)	Otpadna voda - efluent	894,0	1.913,0	[63]
Europa (Španjolska)	Otpadna voda - efluent	31,0	378,0	[64]
Europa (Španjolska)	Otpadna voda - efluent		460,0	[36]
Azija (Tajvan)	Otpadna voda - efluent	46,6	106,0	[49]
Europa (Cipar)	Otpadna voda - efluent	n.d.	480,0	[59]
Europa (Švicarska)	Otpadna voda - efluent		230,0	[39]
Europa (Italija)	Otpadna voda iz bolnica	19,0	3.000,0	[65]
Azija (Tajvan)	Otpadna voda iz bolnica		1.110,0	[66]
Azija (Tajvan)	Otpadna voda iz farmaceutskih proizvodnih pogona		13.000,0	[66]

Tablica 5. Toksikološki podaci za gemfibrozil na različitim organizmima

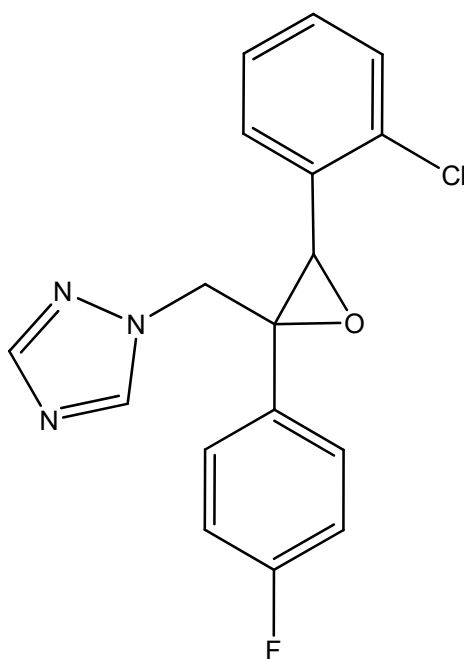
Skupina	Vrsta	Toksikološki parametar	Vrijednost, mg L <sup>-1</sup>	
Žarnjaci	<i>Hydra attenuata</i>	LC <sub>50</sub> (96 h)	22,36	[67]
		EC <sub>50</sub> (96 h)	1,18	[67]
		LOEC (96 h)	1,00	[67]
		NOEC (96 h)	0,10	[67]
		EC <sub>50</sub> (96 h)	1,76	[67]
Bakterije	<i>Vibrio fischeri</i>	EC <sub>50</sub> (24 h)	64,60	[68]
		EC <sub>50</sub> (48 h)	45,10	[68]
Alge	<i>Chlorella vulgaris</i>	EC <sub>50</sub> (24 h)	195,00	[68]
		EC <sub>50</sub> (48 h)	161,00	[68]
		EC <sub>50</sub> (72 h)	150,00	[68]
Račići	<i>Daphnia magna</i>	EC <sub>50</sub> (24 h)	57,10	[68]
		EC <sub>50</sub> (48 h)	42,60	[68]
		EC <sub>50</sub> (72 h)	30,00	[68]
Bakterije	<i>Vibrio fischeri</i>	EC <sub>50</sub> (30 min)	85,74	[69]
Kolnjacki	<i>Brachionus calyciflorus</i>	LC <sub>50</sub> (24 h)	77,30	[69]
		EC <sub>50</sub> (48 h)	0,44	[69]
		NOEC (48 h)	0,156	[69]
		LOEC (48 h)	0,312	[69]
Račići	<i>Thamnocephalus platyurus</i>	LC <sub>50</sub> (24 h)	161,05	[69]

	<i>Daphnia magna</i>	EC <sub>50</sub> (24 h)	74,30	[69]
	<i>Ceriodaphnia dubia</i>	EC <sub>50</sub> (7 dana)	0,53	[69]
		NOEC (7 dana)	0,078	[69]
		LOEC (7 dana)	0,156	[69]
Alge	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	EC <sub>50</sub> (72 h)	15,19	[69]
		NOEC (72 h)	3,125	[69]
		LOEC (72 h)	6,25	[69]
Ribe	<i>Danio rerio</i>	LC <sub>50</sub> (24 h)	16,26	[70]
		LC <sub>50</sub> (48 h)	12,99	[70]
		LC <sub>50</sub> (72 h)	12,62	[70]
		LC <sub>50</sub> (96 h)	11,14	[70]

---

## 1.2.2. Epoksikonazol

Epoksikonazol je pesticid koji se koristi u preventivne i kurativne svrhe za zaštitu biljaka, ponajprije žitarica i šećerne repe [71]. Prema kemijskoj strukturi pripada skupini fungicida triazola (Slika 2) i potencijalni je disruptor endokrinog sustava [72]. Triazoli su vrlo postojani u tlu, hrani i vodi zbog izrazite kemijske i fotokemijske otpornosti, niske biorazgradivosti i hidrolitičke stabilnosti [71], [73].



Slika 2. Struktura molekule epoksikonazola

Unos pesticida u vodeni okoliš odvija se uglavnom putem procjednih voda s poljoprivrednih površina te ispuštom otpadnih voda iz ruralnih krajeva koje obuhvaćaju vode od pranja poljoprivrednih strojeva i uređaja za raspršivanje te oborinske vode koje također ispiru pesticide s poljoprivredne opreme [74].

Tablica 6. Fizikalna i kemijska svojstva epoksikonazola

Naziv po IUPAC-u	1-[[[(2 <i>S</i> ,3 <i>R</i> )-3-(2-klorfenil)-2-(4-fluorfenil)oksiranil]metil]-1,2,4-triazol
Molekulska formula	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> ClFN <sub>3</sub> O
CAS broj	133855-98-8
Molekulska masa	329,76
Agregatno stanje	krutina
Izgled	bijeli kristali
Vrelište	/
Talište	136,2–137,0 °C

[71]

Topljivost u vodi	7,1 mg L <sup>-1</sup>
Koeficijent raspodjele <i>n</i> -oktanol/voda, log <i>K</i> <sub>ow</sub>	3,3
p <i>K</i> <sub>a</sub>	ne disocira u vodi
Henryeva konstanta	4,7×10 <sup>-4</sup> Pa m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>

Tablica 7. Pojavnost i koncentracije epoksikonazola u prirodnim, pitkim i otpadnim vodama

Regija	Vrsta vode	Koncentracija, ng L <sup>-1</sup>		
		min.	maks.	
<b>Pitke vode</b>				
Južna Amerika (Brazil)	Pitke vode	46,7	83,0	[75]
Azija (Kina)	Pitke vode	n.d.	1,6	[76]
<b>Prirodne vode</b>				
Europa (Italija)	Podzemne vode		11,0	[77]
Južna Amerika (Argentina)	Podzemne vode		8,1	[78]
Azija (Kina)	Površinske vode	0,2	5,7	[76]
Azija (Kina)	Površinske vode	0,6	12,8	[79]
Afrika (Tunis)	Površinske vode		5,1	[80]
Afrika (Kamerun)	Površinske vode	2,3	4,5	[81]
Europa (Švicarska)	Površinske vode	4,4	64,0	[82]
Europa (Švicarska)	Površinske vode	<2,0	313,0	[83]
Europa (Njemačka)	Površinske vode		8.200,0	[84]
Europa (Francuska)	Površinske vode	n.d.	20,0	[85]
Europa (Francuska)	Površinske vode		86,0	[86]
Europa/Azija (Turska)	Površinske vode	6,0	324,1	[87]
Južna Amerika (Brazil)	Površinske vode	n.d.	261,0	[88]
Južna Amerika (Argentina)	Površinske vode	5,7	144,0	[78]
Srednja Amerika (Kostarika)	Površinske vode		780,0	[89]
<b>Otpadne vode</b>				
Europa (Njemačka)	Otpadne vode - efluent	20,0	50,0	[74]
Europa (Njemačka)	Procjedne vode s poljoprivrednih zemljišta	50,0	2.700,0	[90]

Tablica 8. Toksikološki podaci za epoksikonazol na različitim organizmima

Skupina	Vrsta	Toksikološki parametar	Enantiomer	Vrijednost, mg L <sup>-1</sup>		
Račići	<i>Daphnia magna</i>	LC <sub>50</sub> (48 h)	<i>rac</i> -Epoksikonazol	5,28	[91]	
			<i>R-S</i> -Epoksikonazol	4,16	[91]	
			<i>S-R</i> -Epoksikonazol	8,49	[91]	
		LC <sub>50</sub> (48 h)		8,70	[74]	
		EC <sub>50</sub> (48 h)		3,13	[92]	
Alge	<i>Chlorella vulgaris</i>	NOEC (21 dan)		0,63	[92]	
			EC <sub>50</sub> (48 h)	<i>rac</i> -Epoksikonazol	23,91	[91]
				<i>R-S</i> -Epoksikonazol	27,78	[91]

		<i>S-R</i> -Epoksikonazol	18,93	[91]
	EC <sub>50</sub> (96 h)	<i>rac</i> -Epoksikonazol	17,83	[91]
		<i>R-S</i> -Epoksikonazol	19,24	[91]
		<i>S-R</i> -Epoksikonazol	15,14	[91]
<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	EC <sub>50</sub> (72 h)		10,69	[92]
	NOEC (96 h)		0,01	[92]
<i>Scenedesmus obliquus</i>	EC <sub>50</sub> (24 h)	<i>rac</i> -Epoksikonazol	55,42	[93]
		<i>S-R</i> -Epoksikonazol	39,27	[93]
		<i>R-S</i> -Epoksikonazol	34,86	[93]
	EC <sub>50</sub> (48 h)	<i>rac</i> -Epoksikonazol	21,71	[93]
		<i>S-R</i> -Epoksikonazol	18,05	[93]
		<i>R-S</i> -Epoksikonazol	14,62	[93]
	EC <sub>50</sub> (72 h)	<i>rac</i> -Epoksikonazol	9,41	[93]
		<i>S-R</i> -Epoksikonazol	7,02	[93]
		<i>R-S</i> -Epoksikonazol	5,16	[93]
	EC <sub>50</sub> (96 h)	<i>rac</i> -Epoksikonazol	5,48	[93]
		<i>S-R</i> -Epoksikonazol	4,22	[93]
		<i>R-S</i> -Epoksikonazol	2,40	[93]
<i>Chaetoceros calcitrans</i>	EC <sub>50</sub> (72 h)		4,90	[94]
	EC <sub>50</sub> (72 h)		2,31	[94]



### **1.3. Cilj i hipoteza istraživanja**

Cilj ovog istraživanja je proširiti i unaprijediti postojeće spoznaje o mogućnostima uklanjanja novih onečišćivala iz vode odabranim naprednim oksidacijskim postupcima. Na temelju detaljnog pregleda dostupne literature, primjećuje se manjak istraživanja iz područja uklanjanja novih onečišćivala koja pridaju dovoljno pažnje na primjenjivost potencijalnog sustava za obradu vode u realnim uvjetima. U skladu s time, ovo doktorsko istraživanje ponudit će moguća rješenja za uklanjanje mikroonečišćivala iz vode na ekološki prihvatljiv i učinkovit način specifičnim i sveobuhvatnim pristupom (od pojavnosti do razgradnje i određivanja potencijalne toksičnosti razgradnih produkata). Stoga su postavljeni ciljevi istraživanja sljedeći:

- utvrditi učinkovitost pojedinih naprednih oksidacijskih postupaka ( $O_3$ , ultrazvuk visoke snage) na uklanjanje odabranih mikroonečišćivala iz vode, a vrednovanje provoditi s obzirom na eksperimentalno dobivene vrijednosti konstanti brzine razgradnje i stupnja uklanjanja,
- procijeniti putove razgradnje odabranih nereguliranih onečišćivala za svaki primijenjeni napredni oksidacijski postupak,
- procijeniti toksičnost odabranih mikroonečišćivala i razgradnih produkata.

Hipoteza ovog istraživanja je sljedeća:

Primjenom postupaka napredne oksidacije kao tehnološkog koraka za uklanjanje novih onečišćivala iz vode postiže se voda bolje kvalitete u kojoj su novonastali razgradni produkti manje štetni za okoliš.

### **1.4. Znanstveni doprinos**

Iz istraživanja u okviru predloženog doktorskog rada očekuju se sljedeći doprinosi:

- razvoj naprednih analitičkih metoda za praćenje novih onečišćivala i njihovih razgradnih produkata u vodenom okolišu,
- definiranje putova razgradnje na temelju identificiranih razgradnih produkata,
- utvrđivanje toksičnih učinaka pojedinih mikroonečišćivala i njihovih razgradnih produkata.

# 2.

## TEORIJSKI DIO

### 2.1. Napredni oksidacijski postupci

Napredni oksidacijski postupci (NOP) u obradi voda temelje se na kemijskoj oksidaciji onečišćivala s ciljem mineralizacije u jednostavne anorganske spojeve, poput ugljikovog dioksida ili vode, ili barem njihove transformacije u jednostavnije i manje štetne nusprodukte [19]. Glavno i dominantno obilježje ovih postupaka je generiranje visoko reaktivnih hidroksilnih radikala ( $\cdot\text{OH}$ ), slobodnih radikala s izrazito neselektivnim djelovanjem u razgradnji ostalih kemijskih vrsta uz visoke konstante brzine reakcije ( $10^6\text{--}10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) [19]. Hidroksilni radikali spadaju u skupinu vrlo snažnih oksidacijskih vrsta s oksidacijskim potencijalom od 2,80 V [95]. Mehanistički principi reakcijskog djelovanja  $\cdot\text{OH}$  radikala u većini slučajeva uključuju adiciju na nezasićene veze, oduzimanje vodikovog atoma i transfer elektrona. Načini generiranja  $\cdot\text{OH}$  radikala mogu biti različiti, ovisno o zahtjevima razgradnje ili dostupnosti i ekonomskoj isplativosti određene tehnologije. Pregled naprednih oksidacijskih postupaka koji se najčešće primjenjuju u razgradnji mikroonečišćivala dan je u Tablici 9.

Tablica 9. Napredni oksidacijski postupci

---

$\text{O}_3$ (ozonizacija)
$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (perokson postupak)
$\text{O}_3/\text{UV}$
$\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$
$\text{UV}/\text{TiO}_2$ (fotokataliza)
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (Fentonov proces)

---

---

$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$  (*foto-Fentonov proces*)

Ultrazvuk visoke snage (UZV)

UZV/ $\text{H}_2\text{O}_2$

UZV/ $\text{O}_3$

---

S obzirom na sve veće zahtjeve za uspješnim uklanjanjem sve složenijih vrsta antropogenih mikroonečišćivala, napredni oksidacijski postupci pokazali su se kao vrlo dobra alternativa neučinkovitim konvencionalnim tehnologijama [20]. Za pojedina mikroonečišćivala, primjenom naprednih oksidacijskih postupaka može se postići razgradnja veća od 90% [96]. Primjenom ovih postupaka izbjegava se i nastajanje sekundarne otpadne vode kao što je to u slučaju primjene membranskih tehnologija, u kojima retentat iz reverzne osmoze i voda od pranja ultrafiltracijskih jedinica predstavljaju novi izazov u pogledu zbrinjavanja vrlo koncentriranih tokova. Međutim, glavno ograničenje za djelotvorniju primjenu ovih postupaka je prisutnost hvatača  $\cdot\text{OH}$  radikala u kompleksnim matricama poput otpadnih voda koji umanjuju učinkovitost oksidacije ciljanih spojeva smanjenjem raspoložive koncentracije  $\cdot\text{OH}$  radikala [97], [98]. Kombiniranjem različitih vrsta naprednih oksidacijskih postupaka koji djeluju u sinergiji, može se dodatno povećati njihova visoka učinkovitost.

## 2.2. Ultrazvuk visoke snage

Ultrazvukom se nazivaju zvučni valovi frekvencije iznad gornje granice čujne frekvencije ljudskog uha ( $> 20$  kHz) pa do nekoliko stotina megaherca. S obzirom na područje njegove primjene, načelno se može podijeliti na dva dijela:

- ultrazvuk niskog intenziteta (visoka frekvencija) i
- ultrazvuk visokog intenziteta (niska frekvencija).

Granica niskog i visokog intenziteta zvučnih valova nalazi se između  $0,1$  i  $1$  W/cm<sup>2</sup> [99]. Ultrazvuk niskog intenziteta uobičajeno podrazumijeva nisku apliciranu snagu na pretvarače (u milivatima) i visoke frekvencije (u MHz), ne uzrokuje štetne učinke prilikom primjene i stoga je prikladan, primjerice, za ultrazvučna nerazorna ispitivanja, medicinsku dijagnostiku, ultrazvučne daljinomjere itd.

Ultrazvuk visokog intenziteta ili ultrazvuk visoke snage (engl. *high power ultrasound*), karakteriziraju niskofrekventni zvučni valovi koji najčešće obuhvaćaju frekvencijsko područje između  $20$  i  $100$  kHz uz visoku snagu pretvarača [100]. Njegova primjena općenito se temelji na nelinearnim pojavama koje nastaju djelovanjem valova visokog intenziteta u svrhu trajne promjene svojstava materijala ili sustava na koje se primjenjuju. Iz tog razloga se mehanizmi aktivirani djelovanjem ultrazvuka visoke snage koriste pri ultrazvučnom zavarivanju metala i polimera, čišćenju, emulgiranju i dispergiranju, otplinjavanju kapljevina, poboljšanju kemijskih reakcija i mnogim drugim procesima.

### 2.2.1. Akustična kavitacija

Pojave koje nastaju primjenom ultrazvuka visoke snage u kapljevinama rezultat su transmisije longitudinalnih valova visokog intenziteta. Tijekom širenja takvog vala dolazi do brojnih izmjena kompresijskih i ekspanzijskih ciklusa koji potiču oscilatorno gibanje molekula u kapljevini oko svog ravnotežnog položaja. Pod utjecajem akustičnog polja, ukupni tlak ( $p_T$ ) u nekom položaju ovisan je o hidrostatskom i akustičnom tlaku prema sljedećoj jednadžbi:

$$p_T = p_h + p_a = p_h + p_A \sin(2\pi ft) \quad (2.1)$$

gdje je  $p_h$ , Pa, hidrostatski tlak, a  $p_a$ , Pa, akustični tlak koji je u nekom vremenu  $t$ , s, ovisan o frekvenciji  $f$ , s<sup>-1</sup>, i amplitudi primijenjenog akustičnog tlaka  $p_A$ .

Poremećaj uzrokovan širenjem zvučnog vala brzinom  $v_s$  ( $v_s = \lambda f$ ) kroz kapljevinu gustoće  $\rho$  prenosi kinetičku energiju na čestice koje titraju oko svojih ravnotežnih položaja. Pri takvom ravnom progresivnom valu, brzina čestica ovisi o akustičnom tlaku  $p_a$  prema sljedećem izrazu:

$$v = \frac{p_a}{\rho \cdot v_s} \quad (2.2)$$

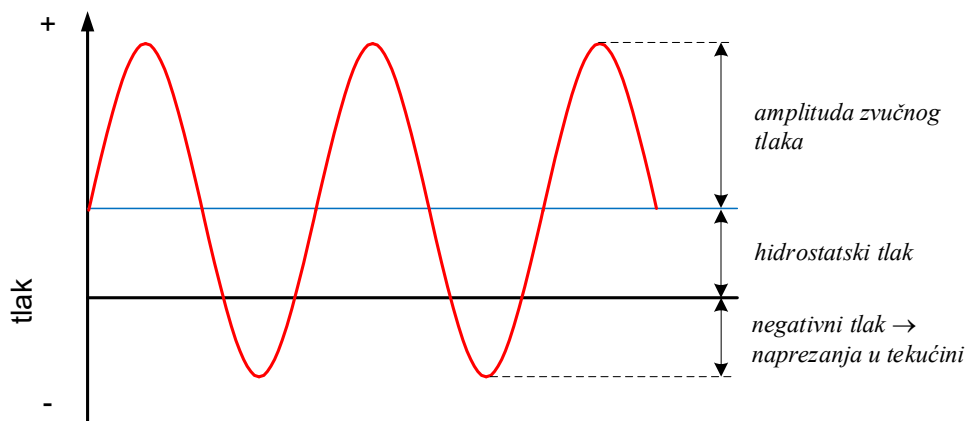
Čestica postiže maksimalnu brzinu  $v_0$  pri maksimalnoj amplitudi akustičnog tlaka  $p_A$ , pa slijedi:

$$v_0 = \frac{p_A}{\rho \cdot v_s} \quad (2.3)$$

Količina energije koja se prenosi zvučnim valom prolazeći kroz određeni poprečni presjek okomit na smjer transmisije u jedinici vremena naziva se intenzitet zvuka  $I$ ,  $W m^{-2}$ , i određuje se prema sljedećoj jednadžbi:

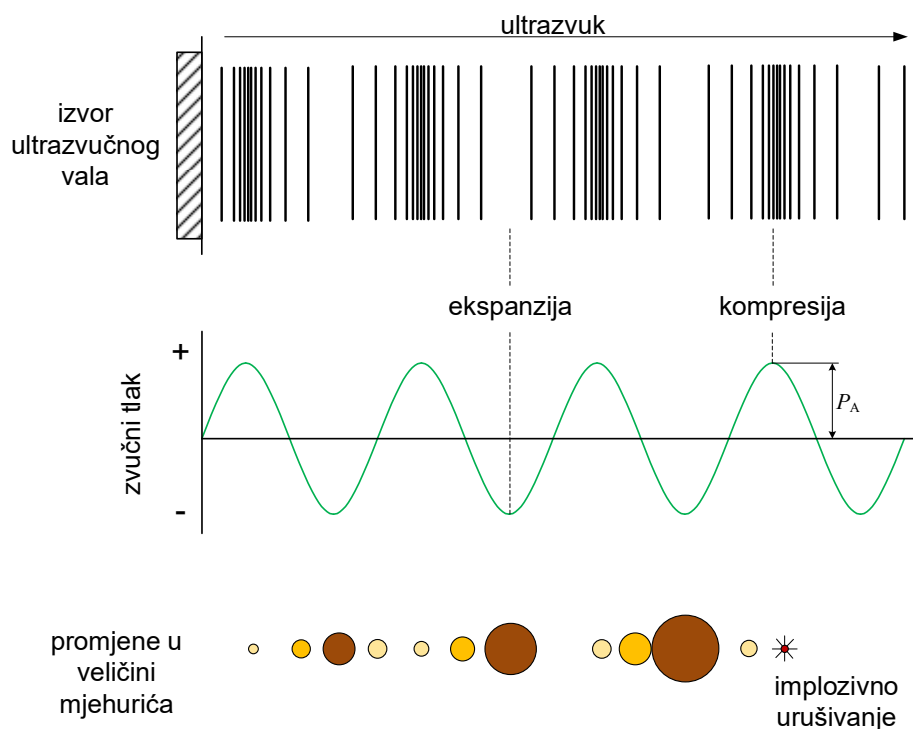
$$I = \frac{p_A^2}{2\rho \cdot v_s} \quad (2.4)$$

Tijekom ciklusa kompresije smanjuje se prosječna udaljenost između molekula, dok se kod ciklusa ekspanzije ona povećava. Djelovanjem ultrazvučnog polja visokog intenziteta, amplituda akustičnog tlaka premašuje vrijednost hidrostatskog tlaka i uspostavlja se negativni akustični tlak u ciklusu ekspanzije pri kojem dolazi do prekoračenja kritične udaljenosti među molekulama i vlačne čvrstoće kapljevine te nastaju šupljine (Slika 3).



Slika 3. Promjena tlaka u kapljevinu uzrokovana transmisijom ultrazvučnog vala visokog intenziteta

Formiranje šupljina temelji se na teoriji o postojanju mikroskopskih mjesta u kapljevini ispunjenih s plinom, a najčešće se radi o pukotinama na suspendiranim česticama u kojima su zarobljeni plinovi [101]. Ta tzv. slaba mjesta koja snižavaju vlačnu čvrstoću kapljevine nazivaju se kavitacijskim jezgrama iz kojih, djelovanjem ultrazvučnih valova, mogu nastati kavitacijski mjehurići [100]. Uvjeti koji su prisutni pri pojavi prvih takvih mjehurića označavaju tzv. prag kavitacije. Brze izmjene tlakova pri transmisiji valova omogućuju rast mjehurića što naposljetku može uzrokovati pojavu akustične kavitacije (engl. *acoustic cavitation*), fenomena koji karakteriziraju naglo nastajanje i rast mjehurića te njegovo silovito urušavanje (Slika 4).



Slika 4. Shema transmisije ultrazvučnog vala u kapljevini i implozivno urušavanje mjehurića

#### 2.2.1.1. Stabilna i tranzijentna kavitacija

Kavitacija je vrlo kompleksan proces koji može rezultirati pojavom raznih fenomena čiji značaj ovisi o uvjetima u kapljevini i parametrima primijenjenog akustičnog polja. U skladu s tim, uobičajeno se razlikuju dva tipa akustične kavitacije u kapljevini: *stabilna* i *tranzijentna* kavitacija. Definicije tih pojmova nisu jednoznačne. Jedna od definicija odnosi se na stabilnost, odnosno životni vijek mjehurića. Druga definicija razmatra nastajanje fizikalno-kemijskih fenomena koji su posljedica silovitog urušavanja mjehurića i temelje se na sonokemijskim

reakcijama koje su vrlo često praćene i emisijom svjetla - sonoluminiscencijom (engl. *sonoluminescence*).

Pri stabilnoj kavitaciji, mjehurići nelinearno osciliraju oko ravnotežnog položaja uslijed djelovanja akustičnog polja niskog ili umjerenog intenziteta ( $1-3 \text{ W cm}^{-2}$ ) [100]. U takvim uvjetima, unutarnji tlak mjehurića može balansirati vanjski tlak zvučnog vala i površinska naprezanja uz pojavu ekspanzije i kompresije tijekom više uzastopnih akustičnih ciklusa. U duljem vremenskom periodu javlja se jedinstveni mehanizam rasta mjehurića u akustičnom polju koji se naziva *rektificirana difuzija* (engl. *rectified diffusion*) [102]. U fazi kompresije akustičnog ciklusa radijus mjehurića je manji od ravnotežnog, a tlak plina viši od ravnotežnog, te plin kroz stijenku difundira iz mjehurića u kapljevину. U fazi ekspanzije mehanizam je obrnut, plin otopljen u kapljevini difundira u mjehurić. Budući da je međufazna površina veća u ciklusu ekspanzije, veća je i difuzija plina iz kapljevine u mjehurić te dolazi do njegovog rasta. Teorijska razmatranja ovog fenomena potvrđena su eksperimentalnim mjerenjima [103]. Naposljetku, daljnjim rastom i dostizanjem kritičnog radijusa, mjehurić se može transformirati u nestabilnu, tranzijentnu formu podložnu silovitom urušivanju. S druge strane, rastom i postizanjem dovoljnog iznosa uzgonske sile, može napustiti kapljevину odlaskom na njenu površinu. Stoga je i fenomen rektificirane difuzije značajan u procesu otplinjavanja kapljevina [100].

Ultrazvučno polje intenziteta višeg od  $10 \text{ W cm}^{-2}$  dovodi do pojave tranzijentne kavitacije [100]. Pri tome se radijus mjehurića značajno poveća već u inicijalnoj fazi akustičnog ciklusa ( $R_{\max}/R_0 \geq 2$  [101]) nakon čega, u ciklusu kompresije, slijedi potpuno i silovito urušavanje (Slika 4). Nestabilnost i brza implozija posljedica su nemogućnosti unutarnjeg tlaka u mjehuriću da balansira velike inercijske sile kapljevine. U vrlo kratkom periodu od nastanka do urušavanja, pretpostavlja se izostanak protoka mase difuzijom u mjehurić i obrnuto. Zbog iznimno brzog i naglog implozivnog urušavanja, prijenos topline između mjehurića i okolne kapljevine je zanemariv. Prilikom urušavanja mjehurića u kvaziadijabatskom procesu, lokalno nastaju kratkoživuća „vruća mjesta“ (engl. *hot-spot*) u kojima se postižu vrlo visoke temperature (5000 K) i tlakovi (1000 bar) [104] uz brzine zagrijavanja i hlađenja iznad  $10^{10} \text{ K s}^{-1}$  [105]. Takvi ekstremi uvjeti generiraju visokoenergetske mehaničke i kemijske učinke ultrazvuka visoke snage. Znanstvena zajednica općenito je složna da je „*hot-spot*“ teorija zaslužna za fenomene homogene sonokemije.

## 2.2.2. Dinamika kavitacijskog mjehurića

Temeljna razmatranja o kavitaciji i matematičke modele koji opisuju mehanizme urušavanja kavitacijskog mjehurića u nekompresibilnim kapljevina predstavio je Lord Rayleigh [106]. Prilikom proučavanja dinamike nastajanja mjehurića, bavio se istraživanjem vremena urušavanja praznog, sferičnog mjehurića, te brzine njegovog rasta kao i novonastalog tlaka u kapljevini u njegovoj neposrednoj blizini u trenutku implozivnog urušavanja.

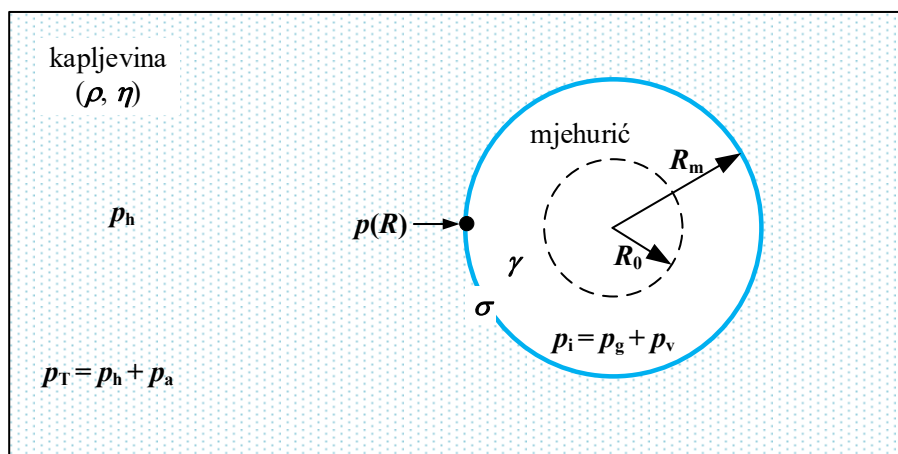
Slika 5 prikazuje mjehurić radijusa  $R_m$  koji se nalazi u kapljevini i ispunjen je plinom i parom čiji parcijalni tlakovi doprinose vrijednosti unutrašnjeg tlaka  $p_i$  u mjehuriću:

$$p_i = p_g + p_v \quad (2.5)$$

gdje je  $p_g$  parcijalni tlak plina, a  $p_v$  tlak pare u mjehuriću.

Razlika unutrašnjeg tlaka u mjehuriću i vanjskog tlaka neposredno uz mjehurić  $p(R)$ , kao posljedica površinske napetosti  $\sigma$  na granici dviju faza opisana je Laplaceovom jednadžbom:

$$p_i - p(R) = \frac{2\sigma}{R_m} \quad (2.6)$$



Slika 5. Parametri sferičnog mjehurića polumjera  $R_m$

Rayleigh je model urušavanja mjehurića pojednostavio pretpostavljajući urušavanje praznog mjehurića u nekompresibilnoj kapljevini uz zadržavanje sferičnosti tijekom cijelog procesa. Ako je mjehurić prazan ( $p_i = 0$ ) i zanemari se površinska napetost, prema jednadžbi (2.6), iznos vanjskog tlaka neposredno uz mjehurić također je jednak nuli. U takvim uvjetima je rad, kao



posljedica djelovanja konstantnog hidrostatskog tlaka na mjehurić koji se smanjuje s početnog maksimalnog radijusa  $R_m$  do radijusa  $R$ , jednak kinetičkoj energiji kapljevine:

$$\frac{4\pi}{3} p_h (R_m^3 - R^3) = \frac{1}{2} \int_{R_m}^{\infty} u^2 \cdot \rho \cdot 4\pi \cdot r^2 dr \quad (2.7)$$

gdje je  $u$  brzina stijenke mjehurića, a  $\rho$  gustoća kapljevine.

Iz jednadžbe (2.7) proizlazi izraz za brzinu stijenke mjehurića  $U$  pri Rayleighevom urušivanju:

$$U = \frac{dR}{dt} = \left[ \frac{2p_h}{3\rho} \cdot \left( \frac{R_m^3}{R^3} - 1 \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.8)$$

Integriranjem jednadžbe (2.8) po vremenu  $t$  dobije se izraz za izračun vremena totalnog urušivanja:

$$\tau = 0,915 \cdot R_m \left( \frac{\rho}{p_h} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.9)$$

Rayleighev pojednostavljeni model podrazumijevao je djelovanje hidrostatskog tlaka koji je na dovoljnoj udaljenosti od mjehurića konstantan. Pri djelovanju ultrazvučnog vala, mjehurić se giba unutar prostora u kojem je tlak promjenjiv, odnosno gdje je hidrostatski tlak konstantan, ali se mijenja akustični tlak (jednadžba (2.1)). S tim uvjetom i razmatranjem mjehurića koji sadrži plin i paru ( $p_i \neq 0$ ), Plesset [107] je nadopunio osnovni model dinamike mjehurića u kapljevinu te je dobivena Rayleigh-Plessetova jednadžba:

$$\frac{p(R) - p_\Gamma}{\rho} = R \frac{d^2 R}{dt^2} + \frac{3}{2} \left( \frac{dR}{dt} \right)^2 \quad (2.10)$$

Daljnje modificiranje modela uvrštavanjem utjecaja površinske napetosti [108], [109] i viskoznosti kapljevine [110] na dinamiku mjehurića dovelo je do razvoja Rayleigh-Plesset-Noltingk-Neppiras-Poritskyeve (RPNNP) jednadžbe [101]:

$$R \frac{d^2 R}{dt^2} + \frac{3}{2} \left( \frac{dR}{dt} \right)^2 = \frac{1}{\rho} \left[ \left( p_h + \frac{2\sigma}{R_0} - p_v \right) \left( \frac{R_0}{R} \right)^{3\gamma} - \left( p_h + \frac{2\sigma}{R} - p_v \right) - \frac{4\eta}{R} \frac{dR}{dt} - p_a \right] \quad (2.11)$$

gdje je  $R_0$  početni polumjer mjehurića (u mirovanju),  $\rho$  gustoća kapljevine,  $\sigma$  površinska napetost,  $\gamma$  politropski eksponent, i  $\eta$  dinamička viskoznost kapljevine.

U iznimno ekstremnim uvjetima kavitacijskog urušavanja kad se vrijednost brzine stijenke mjehurića ( $dR/dt$ ) približi ili čak prijeđe vrijednost brzine zvuka u kapljevini, dolazi do izraženog utjecaja kompresibilnosti kapljevine, faktora koji više nije zanemariv i nije uključen u jednadžbu (2.11). Matematički model koji uzima u obzir i kompresibilnost kapljevine te služi za bolje opisivanje oscilacija sferičnog mjehurića pod djelovanjem ultrazvučnog polja razvio je Gilmore [111] i opisao ga sljedećom jednadžbom:

$$R \left( 1 - \frac{U}{V_s} \right) \frac{d^2 R}{dt^2} + \frac{3}{2} \left( 1 - \frac{U}{3V_s} \right) \left( \frac{dR}{dt} \right)^2 = \left( 1 + \frac{U}{V_s} \right) H + \frac{R}{V_s} \left( 1 - \frac{U}{V_s} \right) \frac{dH}{dt} \quad (2.12)$$

gdje je  $H$ , J kg<sup>-1</sup>, entalpija uz stijenku mjehurića, a  $V_s$ , m s<sup>-1</sup>, brzina zvuka u kapljevini neposredno uz stijenku mjehurića. Uz pretpostavku da je proces adijabatski, entalpija i brzina zvuka uz stijenku mogu se izračunati uz pomoć sljedećih izraza:

$$H = \frac{n}{n-1} \frac{A^n}{\rho_0} \left[ \left( p(R) + B \right)^{\frac{n-1}{n}} - \left( p_T + B \right)^{\frac{n-1}{n}} \right] \quad (2.13)$$

$$V_s = \left[ v_{s0}^2 + (n-1)H \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.14)$$

gdje su  $A$ ,  $B$  i  $n$  konstante čije vrijednosti ovise o kapljevini u kojoj se odvija proces (vrijednosti za vodu:  $A \approx 3001$  bar,  $B \approx 3000$  bar i  $n \approx 7$  [99]),  $v_{s0}$ , m s<sup>-1</sup>, brzina zvuka u neporemećenoj kapljevini. Tlak uz stijenku kapljevine  $p(R)$ , Pa, uz pretpostavku idealnog plina, može se izračunati pomoću sljedeće jednadžbe:

$$p(R) = \left( p_h + \frac{2\sigma}{R} \right) \left( \frac{R_0}{R} \right)^{3\gamma} - \frac{2\sigma}{R} - \frac{4\eta}{R} \frac{dR}{dt} \quad (2.15)$$

Primjenjivost Gilmoreove jednadžbe (2.12) kod opisivanja ponašanja sferičnog mjehurića u kapljevini uslijed djelovanja akustičnog polja eksperimentalno je dokazana.

### 2.3. Ultrazvučna kemija – sonokemija

Ozračivanje vodenih otopina ultrazvučnim valovima visokog intenziteta i pojavom akustične kavitacije s posljedicom implozivnog urušivanja kavitacijskih mjehurića u vodi rezultira brojnim kemijskim procesima. Pri adijabatskom urušivanju mjehurića u ciklusu kompresije, plinovi i para unutar mjehurića podvrgnuti su snažnom zagrijavanju te nastaju lokalna „vruća mjesta“ s vrlo visokim temperaturama i tlakovima čije maksimalne vrijednosti se mogu vrlo dobro aproksimirati sljedećim jednadžbama [100]:

$$T_{\max} = T_0 \cdot \frac{p_m(\gamma - 1)}{p} \quad (2.16)$$

$$p_{\max} = p \left[ \frac{p_m(\gamma - 1)}{p} \right]^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}} \quad (2.17)$$

gdje je:  $T_0$ , K, okolišna (eksperimentalna) temperatura kapljevine,  $p_m$ , Pa, tlak u kapljevine u trenutku urušivanja,  $p$ , Pa, tlak u mjehuriću pri njegovoj maksimalnoj veličini (uobičajeno pretpostavljen da je jednak tlaku pare kapljevine  $p_v$ ),  $\gamma$ , politropski eksponent plina ili smjese plina i pare. Prema jednadžbama (2.16) i (2.17), prisutnost plinova s većom vrijednosti politropskog eksponenta povećava maksimalne vrijednosti temperature i tlaka unutar mjehurića prilikom urušivanja. Stoga su zbog svojih termodinamičkih obilježja, monoatomni (He, Ar, Xe,  $\gamma = 1,66$ ) i dvoatomni ( $O_2$ ,  $N_2$  itd.,  $\gamma \approx 1,4$ ) plinovi najefikasniji u postizanju ekstremnih uvjeta u kavitacijskom mjehuriću.

Sonokemijske reakcije u vodenim otopinama događaju se u tri karakteristične regije (Slika 6):

*Regija I* - unutrašnjost kavitacijskog mjehurića gdje uslijed urušivanja prevladava ekstremno visoka temperatura koja inicira termolizu vodene pare na hidroksilni radikal i atom vodika:



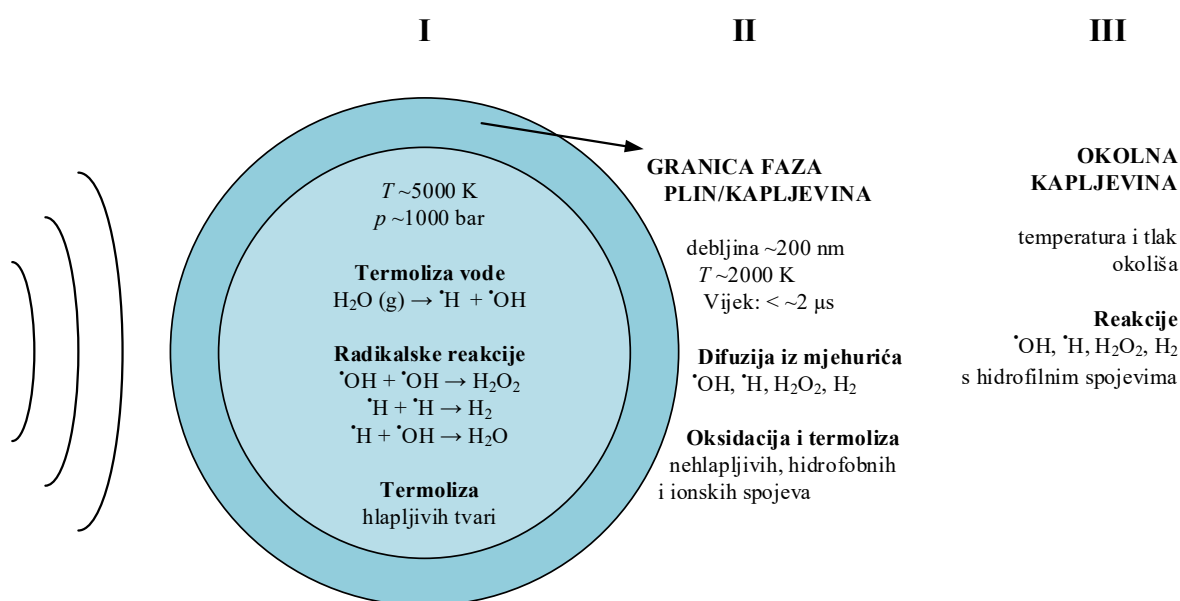
Nastajanje  $\cdot OH$  radikala i  $\cdot H$  atoma pri sonolizi dokazano je elektronskom spinskom rezonancijom (ESR) [112]. Nastali radikali mogu reagirati međusobno [113], jednadžbe (2.19) i (2.20), ili s drugim kemijskim vrstama prisutnima u plinovitoj fazi. U odsutnosti hvatača radikala u plinovitoj fazi (npr.  $O_2$ ), 80% nastalih radikala se rekombinira i nastaje voda [114], jednadžba (2.21).



Visoke temperature omogućuju i termolizu hlapljivih spojeva koji mogu biti prisutni u mjehuriću u trenutku urušavanja te mogu nastati i druge vrste radikala [104]. Reakcije hlapljivih spojeva i  $\cdot\text{OH}$  radikala također se odvijaju u ovoj regiji.

*Regija II* - međufazna granica između mjehurića i okolne kapljevine u kojoj se odvija i termalna razgradnja i oksidacija s  $\cdot\text{OH}$  radikalima spojeva koji su uglavnom hidrofobni i nehlapljivi. Uz visoku koncentraciju  $\cdot\text{OH}$  radikala, tu se nalazi i viša koncentracija hidrofobnih spojeva u odnosu na okolnu kapljevinu. Hidrofilni spojevi u ovoj reakcijskoj regiji imaju istu koncentraciju kao i u okolnoj kapljevinu.

*Regija III* - okolna kapljevinu okolišne (eksperimentalne) temperature u koju difundiraju radikali iz prve dvije regije i reagiraju s nehlapljivim spojevima ili međusobno pa može nastati vodikov peroksid (2.20). Procjenjuje se da manje od 10% hidroksilnih i vodikovih radikala nastalih u urušenom mjehuriću dospije u okolnu kapljevinu [115].



Slika 6. Shematski prikaz karakterističnih regija u kojima se odvijaju sonokemijske reakcije

Soniciranjem vodene otopine koja se zasićuje s kisikom nastaje vodikov peroksid kao posljedica rekombinacije hidroksilnog ( $\text{HO}\cdot$ ) i hidroperoksilnog ( $\text{HOO}\cdot$ ) radikala izvan kavitacijskog mjehurića. Ti radikali posljedica su homolitičkog cijepanja molekula vode i kisika unutar mjehurića.

### 2.3.1. Utjecajni parametri u sonokemiji

#### 2.3.1.1. Parametri ultrazvuka

**Frekvencija** zvučnog vala značajno utječe na nastajanje, oscilatorno gibanje i životni vijek kavitacijskog mjehurića, pa samim time i na odvijanje i učinkovitost sonokemijskih reakcija. Prag kavitacije povećava se s porastom ultrazvučne frekvencije [116]. Ultrazvučni valovi nižih frekvencija stvaraju manje mjehurića koji postižu veću rezonantnu veličinu i čije urušavanje je silovitije od onih koji nastaju pri višim frekvencijama [101], [117]. Beckett i Hua [118] su u svom istraživanju utjecaja različitih frekvencija (205, 358, 618 i 1071 kHz) na sonokemijske procese dali smjernice koje opisuju ponašanje kavitacijskih mjehurića:

- pri nižim frekvencijama manja je simetrija implozije mjehurića;
- pri nižim frekvencijama nastaju više temperature u mjehuriću uslijed urušavanja;
- broj nastalih kavitacijskih mjehurića u zadanom vremenu veći je pri višim frekvencijama;
- difuzija plinova i hlapivih tvari prema mjehuriću brža je pri višim frekvencijama;
- tok nastalih radikalskih vrsta u mjehuriću prema okolnoj kapljevini veći je pri višim frekvencijama.

U skladu s tim, porastom frekvencije, više nastalih kavitacijskih mjehurića omogućava veću količinu nastalih  $\cdot\text{OH}$  radikala i veću difuziju plinova i hlapivih tvari u mjehurić [119]. Zbog manjih mjehurića i kraćeg trajanja urušavanja, pri višim frekvencijama smanjuje se mogućnost rekombinacije  $\cdot\text{OH}$  radikala i  $\cdot\text{H}$  atoma (jednadžba (2.21)) pa je za ciljane reakcije uklanjanja organskih tvari na raspolaganju više  $\cdot\text{OH}$  radikala koji „bježe“ iz mjehurića prema međufaznoj zoni i okolnoj kapljevini [120]. Rezultati brojnih istraživanja ukazuju da se optimalno frekventno područje za sonokemijske reakcije nalazi između 200 i 500 kHz [118], [119], [121]. U tom području dominiraju kemijski učinci kavitacije u odnosu na fizikalne koji su dominantni pri nižim frekvencijama ultrazvuka [122].

### 2.3.1.2. Vanjski utjecajni parametri

**Temperatura i tlak** u kapljevine prilikom ozračivanja ultrazvučnim valovima utječu na sastav mjehurića u trenutku urušivanja pa samim time i na učinak sonokemijskih reakcija. Pri višim temperaturama, viši je i tlak pare kapljevine te se smanjuje udio otopljenih plinova. U tim uvjetima, veći udio pare može difundirati u mjehurić i ublažiti njegovo urušivanje, budući da se dio energije urušivanja koristi za kondenzaciju pare [122]. Vrijednost politropskog eksponenta  $\gamma$  se smanjuje te se postižu i niže temperature i tlakovi lokalnih vrućih mjesta (jednadžbe (2.16) i (2.17)). Povećanje radnog tlaka dovodi do povećanja intenziteta ultrazvučnih valova, pa samim time i do većeg intenziteta implozije kavitacijskog mjehurića te poboljšanja sonokemijskih učinaka [100], [122].

**Otopljeni plinovi** u kapljevine djeluju kao kavitacijske jezgre i njihovo upuhivanje za vrijeme sonolize povećava broj mjehurića s potencijalom za kavitaciju [123]. Vrsta plina koji se koristi prilikom ultrazvučnog ozračivanja određuje sonokemijsku aktivnost, a svojstva koja značajno utječu su vrijednost izentropskog eksponenta, koeficijent toplinske provodnosti i topljivost. U skladu s teorijskim razmatranjima, prisutnost plinova s najvećim iznosom izentropskog eksponenta u mjehuriću omogućuje veću količinu oslobođene topline prilikom urušivanja. U tom pogledu, monoatomni plinovi imaju prednost naspram dvoatomnih ili višeatomnih plinova (Tablica 10). Toplinska provodnost plina utječe na intenzitet urušivanja mjehurića. Plinovi s niskim koeficijentom toplinske provodnosti oslobađaju više energije prilikom implozije i pogoduju nastajanju viših lokalnih temperatura i tlakova [124]. Plinovi koji su izrazito topljivi u reakcijskoj kapljevine smanjuju kavitacijski učinak jer se mogu iznova otopiti prije samog urušivanja.

Prisutnost dušika, helija, ugljikova dioksida i vodika reducira nastajanje vodikova peroksida što rezultira smanjenjem učinka razgradnje organskih tvari u vodi.

Učinkovitost djelovanja otopljenih plinova u sonokemijskim reakcijama može se procijeniti na temelju dva mehanizma razgradnje. Plinovi s visokim izentropskim eksponentom poput argona učinkovitiji su pri razgradnji *direktnom pirolizom*, dok kisik i zrak omogućuju učinkovitu razgradnju putem *indirektnih radikalskih reakcija*.

Tablica 10. Termodinamička svojstva plinova uobičajeno korištenih u ultrazvučnoj kemiji [125]

Plin	$\kappa$ (298,15 K, $10^5$ Pa)	$\lambda_k$ (298,15 K), $\text{mW m}^{-1} \text{K}^{-1}$
Helij	1,66	154,6
Argon	1,66	17,8
Kisik	1,39	26,2
Dušik	1,40	25,9
Ugljikov dioksid	1,28	16,7
Zrak	1,40	26,1

### 2.3.1.3. Svojstva onečišćivala

Tijekom sonokemijske razgradnje onečišćivala, važnu ulogu imaju njihova svojstva poput hlapljivosti i hidrofobnosti.

Hlapljive tvari difundiraju u kavitacijski mjehurić iz okolne kapljevine. Unutar mjehurića podvrgnute su direktnoj pirolizi prilikom urušavanja, dok se one manje hlapljive razgrađuju u reakcijama s  $\cdot\text{OH}$  radikalima u drugim karakterističnim regijama (slika 6) [126]. Hlapljivost tvari može se definirati Henryevom konstantom i što je njena vrijednost veća, tvar je hlapljivija i sklonija sonokemijskoj razgradnji [127].

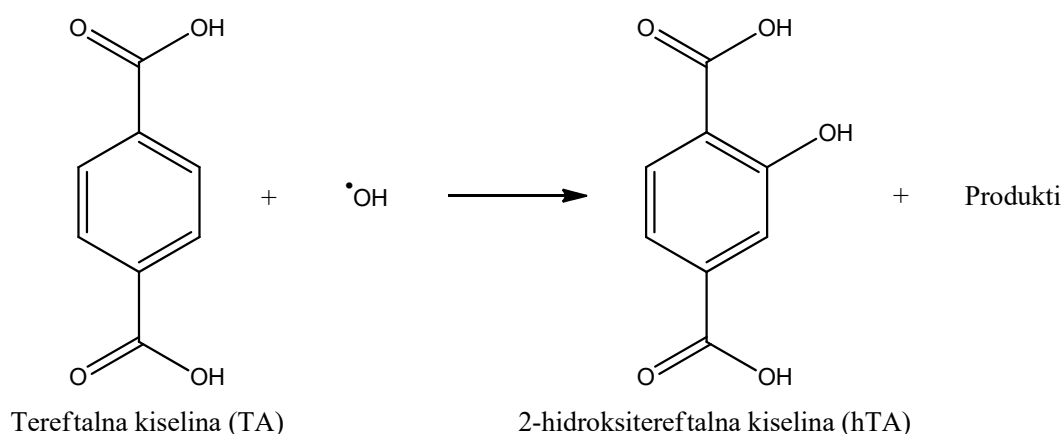
Hidrofobne organske tvari u kapljevinu imaju sklonost nakupljanja na međufaznoj granici okolne kapljevine i mjehurića gdje se mogu razgraditi pirolizom i oksidacijom  $\cdot\text{OH}$  radikalima. Stupanj hidrofobnosti uobičajeno se procjenjuje određivanjem koeficijenta raspodjele oktanol/voda,  $K_{ow}$ . Tvari s višim koeficijentom su hidrofobnije i nakupljaju se na granicama faze, dok one s niskim pokazuju sklonost hidrofilnosti i obitavanju u okolnoj kapljevinu. Bolja i brža razgradnja pomoću ultrazvuka postiže se s tvarima koje su hidrofobnije [127].

### 2.3.2. Dozimetrijski sustavi u ultrazvučnoj kemiji

Akustična kavitacija dovodi do nastajanja brojnih kemijskih reakcija. Učinci sonokemijskih reakcija mogu se povezati s apliciranom akustičnom snagom. Nastajanje hidroksilnih radikala djelovanjem ultrazvuka u vodenoj otopini i kvantifikacija onih koji su dospjeli u okolnu kapljevinu određuje se pomoću različitih dozimetrijskih sustava čija primjena potječe iz područja radijacijske kemije. Uobičajeni dozimetrijski sustavi su  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  dozimetar (Frickeov dozimetar), jodidni dozimetar i tereftalni dozimetar [128]. U ovom istraživanju koristio se tereftalni dozimetar radi jednostavnosti i pouzdanosti u primjeni pri djelovanju ultrazvuka.

### 2.3.2.1. Tereftalna dozimetrija

Molekula tereftalne kiseline (TA) je simetrična i u reakciji s  $\cdot\text{OH}$  radikalima daje jedan produkt s aromatskim prstenom, 2-hidroksitereftalnu kiselinu (hTA), koji je stabilan i posjeduje izrazito fluorescencijska svojstva (Slika 7). Granica detekcije tereftalnog dozimetra je vrlo niska u odnosu na druge metode ( $2,1 \times 10^{-13} \text{ mol mL}^{-1}$ ) [128]. Mehanizam ove reakcije u uvjetima djelovanja ultrazvuka vrlo je složen i razjašnjen je u istraživanju Fanga i suradnika [129]. U njemu je opisana adicija  $\cdot\text{OH}$  radikala na aromatski prsten tereftalnog iona uz prisustvo snažnog oksidacijskog sredstva  $\text{IrCl}_6^{2-}$  (ne reagira s  $\cdot\text{OH}$  radikalima) pri čemu, između ostalih, nastaje visoko fluorescentni 2-hidroksitereftalni anion. Adicija  $\cdot\text{OH}$  radikala odvija se na orto-položaj (85%), dok se ostatak adira na ipso-položaj. Upotrebom  $\text{IrCl}_6^{2-}$  kao oksidacijskog sredstva, prinos 2-hidroksitereftalnog iona iznosi 85% od ukupno nastalih  $\cdot\text{OH}$  radikala, dok upotrebom kisika kao oksidansa prinos iznosi 35% [129].



Slika 7. Reakcija tereftalne kiseline i  $\cdot\text{OH}$  radikala

Konstante brzine reakcije TA i hTA s  $\cdot\text{OH}$  radikalima određene su pomoću  $\gamma$ -radiolize i iznose  $(4,4 \pm 0,1) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , odnosno  $(6,3 \pm 0,1) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [130].

Intenzitet fluorescencije dobiven soniciranjem vodene otopine tereftalne kiseline proporcionalan je koncentraciji nastale 2-hidroksitereftalne kiseline te služi kao mjera generiranih  $\cdot\text{OH}$  radikala uslijed urušivanja kavitacijskog mjehurića.



### 2.3.3. Stacionarna koncentracija $\cdot\text{OH}$ radikala

Detekcija i kvantifikacija  $\cdot\text{OH}$  radikala u kapljevinama određuje se indirektnim metodama prvenstveno zbog eksperimentalnih ograničenja uslijed njihove vrlo visoke reaktivnosti, nestabilnosti i činjenice da se ne akumuliraju. Iz tog razloga, eksperimentalno se može procijeniti samo njihova stacionarna koncentracija (engl. *steady-state concentration*) -  $[\cdot\text{OH}]_{\text{ss}}$ , uz pomoć kemijskih dozimetrijskih sustava s tvarima koje selektivno reagiraju s  $\cdot\text{OH}$  radikalima i daju relativno stabilne produkte koje je jednostavno detektirati i kvantificirati.

Tampieri i suradnici su u svom istraživanju ponudili model za određivanje stacionarne koncentracije  $\cdot\text{OH}$  radikala generiranim primjenom plazme [131]. Koristili su metodu tereftalne dozimetrije u kojoj produkt hTA nastaje isključivo reakcijom TA s  $\cdot\text{OH}$  radikalima:



S obzirom na sličnosti u pogledu osnovnih reakcija, ovu metodu moguće je primijeniti i u slučaju kad se hidroksilni radikali generiraju pomoću ultrazvuka visoke snage.

Stacionarna koncentracija  $\cdot\text{OH}$  radikala  $[\cdot\text{OH}]_{\text{ss}}$ , mol L<sup>-1</sup>, brzina njihova nastajanja  $R_{\text{OH}}$ , mol L<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, i vrijeme poluraspada  $\tau_{1/2}$ , s, definirani su sljedećim izrazima:

$$[\cdot\text{OH}]_{\text{ss}} = \frac{R_{\text{OH}}}{k_{\text{TA}}[\text{TA}]_0 + \sum k_{\text{S}}[\text{S}]} \quad (2.23)$$

$$R_{\text{OH}} = \frac{R_{\text{hTA}}}{Y_{\text{hTA}} \cdot F_{\text{OH}}} \quad (2.24)$$

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{\sum k_{\text{S}}[\text{S}]} \quad (2.25)$$

gdje su:  $k_{\text{TA}}$ , L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, konstanta brzine reakcije TA s  $\cdot\text{OH}$  radikalima;  $[\text{TA}]_0$ , mol L<sup>-1</sup>, početna koncentracija TA;  $k_{\text{S}}$ , L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, konstanta brzine reakcije hvatača radikala S s  $\cdot\text{OH}$  radikalima;  $[\text{S}]$ , mol L<sup>-1</sup>, koncentracija hvatača  $\cdot\text{OH}$  radikala.

Član  $\sum k_{\text{S}}[\text{S}]$  predstavlja sumu umnožaka množinske koncentracije svakog pojedinog hvatača  $\cdot\text{OH}$  radikala (osim TA) i odgovarajuće konstante brzine reakcije.

Prinos hTA iz reakcije TA s  $\cdot\text{OH}$  radikalima  $Y_{\text{hTA}}$  i udio generiranih  $\cdot\text{OH}$  radikala koji reagiraju s TA  $F_{\text{OH}}$  mogu se odrediti prema:

$$Y_{hTA} = \frac{R_{hTA}}{R_{TA}} \quad (2.26)$$

$$F_{OH} = \frac{k_{TA} \cdot [TA]_0}{k_{TA} \cdot [TA]_0 + \sum k_s [S]} \quad (2.27)$$

gdje su:  $R_{hTA}$ , mol L<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, brzina nastajanja hTA;  $R_{TA}$ , mol L<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, brzina nestajanja TA.

Uvrštavanjem jednadžbe (2.27) u jednadžbu (2.24) i prilagodbom zapisa u linearni odnos  $R_{hTA}^{-1}$  i  $[TA]_0^{-1}$  dobiva se sljedeće:

$$R_{hTA}^{-1} = \underbrace{\frac{\sum k_s [S]}{R_{OH} \cdot Y_{hTA} \cdot k_{TA}}}_{\text{nagib pravca}} \cdot [TA]_0^{-1} + \underbrace{\frac{1}{R_{OH} \cdot Y_{hTA}}}_{\text{odsječak}} \quad (2.28)$$

Linearnom regresijom eksperimentalno dobivenih podataka moguće je dobiti odnos nagiba pravca i njegovog odsječka na ordinatnoj osi pomoću kojeg se izračunava  $\sum k_s [S]$ :

$$\frac{\text{nagib}}{\text{odsječak}} = \frac{\sum k_s [S]}{k_{TA}} \quad (2.29)$$

Određivanjem  $\sum k_s [S]$  omogućen je izračun parametara  $\tau_{1/2}$ ,  $F_{OH}$ ,  $R_{OH}$  i naposljetku  $[^*OH]_{ss}$ , jednadžbe (2.25), (2.27), (2.24) i (2.23).

## 2.3.4. Kinetika sonokemijske razgradnje

### 2.3.4.1. Kinetika razgradnje temeljena na heterogenosti sonokemijskog sustava

U istraživanjima sonokemijske razgradnje mikroonečišćivala uobičajeno je rezultate njihovog raspada prikazivati pomoću kinetičkih reakcija prvog reda, međutim, promatranjem raspada jasno je vidljivo da se za različite početne koncentracije onečišćivala dobivaju različiti rezultati za konstante brzina reakcije [132], [133], [134]. Takvi rezultati sugeriraju da sonokemijska razgradnja ne slijedi zakonitosti kinetike prvog reda, odnosno rezultati ovise o početnoj koncentraciji. Razlog tomu vjerojatno je u činjenici da se sonokemijske reakcije odvijaju u različitim regijama opisanim u poglavlju 2.3 te se sustav sonokemijske razgradnje mora definirati kao heterogen. Heterogenost sonokemijskog sustava može se očitovati iz sljedećih karakteristika:

- heterogena međufazna granica oko kavitacijskog mjehurića (plin/kapljevina);
- heterogena distribucija hidroksilnih radikala (najveća koncentracija oko kavitacijskog mjehurića) [115];
- heterogenost kao posljedica različitih koncentracija organskih tvari u okolnoj kapljevini i međufaznoj granici oko kavitacijskog mjehurića [135].

Okitsu i suradnici predložili su model za određivanje konstante brzine reakcije onečišćivala s hidroksilnim radikalima koji uzima u obzir specifičnosti heterogenog sustava sonokemijske razgradnje [136]. Model je sličan Langmuir-Hinshelwoodovom mehanizmu koji se često koristi za kinetičku analizu heterogenih reakcija u npr. fotokatalizi.

Model pretpostavlja da je brzina adsorpcije  $r_1$  molekula onečišćivala (MO) iz okolne kapljevine u graničnu regiju oko kavitacijskog mjehurića (Regija II - Slika 6) proporcionalna koncentraciji onečišćivala u okolnoj kapljevini i parametra  $(1-\theta)$ , gdje je  $\theta$  omjer količine onečišćivala adsorbiranog u reakcijskoj regiji II i maksimalne količine onečišćivala koji je moguće adsorbirati:

$$r_1 = k_1 [\text{MO}](1-\theta) \quad (2.30)$$

gdje je  $k_1$  konstanta brzine adsorpcije u reakcijsku regiju II.

Brzina desorpcije iz reakcijske regije II zadana je pomoću sljedećeg izraza:

$$r_{-1} = k_{-1} \cdot \theta \quad (2.31)$$

Jednadžba ravnotežnog stanja:

$$k_1 [\text{MO}](1-\theta) = k_{-1} \cdot \theta \quad (2.32)$$

Parametar  $\theta$  jednak je sljedećem:

$$\theta = \frac{K [\text{MO}]}{1 + K [\text{MO}]} \quad (2.33)$$

gdje je  $K$ ,  $\text{L mol}^{-1}$ , jednak omjeru  $k_1/k_{-1}$ .

Reakcijom onečišćivala s hidroksilnim radikalima u Regiji II, brzina razgradnje  $r$ ,  $\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , može se definirati pomoću sljedećeg izraza:

$$r = k \cdot \theta = \frac{k \cdot K [\text{MO}]}{1 + K [\text{MO}]} \quad (2.34)$$

gdje je  $k$  konstanta brzine reakcije onečišćivala s hidroksilnim radikalima pseudo-prvog reda.

Uređivanjem jednadžbe (2.34) dobiva se sljedeći zapis:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{kK} \cdot \frac{1}{[\text{MO}]} + \frac{1}{k} \quad (2.35)$$

Na temelju jednadžbe (2.35) i eksperimentalnih podataka o brzinama reakcije  $r$  uz poznate početne koncentracije mikroonečišćivala, moguće je dobiti dijagram  $1/r$  u linearnoj ovisnosti s  $1/[\text{MO}]$  iz kojeg se pomoću nagiba i odsjeka pravca izračunava konstanta brzine reakcije  $k$ .

Na ovaj način određena konstanta brzine reakcije spada u kategoriju opaženih ili prividnih kinetičkih konstanti.

#### 2.3.4.2. *Određivanje konstante brzine reakcije s $\cdot\text{OH}$ radikalima metodom natjecateljske kinetike*

Konstanta brzine reakcije određenog kemijskog spoja s  $\cdot\text{OH}$  radikalima u kompleksnom sustavu poput UZV visoke snage ne može se odrediti direktnim mjerenjima. Iz toga razloga, indirektna metoda poput natjecateljske kinetike može dati pouzdane rezultate. Metoda se temelji na usporednoj razgradnji dviju tvari poznatih početnih koncentracija, uobičajeno u omjeru 1:1, od kojih je za jednu ( $C_2$ ) poznata konstanta brzine reakcije s  $\cdot\text{OH}$  radikalima, a za drugu ( $C_1$ ) se određuje.

$$-\frac{d[C_1]}{dt} = k_{C_1} [C_1] [\cdot\text{OH}] \quad (2.36)$$

$$-\frac{d[C_2]}{dt} = k_{C_2} [C_2] [\cdot\text{OH}] \quad (2.37)$$

Dijeljenjem jednadžbe (2.36) s jednadžbom (2.37) dobiva se:

$$\frac{d[C_1]}{d[C_2]} = \frac{k_{C_1} [C_1]}{k_{C_2} [C_2]} \quad (2.38)$$

Integriranjem jednadžbe (2.38) slijedi:

$$\ln \frac{[C_1]_0}{[C_1]_t} = \frac{k_{C_1}}{k_{C_2}} \ln \frac{[C_2]_0}{[C_2]_t} \quad (2.39)$$

Grafički prikaz ovisnosti  $\ln([C_1]_0/[C_1]_t)$  i  $\ln([C_2]_0/[C_2]_t)$  daje pravac koeficijenta smjera  $k_{C_1}/k_{C_2}$ . S obzirom na to da je poznata konstanta brzine reakcije  $k_{C_2}$ , može se izračunati nepoznata konstanta  $k_{C_1}$ .

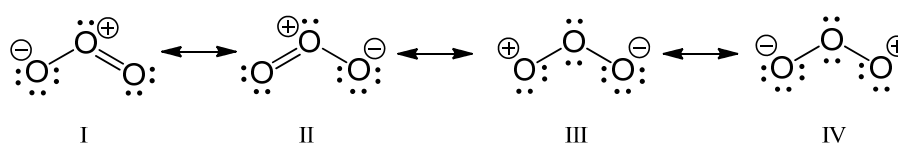
### 2.3.5. Hvatači $\cdot\text{OH}$ radikala

Koncentracija  $\cdot\text{OH}$  radikala, prema teoriji o „vrućim“ mjestima u ultrazvučnoj kemiji, najveća je u međufaznoj regiji uz kavitacijski mjehurić, a količina onih koji dopiju u okolnu kapljevinu prilikom urušivanja relativno je mala [115]. Nakon termolize vode, nastali primarni radikali u velikoj mjeri se međusobno rekombiniraju (jednadžbe (2.19), (2.20) i (2.21)). Kada organsku molekulu koju je potrebno sonokemijski razgraditi, karakterizira visok stupanj hidrofobnosti, ona ima sklonost nakupljanju na međufaznoj granici gdje je vrlo visoka koncentracija novonastalih hidroksilnih radikala. Ispitivanje utjecaja razgradnje mikroonečišćivala od strane primarnih radikala (ponajprije  $\cdot\text{OH}$  radikala) moguće je upotrebom hvatača radikala koji onemogućuju njihove daljnje reakcije s drugim spojevima i moguću rekombinaciju. U primjeni sonokemijske razgradnje, upotreba *tert*-butilnog alkohola (*tert*-butanol, *t*-BuOH) kao hvatača radikala pokazala se učinkovito [137]. Hlapljivi spoj *t*-BuOH, uslijed djelovanja ultrazvuka, difundira u unutrašnjost mjehurića (regija I) gdje može reagirati s  $\cdot\text{OH}$  radikalima na mjestu njihovog nastanka. Na taj način,  $\cdot\text{OH}$  radikali nemaju mogućnost za daljnje reagiranje s drugim spojevima. Ulaskom hlapljivog spoja u mjehurić, smanjuje se i temperatura urušivanja kavitacijskog mjehurića. Mogućnost reagiranja hvatača radikala *t*-BuOH s generiranim  $\cdot\text{OH}$  radikalima može se odrediti mjerenjem prinosa vodikova peroksida u ovisnosti o koncentraciji *t*-BuOH.

## 2.4. Oksidacijski postupci s ozonom - ozonizacija

### 2.4.1. Kemijske reakcije ozona u vodi

Ozon ( $O_3$ ) je snažno oksidacijsko sredstvo s jednom od najviših vrijednosti redoks potencijala ( $E^\circ=2,07\text{ V}$ ) [138]. Vrlo je reaktivna kemijska vrsta ponajviše zbog elektronske konfiguracije svoje molekule (Slika 8). Rezonantna struktura omogućava ozonu da reagira s tvarima prisutnima u vodi na tri različita načina: oksidacijsko-redukcijske reakcije, reakcije cikloadicije i elektrofilne reakcije.

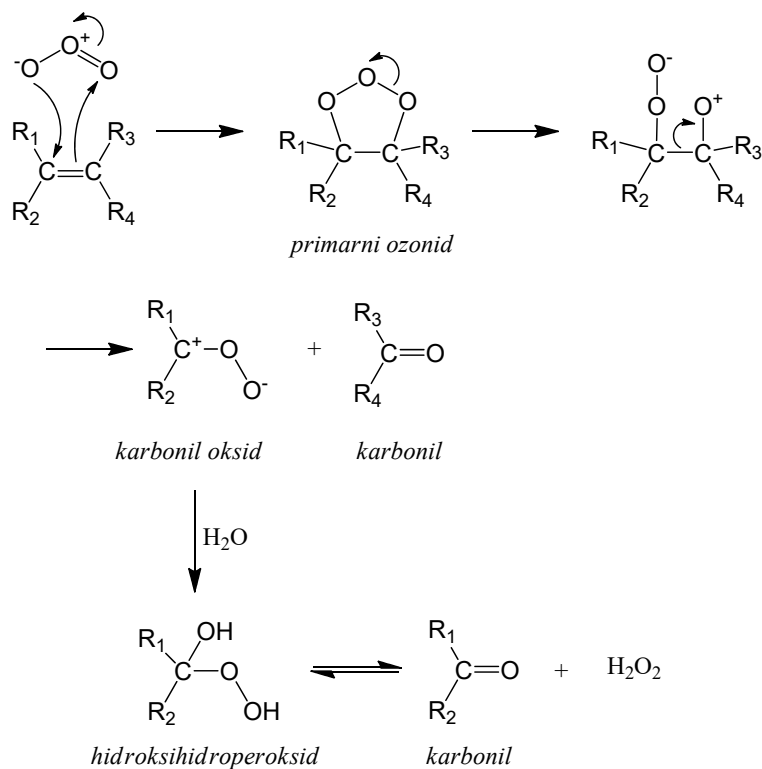


Slika 8. Strukture rezonantnih hibrida molekule ozona [138]

Primjer oksidacijsko-redukcijske reakcije je reakcija ozona s hidroperoksidnim anionom prikazana u jednadžbi (2.40). Staehelin i Hoigné, u svom radu [139], sugeriraju da se reakcija odvija putem transfera elektrona.

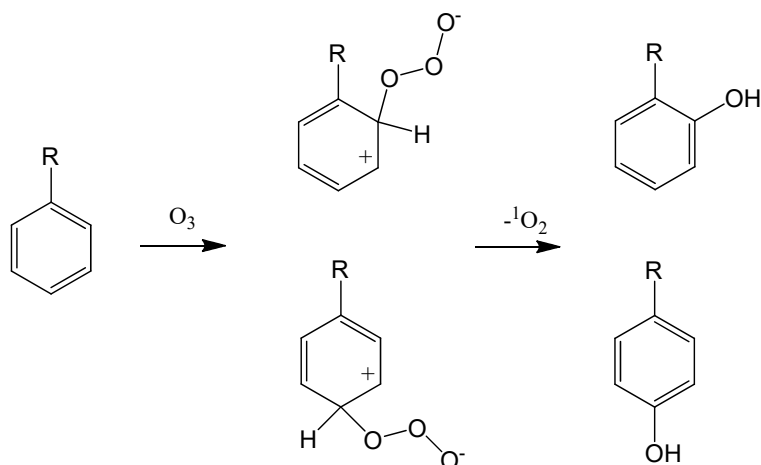


Reakcije cikloadicije s ozonom tipično se događaju u prisutnosti nezasićenih organskih tvari, poput olefina. Oksidacija olefina s ozonom općenito se naziva Criegeejev mehanizam i započinje 1,3-dipolarnom cikloadicijom ozona na olefin u kojoj nastaje ozonid, nestabilni ciklički trioksid (Slika 9) [140]. Nastali ozonid raspada se na karbonil oksid i karbonilni spoj (aldehid ili keton). U daljnjem tijeku reakcijskog mehanizma, u interakciji s vodom, nastaje hidroksihidroperoksid koji se sporije raspada na karbonilni spoj i vodikov peroksid (i s njima je u ravnoteži).



Slika 9. Reakcija olefina s ozonom - Criegeejev mehanizam

Elektrofilne reakcije su uglavnom reakcije ozona s aromatskim spojevima u kojima je prisutna visoka gustoća elektrona unutar benzenskog prstena [141]. Iz aspekta aromatskih spojeva, ovaj tip reakcije je povoljniji i vjerojatniji u odnosu na reakcije cikloadicije zbog stabilnosti aromatskog prstena uslijed njegovog rezonantnog fenomena. Pozicije *orto*- i *para*- na benzenskom prstenu sa supstituentima poput hidroksi-skupina ili amino-skupina (R), posebno su pogodne za ovu vrstu reakcije zbog snažnog nukleofilnog karaktera odnosno sklonosti otpuštanju elektrona (Slika 10). Reakcija započinje formiranjem karbokationa s kojega se otpušta kisik (mora biti u pobuđenom stanju). Daljnjim tijekom reakcije dolazi do premještanja vodikovog atoma te formiranja hidroksiliranog početnog spoja.



Slika 10. Elektrofилна reakcija ozona s aromatskim spojem

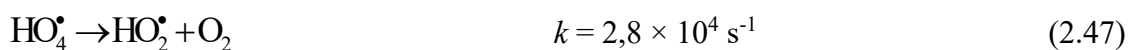
## 2.4.2. Raspad ozona u vodi

Ozon je nestabilan u vodi. Njegova stabilnost ovisi o sastavu vode, posebice pH-vrijednosti, vrsti i količini prirodnih organskih tvari te alkalitetu [142]. Raspadom ozona u vodi dolazi do vrlo kompleksnog slijeda kemijskih reakcija u kojima nastaje nekoliko vrsta slobodnih radikala. U literaturi su predložena dva mehanizma raspada ozona: Staehelin, Hoigné i Bühlerov (SHB) mehanizam koji opisuje raspad pri neutralnoj pH-vrijednosti i Tomiyasu, Fukutomi i Gordonov (TFG) mehanizam koji je prikladniji pri višim pH-vrijednostima. SHB mehanizam najčešće se koristi i njegov prikaz dan je u sljedećoj tablici.

Tablica 11. SHB mehanizam raspada ozona u čistoj vodi [97], [139], [143], [144]

Reakcija	Konstanta brzine reakcije	
<b>Inicijacija</b>		
$O_3 + OH^- \rightarrow HO_2^- + O_2$	$k = 70 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(2.41)
$O_3 + HO_2^- \rightarrow \cdot OH + O_2^{\cdot -} + O_2$	$k = 2,8 \times 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(2.42)
<b>Propagacija</b>		
$O_3 + O_2^{\cdot -} \rightarrow O_3^{\cdot -} + O_2$	$k = 1,6 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(2.43)
$O_3^{\cdot -} + H^+ \rightleftharpoons HO_3^{\cdot}$	$k_+ = 5 \times 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $k_- = 3,3 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$	(2.44)
$HO_3^{\cdot} \rightarrow \cdot OH + O_2$	$k = 1,4 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$	(2.45)
$\cdot OH + O_3 \rightarrow HO_4^{\cdot}$	$k = 2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(2.46)

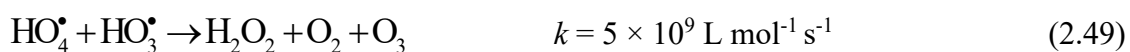
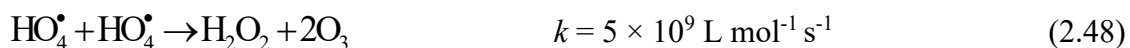





---

*Terminacija*

---



Uslijed ozonizacije, onečišćivala mogu biti oksidirana direktno reakcijom s ozonom, ili indirektno reakcijom s  $\cdot\text{OH}$  radikalima koji nastaju kao posljedica raspada ozona. Nastankom  $\cdot\text{OH}$  radikala, oksidacijski postupak s ozonom postaje napredni oksidacijski postupak. Ova dva oksidansa imaju potpuno različitu reaktivnost naspram različitih tvari. Ozon je vrlo selektivan i napada samo određene molekule i dijelove molekula gdje je visoka gustoća elektrona, dok su  $\cdot\text{OH}$  radikali izrazito neselektivni i reagiraju vrlo brzo s mnogim spojevima [145]. Inicijacija raspada ozona može se ubrzati povećanjem pH-vrijednosti ili dodatkom vodikova peroksida, jednadžbe (2.41) i (2.42).

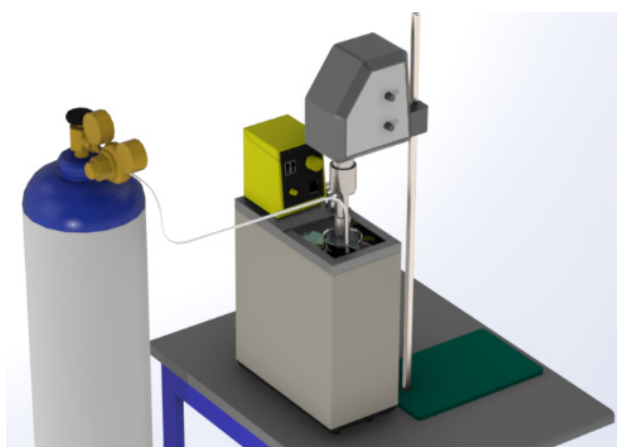
Raspad ozona u prirodnim vodama karakterizira brzi inicijalni raspad, nakon kojeg slijedi druga faza u kojoj se ozon raspada prema modelu kinetike prvog reda. Stabilnost ozona značajno ovisi o svojstvima vode, posebno o pH-vrijednosti, vrsti i količini otopljenih prirodnih organskih tvari i alkalitetu pa stoga i njegovo vrijeme poluraspada varira od nekoliko sekundi do nekoliko sati [142].

# 3.

## OPĆI EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Ultrazvuk visoke snage

U eksperimentalnom radu temeljenom na primjeni ultrazvuka visoke snage za razgradnju odabranih mikroonečišćivala koristio se laboratorijski ultrazvučni sustav (Slika 11) opremljen s ultrazvučnim procesorom UP400S (Dr. Hielscher, Njemačka), snage 400 W i radne frekvencije 24 kHz s mogućnošću podešavanja amplitude u rasponu 20–100%. Emitiranje ultrazvučnih valova u kapljevini obavlja se pomoću uronjene sonotrode koja može biti različitih dimenzija, ovisno o zahtjevima eksperimenta. Eksperimenti su provedeni u reaktoru s volumenom uzorka 200 cm<sup>3</sup>. Temperatura uzorka tijekom mjerenja održavana je na 25 ± 1 °C pomoću vodene kupelji s termostatom (EcoRE 415, LAUDA-Brinkmann, SAD). U uzorak se, ovisno o eksperimentu, upuhivao plin visoke čistoće, kisik (99,999%) ili argon (99,999%).



Slika 11. Eksperimentalni postav ultrazvuka visoke snage

U radu su se koristile tri sonotrode od titanija (Dr. Hielscher, Njemačka) u svrhu optimiranja procesa uklanjanja onečišćivala iz vode (Tablica 12).

Tablica 12. Karakteristike ultrazvučnih sonotroda korištenih u ispitivanjima

Naziv	Promjer, mm	Maks. amplituda, $\mu\text{m}$	Aktivna površina, $\text{cm}^2$
H3	3	210	0,07
H14	14	125	1,54
H22	22	100	3,80

### 3.1.1. Određivanje akustične snage

Ultrazvuk visoke snage prilikom rada pretvara električnu energiju u mehaničku koja se, uz određene gubitke, dalje pretvara u akustičnu energiju, koja je u značajnoj mjeri zaslužna za fizikalne i kemijske učinke. Unos akustične snage u reakcijski sustav preko sonotrode procjenjivao se pomoću kalorimetrijske metode [146]. U ultrazvučnom sustavu prethodno opisanom, uz različite sonotrode i amplitude te bez hlađenja, mjerila se promjena temperature kapljevine u prvih nekoliko minuta ultrazvučnog ozračivanja, upotrebom temperature sonde PT100. Vrijednost akustične snage  $P$  (W) računala se prema sljedećoj jednadžbi:

$$P = m \cdot c_p \cdot \frac{dT}{dt} \quad (3.1)$$

gdje je  $m$  masa vode, kg,  $c_p$  specifični toplinski kapacitet vode,  $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ ,  $T$  temperatura, K, i  $t$  vrijeme, s.

Tablica 13. Akustična svojstva primijenjenih tipova sonotroda na različitim amplitudama

Sonotroda	Amplituda, $\mu\text{m}$	Akustična snaga, W	Intenzitet, $\text{W cm}^{-2}$	Gustoća snage, $\text{W dm}^{-3}$	Amplituda akustičnog tlaka, bar	Energetska efikasnost, %
H3	42	8,6	121,2	43	19,1	2,1
	105	13,0	183,6	65	23,5	3,2
	210	23,8	336,3	119	31,8	5,9
H14	25	50,4	32,7	252	9,9	12,6
	62,5	81,8	53,1	409	12,6	20,5
	125	148,3	96,3	741	17,0	37,1
H22	20	59,6	15,7	298	6,9	14,9
	50	90,8	23,9	454	8,5	22,7
	100	162,6	42,8	813	11,3	40,7

### 3.1.2. Određivanje stacionarne koncentracije $\cdot\text{OH}$ radikala

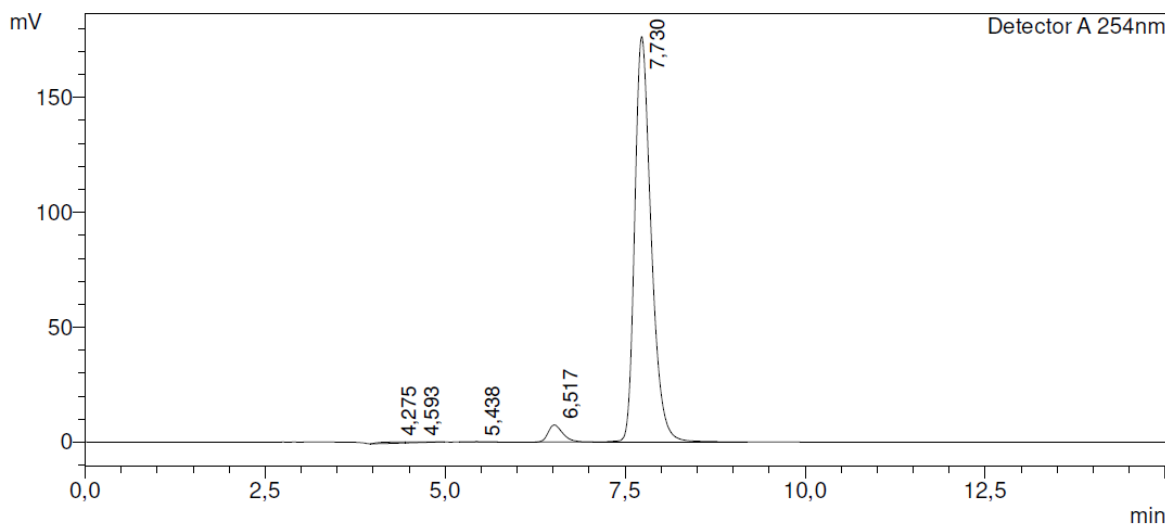
Utvrđivanje učinaka različitih parametara ultrazvučnog sustava na efikasnost generiranja  $\cdot\text{OH}$  radikala provodilo se primjenom tereftalne dozimetrije.

#### 3.1.2.1. Materijali i metode

Koncentracije tereftalne kiseline i nastale 2-hidroksitereftalne kiseline utvrđivale su se primjenom tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti (engl. *High Performance Liquid Chromatography* – HPLC) na sustavu Shimadzu LC-10A koji je opremljen s detektorom s nizom fotodioda (engl. *Photodiode array detector* – PDA, model SPD-M20A), detektorom ultraljubičastog i vidljivog zračenja (UV-Vis detektor, model SPD-10AV VP) i fluorescencijskim detektorom (model RF-10AXL Fluorescence Detector).

Tvar *2-hidroksitereftalna kiselina (hTA)* dobivena je kemijskom sintezom prema [147]. Reakcijska smjesa pripremljena je u tikvici s okruglim dnom otapanjem 6,25 g (0,0255 mol) 2-bromtereftalne kiseline (CAS 586-35-6, Alfa Aesar, 97%) i 2,05 g (0,051 mol) natrijeva hidroksida (CAS 1310-73-2, Gram-Mol d.o.o., p.a.) u 117,5 mL ultračiste vode (18,2 M $\Omega$  cm na 25 °C). Nakon dodavanja 4,6 g (0,056 mol) natrijeva acetata (CAS 127-09-3, Kemika, p.a.), 0,0325 g bakra u prahu (CAS 7440-50-8, T.T.T. d.o.o., p.a.) i nekoliko kapi indikatora fenolftaleina, smjesa se zagrijavala uz refluks tijekom 10 sati. Vodena otopina kalijeva hidroksida (5%) povremeno se dodavala radi održavanja pH-vrijednosti smjese u lužnatom području (pH 8). Po završetku zagrijavanja, smjesa se ohladila i filtrirala na membranskom filtru veličine pora 0,45  $\mu\text{m}$  (Filter-Bio, PES). Dobiveni filtrat zakiseljen je s 2M HCl. Nastali bijeli kristali prikupljeni su ponovnom filtracijom (0,45  $\mu\text{m}$ ) i isprani s ultračistom vodom pri kraju vakuumske filtracije. Talog zaostao na filtru sušen je u sušioniku na 80 °C tijekom 24 sata. Dobiveni produkt bila je čvrsta tvar bež boje (hTA) ukupne mase 1,2218 g. Određivanje čistoće sintetizirane 2-hidroksitereftalne kiseline provedeno je primjenom tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti. Analizom i integracijom rezultata ustanovljena je čistoća 2-hidroksitereftalne kiseline od 95,651% (Slika 12).

<Sample ID: 2-hidroksitereftalna kiselina (2-HTA)>



<Peak Table>

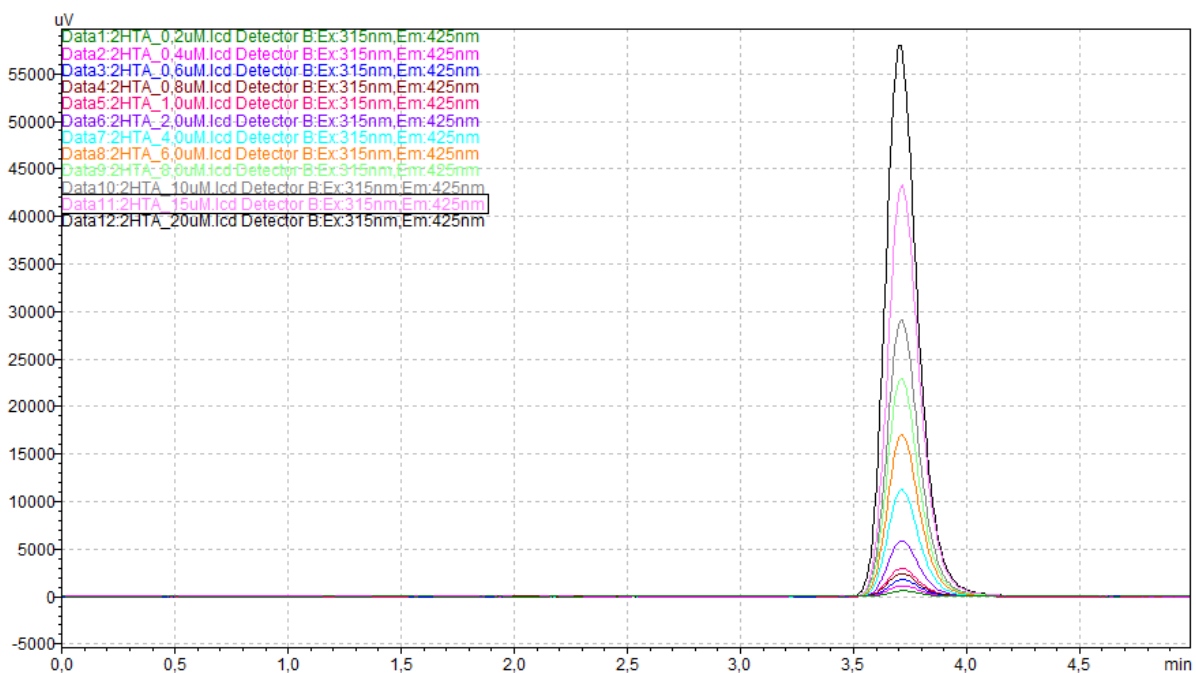
Detector A 254nm						
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Mark	Name	Area%
1	4,275	13809	568			0,469
2	4,593	8153	402	V		0,277
3	5,438	1827	130			0,062
4	6,517	104220	7419			3,541
5	7,730	2815277	176458	V	2 HTA	95,651
Total		2943287	184977			100,000

Slika 12. Rezultati analize čistoće hTA pomoću tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti

**Radni uvjeti:** mobilna faza: CH<sub>3</sub>OH:0,02M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (50:50%, v/v); protok  $Q = 0,8 \text{ mL min}^{-1}$ ;  
kolona: Shimadzu Shim-pack VP-ODS (150 mm × 4.6 mm, 5 μm); UV-Vis detektor:  $\lambda = 254 \text{ nm}$

Dobivena kemikalija koristila se za izradu kalibracijske krivulje na tekućinskom kromatografu upotrebom fluorescencijskog detektora koja je potrebna za kvantificiranje hTA nastale tijekom ultrazvučnog ozračivanja otopine tereftalne kiseline (Slika 13).

Uspostavljeni analitički uvjeti određivanja 2-hidroksitereftalne kiseline na tekućinskom kromatografu upotrebom fluorescencijskog detektora su sljedeći: eluiranje uz konstantni protok mobilne faze (CH<sub>3</sub>OH:0,02M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (50:50%, v/v))  $1,0 \text{ mL min}^{-1}$  u izokratnom načinu rada na koloni Shimadzu Shim-pack VP-ODS (150 mm × 4.6 mm, 5 μm) uz ekscitaciju na valnoj duljini  $\lambda_{\text{ex}} = 315 \text{ nm}$  i emisiju na valnoj duljini  $\lambda_{\text{em}} = 425 \text{ nm}$ .



Slika 13. Intenziteti fluorescencije prilikom izrade kalibracijske krivulje za hTA (0,2–20  $\mu\text{M}$ )

Vodena otopina tereftalne kiseline (TA) koncentracije  $2 \text{ mmol L}^{-1}$  pripremla se prema [147] otapanjem 0,332 g (0,002 mol) tereftalne kiseline (CAS 100-21-0, Acros Organics, 99+%) u 1 L ultračiste vode ( $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$  na  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). U otopinu su dodani 0,2 g (0,005 mol) natrijeva hidroksida (CAS 1310-73-2, Gram-Mol d.o.o., p.a.) i fosfatni pufer (pH 7,4) - 0,589 g (0,0044 mol)  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (CAS 7778-77-0, Kemika) i 0,981 g (0,007 mol)  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (CAS 7558-79-4, Kemika). Tako pripremljena otopina podvrgnuta je intenzivnom miješanju 24 h.

Analitički uvjeti određivanja tereftalne kiseline na tekućinskom kromatografu upotrebom PDA detektora su sljedeći: eluiranje uz konstantni protok mobilne faze ( $\text{CH}_3\text{OH}:0,02\text{M H}_3\text{PO}_4$  (50:50%, v/v))  $1,0 \text{ mL min}^{-1}$  u izokratnom načinu rada na koloni Shimadzu Shim-pack VP-ODS ( $150 \text{ mm} \times 4,6 \text{ mm}$ ,  $5 \mu\text{m}$ ) i detekcija na valnoj duljini  $\lambda = 240 \text{ nm}$ .

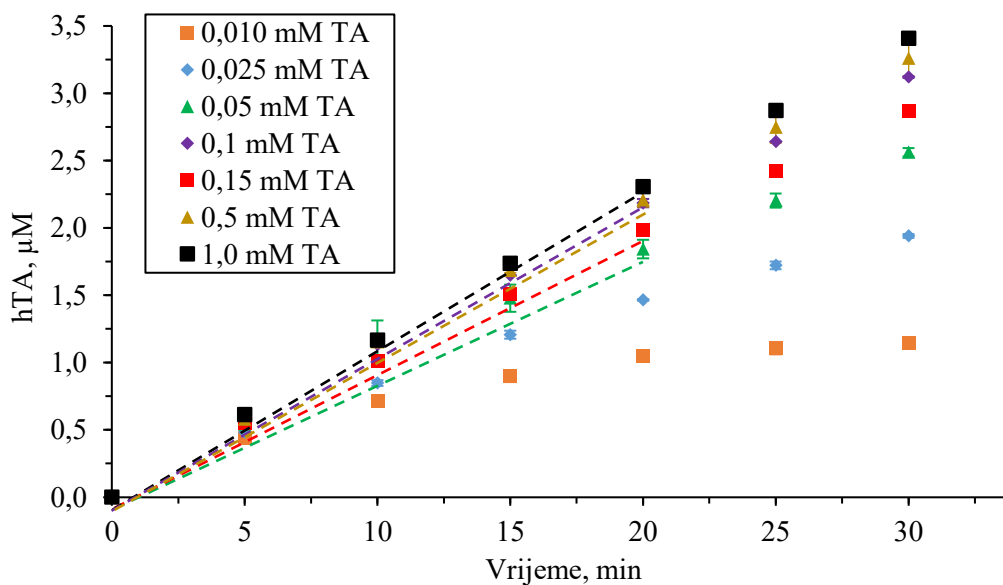
Stacionarna koncentracija  $\cdot\text{OH}$  radikala određivala se pomoću tereftalnog dozimetrijskog sustava opisanog u poglavlju 2.3.3. Eksperimenti su provedeni s dvije različite sonotrode, H14 i H22, koje su odabrane radi male razlike u apliciranoj akustičnoj snazi uslijed približno jednakih uvjeta rada ultrazvuka pri maksimalnoj amplitudi (Tablica 13).

Za zadane sonotrode, provedena su ultrazvučna ozračivanja otopina tereftalne kiseline različitih inicijalnih koncentracija te se određivalo smanjenje koncentracije tereftalne kiseline i koncentracija nastale hidroksitereftalne kiseline u zadanom vremenu. Vrijeme soniciranja uz sonotrodu H14 bilo je 30 minuta, dok je vrijeme uz sonotrodu H22 bilo skraćeno na 10 minuta

zbog očigledno brže kinetike nastajanja hTA. Tijekom eksperimenata, reakcijska otopina se zasićivala kisikom uz protok  $1,0 \text{ L min}^{-1}$ .

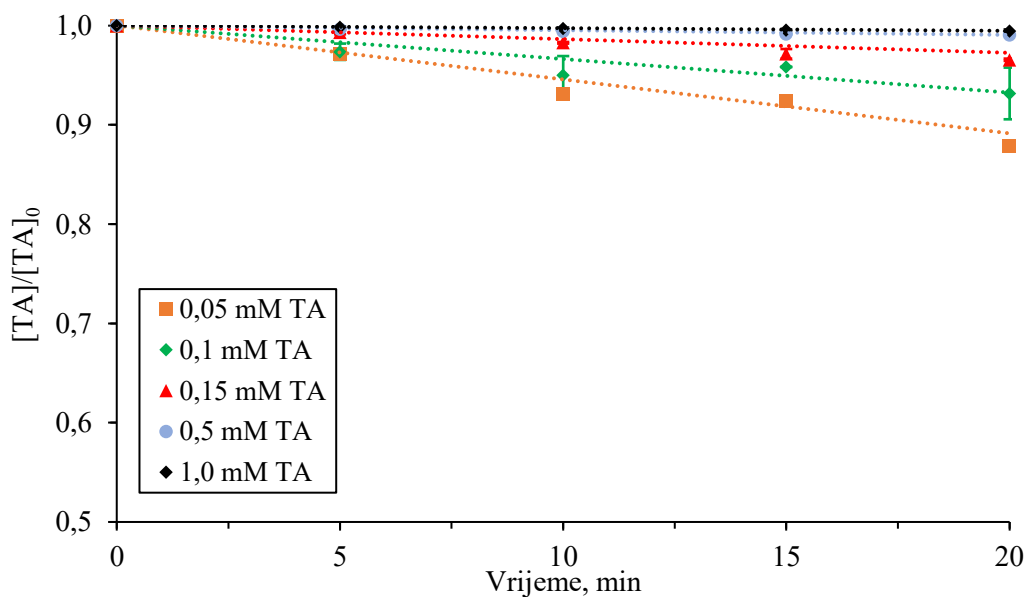
### 3.1.2.2. Rezultati – sonotroda H14

Smanjenje koncentracije tereftalne kiseline i porast koncentracije nastale hidroksitereftalne kiseline uslijed djelovanja ultrazvuka visoke snage sa sonotrodom H14 pri različitim početnim koncentracijama vodene otopine tereftalne kiseline prikazani su na sljedećim dijagramima (Slika 14 i Slika 15).



Slika 14. Porast koncentracije hTA pri soniciranju različitih koncentracija v.o. TA sonotrodom H14

Granice pogreške označavaju  $\pm 1s$



Slika 15. Smanjenje koncentracije TA pri soniciranju različitih koncentracija v.o. TA sonotrodom H14

Granice pogreške označavaju  $\pm 1s$

Za izračun brzine nastajanja hidroksitereftalne kiseline  $R_{hTA}$  korišteni su samo oni eksperimentalni podaci u kojima je značajna razlika koncentracije hTA u odnosu na TA u zadanom vremenu (min. 20 puta). U tim uvjetima može se zanemariti razgradnja hTA od strane  $\cdot OH$  radikala i pravac poprima još "linearniji" oblik. Rezultati eksperimenata s najnižim početnim koncentracijama TA ( $TA=0,01$  mM i  $TA=0,025$  mM) nisu ušli u daljnji proračun, a u ostalima su uzeti u obzir podaci dobiveni u prvih 20 minuta soniciranja.

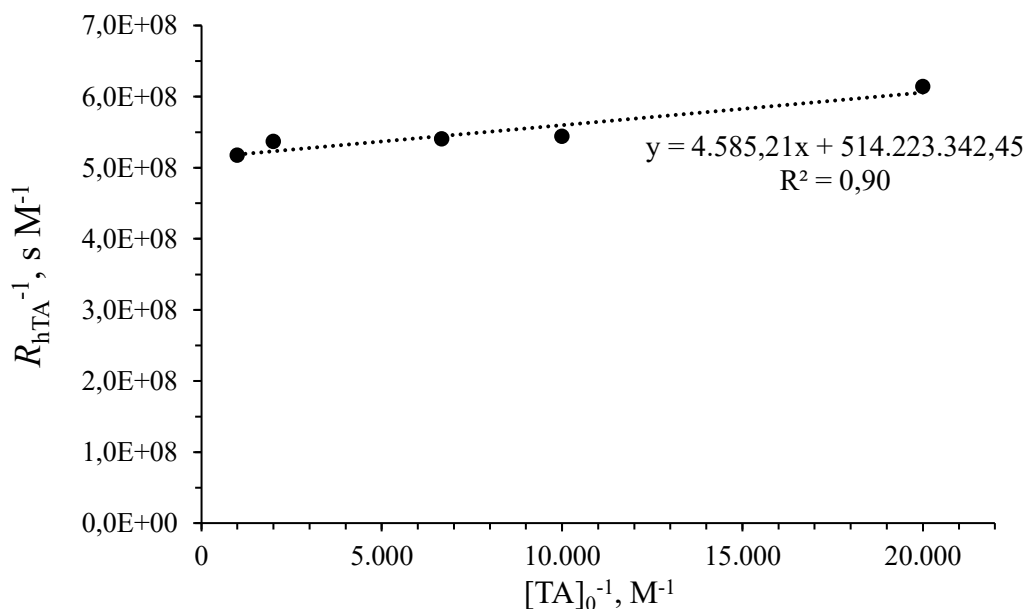
Linearnom regresijom eksperimentalno dobivenih podataka dobivene su brzine smanjenja koncentracije TA i nastajanja hTA prilikom soniciranja otopina TA različitih inicijalnih koncentracija (Tablica 14).

Tablica 14. Vrijednosti brzina smanjenja koncentracija TA i nastajanja hTA pri soniciranju različitih koncentracija TA sonotrodom H14, te prinos hTA (H14)

$[TA]_0$ mM	$R_{TA}$ $\mu M \text{ min}^{-1}$	$R_{hTA}$ $\mu M \text{ min}^{-1}$	$Y_{hTA}$
0,05	0,3311	0,0977	0,30
0,10	0,3352	0,1103	0,33
0,15	0,2741	0,1110	0,40
0,50	0,2337	0,1118	0,48
1,00	0,2619	0,1159	0,44



Prosječna vrijednost prinosa hTA iznosila je  $Y_{hTA} = 39\%$ , što je u skladu s podacima iz literature [129]. Slijedeći proceduru i proračun prezentirane u poglavlju 2.3.3 dobiven je odnos nagiba pravca i njegovog odsječka na ordinatnoj osi (Slika 16):



Slika 16. Dijagram recipročnih vrijednosti brzina nastajanja hTA u ovisnosti o recipročnim vrijednostima početnih koncentracija TA (sonotroda H14)

Iz dijagrama slijedi:

$$\frac{\text{nagib}}{\text{odsječak}} = \frac{\sum k_S [S]}{k_{TA}} = 8,92 \cdot 10^{-6} M \quad (3.2)$$

Uz  $k_{TA} = (4,4 \pm 0,1) \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$  [130], parametar  $\sum k_S [S]$  iznosi  $39,25 \times 10^3 s^{-1}$ .

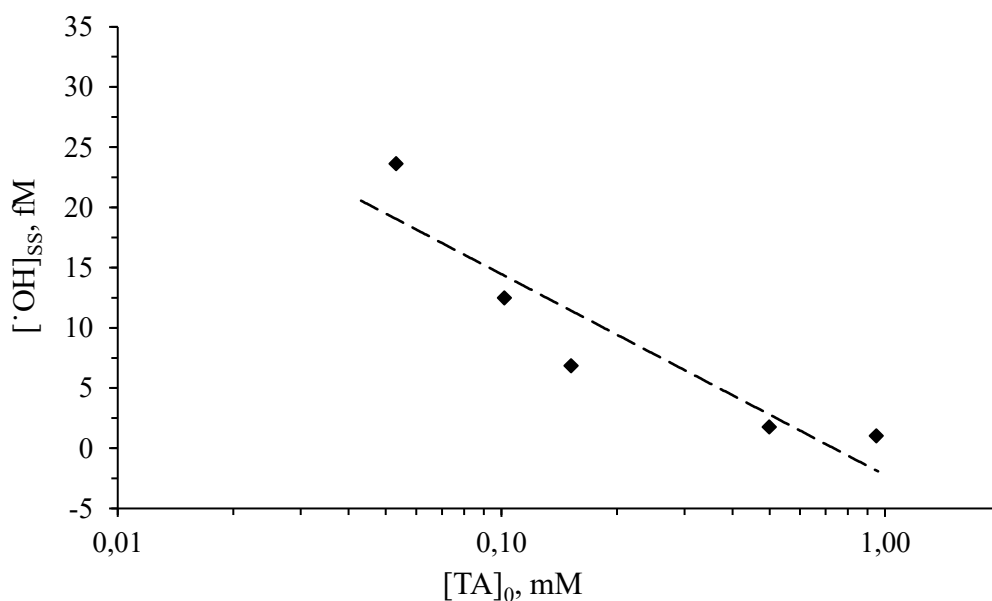
Iz jednadžbe (2.25) slijedi  $\tau_{1/2} = 17,66 \mu s$ .

Ostali parametri proračuna iz eksperimentalno dobivenih podataka, odnosno udio generiranih  $\cdot OH$  radikala koji reagira s TA  $F_{\cdot OH}$ , brzina nastajanja hidroksilnih radikala  $R_{\cdot OH}$ , te njihova stacionarna koncentracija  $[\cdot OH]_{ss}$  prikazani su u sljedećoj tablici.

Tablica 15. Udio generiranih  $\bullet\text{OH}$  radikala koji reagira s TA, brzina nastajanja hidroksilnih radikala, te njihova stacionarna koncentracija  $[\bullet\text{OH}]_{ss}$  (H14)

$[\text{TA}]_0$ mM	$F_{\text{OH}}$ -	$R_{\text{OH}}$ $\text{M s}^{-1}$	$[\bullet\text{OH}]_{ss}$ M
0,05	0,856	$6,45 \times 10^{-9}$	$23,6 \times 10^{-15}$
0,10	0,919	$6,08 \times 10^{-9}$	$12,5 \times 10^{-15}$
0,15	0,944	$4,84 \times 10^{-9}$	$6,85 \times 10^{-15}$
0,50	0,982	$3,97 \times 10^{-9}$	$1,78 \times 10^{-15}$
1,00	0,991	$4,41 \times 10^{-9}$	$1,05 \times 10^{-15}$

Prema jednadžbi (2.23), stacionarna koncentracija  $\bullet\text{OH}$  radikala u otopini jednaka je omjeru brzine njihovog nastajanja i sumi brzina svih tvari u vodi koje s njima reagiraju. U skladu s tim, što je u otopini prisutna veća količina tvari koje reagiraju s  $\bullet\text{OH}$  radikalima, to je manja njihova stacionarna koncentracija (Slika 17).



Slika 17. Stacionarna koncentracija  $\bullet\text{OH}$  radikala u ovisnosti o početnoj koncentraciji vodene otopine TA (H14)

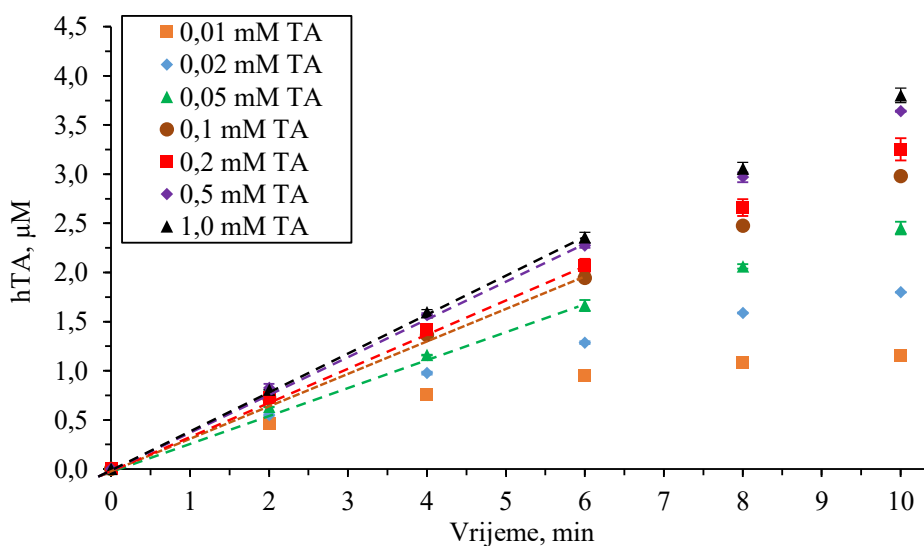
Iz tog razloga, za procjenu stvarne stacionarne koncentracije potrebno je eksperimentalne podatke ekstrapolirati u točku gdje je početna koncentracija TA jednaka nuli. Na taj način procijenjena koncentracija  $\bullet\text{OH}$  radikala iznosi kako slijedi:

$$[\bullet\text{OH}]_{ss} = 31,15 \text{ fM}$$

### 3.1.2.3. Rezultati – sonotroda H22

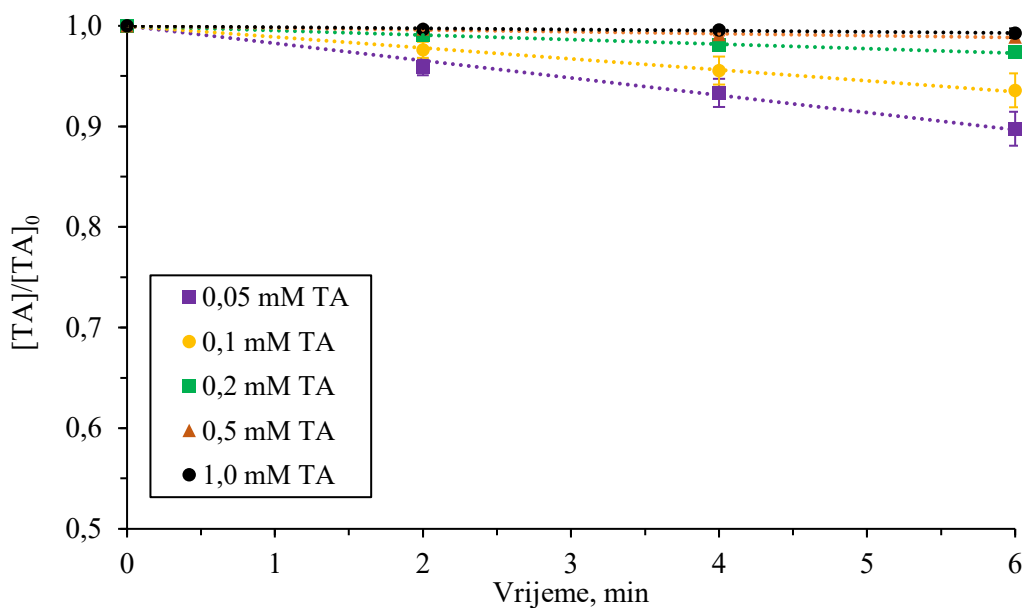
Procedura određivanja stacionarne koncentracije  $\cdot\text{OH}$  radikala pri djelovanju ultrazvuka sa sonotrodom H22 opisana je u prethodnom poglavlju.

Dijagrami na Slikama 18 i 19 prikazuju porast koncentracije nastale hidroksitereftalne kiseline i smanjenje koncentracije tereftalne kiseline pri različitim početnim koncentracijama.



Slika 18. Porast koncentracije hTA pri soniciranju različitih koncentracija v.o. TA sonotrodom H22

Granice pogreške označavaju  $\pm 1s$



Slika 19. Smanjenje koncentracije TA pri soniciranju različitih koncentracija v.o. TA sonotrodom H22

Granice pogreške označavaju  $\pm 1s$

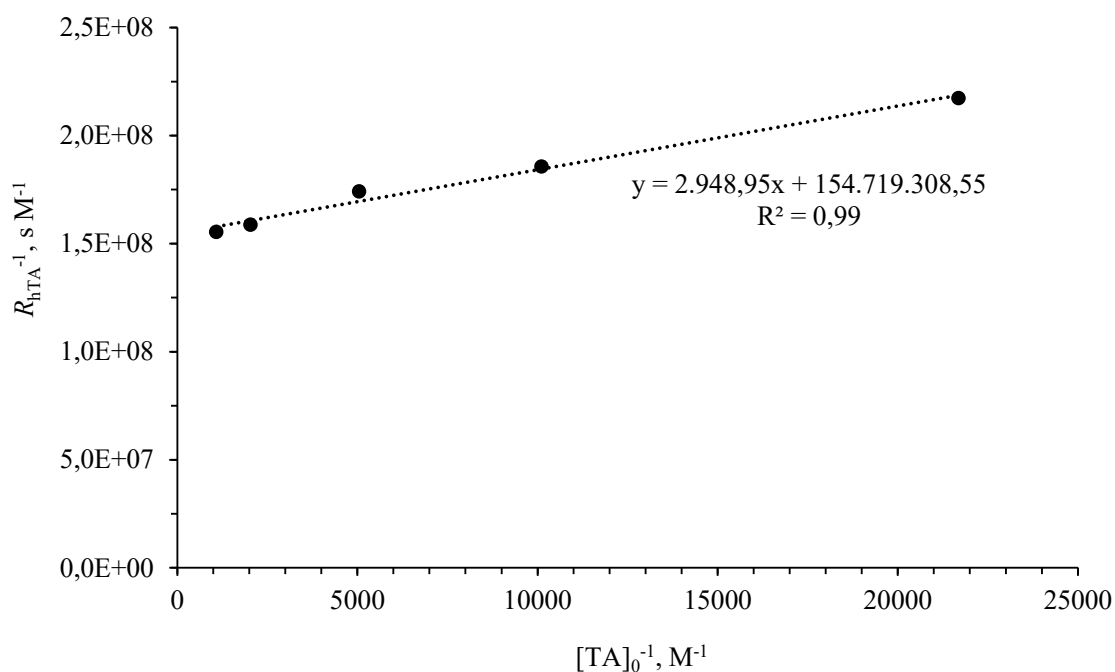
Obrada rezultata ovih eksperimenata također je uključivala samo one u kojima je značajna razlika koncentracije hTA u odnosu na TA u zadanom vremenu (min. 20 puta). Dvije najniže početne koncentracije TA ( $TA=0,01$  i  $TA=0,02$  mM) ne zadovoljavaju ovaj uvjet, a u ostalima se provodio proračun za rezultate u prvih 6 minuta soniciranja.

Linearnom regresijom eksperimentalno dobivenih podataka izračunane su brzine smanjenja koncentracije TA i nastajanja hTA prilikom soniciranja otopina TA različitih inicijalnih koncentracija (Tablica 16).

Tablica 16. Vrijednosti brzina smanjenja koncentracija TA i nastajanja hTA pri soniciranju različitim koncentracijama TA sonotrodom H22, te prinos hTA (H22)

$[TA]_0$ mM	$R_{TA}$ $\mu\text{M min}^{-1}$	$R_{hTA}$ $\mu\text{M min}^{-1}$	$Y_{hTA}$
0,05	0,6844	0,2760	0,40
0,10	0,9925	0,3231	0,33
0,20	0,8562	0,3445	0,40
0,50	0,9132	0,3779	0,41
1,00	0,6603	0,3861	0,58

Prosječna vrijednost prinosa hTA iznosila je  $Y_{hTA} = 42\%$ . Odnos recipročnih vrijednosti brzine nastajanja hTA i početnih koncentracija TA prikazan je na sljedećem dijagramu (Slika 20).



Slika 20. Dijagram recipročnih vrijednosti brzina nastajanja hTA u ovisnosti o recipročnim vrijednostima početnih koncentracija TA (sonotroda H22)

Iz dijagrama slijedi:

$$\frac{\text{nagib}}{\text{odsječak}} = \frac{\sum k_S [S]}{k_{TA}} = 1,91 \cdot 10^{-5} \text{ M} \quad (3.3)$$

Uz  $k_{TA} = (4,4 \pm 0,1) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [130], parametar  $\sum k_S [S]$  iznosi  $83,86 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ .

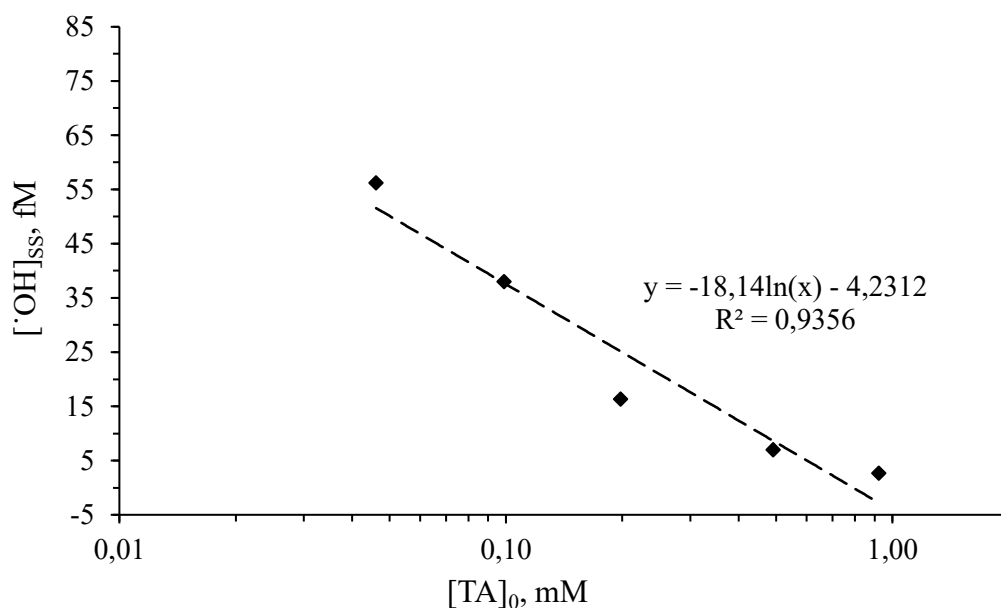
Iz jednadžbe (2.25) slijedi  $\tau_{1/2} = 8,26 \mu\text{s}$ .

Udio generiranih  $\cdot\text{OH}$  radikala koji reagira s TA  $F_{\text{OH}}$ , brzina nastajanja hidroksilnih radikala  $R_{\text{OH}}$ , te njihova stacionarna koncentracija  $[\cdot\text{OH}]_{\text{ss}}$  prikazani su u sljedećoj tablici.

Tablica 17. Udio generiranih  $\cdot\text{OH}$  radikala koji reagira s TA, brzina nastajanja hidroksilnih radikala te njihova stacionarna koncentracija  $[\cdot\text{OH}]_{\text{ss}}$  (H22)

$[\text{TA}]_0$ mM	$F_{\text{OH}}$ -	$R_{\text{OH}}$ $\text{M s}^{-1}$	$[\cdot\text{OH}]_{\text{ss}}$ M
0,05	0,708	$16,1 \times 10^{-9}$	$56,2 \times 10^{-15}$
0,10	0,838	$19,7 \times 10^{-9}$	$38,0 \times 10^{-15}$
0,20	0,912	$15,6 \times 10^{-9}$	$16,4 \times 10^{-15}$
0,50	0,963	$15,8 \times 10^{-9}$	$7,04 \times 10^{-15}$
1,00	0,980	$11,2 \times 10^{-9}$	$2,71 \times 10^{-15}$

Ovisnost stacionarne koncentracije  $\cdot\text{OH}$  radikala o početnoj koncentraciji TA prikazana je na sljedećem dijagramu (Slika 21) iz kojeg je linearnom ekstrapolacijom dobivena procijenjena stvarna vrijednost stacionarne koncentracije  $\cdot\text{OH}$  radikala.



Slika 21. Stacionarna koncentracija  $\cdot\text{OH}$  radikala u ovisnosti o početnoj koncentraciji vodene otopine TA (H22)

$$[\cdot\text{OH}]_{\text{ss}} = 79,31 \text{ fM}$$

#### 3.1.2.4. Zaključak

Rezultati eksperimentalnog određivanja stacionarne koncentracije  $\cdot\text{OH}$  radikala pomoću tereftalnog dozimetra pokazuju efikasnost u generiranju i konzumaciji  $\cdot\text{OH}$  radikala uslijed primjene različitih sonotroda (H14 i H22). Sonotroda H22 omogućuje generiranje znatno većih količina  $\cdot\text{OH}$  radikala pri soniciranju u odnosu na H14, te je iz tog razloga ona bolja opcija za razgradnju organskih mikroonečišćivala.

Tablica 18. Usporedba vrijednosti vremena poluraspada, prosječne brzine nastajanja i stacionarne koncentracije  $\cdot\text{OH}$  radikala generiranih ultrazvukom visoke snage uz različite sonotrode

Sonotroda	$\tau_{1/2}$ $\mu\text{s}$	$R_{\text{OH}}$ $\text{nM s}^{-1}$	$[\cdot\text{OH}]_{\text{ss}}$ $\text{fM}$
H14	17,66	5,15	31,15
H22	8,26	15,71	79,31

### 3.1.3. Određivanje optimalne koncentracije *t*-BuOH

Koncentracija *t*-BuOH, za koju se može pretpostaviti da „hvata“ većinu  $\cdot\text{OH}$  radikala, određivala se mjerenjem koncentracije vodikova peroksida jodometrijskom titracijom.

#### 3.1.3.1. Materijali i metode

##### Jodometrijska titracija

Koncentracija vodikova peroksida ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) određuje se jodometrijskom titracijom dodavanjem vodene otopine kalijeva jodida u uzorak i zakiseljavanjem sa sumpornom kiselinom do kiselog pH područja uz prisutnost molibdata kao katalizatora. Pri toj reakciji vodikov peroksid oksidira jodid u jod:



Nastali jod, koji je u stehiometrijskom odnosu s vodikovim peroksidom 1:1, titrira se s otopinom tiosulfata poznate koncentracije do obezbojenja prema sljedećoj jednadžbi:



U ranoj fazi titracije, na prisutnost joda upućuje karakteristična žutosmeđa boja otopine. U zadnjoj fazi titracije, kada boja prijeđe u blijedožutu, dodaje se škrobni indikator koji otopinu oboji u tamnoplavu radi boljeg kontrasta do obezbojenja u nastavku titracije.

Vodena otopina kalijeva jodida (KI, 2% w/v) pripremala se otapanjem 2 g (12,05 mmol) kalijeva jodida (CAS 7681-11-0, Kemika) u 100 mL ultračiste vode (18,2 M $\Omega$  cm na 25 °C).

Otopina amonijeva molibdata pripremala se otapanjem 9 g amonijeva molibdata (CAS 12054-85-2, BDH Prolabo) u 10 mL 6N  $\text{NH}_4\text{OH}$  (CAS 1336-21-6, Gram Mol). U tu otopinu dodano je 24 g  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (CAS 6484-52-2, Gram Mol) koja je potom razrijeđena do ukupnog volumena od 100 mL.

Otopina sumporne kiseline (3,5 M) pripremala se razrjeđivanjem 98%-tne  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (CAS 7664-93-9, Kemika)

Otopina natrijeva tiosulfata (0,01 M) pripremala se otapanjem 2,4818 g natrijeva tiosulfata pentahidrata (CAS 10102-17-7, Kemika) u 1 L ultračiste vode.

Škrobni indikator pripremao se prema US EPA Method 360.2 otapanjem 10 g topljivog škroba (CAS 9005-25-8, Kemika) u malom volumenu ultračiste vode u manjoj čaši. Dobivena emulzija ulivena je u 1 L kipuće ultračiste vode, uz nekoliko minuta vrenja. Otopina je ohlađena na sobnoj temperaturi te ostavljena preko noći.

#### Procedura:

U 100 mL uzorka dodaje se 0,1 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1 mL otopine amonijeva molibdata i 10 mL otopine KI te se pristupa titraciji s 0,01 M otopinom natrijeva tiosulfata do blijedožute boje. Pri kraju titracije dodaje se 5 mL otopine škroba te se nastavlja postupak titracije do potpunog gubitka boje.

Prema jednadžbama (3.4) i (3.5) vrijedi stehiometrijski odnos iz kojeg je moguće izračunati koncentraciju vodikova peroksida:

$$n(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{1}{2} n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \quad (3.6)$$

$$n(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{1}{2} V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \quad (3.7)$$

$$c(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{n(\text{H}_2\text{O}_2)}{V_{\text{uzorak}}} \quad (3.8)$$

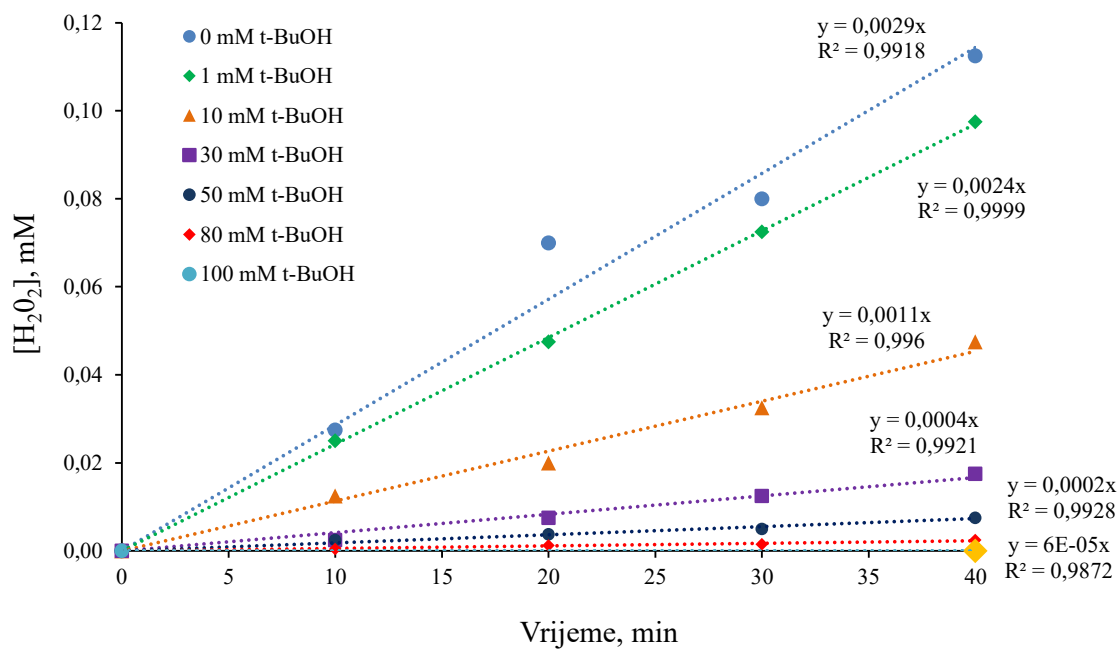
#### Otopina *t*-BuOH

Radne otopine pripremale su se dodatkom određene količine *t*-BuOH (CAS 75-65-0, BDH Prolabo, 99+%) u ultračistu vodu (18,2 MΩ cm na 25 °C) kako bi konačni volumen uzorka iznosio 200 mL. Eksperimenti su provedeni s više različitih koncentracija *t*-BuOH. Vrijeme soniciranja bilo je 40 minuta uz zasićivanje s argonom. Koncentracija vodikova peroksida određivala se svakih 10 minuta.

#### **3.1.4. Rezultati**

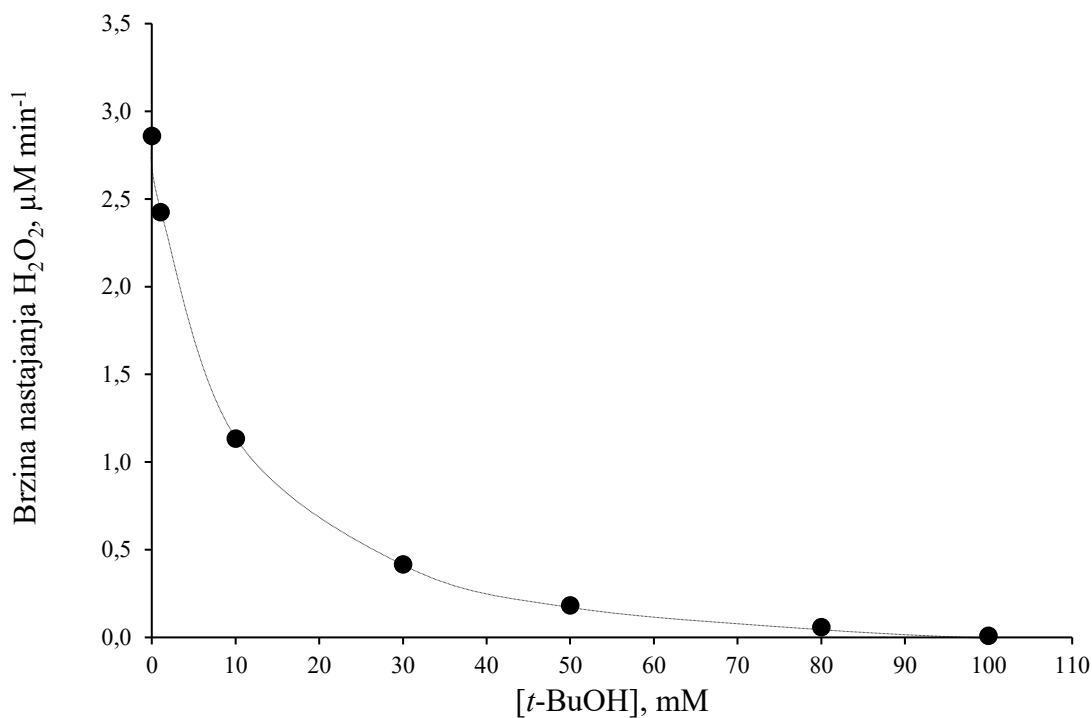
Koncentracije vodikova peroksida pri soniciranju vodenih otopina *t*-BuOH prikazane su na sljedećem dijagramu.





Slika 22. Nastajanje  $H_2O_2$  u vodenim otopinama  $t$ -BuOH različitih koncentracija

Ovisnost brzine nastajanja vodikova peroksida o koncentraciji otopine  $t$ -BuOH prikazan je na sljedećem dijagramu.



Slika 23. Ovisnost brzine nastajanja vodikova peroksida o koncentraciji  $t$ -BuOH

(linijom povučenom kroz točke samo se naglašava trend)

Rezultati pokazuju da je upotrebom *t*-BuOH u koncentraciji 100 mM moguće sprječavanje nastajanja vodikova peroksida, što indirektno ukazuje na mogućnost da je većina nastalih  $\cdot\text{OH}$  radikala reagirala s *t*-BuOH na mjestu nastanka.

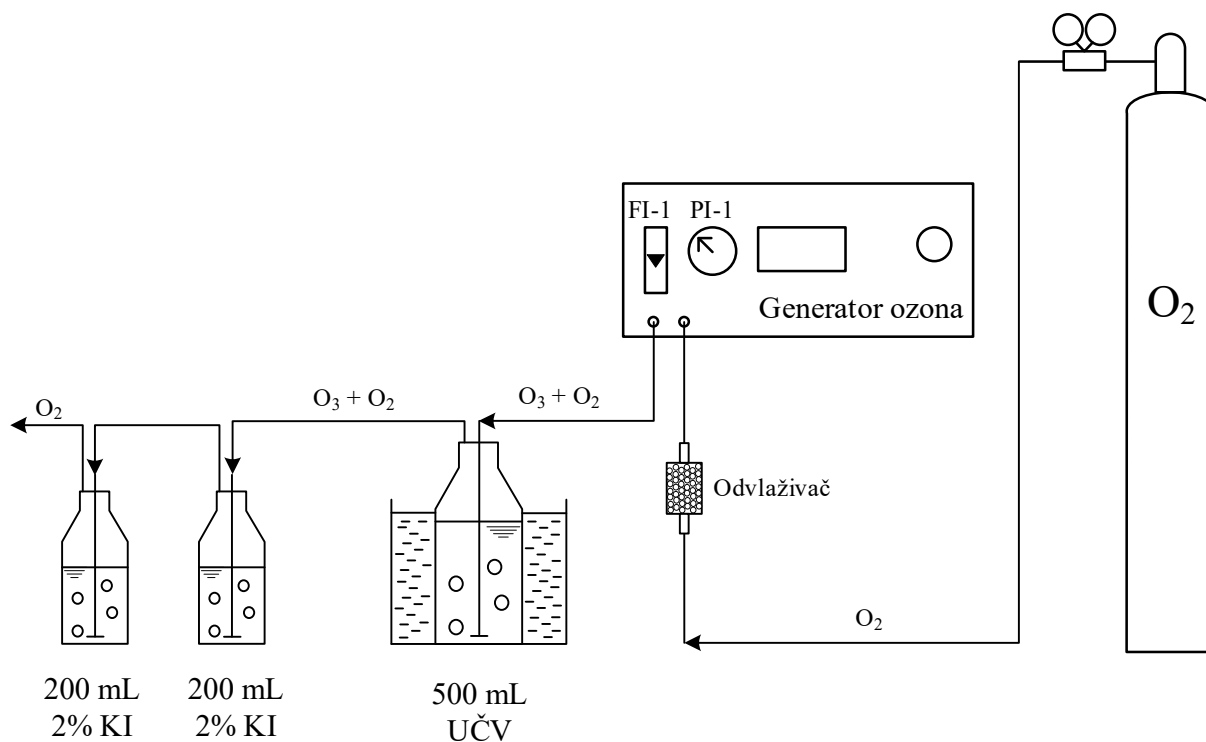
Apliciranje ove koncentracije u eksperimentima razgradnje mikroonečišćivala može pružiti uvid o udjelu njihove razgradnje za koji su zaslužni  $\cdot\text{OH}$  radikali koji će imati bitno smanjenu mogućnost reakcije s ostalim spojevima koncentriranim na međufaznoj granici i u okolnoj kapljevini.

## 3.2. Primjena ozona

### 3.2.1. Priprema osnovne vodene otopine ozona

Osnovna vodena otopina ozona ( $\sim 35\text{--}40\text{ mg L}^{-1}$ ) pripremala se ozonizacijom ultračiste vode ( $18,2\text{ M}\Omega\text{ cm}$  pri  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ). Ozon za otapanje dobivao se pomoću generatora ozona koji radi na principu korona pražnjenja (COM-AD-1, Anseros Klaus Nonnenmacher GmbH) iz čistog plinovitog kisika (99,999%) pri protoku  $6\text{ L h}^{-1}$ . Radi boljeg otapanja ozona, otopina se pripremala uronjena u vodenu kupelj s termostatom (EcoRE 415, LAUDA-Brinkmann, SAD) podešenim na temperaturu od  $2\text{ }^\circ\text{C}$ . Neotopljeni ozon „hvatao“ se u dvjema bocama (po Drechselu) u kojima se nalazilo  $200\text{ mL}$  2%-tne otopine kalijeva jodida (CAS 7681-11-0, Kemika) (Slika 24).

Odmah nakon određivanja dobivene koncentracije ozona, otopine su se koristile u eksperimentima.



Slika 24. Skica eksperimentalnog sustava za pripremu vodene otopine ozona

### 3.2.2. Određivanje koncentracije ozona u osnovnoj vodenoj otopini

Koncentracija otopljenog ozona u osnovnoj vodenoj otopini određivala se mjerenjem ultraljubičaste (UV) apsorpcije na valnoj duljini od 260 nm. Ova metoda je prikladna budući da se radi o ozonu otopljenom u ultračistoj vodi u kojoj nema mutnoće, željeza ili otopljenih organskih tvari koje mogu interferirati na toj valnoj duljini. Veza između koncentracije otopine i UV apsorpcije  $A_{260\text{ nm}}$  definirana je Beer-Lambertovim zakonom:

$$A_{260\text{ nm}} = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (3.9)$$

gdje je  $\varepsilon$ ,  $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , molarni apsorpcijski koeficijent,  $c$ ,  $\text{mol L}^{-1}$ , množinska koncentracija,  $l$ , cm, duljina puta svjetlosti kroz kvarcnu kivetu.

Molarni apsorpcijski koeficijent pri 260 nm, prema literaturi, iznosi  $3200 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , a duljina puta svjetlosti kroz kvarcnu kivetu iznosi 1 cm [141].

Iz jednadžbe (3.9), masena koncentracija otopljenog ozona u  $\text{g L}^{-1}$  iznosi:

$$\gamma(\text{O}_3) = \frac{A_{260\text{ nm}}}{\varepsilon \cdot l} \cdot M(\text{O}_3) \quad (3.10)$$

gdje je  $M(\text{O}_3) = 48 \text{ g mol}^{-1}$ .

### 3.2.3. Određivanje koncentracije otopljenog ozona

U eksperimentima u kojima nije moguće direktno odrediti koncentraciju otopljenog ozona mjereći UV apsorpciju na valnoj duljini 260 nm radi mogućeg interferiranja s drugim otopljenim tvarima, koncentracija ozona određivala se adaptiranom indigo metodom opisanom u [148]. Dodavanjem ozona u kiselu otopinu indigotrisulfonata ( $\text{pH} < 4,0$ ) intenzivno plave boje dolazi do njenog obezbojenja pri čemu je promjena apsorpcije na 600 nm direktno povezana s količinom dodanog ozona.

#### 3.2.3.1. Materijali i metode

Standardna osnovna otopina indiga (1 mM u 20 mM fosforne kiseline) pripravljena je otapanjem 0,6 g kalijeva indigotrisulfonata (CAS 67627-18-3, Acros Organics) u 1 L ultračiste vode u koju je prethodno dodano 1,35 mL koncentrirane fosforne kiseline (CAS 7664-38-2, T.T.T., min. 85%, p.a.).

Fosfatni pufer (pH 2) koji se koristi za pripremu radnih otopina indiga, dobiven je otapanjem 27,61 g kalijeva dihidrogenfosfata (CAS 7778-77-0, VWR Chemicals) i 20,6 mL koncentrirane fosforne kiseline (CAS 7664-38-2, T.T.T., min. 85%, p.a.) u 1 L ultračiste vode.

# 4.

## RAZGRADNJA GEMFIBROZILA ULTRAZVUKOM VISOKE SNAGE

### 4.1. Materijali i metode

#### 4.1.1. Priprema osnovne otopine gemfibrozila

Osnovna otopina gemfibrozila (GEM) koncentracije  $0,040 \text{ mmol L}^{-1}$  pripremala se otapanjem  $0,01 \text{ g}$  gemfibrozila (CAS 25812-30-0, Dr. Ehrenstorfer GmbH, 99,5%) u  $1 \text{ L}$  ultračiste vode ( $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$  na  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). U otopinu je dodan  $5 \text{ mM}$  fosfatni pufer (pH 7) -  $0,421 \text{ g}$   $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (CAS 7778-77-0, Kemika) i  $0,2701 \text{ g}$   $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (CAS 7558-79-4, Kemika). Tako pripremljena otopina podvrgnuta je intenzivnom miješanju  $24 \text{ h}$ .

#### 4.1.2. Analitičke metode

Koncentracija gemfibrozila određivala se na tekućinskom kromatografu visoke djelotvornosti upotrebom fluorescencijskog detektora i eluiranjem uz konstantni protok mobilne faze (acetonitril:0,5%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (70:30%, v/v))  $1,0 \text{ mL min}^{-1}$  u izokratnom načinu rada na koloni Shimadzu Shim-pack VP-ODS ( $150 \text{ mm} \times 4.6 \text{ mm}$ ,  $5 \text{ }\mu\text{m}$ ) uz ekscitaciju na valnoj duljini  $\lambda_{\text{ex}} = 230 \text{ nm}$  i emisiju na valnoj duljini  $\lambda_{\text{em}} = 302 \text{ nm}$ .

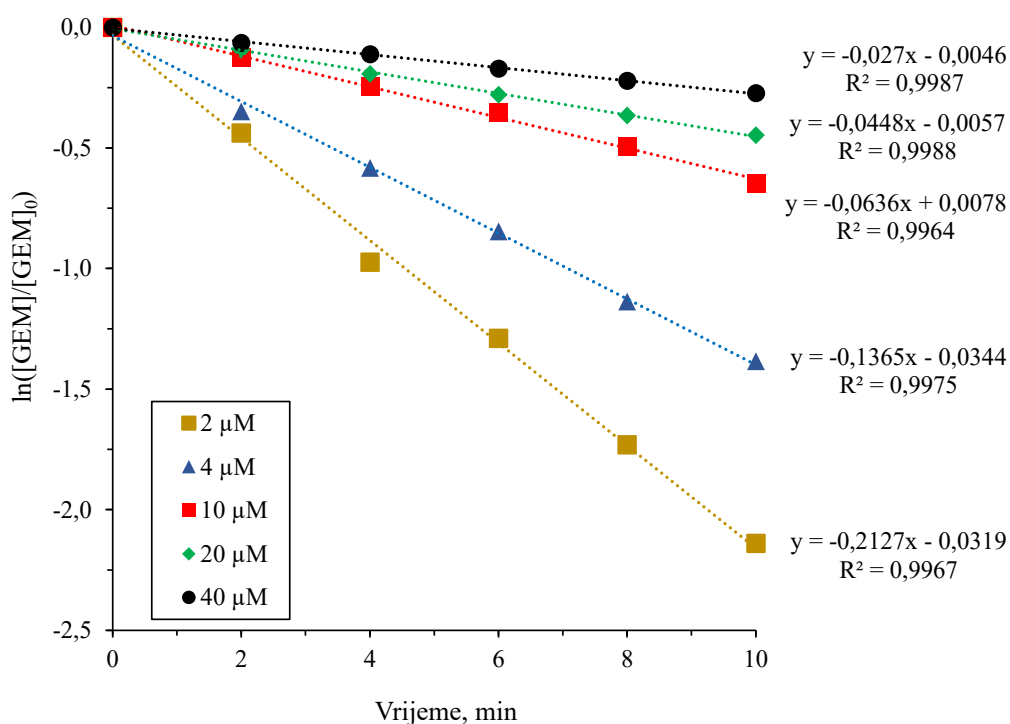
## 4.2. Kinetika razgradnje gemfibrozila ultrazvukom visoke snage

Kinetika razgradnje gemfibrozila ultrazvukom visoke snage opisuje se kinetičkom jednačbom pseudo-prvog reda:

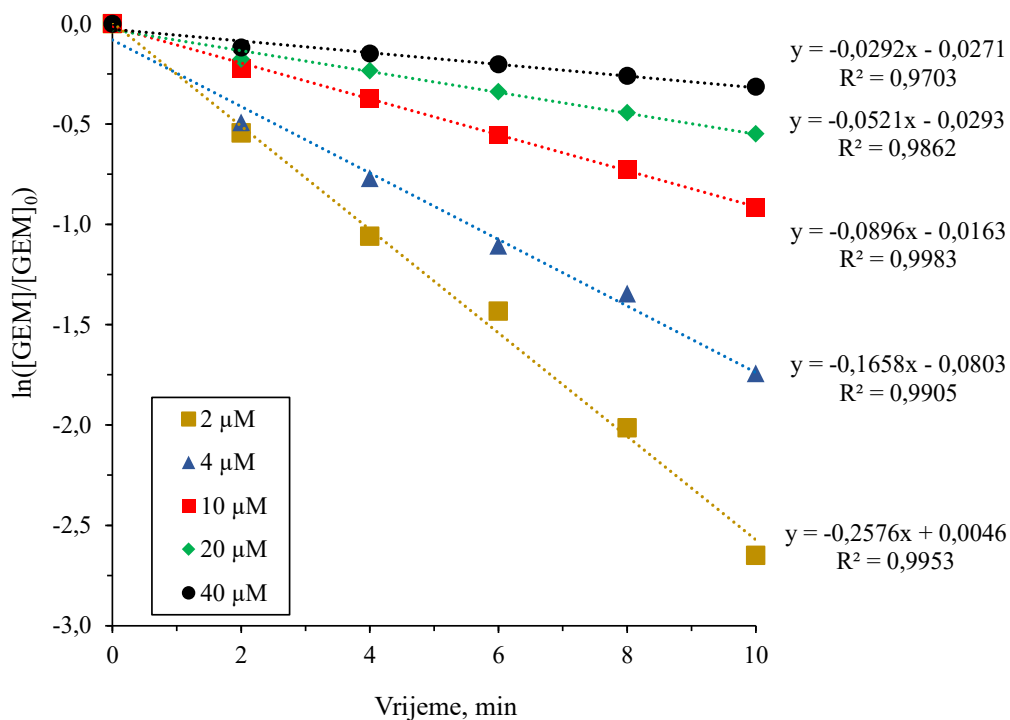
$$-\frac{d[\text{GEM}]}{dt} = k'_{\text{obs}} [\text{GEM}] \quad (4.1)$$

gdje je  $k'_{\text{obs}}$ ,  $\text{min}^{-1}$ , opažena (prividna) konstanta brzine reakcije pseudo-prvog reda.

Eksperimenti za određivanje konstanti brzine reakcije pseudo-prvog reda provedeni su za nekoliko različitih početnih koncentracija gemfibrozila. Radne otopine koncentracija 2, 4, 10, 20 i 40  $\mu\text{M}$  pripremljene su razrjeđivanjem osnovne otopine s ultračistom vodom. Vrijeme soniciranja bilo je 10 minuta uz zasićivanje otopine plinovima kisikom ili argonom uz protok 1 L  $\text{min}^{-1}$ . Uzorci za određivanje koncentracije GEM-a uzimani su u 2., 4., 6., 8. i 10. minuti.



Slika 25. Kinetika raspada gemfibrozila pseudo-prvog reda pri različitim početnim koncentracijama uz zasićenje otopine kisikom



Slika 26. Kinetika raspada gemfibrozila pseudo-prvog reda pri različitim početnim koncentracijama uz zasićenje otopine argonom

Opažene konstante brzine reakcije pseudo-prvog reda izračunane su iz nagiba pravaca (Slika 25 i Slika 26) prema izrazu:

$$\ln \frac{[GEM]_t}{[GEM]_0} = -k'_{\text{obs}} \cdot t \quad (4.2)$$

Vrijeme poluraspada izračunano je prema jednadžbi:

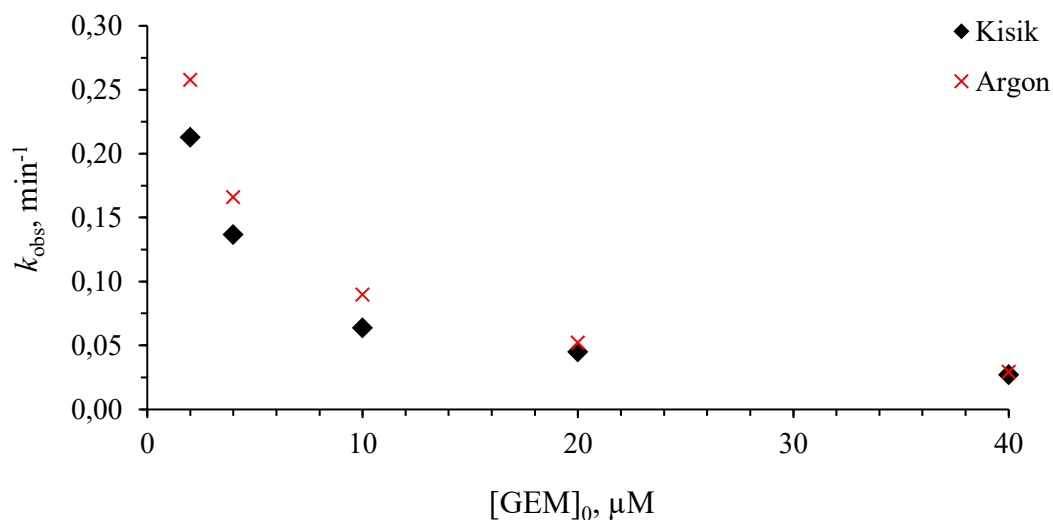
$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k'_{\text{obs}}} \quad (4.3)$$

Tablica 19. Opažene konstante brzina reakcije pseudo-prvog reda raspada gemfibrozila uz zasićenje s O<sub>2</sub> i Ar te vremena poluraspada i stupnjevi uklanjanja

[GEM] <sub>0</sub> μM	uz O <sub>2</sub>			uz Ar		
	k' <sub>obs</sub> min <sup>-1</sup>	τ <sub>1/2</sub> min	stupanj uklanjanja %	k' <sub>obs</sub> min <sup>-1</sup>	τ <sub>1/2</sub> min	stupanj uklanjanja %
2	0,2127	3,3	88	0,2576	2,7	93
4	0,1365	5,1	75	0,1658	4,2	82
10	0,0636	10,9	48	0,0896	7,7	60
20	0,0448	15,5	36	0,0521	13,3	42
40	0,0270	25,7	24	0,0292	23,7	27

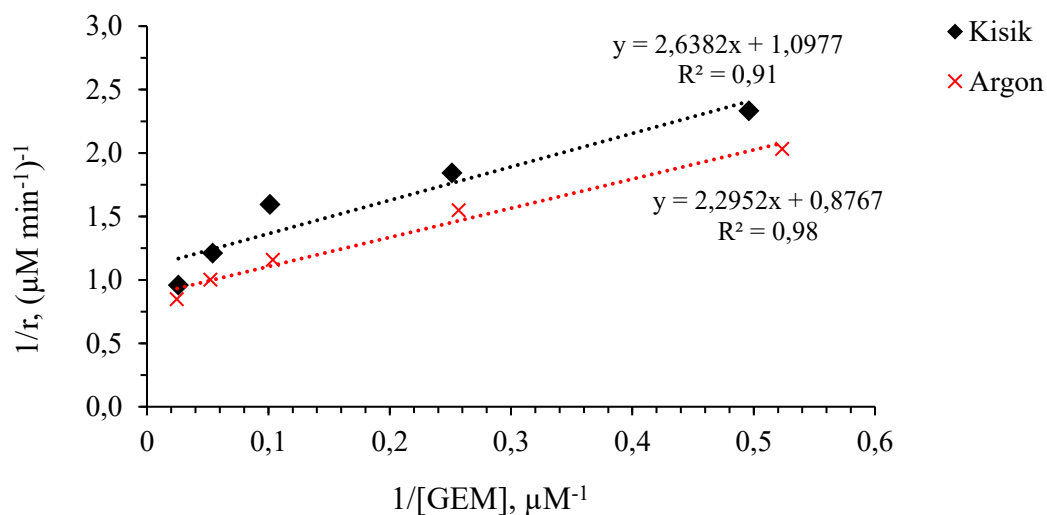


Iz dobivenih rezultata jasno je vidljivo da se za različite početne koncentracije gemfibrozila dobivaju različite konstante brzina reakcije. Povećanjem početne koncentracije GEM, konstanta brzine reakcije se smanjuje (Slika 27).



Slika 27. Varijacija konstante brzine reakcije pseudo-prvog reda s obzirom na početnu koncentraciju  $[GEM]_0$

Stoga su u nastavku prikazani rezultati kinetike razgradnje temeljene na heterogenosti sonokemijskog sustava.



Slika 28. Odnos početne koncentracije i početne brzine razgradnje gemfibrozila uz zasićenje s  $O_2$  i Ar

Prema jednadžbi (2.35), iz dijagrama slijede rezultati prikazani u sljedećoj tablici.

Tablica 20. Konstante brzine razgradnje gemfibrozila temeljene na heterogenosti sonokemijskog sustava

	$k$ $M s^{-1}$
Gemfibrozil, uz O <sub>2</sub>	$1,52 \times 10^{-8}$
Gemfibrozil, uz Ar	$1,90 \times 10^{-8}$

Podaci u dijagramu na slici 28 dobro se poklapaju s predloženim modelom za heterogeni sustav te se može pretpostaviti da se razgradnja gemfibrozila uglavnom događa na međufaznoj granici između mjehurića i okolne kapljevine. Razlika u dobivenim vrijednostima za konstante brzine reakcije i stupnjevi uklanjanja (Tablica 19) uz zasićenje različitim plinovima (1,25 puta veća uz zasićenje s Ar) sugerira veću količinu generiranih  $\cdot OH$  radikala na međufaznoj granici uslijed viših temperatura koje nastaju prilikom urušavanja kavitacijskog mjehurića u atmosferi argona.

Iz svega navedenoga može se zaključiti da sonokemijska razgradnja gemfibrozila ne slijedi zakonitosti kinetike prvog reda, već kinetiku pseudo-prvog reda temeljenoj na heterogenosti sonokemijskog sustava.

#### 4.2.1. Metoda natjecateljske kinetike

##### 4.2.1.1. Materijali i metode

Metoda korištena u ovim eksperimentima opisana je u poglavlju 2.3.4.2. Kao referentna tvar, koristila se *para*-klorbenzojeva kiselina (*p*CBA) čija konstanta brzine reakcije s  $\cdot OH$  radikalima iznosi  $k_{OH,pCBA} = 5 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$  [149]. Ispitivanje je izvršeno s dvije različite početne koncentracije GEM (10  $\mu M$  i 5  $\mu M$ ) uz jednake koncentracije *p*CBA.

Osnovna vodena otopina gemfibrozila (0,040 mmol L<sup>-1</sup>) pripravljena je otapanjem 0,010 g gemfibrozila (CAS 25812-30-0, Dr. Ehrenstorfer GmbH, 99,5%) u 1 L ultračiste vode (18,2 M $\Omega$  cm na 25 °C). U otopinu su dodani 0,0063 g (0,040 mmol) *p*CBA (CAS 74-11-3, Acros Organics, 99 %) i 5 mM fosfatni pufer (pH 7) - 0,421 g KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (CAS 7778-77-0, Kemika) i 0,2701 g Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (CAS 7558-79-4, Kemika). Tako pripremljena otopina podvrgnuta je intenzivnom miješanju 24 h.

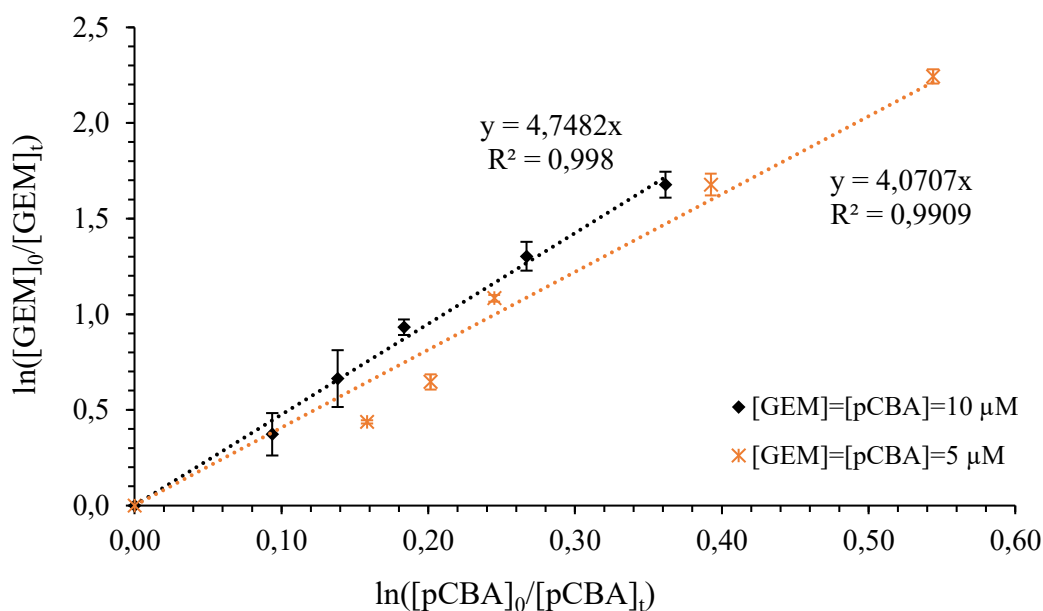
Analitički uvjeti određivanja *p*-klorbenzojeve kiseline na tekućinskom kromatografu upotrebom PDA detektora su sljedeći: eluiranje uz konstantni protok mobilne faze

(acetonitril:0,5% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (70:30%, v/v)) 1,0 mL min<sup>-1</sup> u izokratnom načinu rada na koloni Shimadzu Shim-pack VP-ODS (150 mm × 4.6 mm, 5 μm) i detekcija na valnoj duljini λ = 238 nm.

Radne otopine koncentracija GEM od 10 μM i 5 μM uz jednake koncentracije pCBA pripremljene su razrjeđivanjem osnovne otopine s ultračistom vodom. Vrijeme soniciranja iznosilo je 15 minuta uz zasićenje s argonom (Q = 1,0 L min<sup>-1</sup>). Uzorci za analizu uzimani su u 3., 6., 9., 12. i 15. minuti.

#### 4.2.1.2. Rezultati

Sljedeći dijagram prikazuje rezultate određivanja konstante brzine reakcije gemfibrozila s •OH radikalima pomoću metode natjecateljske kinetike.



Slika 29. Ovisnost razgradnje gemfibrozila o razgradnji p-klorbenzojeve kiseline

Granice pogreške označavaju interval povjerenja 95 %

Opažene bimolekulske konstante brzine reakcije gemfibrozila s •OH radikalima pri različitim početnim koncentracijama GEM i pCBA uz upotrebu jednačbe (2.39) prikazane su u sljedećoj tablici.

Tablica 21. Rezultati određivanja bimolekulske konstante brzine reakcije GEM s  $\cdot\text{OH}$  radikalima

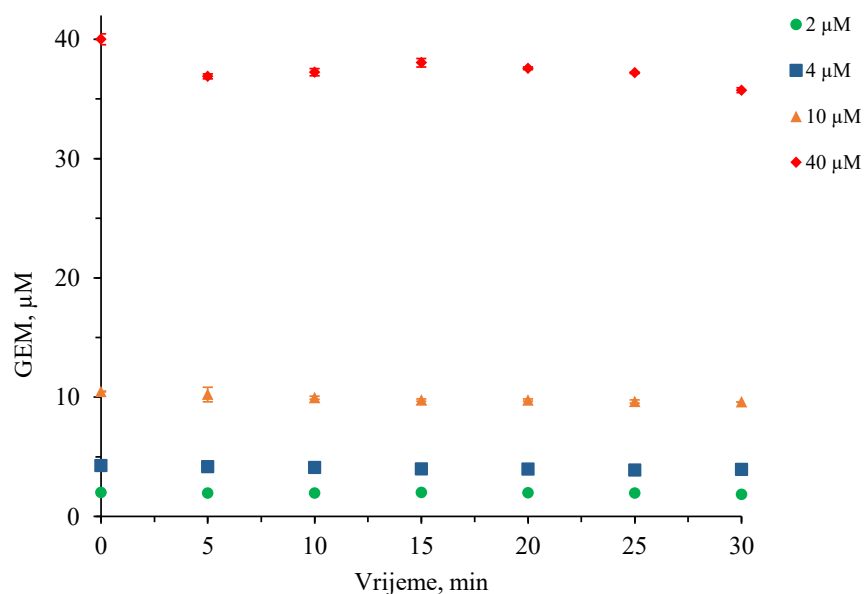
$[\text{GEM}]_0$	$[\text{pCBA}]_0$	$k_{\text{OH,GEM}}$
$\mu\text{M}$	$\mu\text{M}$	$\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
5	5	$20,4 \times 10^9$
10	10	$23,7 \times 10^9$

Dobivene vrijednosti su oko dva puta veće od vrijednosti iz literature ( $(10,0 \pm 0,6) \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  [150]) koja je dobivena tehnikom pulsne radiolize, visoko precizne i pouzdane metode za određivanje bimolekulskih konstanti brzina reakcija nekog spoja s  $\cdot\text{OH}$  radikalima. Međutim, s obzirom na to da se radi o vrlo visokim brzinama magnitude  $10^9$ , razlika i nije toliko značajna, a može se pripisati i specifičnostima sonokemijske razgradnje u kojem se spoj visoke hidrofobnosti, kakav je i gemfibrozil, akumulira u međufaznoj zoni uz urušavajući mjehurić gdje biva podvrgnut i termolitičkoj razgradnji.

### 4.3. Utjecaj hvatača radikala na razgradnju gemfibrozila

Utjecaj hvatača radikala na sonokemijsku razgradnju GEM određivao se dodavanjem *t*-BuOH (CAS 75-65-0, BDH Prolabo, 99+%) u vodene otopine GEM različitih koncentracija, na način da njegova ukupna koncentracija bude 100 mM.

Vrijeme soniciranja bilo je 30 minuta uz zasićenje s argonom. Uzorci za određivanje koncentracije GEM tekućinskom kromatografijom uzimani su svakih 5 minuta.



Slika 30. Koncentracije GEM u vremenu uz prisutnost *t*-BuOH (100 mM)

Granice pogreške označavaju  $\pm 1s$

Tablica 22. Udio gemfibrozila koji je degradirao prilikom soniciranja uz prisutnost hvatača radikala (*t*-BuOH, 100 mM)

[GEM] <sub>0</sub> μM	udio razgradnje %
2	7,6
4	7,6
10	8,3
40	14,1

Rezultati prikazani u tablici 22 ukazuju da je upotrebom hvatača radikala bitno smanjena mogućnost za razgradnju GEM pomoću <sup>•</sup>OH radikala te se navedeni udio razgradnje može pripisati pirolitičkoj razgradnji u regijama uz sam kavitacijski mjehurić. Porastom koncentracije, veći je i udio GEM na raspolaganju u zoni pirolize za takvu razgradnju.

#### 4.4. Razgradnja gemfibrozila u prirodnoj vodi

##### 4.4.1. Materijali i metode

Za potrebe ispitivanja razgradnje gemfibrozila u vodi prirodnog sastava korištena je površinska voda jezera Rakitje čija je osnovna analiza provedena je u Laboratoriju za vodu, gorivo i mazivo Fakulteta strojarstva i brodogradnje. Glavna fizikalno-kemijska svojstva sirove vode prikazana su u tablici 23.

Tablica 23. Analiza vode jezera Rakitje

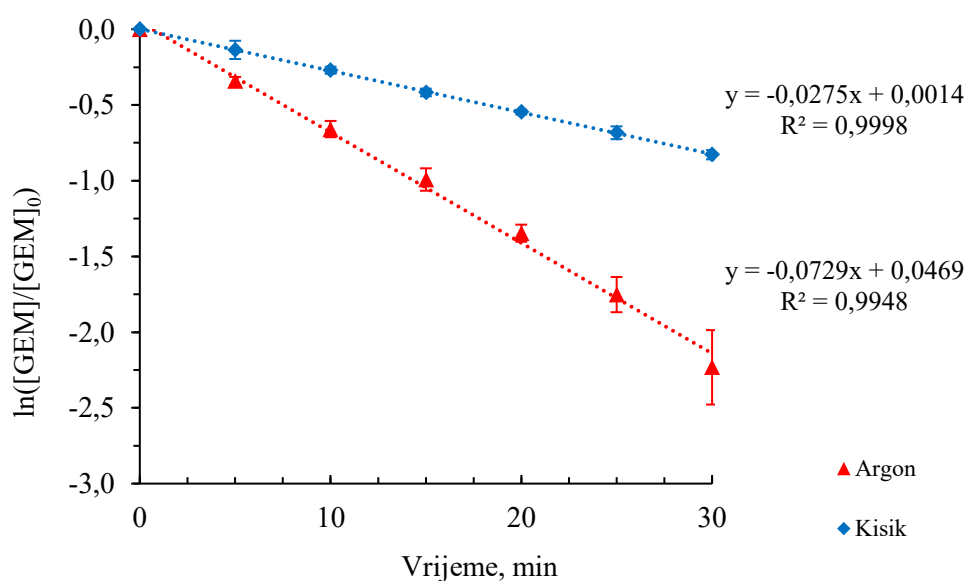
Mjesto uzorkovanja (GPS koordinate)	45°47'36.44"N 15°49'47.12"E	
Datum uzorkovanja	25.5.2022.	
Parametar	Mjerna jedinica	Vrijednost
Koncentracija vodikovih iona	pH jedinica	7,95
Električna provodnost pri 20 °C	μS cm <sup>-1</sup>	581
Mutnoća	NTU	28,88
Ukupna tvrdoća	mg L <sup>-1</sup> CaCO <sub>3</sub>	248
Kalcijeva tvrdoća	mg L <sup>-1</sup> CaCO <sub>3</sub>	93
<i>m</i> -alkalitet	mg L <sup>-1</sup> CaCO <sub>3</sub>	213
Fosfati	μg L <sup>-1</sup> P	2,29
Kloridi	mg L <sup>-1</sup>	27,66
Nitrati	mg L <sup>-1</sup> NO <sub>3</sub>	3,7
Sulfati	mg L <sup>-1</sup>	32,3

Ukupni organski ugljik	mg L <sup>-1</sup> C	4,08
Otopljeni organski ugljik	mg L <sup>-1</sup> C	3,92
Ukupne suspendirane čestice	mg L <sup>-1</sup>	24

Vrijednost pH mjerena je pomoću pH-metra, model Sevencompact pH / Ion S220 (Mettler-Toledo International Inc.). Električna provodnost mjerena je konduktometrom (912X COND, Knick). Mutnoća je određivana pomoću turbidimetra, model 2100AN (Hach, Loveland, SAD). Za analizu koncentracija fosfata, klorida, nitrata i sulfata koristio se UV/Vis spektrofotometar, model DR/4000 U (Hach, Loveland, SAD). Sadržaj ukupnog i otopljenog organskog ugljika (mjereno kao neotplinjivi organski ugljik, engl. *non-purgeable organic carbon* – NPOC) određivani su na analizatoru ukupnog organskog ugljika, model TOC-VCPH (Shimadzu, Japan).

Uzorci vode jezera Rakitje su filtrirani na membranskom filtru veličine pora 0,45 μm prije upotrebe u eksperimentima. U tako pripremljen uzorak vode dodan je gemfibrozil tako da ukupna koncentracija bude 10 μM, što se utvrđivalo tekućinskom kromatografijom. Eksperimenti su se provodili u trajanju od 30 minuta, a uzorci za određivanje koncentracije uzimali su se svakih 5 minuta. Za vrijeme soniciranja, otopine su zasićivane kisikom ili argonom.

#### 4.4.2. Rezultati



Slika 31. Dijagramski prikaz opaženih rezultata kinetike raspada GEM pseudo-prvog reda u prirodnoj vodi  
Granice pogreške označavaju interval povjerenja 95 %

Tablica 24. Opažene konstante brzine reakcije pseudo-prvog reda i vrijeme poluraspada pri sonolizi 10  $\mu\text{M}$  GEM u prirodnoj vodi

[GEM] <sub>0</sub> $\mu\text{M}$	uz O <sub>2</sub>		uz Ar	
	$k'_{\text{obs}}$ $\text{min}^{-1}$	$\tau_{1/2}$ min	$k'_{\text{obs}}$ $\text{min}^{-1}$	$\tau_{1/2}$ min
10	0,0275	25,2	0,0729	9,5

#### 4.5. Razgradni produkti i predloženi mehanizmi razgradnje gemfibrozila s UZV

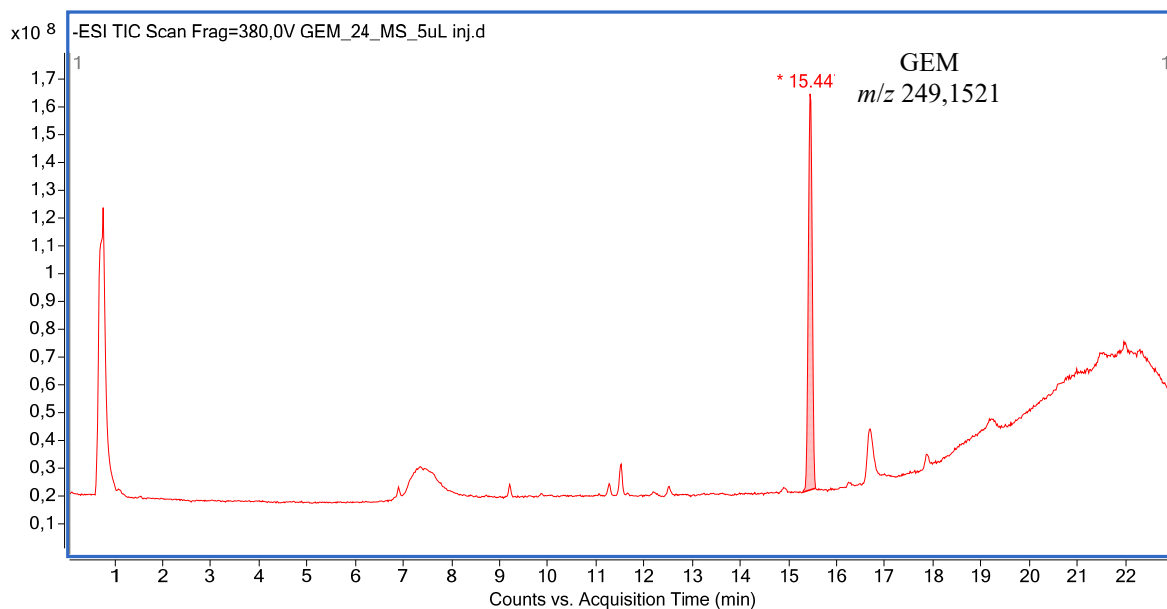
Razgradni produkti nastali uslijed ultrazvučnog ozračivanja vodene otopine gemfibrozila identificirani su za različite eksperimentalne uvjete ovisno o vrsti plina kojim se otopina zasićivala (Ar ili O<sub>2</sub>). Uzorci za određivanje razgradnih produkata i međuprodukata uzimani su nakon završetka eksperimenata u kojima se otopina GEM (10  $\mu\text{M}$ ) zasićivala s O<sub>2</sub> u vremenu od 10 min, odnosno s Ar u vremenu od 45 min.

##### 4.5.1. Analitičke metode

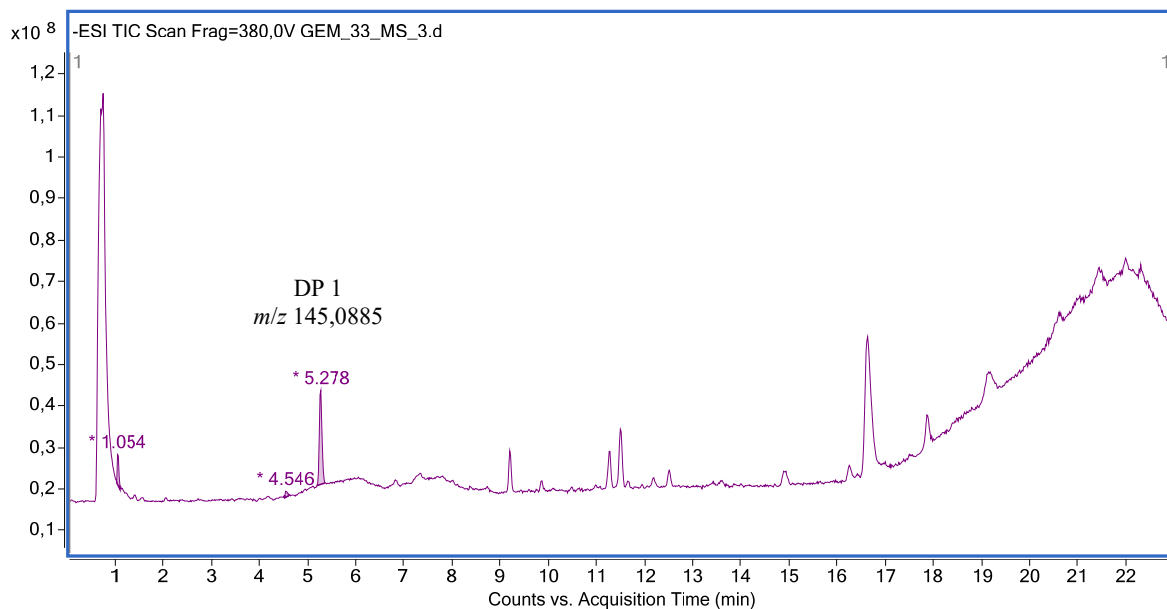
Razgradni produkti određivali su se primjenom tekućinske kromatografije ultravisoke djelotvornosti (engl. *ultrahigh-performance liquid chromatography (UHPLC)*) na sustavu Agilent 1290 Infinity II pomoću spektrometra masa visokog razlučivanja Agilent 6550 Series Accurate-Mass-Quadrupole Time-of-Flight (Q-TOF). Eluiranje uzoraka uz konstantni protok mobilne faze (0,2 % octena kiselina u vodi (A) i u acetonitrilu (B)) od 0,3 mL min<sup>-1</sup> izvršeno je na kromatografskoj koloni Zorbax Eclipse Plus C18 (3,0 × 50 mm, 1,8  $\mu\text{m}$ ). Temperatura kolone bila je 30 °C, a volumen injektiranja 5  $\mu\text{L}$ . Gradijentno eluiranje započelo je s 95% udjela mobilne faze A sa smanjenjem do 5% unutar 20 minuta. Ovaj udio zadržan je jednu minutu nakon kojeg se ponovo vraćao na 95% u sljedeće 2 minute. Ukupno trajanje analize bilo je 23 minute uz dodatne 4 minute kondicioniranja između injektiranja (95% A). Spektri su snimani uz negativnu ionizaciju u području vrijednosti  $m/z$  100–1000. Disocijacija inducirana kolizijom (engl. *Collision-induced dissociation, CID*) izvršena je pri kolizijskim energijama 10 V, 20 V, 30 V i 40 V. Ostali parametri su optimirani kako slijedi: potencijal kapilare: 3500 V; temperatura protočnog plina: 350 °C; protok plina: 11 L min<sup>-1</sup>; temperatura plina za desolvataciju: 200 °C; protok plina za desolvataciju: 14 L min<sup>-1</sup>; tlak raspršivača: 2,41 bar; potencijal mlaznice: 1000 V. Kao protočni plin i plin za desolvataciju korišten je dušik.

## 4.5.2. Identifikacija razgradnih produkata

Razgradni produkti opaženi su analizom kromatograma ukupne ionske struje (engl. *total ion chromatogram*, TIC) (Slike 32–34) i pripadajućih MS spektara.

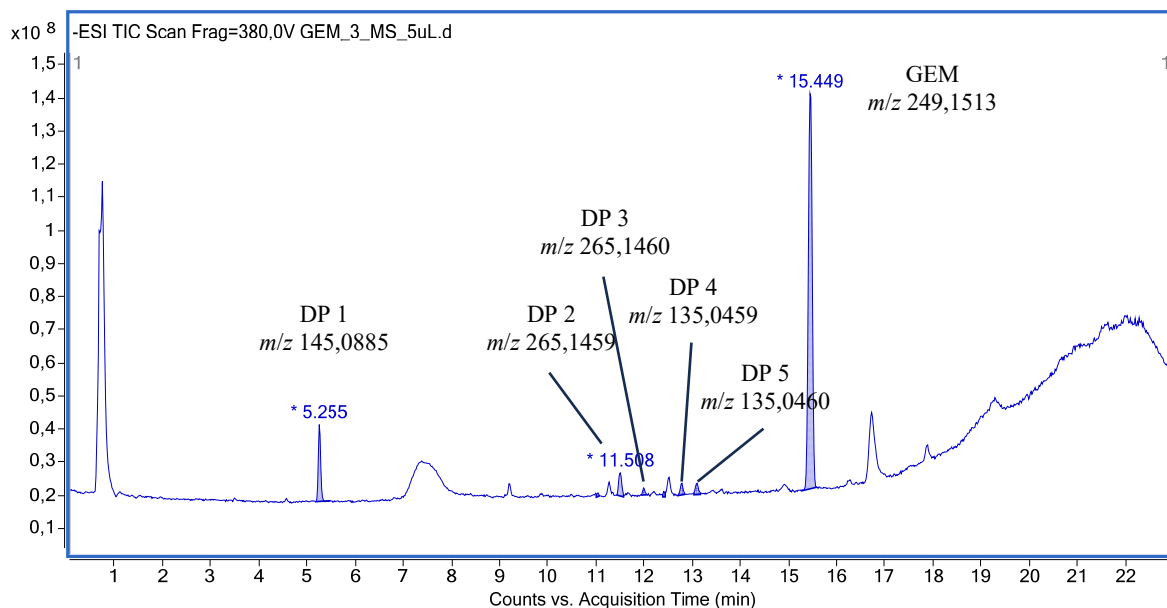


Slika 32. Kromatogram ukupne ionske struje GEM prije tretmana s UZV



Slika 33. Kromatogram ukupne ionske struje nakon završetka ultrazvučnog ozračivanja GEM uz zasićivanje s Ar





Slika 34. Kromatogram ukupne ionske struje nakon završetka ultrazvučnog ozračivanja GEM uz zasićivanje s O<sub>2</sub>

Tandemna spektrometrija masa (MS/MS) otkriva moguće putove fragmentacije pojedine molekule razgradnog produkta i pomaže u predlaganju njihovih struktura. U sljedećim prikazima dani su rezultati MS/MS analize i predloženi putovi fragmentacije svakog pojedinog produkta razgradnje.

- **DP 1 m/z 145, t<sub>R</sub> = 5,3 min**

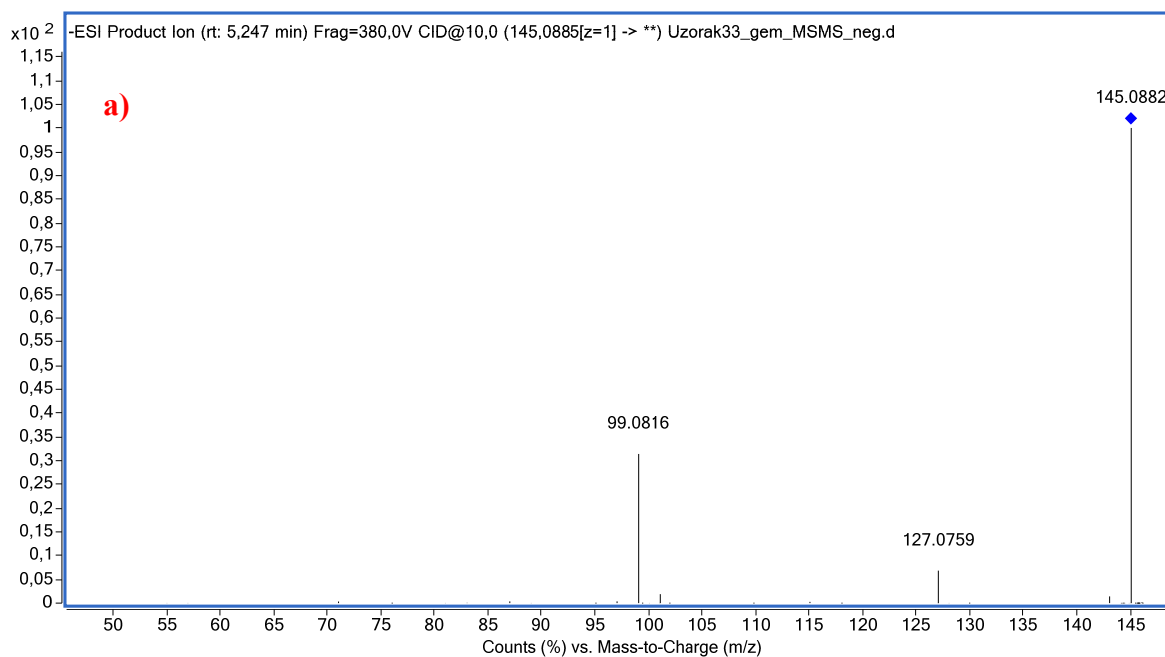
Tablica 25. Relativni intenziteti signala i m/z vrijednosti fragmentnih iona uslijed fragmentacije DP 1 (m/z 145) u uzorku GEM zasićivanim s a) Ar i b) O<sub>2</sub>

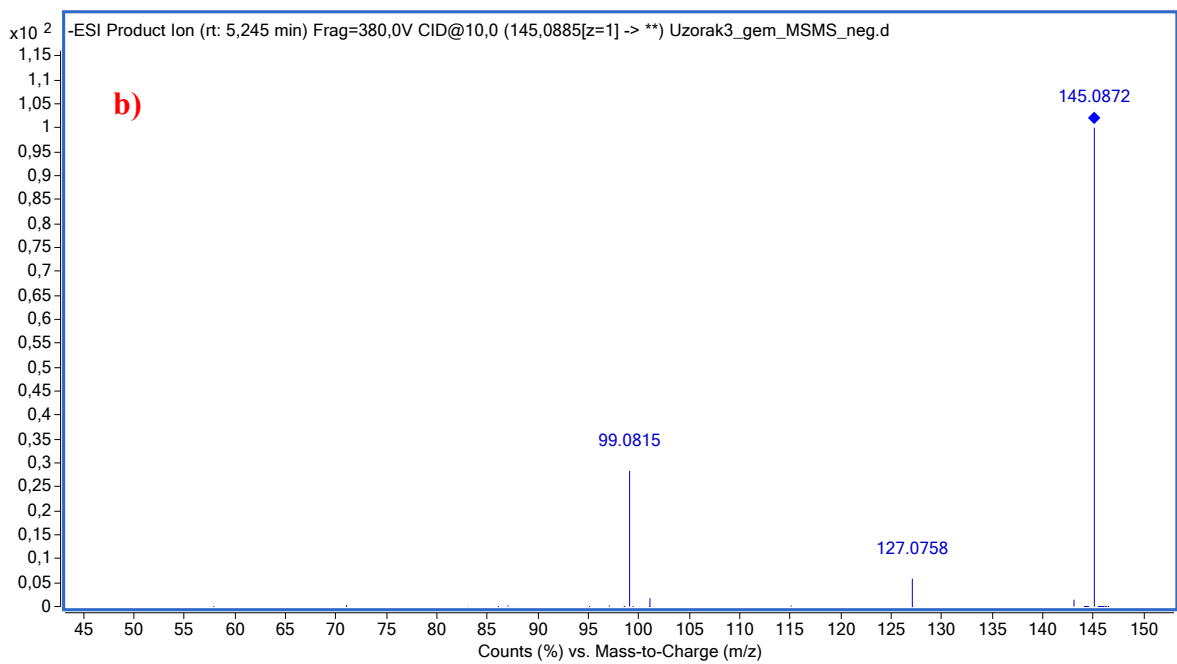
a)

5 V		10 V		20 V		30 V		Asignacija	m/z teor
m/z	RI	m/z	RI	m/z	RI	m/z	RI		
145,0877	100	145,0882	100	145,0868	13,43			[C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> -H] <sup>-</sup>	145,0870
127,0758	1,65	127,0759	6,82	127,0756	3,99			[C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> -H] <sup>-</sup>	127,0765
		101,0967	1,9					[C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> O] <sup>-</sup>	101,0966
99,0813	4,38	99,0816	31,37	99,0815	100	99,0813	100	[C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O-H] <sup>-</sup>	99,0815
				97,0657	6,23	97,0656	33,88		
						95,0497	8,18		
				87,0444	4,42	87,0444	8,35		
				83,0497	1,04	83,0504	8,56		
						81,0335	4,11		
				71,0498	1,37	71,0500	2,56		
						55,0190	12,31		

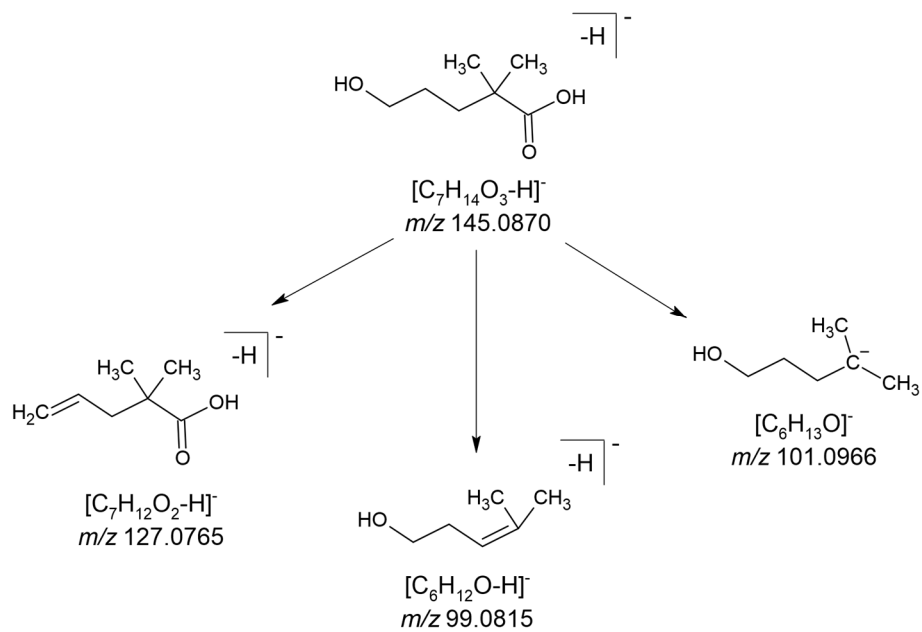
b)

5 V		10 V		20 V		30 V		Asignacija	m/z teor
m/z	RI	m/z	RI	m/z	RI	m/z	RI		
145,0875	100	145,0872	100	145,0865	13,42	145,0857	1,38	[C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> -H] <sup>-</sup>	145,0870
127,0758	1,66	127,0758	5,82	127,0757	2,73			[C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> -H] <sup>-</sup>	127,0765
		101,0965	1,77					[C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> O] <sup>-</sup>	101,0966
99,0813	4,29	99,0815	28,31	99,0814	100	99,0812	100	[C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O-H] <sup>-</sup>	99,0815
				97,0656	7,37	97,0658	39,35		
						95,0499	12,83		
				87,0445	4,14	87,0445	9,01		
						83,0500	7,49		
						81,0340	5,9		
				71,0497	1,17	71,0503	3,62		
						55,0188	14,94		





Slika 35. Tandemni spektar masa spoja DP 1 uz CID pri kolizijskoj energiji 10 V u uzorku GEM zasićivanim s a) Ar i b) O<sub>2</sub>

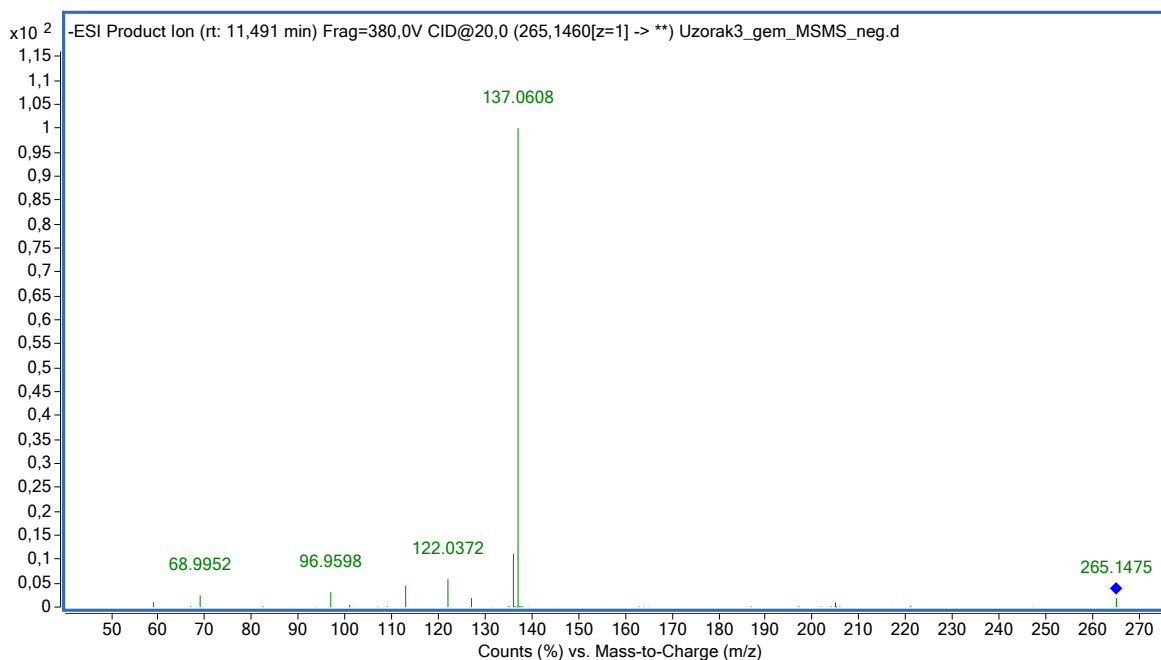


Slika 36. Predloženi fragmentacijski putovi DP 1 (GEM)

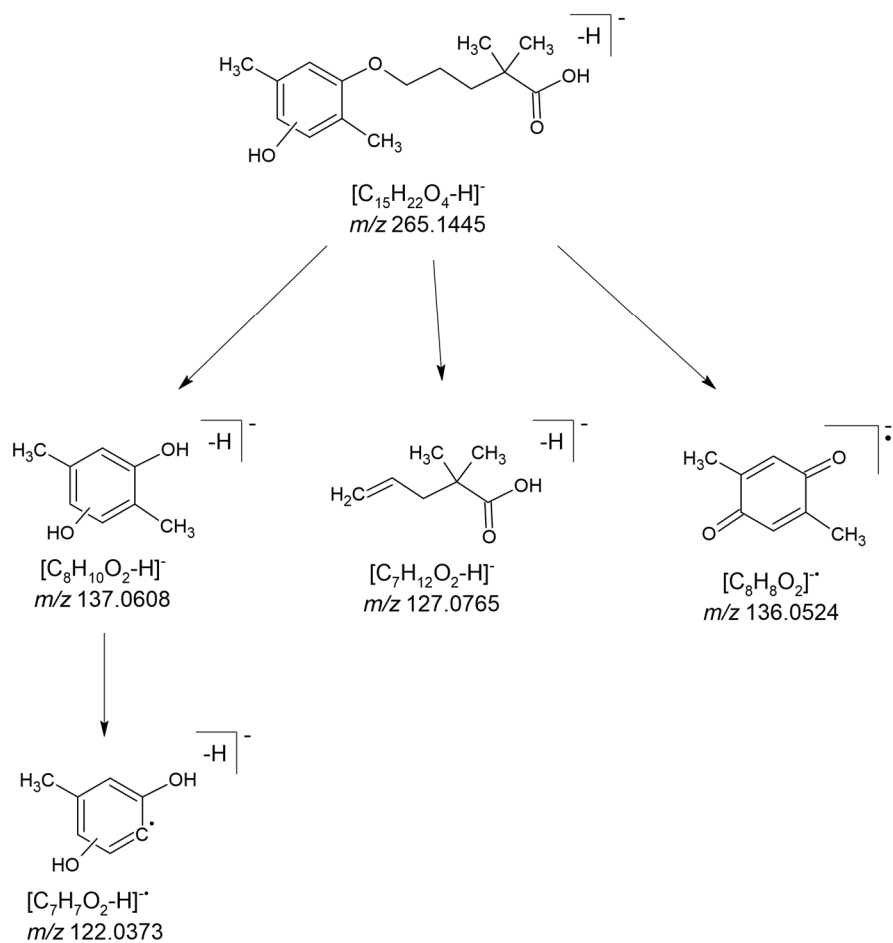
• **DP 2  $m/z$  265,  $t_R = 11,5$  min**

Tablica 26. Relativni intenziteti signala i  $m/z$  vrijednosti fragmentnih iona uslijed fragmentacije DP 2 ( $m/z$  265) u uzorku GEM zasićivanim s  $O_2$

5 V		10 V		20 V		30 V		Asignacija	$m/z$ teor
$m/z$	RI	$m/z$	RI	$m/z$	RI	$m/z$	RI		
265,1457	64,84	265,1466	10,43	265,1475	1,88			$[C_{15}H_{22}O_4-H]^-$	265,1445
137,0607	100	137,0609	100	137,0608	100	137,0607	100	$[C_8H_{10}O_2-H]^-$	137,0608
136,0526	2,11	136,0524	2,74	136,0529	11,12	136,0530	63,42	$[C_8H_8O_2]^+$	136,0524
127,0758	11,05	127,0761	7,43	127,0765	1,89			$[C_7H_{12}O_2-H]^-$	127,0765
		122,0369	1,63	122,0372	5,81	122,0371	31,93	$[C_7H_7O_2-H]^+$	122,0373
		112,9851	3,45	112,9850	4,49	112,9847	4,42		
				96,9598	3,1	96,9598	11,02		
				68,9952	2,45	68,9955	7,21		
				59,0134	1,06	59,0139	3,52		



Slika 37. Tandemni spektar masa spoja DP 2 uz CID pri kolizijskoj energiji 20 V u uzorku GEM zasićivanim s  $O_2$

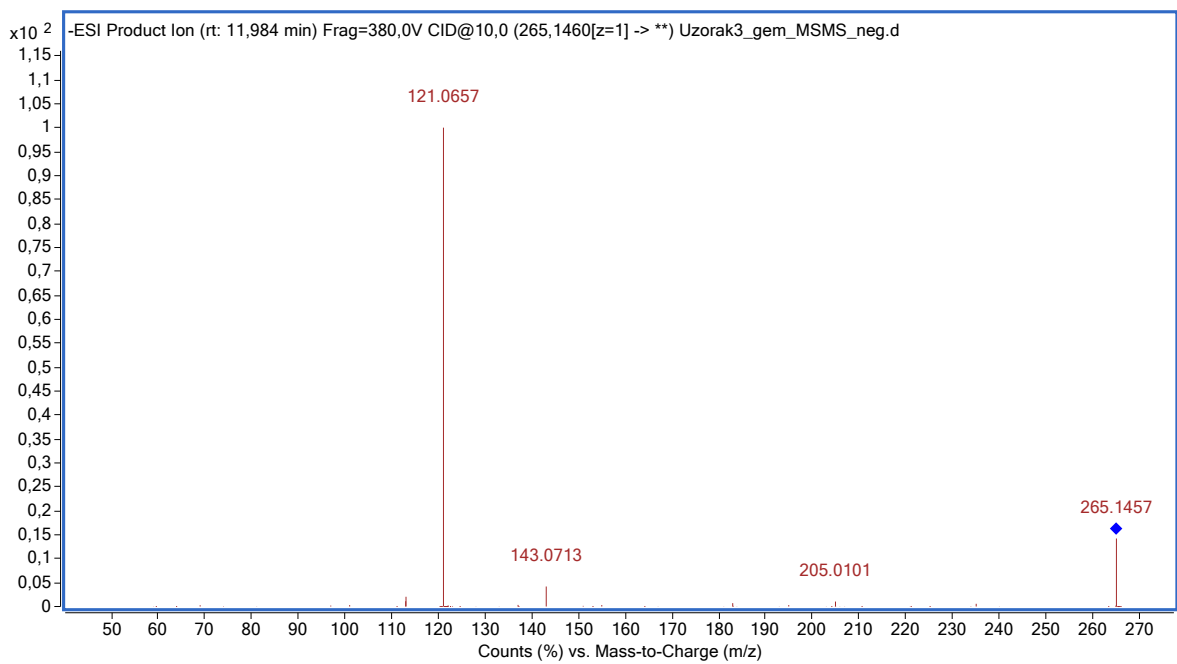


Slika 38. Predloženi fragmentacijski putovi DP 2 (GEM)

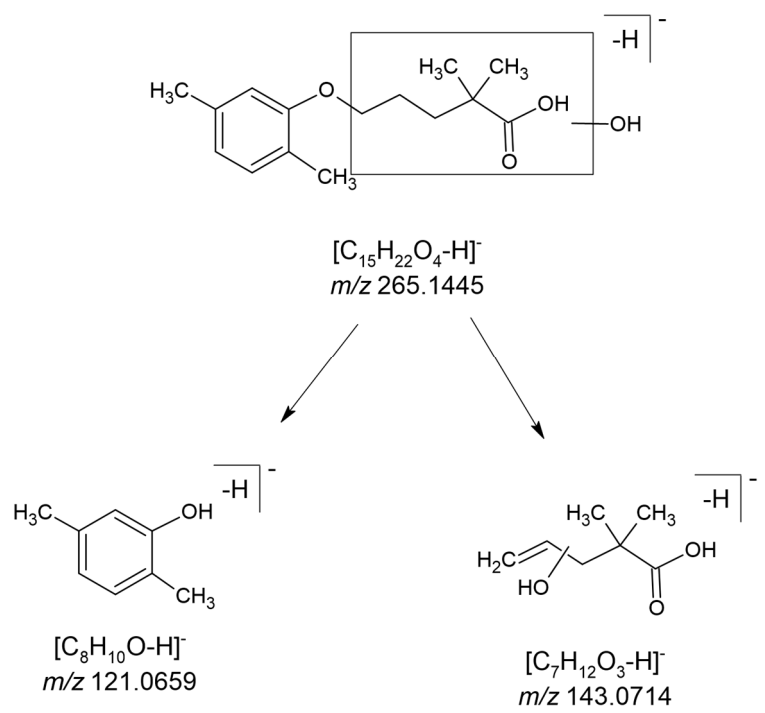
• **DP 3  $m/z$  265,  $t_R = 12,0$  min**

Tablica 27. Relativni intenziteti signala i  $m/z$  vrijednosti fragmentnih iona uslijed fragmentacije DP 3 ( $m/z$  265) u uzorku GEM zasićivanim s  $O_2$

5 V		10 V		20 V		30 V		Asignacija	$m/z$ teor
$m/z$	RI	$m/z$	RI	$m/z$	RI	$m/z$	RI		
265,1452	100	265,1457	14,23	265,1477	1,61			$[C_{15}H_{22}O_4-H]^-$	265,1445
143,0710	5,82	143,0713	4,18	143,0713	1,23			$[C_7H_{12}O_3-H]^-$	143,0714
137,0596	1,15								
121,0656	90,62	121,0657	100	121,0657	100	121,0657	100	$[C_8H_{10}O-H]^-$	121,0659
		113,0604	2,04	113,0605	2,43	113,0607	1,77		
112,9847	1,69	112,9849	1,11	112,9854	1,89	112,9853	1,15		
				96,9601	1,67	96,9602	2,44		
						68,9953	2,52		



Slika 39. Tandemni spektar masa spoja DP 3 uz CID pri kolizijskoj energiji 10 V u uzorku GEM zasićivanim s O<sub>2</sub>

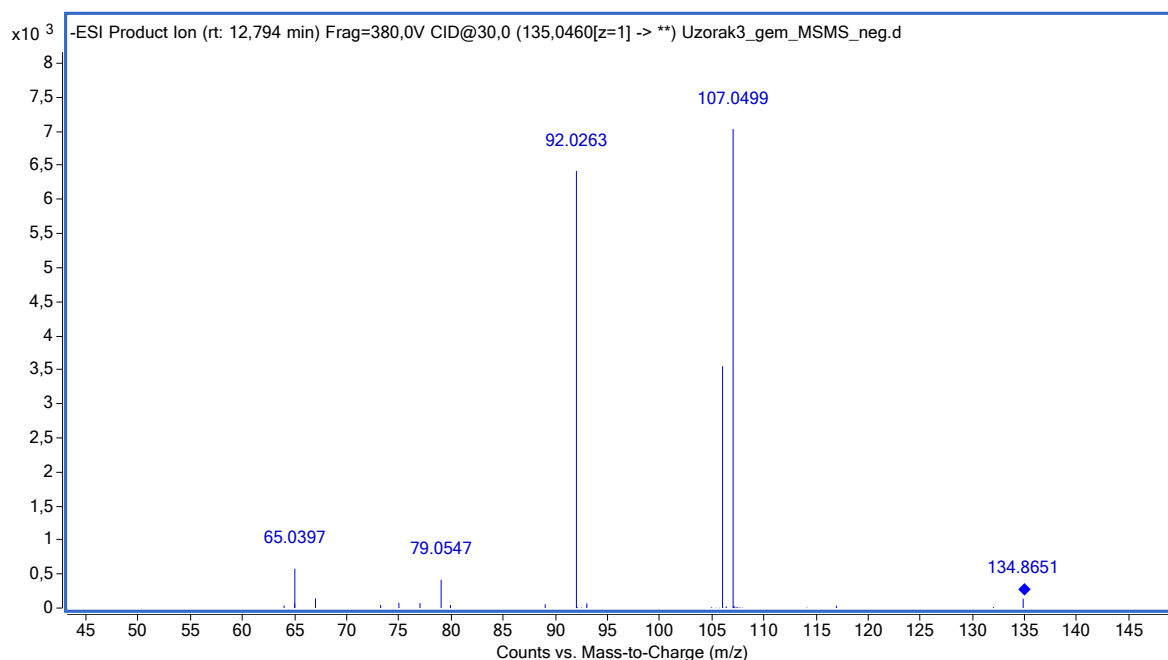


Slika 40. Predloženi fragmentacijski putovi DP 3 (GEM)

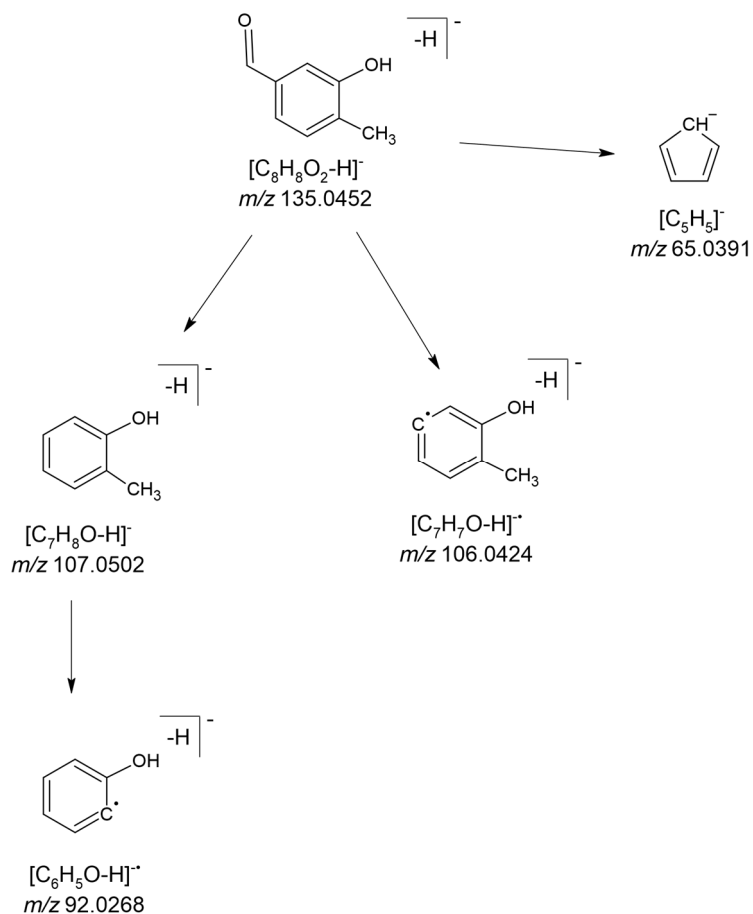
- **DP 4 m/z 135, t<sub>R</sub> = 12,8 min**

Tablica 28. Relativni intenziteti signala i m/z vrijednosti fragmentnih iona uslijed fragmentacije DP 4 (m/z 135) u uzorku GEM zasićivanim s O<sub>2</sub>

5 V		10 V		20 V		30 V		Asignacija	m/z teor
m/z	RI	m/z	RI	m/z	RI	m/z	RI		
135,0454	100	135,0453	34,73					[C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> -H] <sup>-</sup>	135,0452
134,8650	17,21	134,8648	15,14	134,8648	3,58	134,8651	1,99		
107,0499	39,59	107,0502	100	107,0501	100	107,0499	100	[C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O-H] <sup>-</sup>	107,0502
				106,0419	7,11	106,0420	50,49		
		92,0261	1,39	92,0264	13,29	92,0263	91,25	[C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O-H] <sup>-</sup>	92,0268
						79,0547	5,93		
						77,0378	1,03		
						75,0079	1,11		
						67,0188	2,02		
				65,0396	1,54	65,0397	8,23	[C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>-</sup>	65,0391



Slika 41. Tandemni spektar masa spoja DP 4 uz CID pri kolizijskoj energiji 30 V u uzorku GEM zasićivanim s O<sub>2</sub>



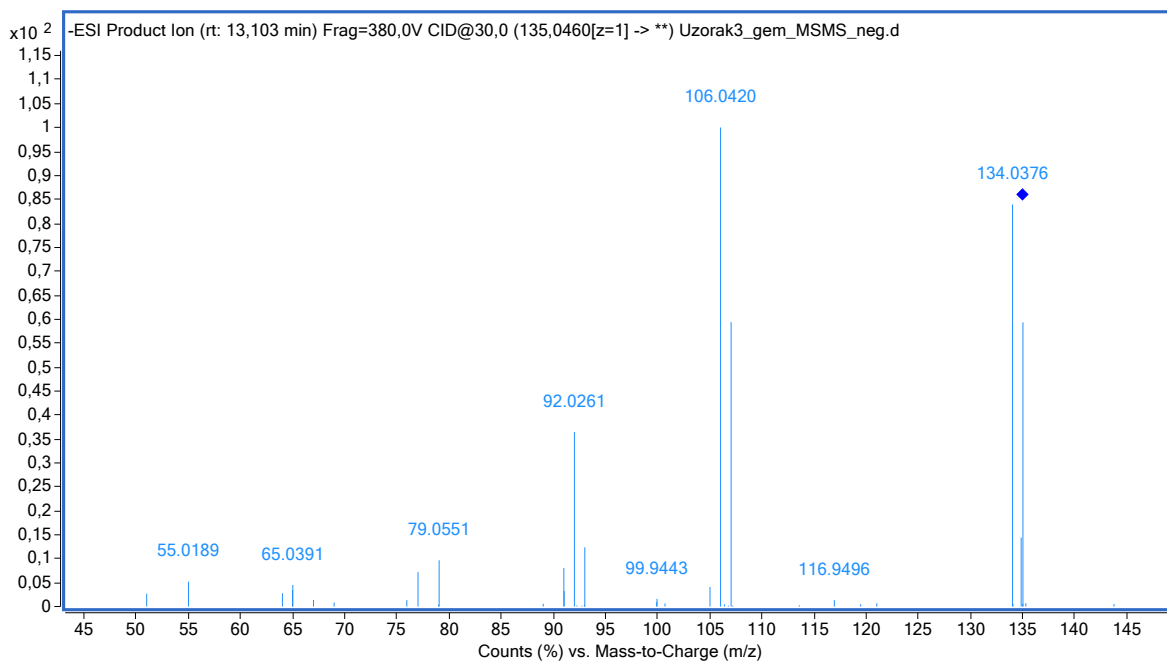
Slika 42. Predloženi fragmentacijski putovi DP 4 (GEM)

• **DP 5  $m/z$  135,  $t_R = 13,1$  min**

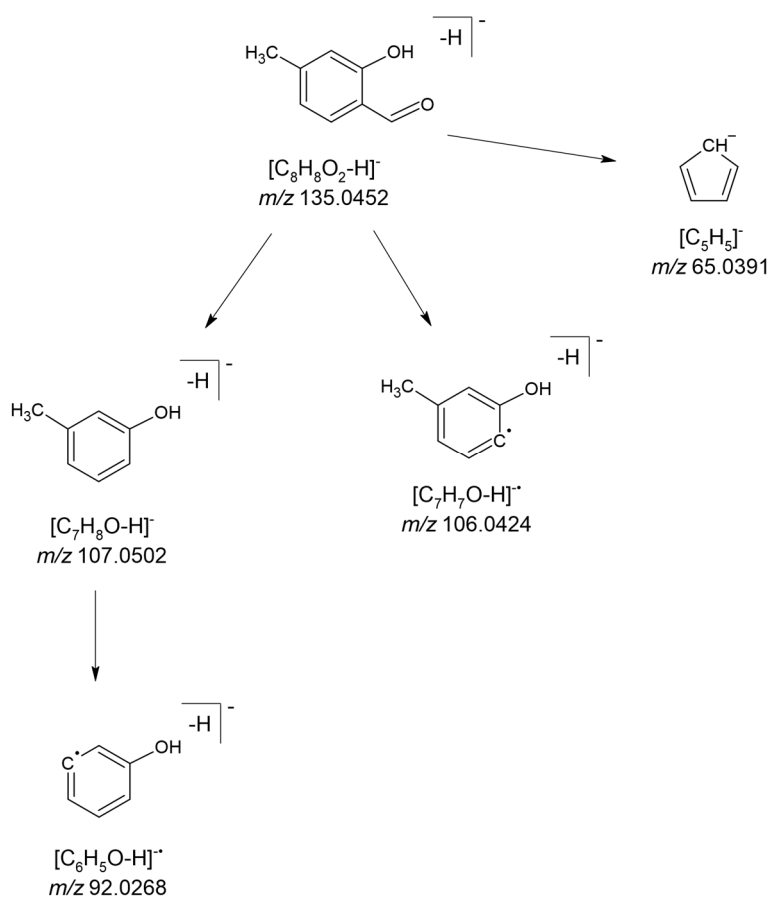
Tablica 29. Relativni intenziteti signala i  $m/z$  vrijednosti fragmentnih iona uslijed fragmentacije DP 5 ( $m/z$  135) u uzorku GEM zasićivanim s  $O_2$

5 V		10 V		20 V		30 V		Asignacija	$m/z$ teor
$m/z$	RI	$m/z$	RI	$m/z$	RI	$m/z$	RI		
135,0456	100	135,0457	100	135,0456	100	135,0451	59,35	$[C_8H_8O_2-H]^-$	135,0452
134,8649	7,11	134,8649	5,02	134,8649	4,83	134,8640	14,41		
		134,0376	3,04	134,0373	47,41	134,0376	83,93		
		107,0501	1,21	107,0499	15,05	107,0500	59,39	$[C_7H_8O-H]^-$	107,0502
				106,0421	19,95	106,0420	100		
				105,0344	1,1	105,0344	4,08		
				93,0345	6,11	93,0342	12,39		
				92,0262	3,14	92,0261	36,45	$[C_6H_5O-H]^-$	92,0268
						91,0548	3,27		
						91,0184	8,07		
				79,0555	3,97	79,0551	9,66		
				77,0396	4,25	77,0391	7,2		
						67,0187	1,37		
						65,0391	4,52	$[C_5H_5]^-$	65,0391





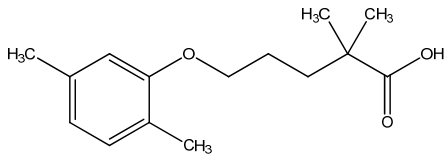
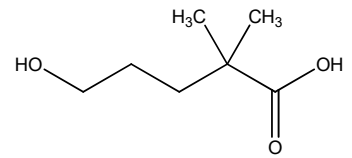
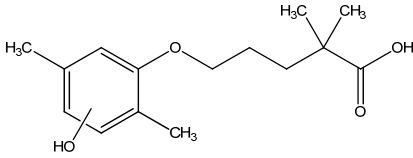
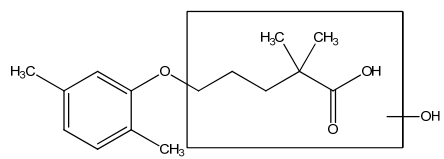
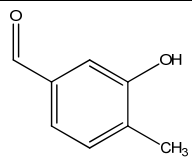
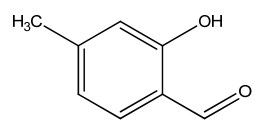
Slika 43. Tandemni spektar masa spoja DP 5 uz CID pri kolizijskoj energiji 30 V u uzorku GEM zasićivanim s O<sub>2</sub>



Slika 44. Predloženi fragmentacijski putovi DP 5 (GEM)

Detektirani razgradni produkti GEM i njihova struktura predloženi na temelju MS/MS analize sažeto su prikazani u tablici 30.

Tablica 30. Razgradni produkti detektirani prilikom razgradnje GEM ultrazvukom visoke snage uz zasićivanje s O<sub>2</sub> i Ar

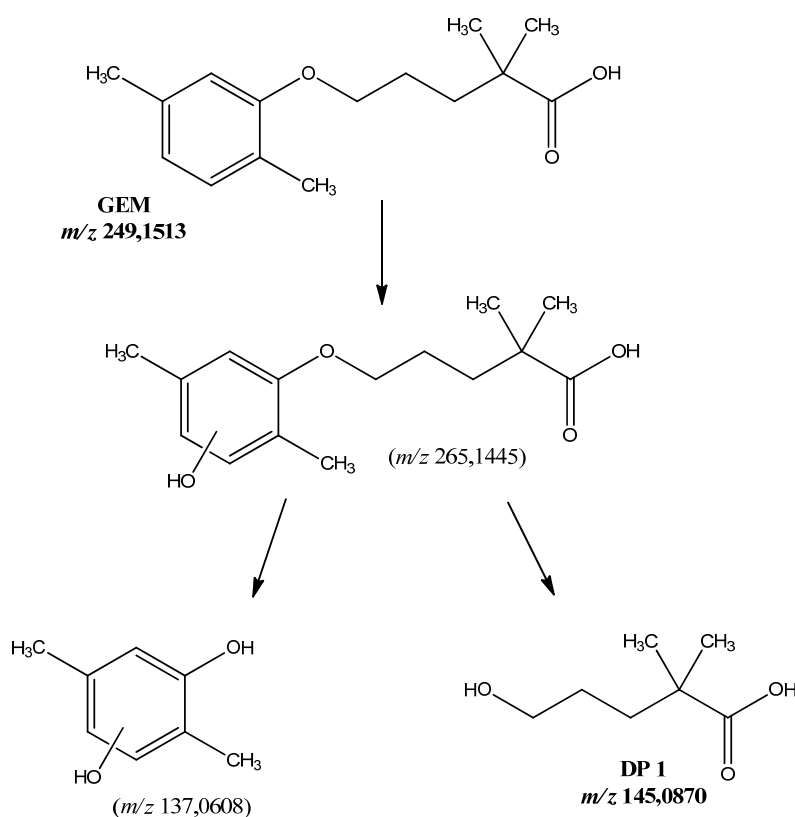
	<i>t<sub>R</sub></i> / min	Molekularni ion	<i>m/z</i> opažen	<i>m/z</i> računski	Predložena struktura	Detekcija	
						Ar	O <sub>2</sub>
GEM	15,4	[C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub> -H] <sup>-</sup>	249,1513	249,1496		#	✓
DP 1	5,3	[C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> -H] <sup>-</sup>	145,0885	145,0870		✓	✓
DP 2	11,5	[C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub> -H] <sup>-</sup>	265,1459	265,1445			✓
DP 3	12,0	[C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub> -H] <sup>-</sup>	265,1460	265,1445			✓
DP 4	12,8	[C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> -H] <sup>-</sup>	135,0459	135,0452			✓
DP 5	13,1	[C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> -H] <sup>-</sup>	135,0460	135,0452			✓

### 4.5.3. Predloženi mehanizmi razgradnje

Na temelju određenih struktura razgradnih produkata, predloženi su putovi razgradnje gemfibrozila uslijed djelovanja ultrazvuka visoke snage. Plinovi koji su se koristili za zasićivanje radne otopine, argon ili kisik, utjecali su na potencijalne putove razgradnje i novonastale razgradne produkte.

#### Argon

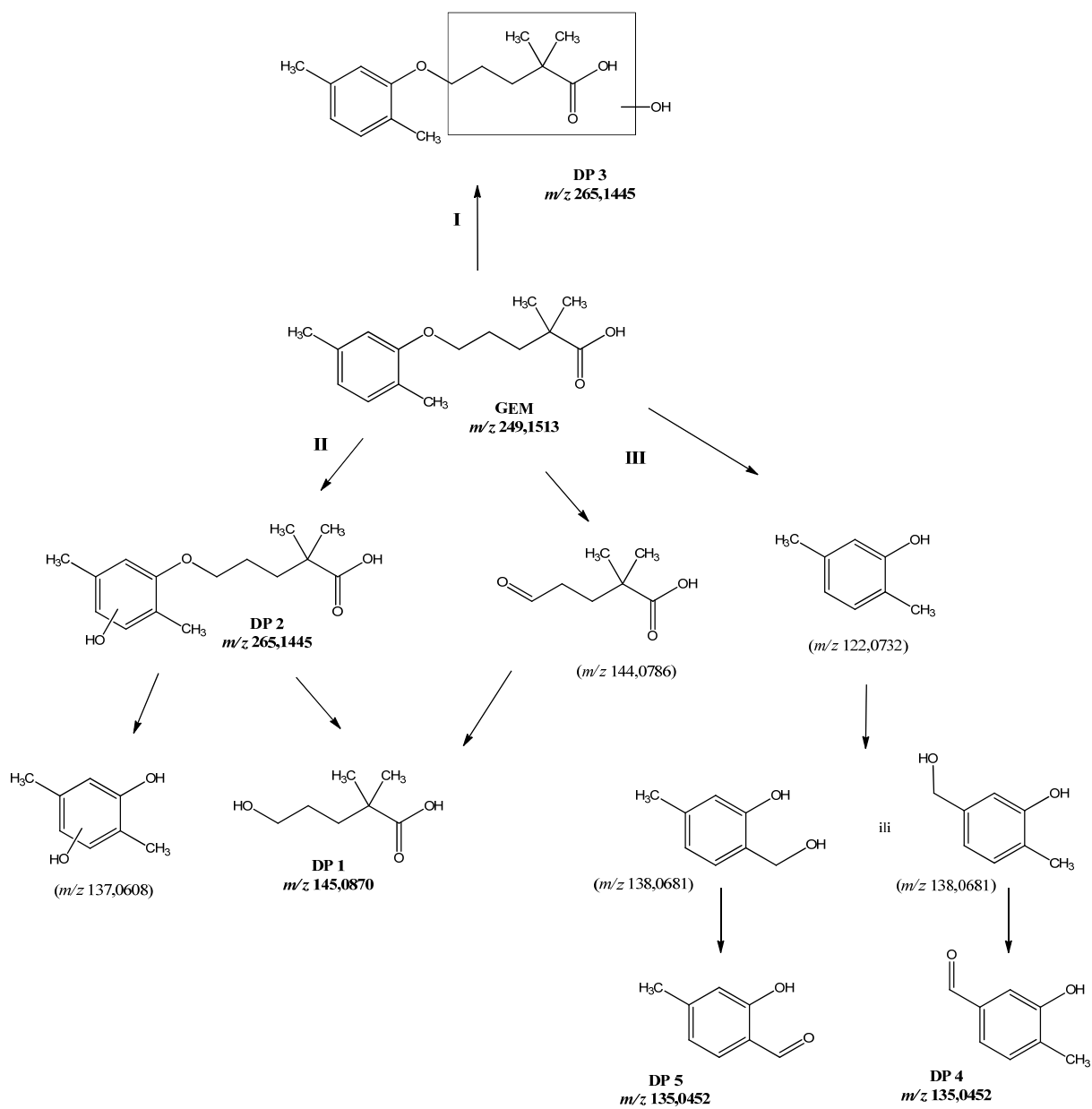
Uz zasićivanje s argonom detektiran je jedan razgradni produkt (DP 1,  $m/z$  145). Reakcija razgradnje vjerojatno započinje hidroksilacijom benzenskog prstena i nastankom molekularnog iona s  $m/z$  265 na što ukazuje povećanje za 16 jedinica mase u odnosu na matičnu molekulu GEM. Nastanak produkata  $m/z$  137 i  $m/z$  145 može se pripisati napadu  $\cdot\text{OH}$  radikala na *ipso* poziciju benzenskog prstena na koju je vezan atom kisika što dovodi do cijepanja lanca i dijeljenje molekule (Slika 45). Identificirani razgradni produkt DP 1 s  $m/z$  145 je 5-hidroksi-2,2-dimetilpentanska kiselina što potvrđuju fragmentni ioni  $m/z$  99,  $m/z$  101 i  $m/z$  127. Razgradnja ova dva produkta nije razmatrana u ovom radu, ali je njihova daljnja oksidacija vjerojatna i predložena u literaturi [150].



Slika 45. Predloženi putovi razgradnje gemfibrozila ultrazvukom visoke snage uz zasićivanje s Ar

## *Kisik*

Ultrazvučno ozračivanje otopine uz zasićivanje s kisikom rezultiralo je identifikacijom pet razgradnih produkata. Razgradni putovi I i II (Slika 46) sugeriraju nastanak dva razgradna produkta istog odnosa  $m/z$  (265), ali različite strukture. Razliku čini mjesto hidroksilacije na matičnu molekulu, gdje se pri prijedlogu razgradnog puta I pretpostavlja uvođenje hidroksilnog radikala na lančani dio molekule, pri čemu nastaje detektirani spoj DP 3. Razgradni put II sugerira hidroksilaciju benzenskog prstena i nastanak identificiranog produkta DP 2. Daljnjom razgradnjom DP 2 vjerojatno dolazi do napada hidroksilnog radikala na *ipso* položaj benzenskog prstena te cijepanja lanca pri čemu nastaju spojevi s  $m/z$  137 i 145, koji je identificiran kao DP 1 (5-hidroksi-2,2-dimetilpentanska kiselina). Predloženi put razgradnje III inicira se napadom hidroksilnog radikala na kisik koji povezuje aromatski i alifatski dio matične molekule, dijeleći molekulu na dva spoja: 2,5-dimetilfenol i 2,2-dimetil-5-oksopentanska kiselina. Nadalje, dvije molekule nastavljaju svoju razgradnju zasebno. Prisutnost kisika kojim se zasićuje otopina pri djelovanju ultrazvuka pogoduje hidroksilaciji 2,5-dimetilfenola na jednoj od metilnih skupina te nastaju produkti sličnih struktura s  $m/z$  138 koji se dalje mogu transformirati u spojeve koji su detektirani i identificirani kao DP 4 (2-hidroksi-4-metilbenzaldehyd) i DP 5 (3-hidroksi-4-metilbenzaldehyd) s  $m/z$  135.



Slika 46. Predloženi putevi razgradnje gemfibrozila ultrazvukom visoke snage uz zasićivanje s  $O_2$

## 4.6. Procjena toksikoloških učinaka gemfibrozila i njegovih razgradnih produkata

Procjena toksikoloških učinaka tradicionalno se određuje eksperimentalnim metodama na laboratorijskim životinjama (*in vivo*) ili kulturama stanica i tkiva (*in vitro*). U novije vrijeme, takav pristup, osim što je vremenski i financijski zahtjevan, predstavlja problem s etičkog aspekta. S obzirom na svijest o sve većem broju raznih kemikalija, njihovih metabolita i razgradnih produkata u okolišu, rastu i zahtjevi za toksikološkim ispitivanjima. Usporedno s tim, raste i potreba za alternativnim metodama određivanja toksikoloških učinaka koje isključuju testiranje na životinjama. Uz napredak računalnih tehnologija, razvila se metoda *in silico* koja pomoću računalnih programa i simulacija predviđa određena svojstva tvari, između ostalih i potencijalno toksikološko djelovanje. Jedna od takvih metoda oslanja se na kvantitativni odnos strukture i aktivnosti (QSAR) kojim se, u razumnom vremenu, može procijeniti neko fizikalno-kemijsko ili biološko svojstvo (npr. smrtonosna koncentracija) u funkciji kemijske strukture.

### 4.6.1. QSAR modeliranje

Analize QSAR provedene su uz upotrebu računalnog programa *OECD QSAR Toolbox Version 4.7* (LMC, Bugarska). Unos i definiranje tvari koja je predmet toksikološke procjene proveden je ucrtavanjem njezine kemijske strukture (GEM i njegovi identificirani razgradni produkti - Tablica 30). Procjena toksikoloških učinaka provedena je putem ECOSAR modela predviđanja koji se temelji na učincima na vodene organizme. Odabran je parametar akutne toksičnosti LC<sub>50</sub> za slatkovodnu ribu debeloglavu gavčicu (*Pimephales promelas*, engl. *fathead minnow*). Testni organizam sugeriran je prema pojavnosti u dostupnim bazama podataka s provedenim toksikološkim testiranjima na vodenim organizmima. Četiri QSAR modela pokazala su se najpogodnija za predviđanje toksikoloških učinaka i navedeni su u sljedećoj tablici.

Tablica 31. QSAR modeli i deskriptori korišteni za predviđanje toksikoloških učinaka GEM i razgradnih produkata

QSAR model	Deskriptori
M1 - LC50 - <i>Pimephales promelas</i> (fathead minnow)	logK <sub>ow</sub> i energija LUMO
M2 - LC50 - <i>Pimephales promelas</i> (fathead minnow)	logK <sub>ow</sub>
M3 - LC50 - <i>Pimephales promelas</i> (fathead minnow)	logK <sub>ow</sub>
M4 - LC50 - <i>Pimephales promelas</i> (fathead minnow)	logK <sub>ow</sub>

#### 4.6.2. Rezultati

Rezultati provedene QSAR analize temeljene na ECOSAR modelu prikazani su u sljedećoj tablici.

Tablica 32. Rezultati QSAR analize za GEM i njegove razgradne produkte

tvar	M1	M2	M3	M4
	<i>Pimephales promelas</i> (fathead minnow)			
	LC <sub>50</sub> (96 h)	LC <sub>50</sub> (96 h)	LC <sub>50</sub> (96 h)	LC <sub>50</sub> (96 h)
GEM	2,21	0,63	0,91	0,62
DP 1	N.p.	439,00	1000,00	202,00
DP 2	4,16	1,63	2,51	1,47
DP 3	18,40	11,70	20,50	8,53
DP 4	26,60	90,00	187,00	48,90
DP 5	10,80	21,10	40,00	13,40

Iz rezultata predviđanja toksikoloških učinaka prema sva četiri modela može se zaključiti da su razgradni produkti manje toksični u odnosu na matičnu molekulu gemfibrozil. Među njima je najtoksičniji razgradni produkt DP 2 nastao hidroksilacijom benzenskog prstena. Razgradni produkt DP 1 koji nema benzenski prsten u strukturi pokazao se kao najmanje toksičan.

# 5.

## RAZGRADNJA EPOKSIKONAZOLA ULTRAZVUKOM VISOKE SNAGE

### 5.1. Materijali i metode

#### 5.1.1. Priprema osnovne otopine epoksikonazola

Osnovna otopina epoksikonazola (EPX) koncentracije  $0,030 \text{ mmol L}^{-1}$  pripremala se otapanjem  $0,010 \text{ g}$  epoksikonazola (CAS 133855-98-8, Sigma Aldrich) u  $1 \text{ L}$  ultračiste vode ( $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$  na  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). U otopinu je dodan  $5 \text{ mM}$  fosfatni pufer (pH 7) -  $0,421 \text{ g}$   $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (CAS 7778-77-0, Kemika) i  $0,2701 \text{ g}$   $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (CAS 7558-79-4, Kemika). Tako pripremljena otopina podvrgnuta je intenzivnom miješanju  $24 \text{ h}$ .

#### 5.1.2. Analitičke metode

Koncentracija epoksikonazola određivala se na tekućinskom kromatografu visoke djelotvornosti upotrebom PDA detektora i eluiranjem uz konstantni protok mobilne faze (acetonitril:0,5%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (60:40%, v/v))  $1,0 \text{ mL min}^{-1}$  u izokratnom načinu rada na koloni Shimadzu Shim-pack VP-ODS ( $150 \text{ mm} \times 4,6 \text{ mm}$ ,  $5 \text{ }\mu\text{m}$ ) i detekciju na valnoj duljini  $\lambda = 210 \text{ nm}$ .



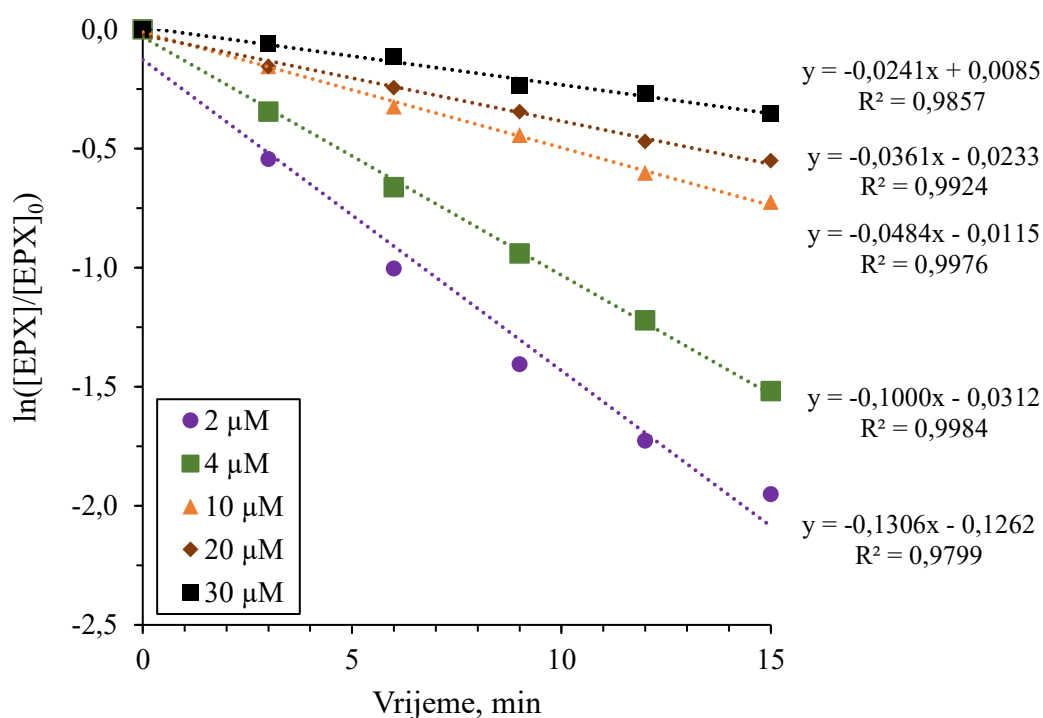
## 5.2. Kinetika razgradnje epoksikonazola ultrazvukom visoke snage

Kinetika razgradnje epoksikonazola ultrazvukom visoke snage opisuje se kinetičkom jednačinom pseudo-prvog reda:

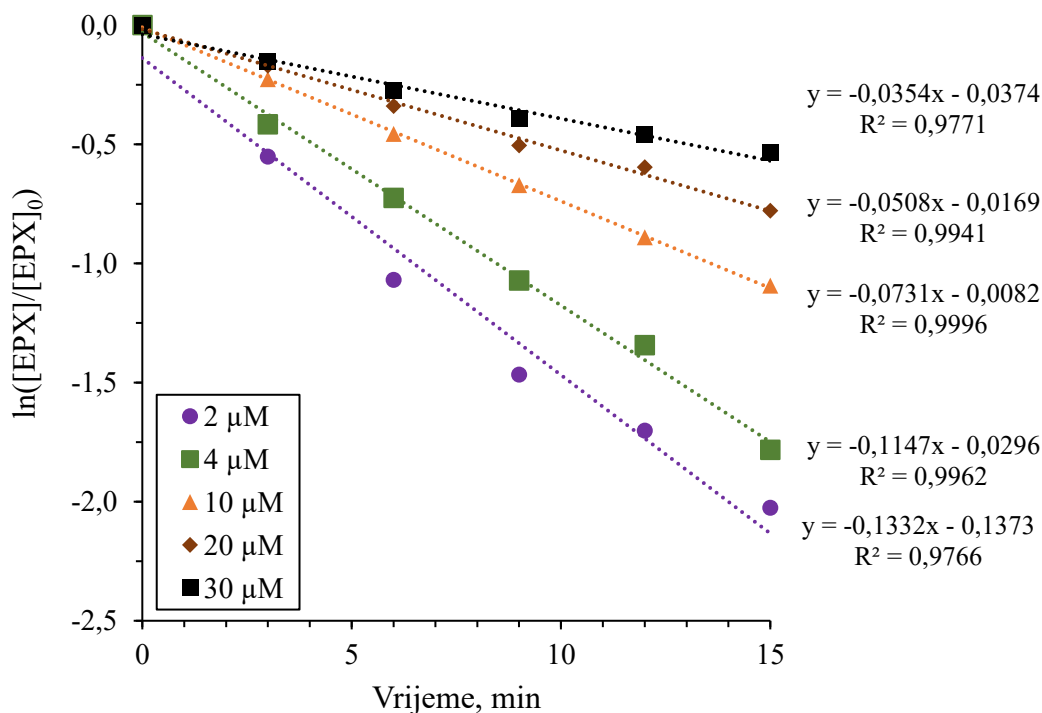
$$-\frac{d[\text{EPX}]}{dt} = k'_{\text{obs}} [\text{EPX}] \quad (5.1)$$

gdje je  $k'_{\text{obs}}$ ,  $\text{min}^{-1}$ , opažena (prividna) konstanta brzine reakcije pseudo-prvog reda.

Eksperimenti za određivanje konstanti brzine reakcije pseudo-prvog reda provedeni su za nekoliko različitih početnih koncentracija epoksikonazola. Radne otopine koncentracija 2, 4, 10, 20 i 30  $\mu\text{M}$  pripremljene su razrjeđivanjem osnovne otopine s ultračistom vodom. Vrijeme soniciranja bilo je 15 minuta uz zasićivanje otopine plinovima kisikom ili argonom uz protok 1 L  $\text{min}^{-1}$ . Uzorci za određivanje koncentracije EPX-a uzimani su u 3., 6., 9., 12. i 15. minuti.



Slika 47. Kinetika raspada epoksikonazola pseudo prvog reda pri različitim početnim koncentracijama uz zasićenje otopine kisikom



Slika 48. Kinetika raspada epoksikonazola pseudo prvog reda pri različitim početnim koncentracijama uz zasićenje otopine argonom

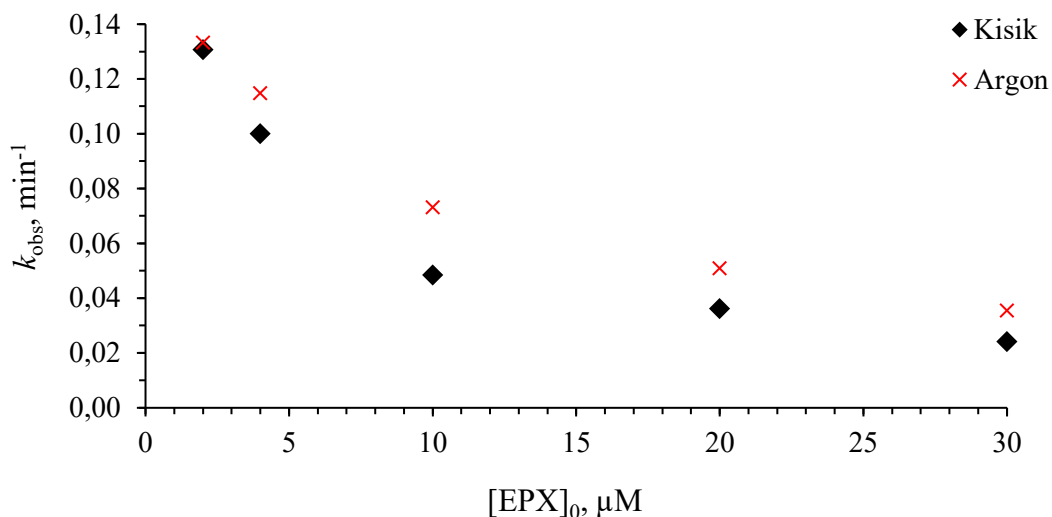
Konstante brzine reakcije pseudo-prvog reda izračunane su iz nagiba pravaca (Slika 47 i Slika 48) prema izrazu:

$$\ln \frac{[EPX]_t}{[EPX]_0} = -k'_{\text{obs}} \cdot t \quad (5.2)$$

Vrijeme poluraspada izračunano je prema jednadžbi (4.3).

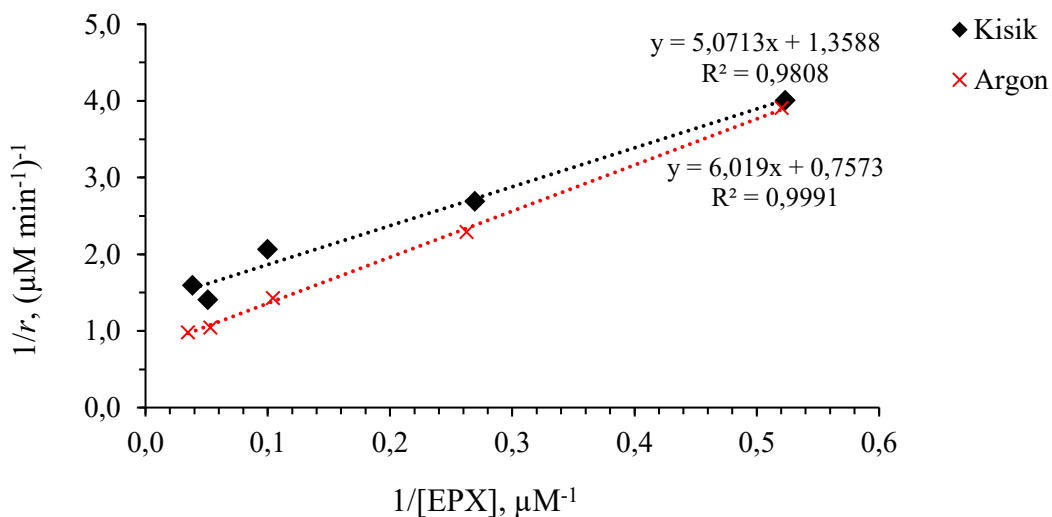
Tablica 33. Konstante brzina reakcije pseudo-prvog reda raspada epoksikonazola uz zasićenje s  $O_2$  i Ar i vremena poluraspada

[EPX] <sub>0</sub> μM	uz O <sub>2</sub>			uz Ar		
	$k'_{\text{obs}}$ min <sup>-1</sup>	$\tau_{1/2}$ min	stupanj uklanjanja %	$k'_{\text{obs}}$ min <sup>-1</sup>	$\tau_{1/2}$ min	stupanj uklanjanja %
2	0,1306	5,3	86	0,1332	5,2	87
4	0,1000	6,9	78	0,1147	6,0	83
10	0,0484	14,3	52	0,0731	9,5	66
20	0,0361	19,2	42	0,0508	13,6	54
30	0,0241	28,8	30	0,0354	19,6	41



Slika 49. Varijacija konstante brzine reakcije pseudo-prvog reda s obzirom na početnu koncentraciju  $[EPX]_0$

I u provedbi razgradnje epoksikonazola, kao i kod razgradnje gemfibrozila, pri različitim početnim koncentracijama opažaju se različite konstante brzina reakcije (Slika 49) te se pristupilo ispitivanju kinetike razgradnje temeljene na heterogenosti sonokemijskog sustava čiji su rezultati prikazani u nastavku.



Slika 50. Odnos početne koncentracije i početne brzine razgradnje epoksikonazola uz zasićenje s  $O_2$  i  $Ar$

Prema jednadžbi (2.35), iz dijagrama slijede rezultati prikazani u sljedećoj tablici.

Tablica 34. Konstante brzine razgradnje epoksikonazola temeljene na heterogenosti sonokemijskog sustava

	$k, M s^{-1}$
Epoksikonazol, uz $O_2$	$1,23 \times 10^{-8}$
Epoksikonazol, uz $Ar$	$2,20 \times 10^{-8}$

Rezultati modela pokazuju podudarnost s pretpostavkom da se razgradnja epoksikonazola u najvećoj mjeri događa na međufaznoj granici uz kavitacijski mjehurić gdje je znatno viša koncentracija hidroksilnih radikala. Zasićenje argonom rezultiralo je većom opaženom vrijednosti za konstantu brzine reakcije (1,8 puta) i većim stupnjem uklanjanja radi ekstremnijih uvjeta prisutnih pri imploziji kavitacijskog mjehurića.

Sonokemijska razgradnja epoksikonazola ne slijedi zakonitosti kinetike prvog reda, već kinetiku pseudo-prvog reda temeljenoj na heterogenosti sonokemijskog sustava.

## 5.2.1. Metoda natjecateljske kinetike

### 5.2.1.1. Materijali i metode

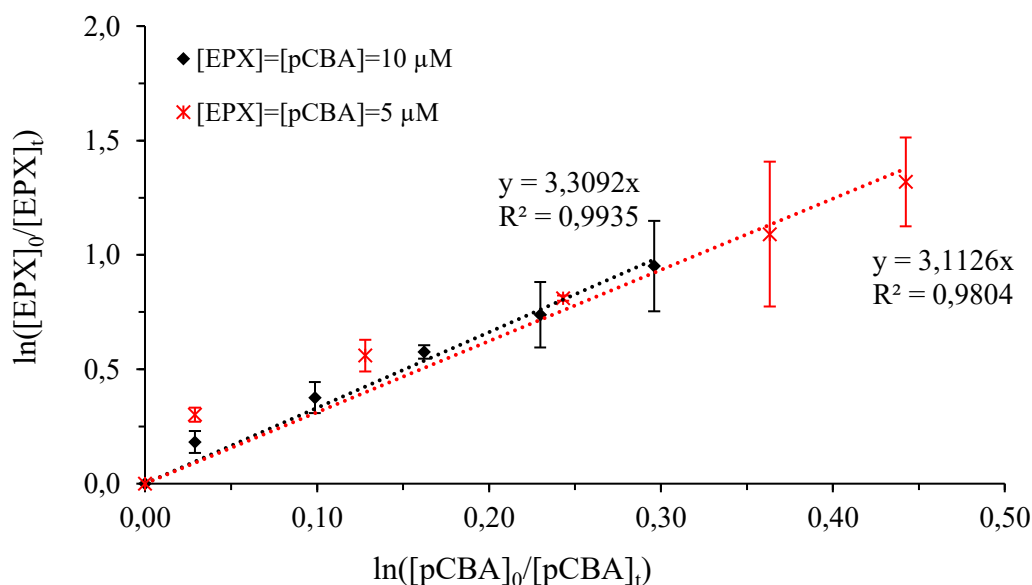
Referentna tvar u ovom ispitivanju također je bila *para*-klorbenzojeva kiselina. Određivanje koncentracije *p*CBA opisano je u poglavlju 4.2.1.1. Ispitivanje je izvršeno s dvije različite početne koncentracije EPX (10  $\mu$ M i 5  $\mu$ M) uz jednake koncentracije *p*CBA.

Osnovna vodena otopina epoksikonazola (0,040 mmol L<sup>-1</sup>) pripravljena je otapanjem 0,0132 g epoksikonazola (CAS 133855-98-8, Sigma Aldrich) u 1 L ultračiste vode (18,2 M $\Omega$  cm na 25 °C). U otopinu su dodani 0,0063 g (0,040 mmol) *p*CBA (CAS 74-11-3, Acros Organics, 99%) i 5 mM fosfatni pufer (pH 7) - 0,421 g KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (CAS 7778-77-0, Kemika) i 0,2701 g Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (CAS 7558-79-4, Kemika). Tako pripremljena otopina podvrgnuta je intenzivnom miješanju 24 h.

Radne otopine koncentracija EPX od 10  $\mu$ M i 5  $\mu$ M uz jednake koncentracije *p*CBA pripremljene su razrjeđivanjem osnovne otopine s ultračistom vodom. Vrijeme soniciranja iznosilo je 15 minuta uz zasićenje s argonom ( $Q = 1,0$  L min<sup>-1</sup>). Uzorci za analizu uzimani su u 3., 6., 9., 12. i 15. minuti.

### 5.2.1.2. Rezultati

Rezultati određivanja konstante brzine reakcije epoksikonazola s  $\cdot$ OH radikalima pomoću metode natjecateljske kinetike prikazani su u sljedećem dijagramu.



Slika 51. Ovisnost razgradnje epoksikonazola o razgradnji *p*-klorbenzojeve kiseline

Granice pogreške označavaju interval povjerenja 95 %

Opažene bimolekulske konstante brzine reakcije epoksikonazola s  $\cdot\text{OH}$  radikalima pri različitim početnim koncentracijama EPX i *p*CBA prikazane su u sljedećoj tablici.

Tablica 35. Rezultati određivanja bimolekulske konstante brzine reakcije EPX s  $\cdot\text{OH}$  radikalima

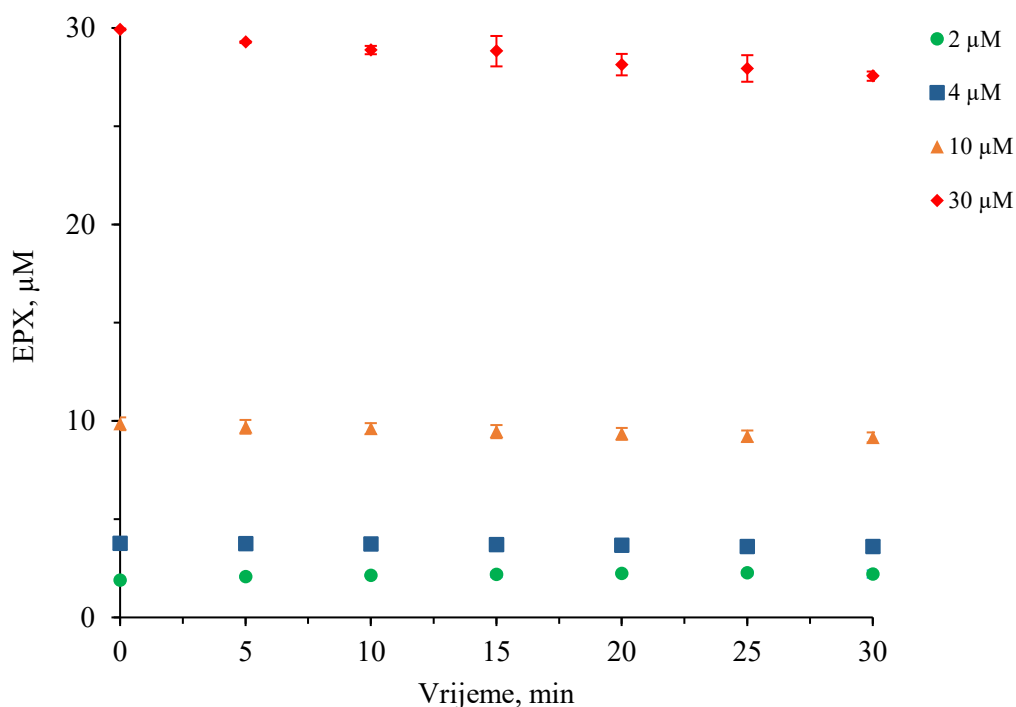
[EPX] <sub>0</sub>	[ <i>p</i> CBA] <sub>0</sub>	<i>k</i> <sub>OH,EPX</sub>
μM	μM	M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
5	5	15,6×10 <sup>9</sup>
10	10	16,5×10 <sup>9</sup>

Konstanta brzine reakcije EPX s  $\cdot\text{OH}$  radikalima u vodenim otopinama, prema dosadašnjim spoznajama iz pregleda literature, nije utvrđena nekim od visoko pouzdanih i preciznih tehnika. Može se pretpostaviti, zbog kompleksnog sonokemijskog heterogenog sustava razgradnje, da su dobivene vrijednosti više od stvarne vrijednosti, međutim red veličine 10<sup>9</sup> može se smatrati pouzdanim.

### 5.3. Utjecaj hvatača radikala na razgradnju epoksikonazola

Utjecaj hvatača radikala na sonokemijsku razgradnju EPX određivao se dodavanjem *t*-BuOH (CAS 75-65-0, BDH Prolabo, 99+%) u vodene otopine EPX različitih koncentracija, na način da njegova ukupna koncentracija bude 100 mM.

Vrijeme soniciranja bilo je 30 minuta uz zasićenje s argonom. Uzorci za određivanje koncentracije EPX tekućinskom kromatografijom uzimani su svakih 5 minuta.



Slika 52. Koncentracije EPX u vremenu uz prisutnost *t*-BuOH (100 mM)

Granice pogreške označavaju  $\pm 1s$

Tablica 36. Udio epoksikonazola koji je degradirao prilikom soniciranja uz prisutnost hvatača radikala (*t*-BuOH, 100 mM)

[EPX] <sub>0</sub> μM	udio razgradnje %
2	0,0
4	4,5
10	7,1
30	7,9

Mogućnost za razgradnju EPX pomoću  $\cdot\text{OH}$  radikala značajno je smanjena uz prisutnost hvatača radikala, a navedeni udio razgradnje može se pripisati pirolitičkoj razgradnji u regijama

uz sam kavitacijski mjehurić. U odnosu na GEM, taj udio je manji, vjerojatno zbog manjeg stupnja hidrofobnosti EPX te smanjene prisutnosti na međufaznoj granici uz kavitacijski mjehurić.

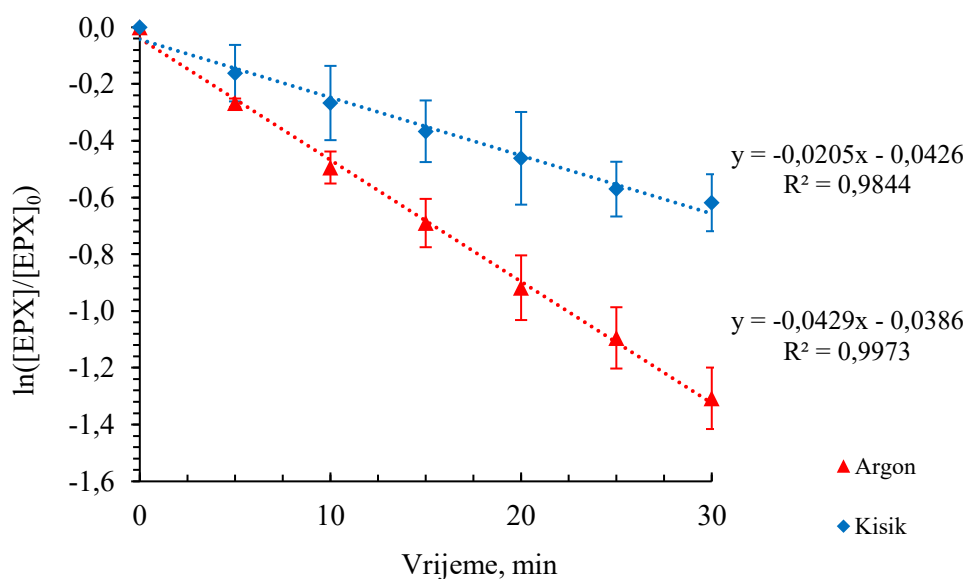
## 5.4. Razgradnja epoksikonazola u prirodnoj vodi

### 5.4.1. Materijali i metode

Prirodna voda iz jezera Rakitje koja se koristila u eksperimentima ispitivanja razgradnje epoksikonazola u vodi prirodnog sastava opisana je u poglavlju 4.4.1.

U filtrirani uzorak vode (0,45  $\mu\text{m}$ ) dodan je epoksikonazol tako da ukupna koncentracija bude 10  $\mu\text{M}$ , što se utvrđivalo tekućinskom kromatografijom. Eksperimenti su se provodili u trajanju od 30 minuta, a uzorci za određivanje koncentracije uzimali su se svakih 5 minuta. Za vrijeme soniciranja, otopine su zasićivane kisikom ili argonom.

### 5.4.2. Rezultati



Slika 53. Dijagramski prikaz opaženih rezultata kinetike raspada EPX pseudo-prvog reda u prirodnoj vodi  
Granice pogreške označavaju interval povjerenja 95 %

Tablica 37. Opažene konstante brzine reakcije pseudo-prvog reda i vrijeme poluraspada pri sonolizi 10  $\mu\text{M}$  EPX u prirodnoj vodi

[EPX] <sub>0</sub> $\mu\text{M}$	uz O <sub>2</sub>		uz Ar	
	$k'_{\text{obs}}$ $\text{min}^{-1}$	$\tau_{1/2}$ $\text{min}$	$k'_{\text{obs}}$ $\text{min}^{-1}$	$\tau_{1/2}$ $\text{min}$
10	0,0205	33,8	0,0429	16,2

## 5.5. Razgradnja epoksikonazola i gemfibrozila jednakih koncentracija

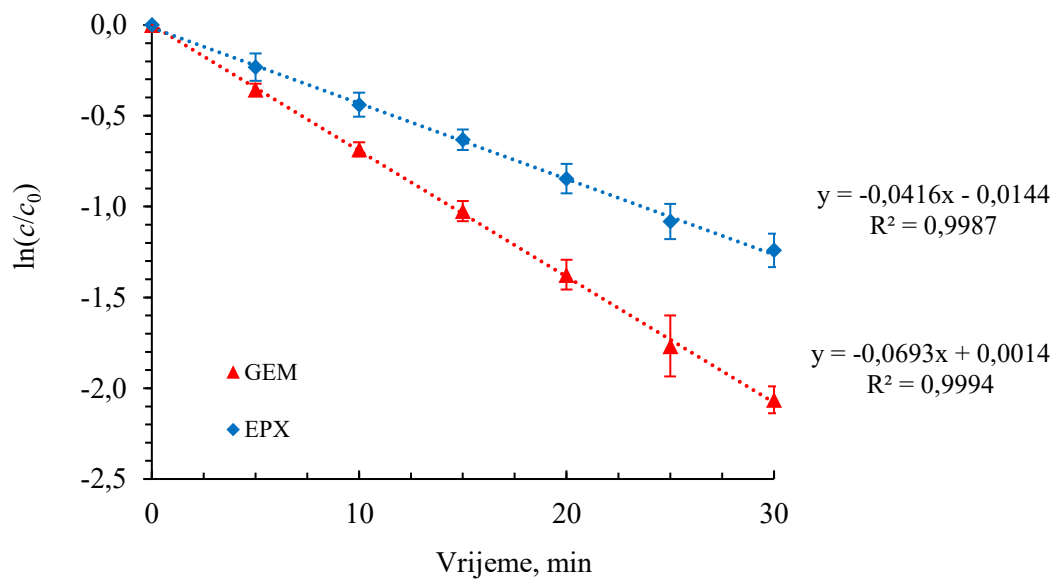
### 5.5.1. Materijali i metode

Osnovna otopina epoksikonazola i gemfibrozila jednakih koncentracija (0,040 mmol L<sup>-1</sup>) pripremljena se otapanjem 0,0132 g epoksikonazola (CAS 133855-98-8, Sigma Aldrich) i 0,0100 g gemfibrozila (CAS 25812-30-0, Dr. Ehrenstorfer GmbH, 99,5%) u 1 L ultračiste vode (18,2 M $\Omega$  cm na 25 °C). U otopinu je dodan 5 mM fosfatni pufer (pH 7) - 0,421 g KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (CAS 7778-77-0, Kemika) i 0,2701 g Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (CAS 7558-79-4, Kemika). Tako pripremljena otopina podvrgnuta je intenzivnom miješanju 24 h. Radna otopina koncentracije EPX i GEM 0,01 mmol L<sup>-1</sup> dobivena je razrjeđivanjem osnovne otopine.

Eksperimenti su se provodili u trajanju od 30 minuta, a uzorci za određivanje koncentracije uzimali su se svakih 5 minuta. Za vrijeme soniciranja, otopine su zasićivane kisikom ili argonom.

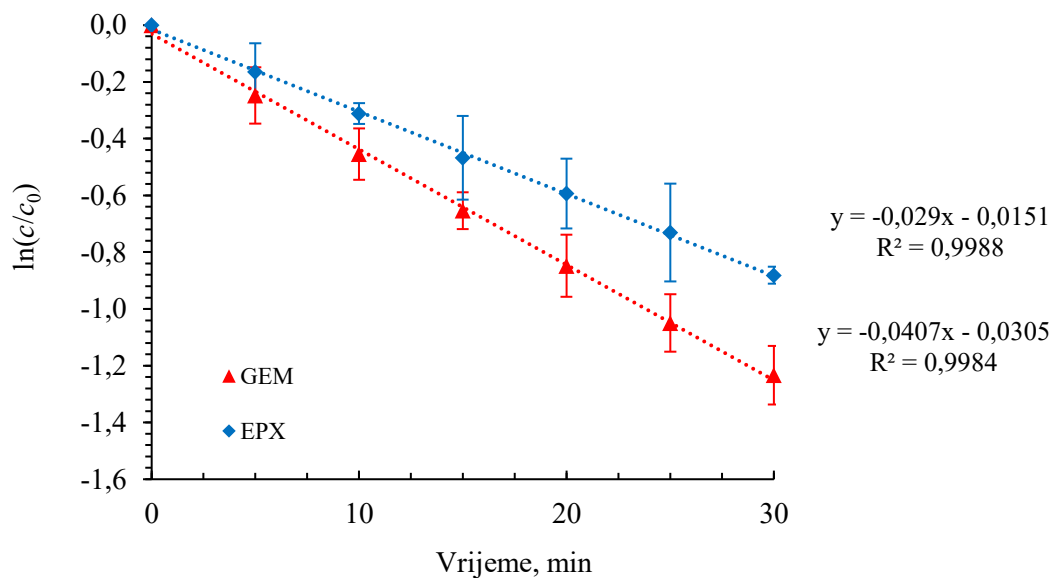


## 5.5.2. Rezultati



Slika 54. Dijagramski prikaz opaženih rezultata kinetike raspada EPX i GEM pseudo-prvog reda uz zasićenje argonom

Granice pogreške označavaju interval povjerenja 95 %



Slika 55. Dijagramski prikaz opaženih rezultata kinetike raspada EPX i GEM pseudo-prvog reda uz zasićenje kisikom

Granice pogreške označavaju interval povjerenja 95 %

Tablica 38. Opažene konstante brzine reakcije pseudo-prvog reda i vrijeme poluraspada pri sonolizi 10  $\mu$ M EPX u prirodnoj vodi

	uz Ar		uz O <sub>2</sub>	
	$k'_{\text{obs}}$ min <sup>-1</sup>	$\tau_{1/2}$ min	$k'_{\text{obs}}$ min <sup>-1</sup>	$\tau_{1/2}$ min
GEM	0,0693	10,0	0,0407	17,0
EPX	0,0416	16,7	0,0290	23,9

## 5.6. Razgradni produkti i predloženi mehanizmi razgradnje epoksikonazola s UZV

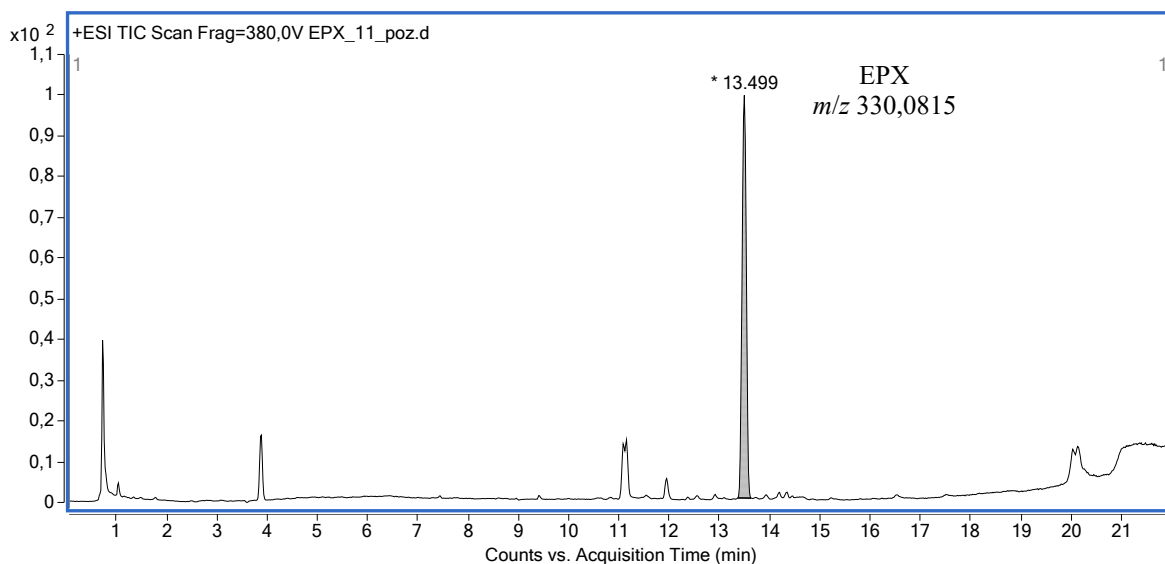
Razgradni produkti nastali uslijed ultrazvučnog ozračivanja vodene otopine epoksikonazola identificirani su za različite eksperimentalne uvjete ovisno o vrsti plina kojim se otopina zasićivala (Ar ili O<sub>2</sub>). Uzorci za određivanje razgradnih produkata i međuprodukata uzimani su nakon završetka eksperimenata u kojima se otopina EPX (10  $\mu$ M) zasićivala s O<sub>2</sub> u vremenu od 15 min, odnosno s Ar u vremenu od 60 min.

### 5.6.1. Analitičke metode

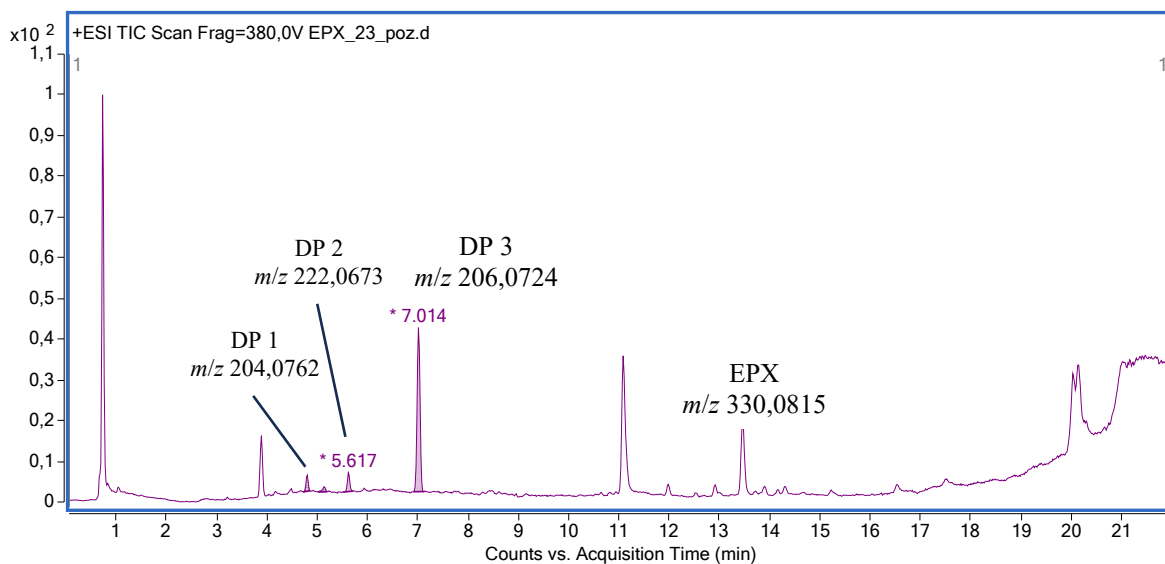
Razgradni produkti određivali su se primjenom tekućinske kromatografije ultravisoke djelotvornosti na uređaju opisanom u poglavlju 4.5.1. Eluiranje uzoraka uz konstantni protok mobilne faze (5 mM amonijev acetat (A) i acetonitril (B)) od 0,3 mL min<sup>-1</sup> izvršeno je na kromatografskoj koloni Zorbax Eclipse Plus C18 (3,0 × 50 mm, 1,8  $\mu$ m). Temperatura kolone bila je 30 °C, a volumen injektiranja 1  $\mu$ L. Gradijentno eluiranje započelo je s 95% udjela mobilne faze A sa smanjenjem do 5% unutar 20 minuta. Ovaj udio zadržan je još dvije minute do završetka trajanja analize. Ukupno trajanje analize bilo je 22 minute uz dodatne 3 minute kondicioniranja između injektiranja (95% A). Spektri su snimani uz pozitivnu ionizaciju u području vrijednosti  $m/z$  100–1000. Disocijacija inducirana kolizijom (engl. *Collision-induced dissociation, CID*) izvršena je pri kolizijskim energijama 10 V, 20 V i 30 V. Ostali parametri su optimirani kako slijedi: potencijal kapilare: 3500 V; temperatura protočnog plina: 350 °C; protok plina: 11 L min<sup>-1</sup>; temperatura plina za desolvaciju: 200 °C; protok plina za desolvaciju: 14 L min<sup>-1</sup>; tlak raspršivača: 2,41 bar; potencijal mlaznice: 1000 V. Kao protočni plin i plin za desolvaciju korišten je dušik.

## 5.6.2. Identifikacija razgradnih produkata

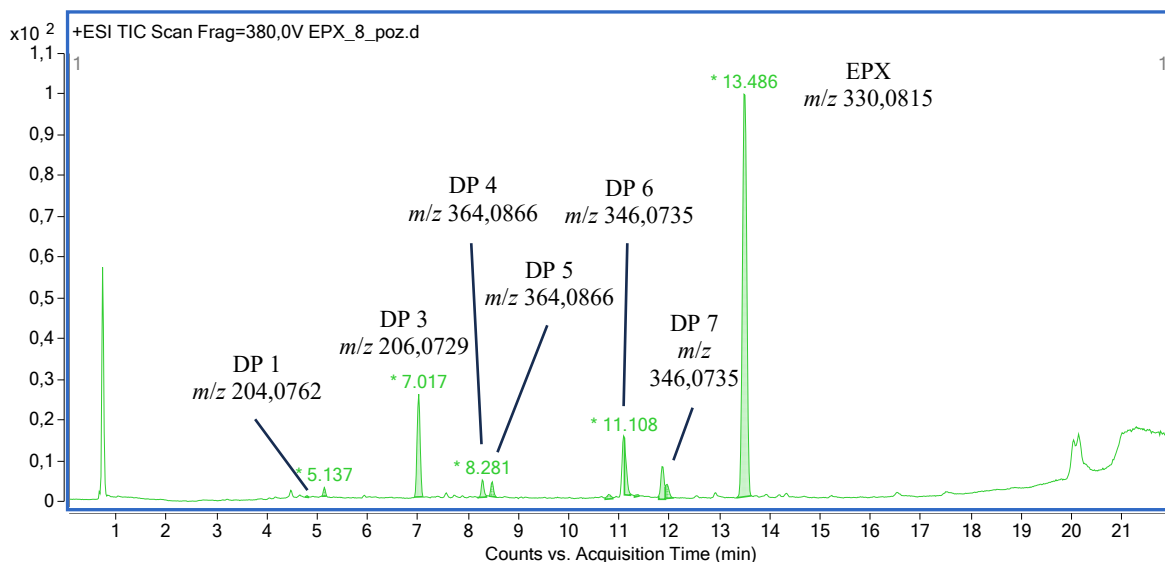
Razgradni produkti opaženi su analizom kromatograma ukupne ionske struje (engl. *total ion chromatogram*, TIC) (Slike 56–58) i pripadajućih MS spektara.



Slika 56. Kromatogram ukupne ionske struje EPX prije tretmana s UZV



Slika 57. Kromatogram ukupne ionske struje nakon završetka ultrazvučnog ozračivanja EPX uz zasićivanje s Ar



Slika 58. Kromatogram ukupne ionske struje nakon završetka ultrazvučnog ozračivanja EPX uz zasićivanje s O<sub>2</sub>

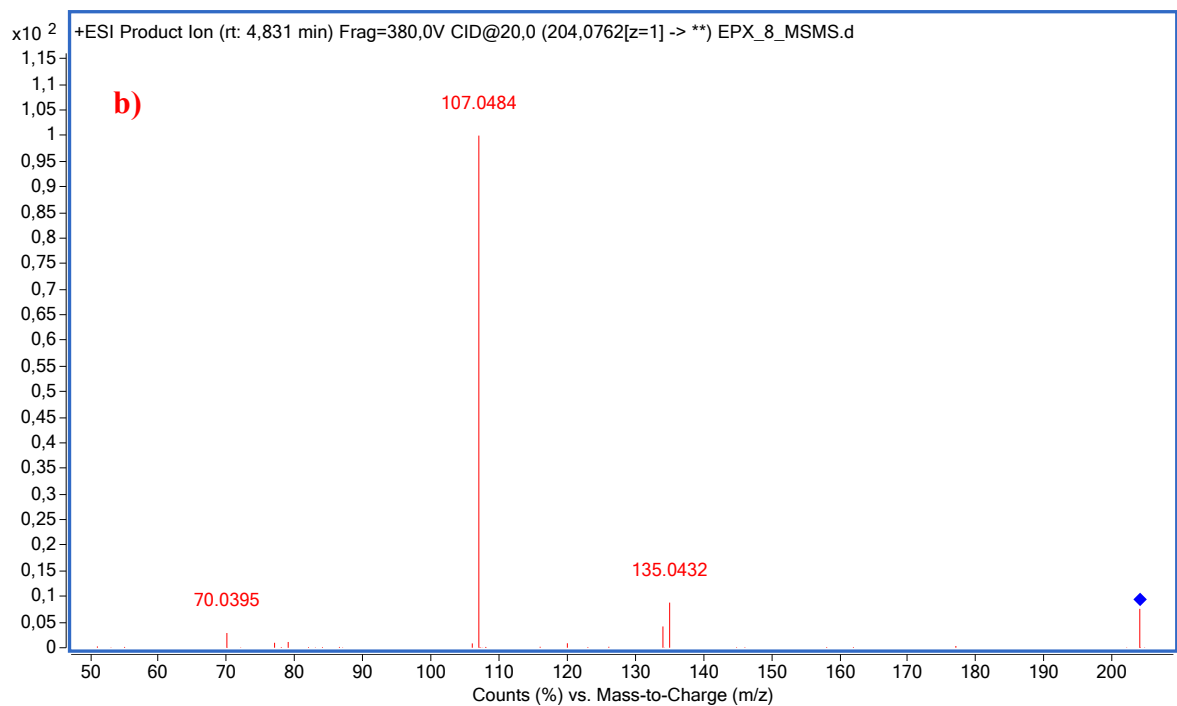
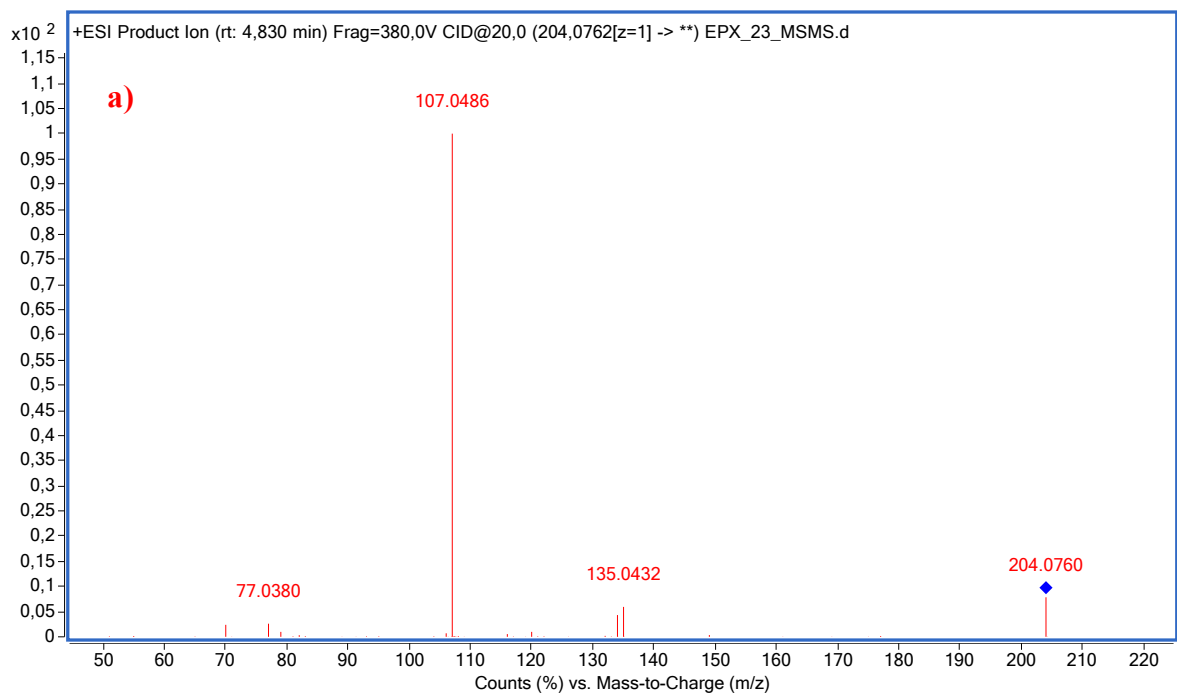
Ukupno je detektirano sedam razgradnih produkata. Njihovi potencijalni putovi fragmentacije i prijedlog struktura dobiveni su na temelju karakterističnih fragmenata molekula proizašlih iz rezultata MS/MS analize.

- **DP 1 m/z 204, t<sub>R</sub> = 4,8 min**

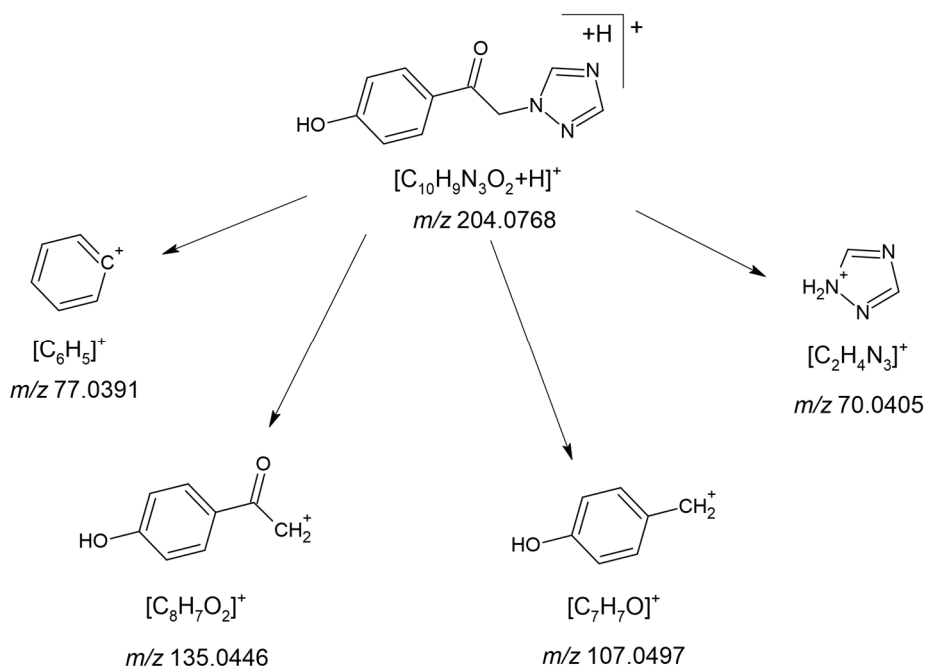
Tablica 39. Relativni intenziteti signala i m/z vrijednosti fragmentnih iona uslijed fragmentacije DP 1 (m/z 204) u uzorku EPX zasićivanim s a) Ar i b) O<sub>2</sub>

10 V		20 V		30 V		Asignacija	m/z teor
m/z	RI	m/z	RI	m/z	RI		
204,0765	100	204,0760	7,84			[C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> +H] <sup>+</sup>	204,0768
135,0434	9,7	135,0432	5,94			[C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	135,0446
134,0593	2,5	134,0593	4,3	134,0594	1,74		
				116,0486	1,23		
107,0485	24,99	107,0486	100	107,0487	100	[C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> O] <sup>+</sup>	107,0497
				82,0399	1,05		
				79,0538	4,76		
77,0383	1,06	77,038	2,59	77,0381	11,67	[C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>	77,0391
		70,0396	2,38	70,0395	2,9	[C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	70,0405

10 V		20 V		30 V		Asignacija	m/z teor
m/z	RI	m/z	RI	m/z	RI		
204,0760	100	204,0760	7,59	-		[C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> +H] <sup>+</sup>	204,0768
135,0429	12,25	135,0432	8,79	-		[C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	135,0446
134,0589	2,5	134,0594	4,15	134,0594	1,49		
				116,0484	1,39		
107,0484	29,9	107,0484	100	107,0484	100	[C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> O] <sup>+</sup>	107,0497
				83,0470	1,21		
				82,0388	1,63		
		79,0532	1,13	79,0537	5,16		
77,0379	1,23	-	-	77,038	17,41	[C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>	77,0391
		70,0395	2,86	70,0391	2,31	[C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	70,0405



Slika 59. Tandemni spektar masa spoja DP 1 uz CID pri kolizijskoj energiji 20 V u uzorku EPX zasićivanim s a) Ar i b) O<sub>2</sub>

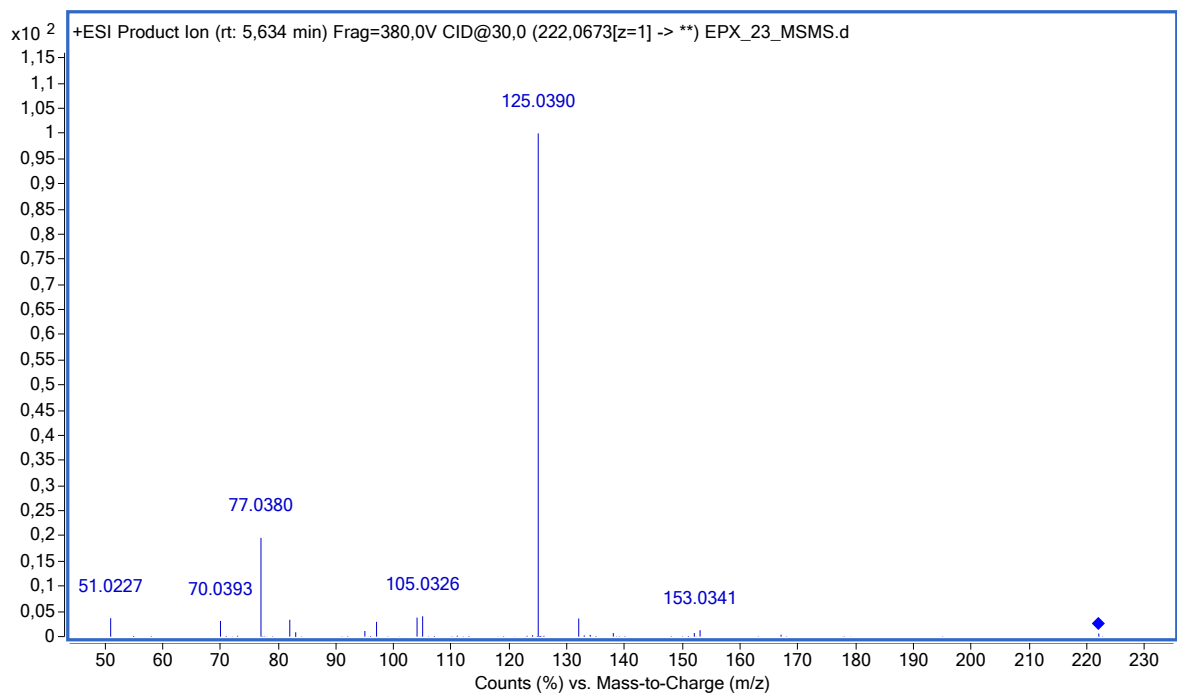


Slika 60. Predloženi fragmentacijski putovi DP 1 (EPX)

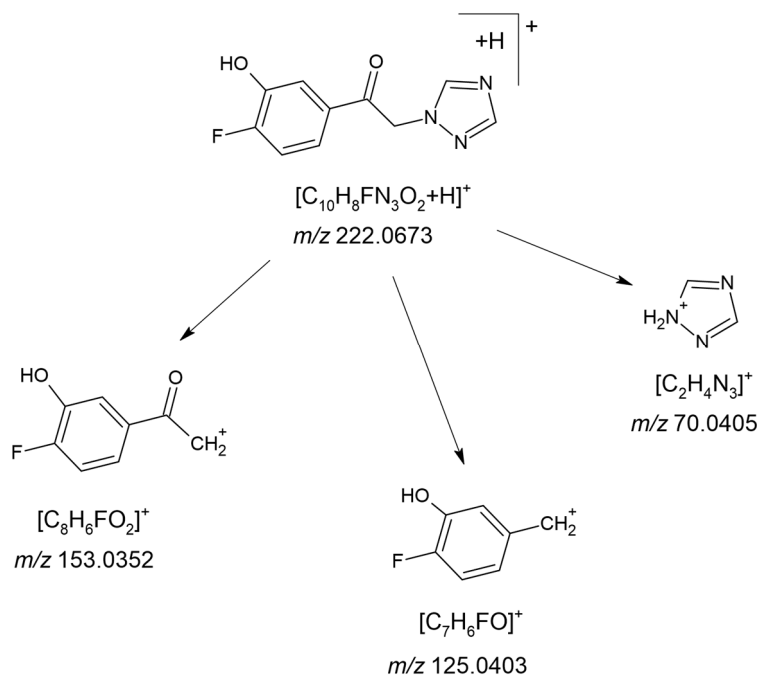
• **DP 2  $m/z$  222,  $t_R = 5,6$  min**

Tablica 40. Relativni intenziteti signala i  $m/z$  vrijednosti fragmentnih iona uslijed fragmentacije DP 2 ( $m/z$  222) u uzorku EPX zasićivanim s Ar

10 V		20 V		30 V		Asignacija	$m/z$ teor
$m/z$	RI	$m/z$	RI	$m/z$	RI		
222,0668	100	222,0666	27,21			$[C_{10}H_8FN_3O_2+H]^+$	222,0673
		167,0603	1,66				
153,0337	4,08	153,0335	12,89	153,0341	1,27	$[C_8H_6FO_2]^+$	153,0352
152,0495	1,31	152,0497	4,53				
		132,0439	7,27	132,0433	3,59		
125,0387	9,53	125,0391	100	125,0390	100	$[C_7H_6FO]^+$	125,0403
		105,0329	1,16	105,0326	4,02		
		104,0493	1,79	104,0487	3,77		
				82,0394	3,31		
		77,0381	3,53	77,0380	19,62		
		70,0393	3,18	70,0393	3,09	$[C_2H_4N_3]^+$	70,0405
				51,0227	3,64		



Slika 61. Tandemni spektar masa spoja DP 2 uz CID pri kolizijskoj energiji 30 V u uzorku EPX zasićivanim s Ar



Slika 62. Predloženi fragmentacijski putovi DP 2 (EPX)

• **DP 3 m/z 206, t<sub>R</sub> = 7,0 min**

Tablica 41. Relativni intenziteti signala i m/z vrijednosti fragmentnih iona uslijed fragmentacije DP 3 (m/z 206) u uzorku EPX zasićivanim s a) Ar i b) O<sub>2</sub>

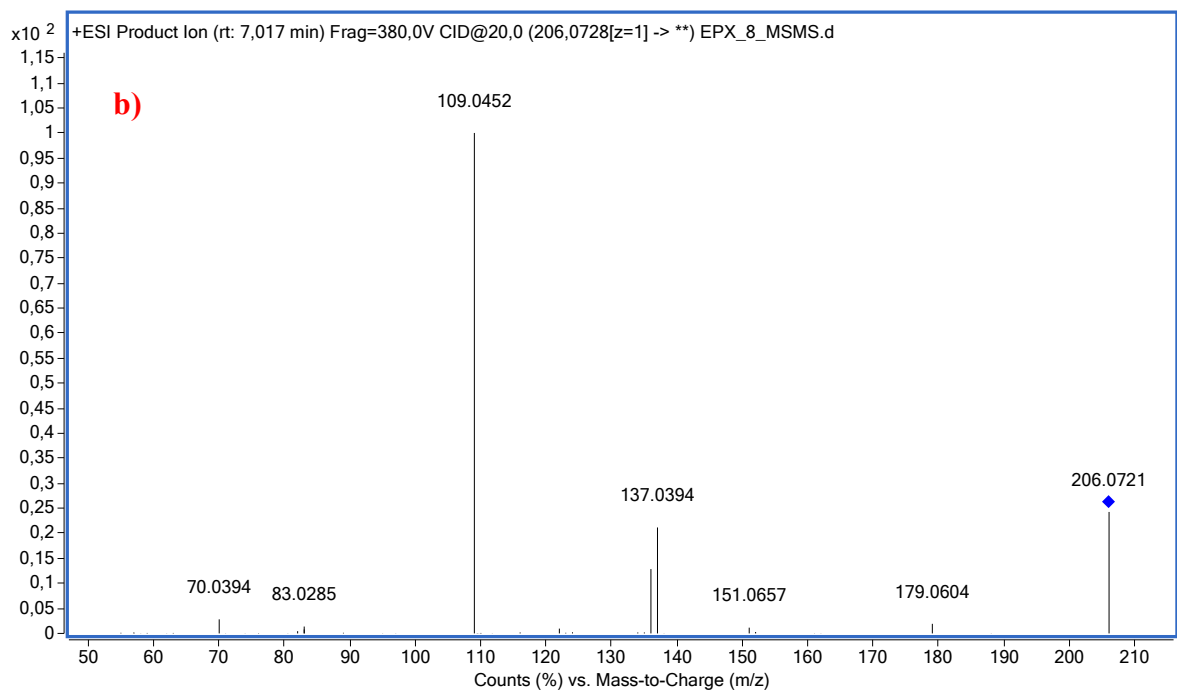
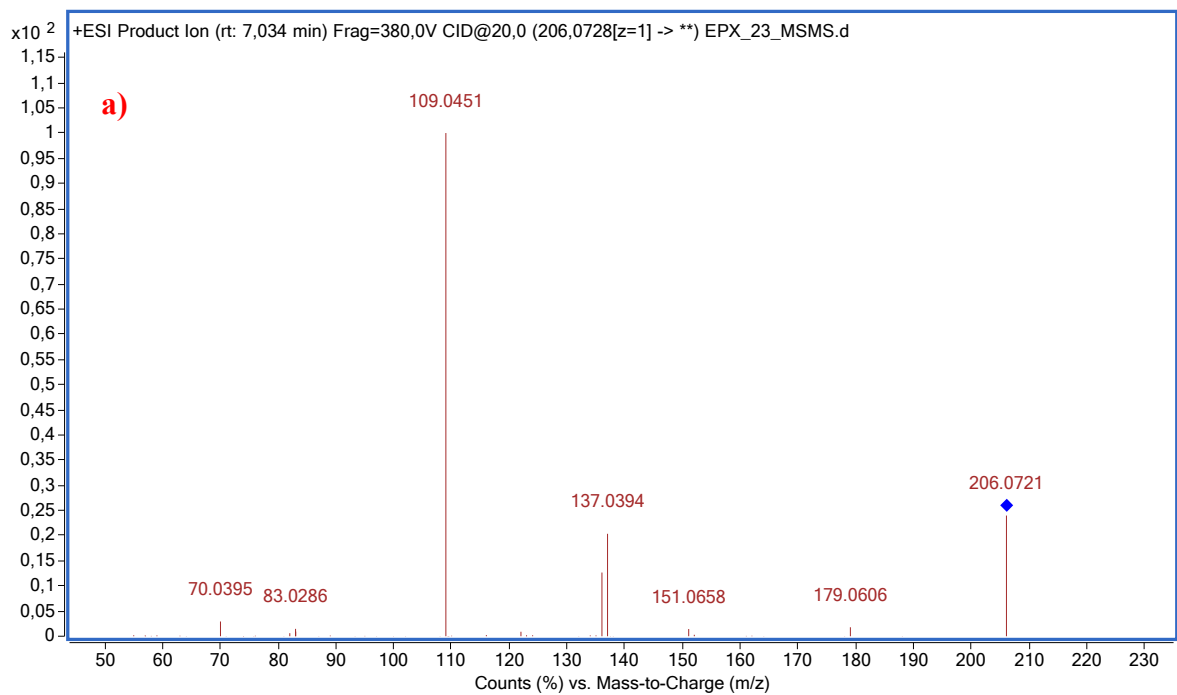
a)

10 V		20 V		30 V		Asignacija	m/z teor
m/z	RI	m/z	RI	m/z	RI		
206,0728	100	206,0721	23,98			[C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> FN <sub>3</sub> O+H] <sup>+</sup>	206,0724
179,0606	1,53	179,0606	1,77				
		151,0658	1,41				
137,0393	6,72	137,0394	20,35	137,0391	1,29	[C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> FO] <sup>+</sup>	137,0403
136,0549	3,31	136,0550	12,64	136,0548	2,73		
109,0445	9,14	109,0451	100	109,0453	100	[C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> F] <sup>+</sup>	109,0454
				83,0469	1,49		
		83,0286	1,45	83,0286	4,92		
				82,0395	2,09		
		70,0395	2,92	70,0394	1,83	[C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	70,0405

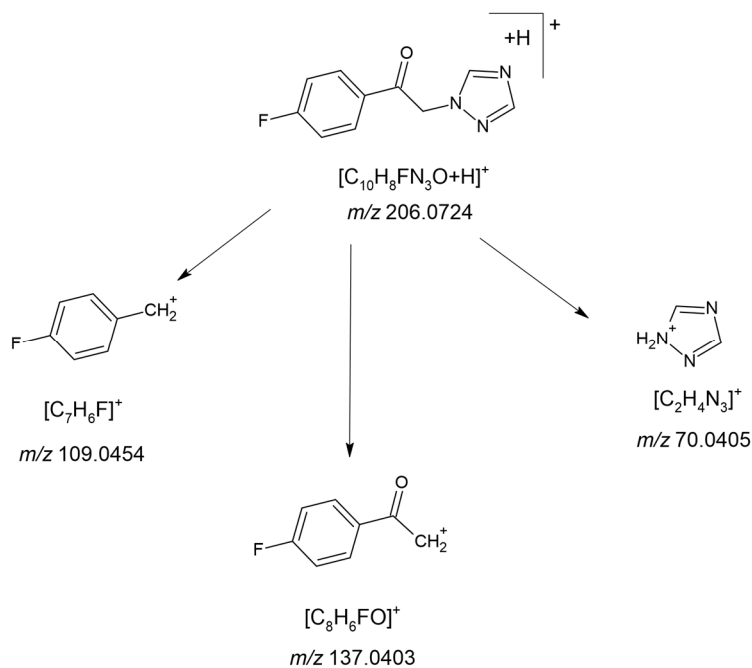
b)

10 V		20 V		30 V		Asignacija	m/z teor
m/z	RI	m/z	RI	m/z	RI		
206,0727	100	206,0721	24,29			[C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> FN <sub>3</sub> O+H] <sup>+</sup>	206,0724
179,0604	1,81	179,0604	1,9				
		151,0657	1,14				
137,0392	6,59	137,0394	21,17	137,0390	1,39	[C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> FO] <sup>+</sup>	137,0403
136,0548	3,15	136,0549	12,86	136,0547	2,67		
109,0444	8,8	109,0452	100	109,0450	100	[C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> F] <sup>+</sup>	109,0454
				83,0466	1,45		
		83,0285	1,38	83,0286	4,91		
				82,0396	1,91		
		70,0394	2,8	70,0394	1,75	[C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	70,0405





Slika 63. Tandemni spektar masa spoja DP 3 uz CID pri kolizijskoj energiji 20 V u uzorku EPX zasićivanim s a) Ar i b) O<sub>2</sub>

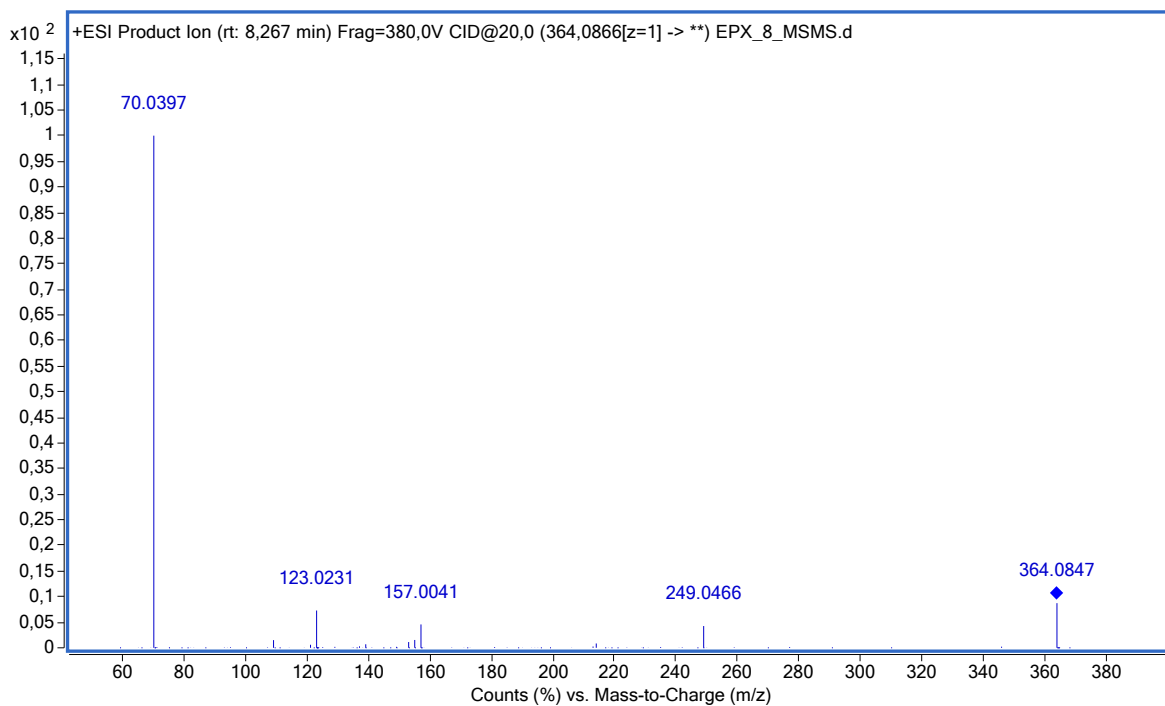


Slika 64. Predloženi fragmentacijski putovi DP 3 (EPX)

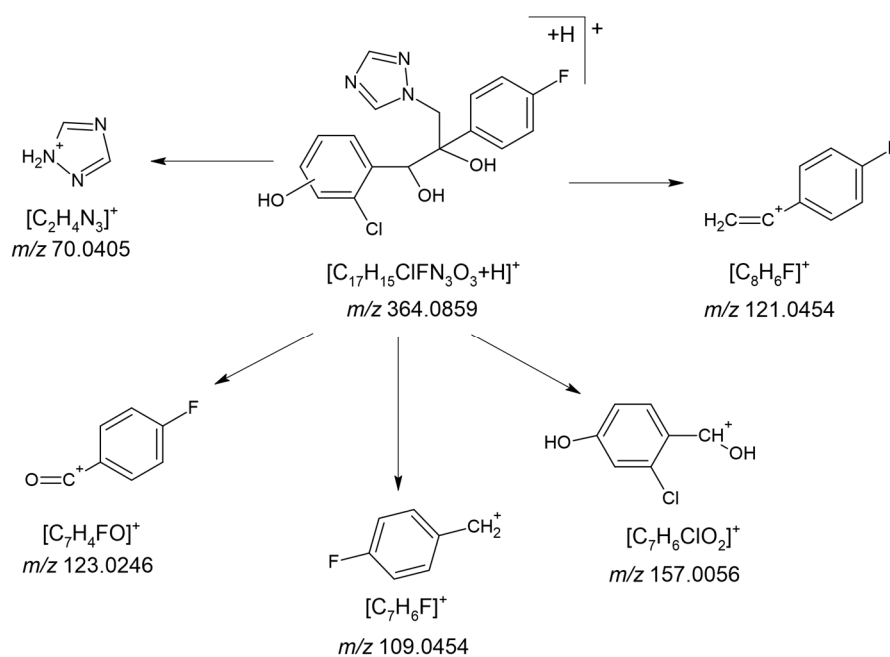
• **DP 4  $m/z$  364,  $t_R = 8,3$  min**

Tablica 42. Relativni intenziteti signala i  $m/z$  vrijednosti fragmentnih iona uslijed fragmentacije DP 4 ( $m/z$  364) u uzorku EPX zasićivanim s  $O_2$

10 V		20 V		30 V		Asignacija	$m/z$ teor
$m/z$	RI	$m/z$	RI	$m/z$	RI		
364,0856	100	364,0847	8,74			$[C_{17}H_{15}ClFN_3O_3+H]^+$	364,0859
259,0310	1,09						
249,0458	1,32	249,0466	4,27	249,0463	2,08		
				214,0777	3,97		
157,0041	1	157,0041	4,56	157,0040	6,91	$[C_7H_6ClO_2]^+$	157,0056
		154,9886	1,54	154,9882	2,15		
		153,0089	1,14	153,0088	2,03		
				129,0089	1,47		
123,0229	1,5	123,0231	7,3	123,0231	11,03	$[C_7H_4FO]^+$	123,0246
				121,0438	1,41	$[C_8H_6F]^+$	121,0454
		109,0441	1,51	109,0442	4,69	$[C_7H_6F]^+$	109,0454
70,0395	24,55	70,0397	100	70,0397	100	$[C_2H_4N_3]^+$	70,0405



Slika 65. Tandemni spektar masa spoja DP 4 uz CID pri kolizijskoj energiji 20 V u uzorku EPX zasićivanim s O<sub>2</sub>

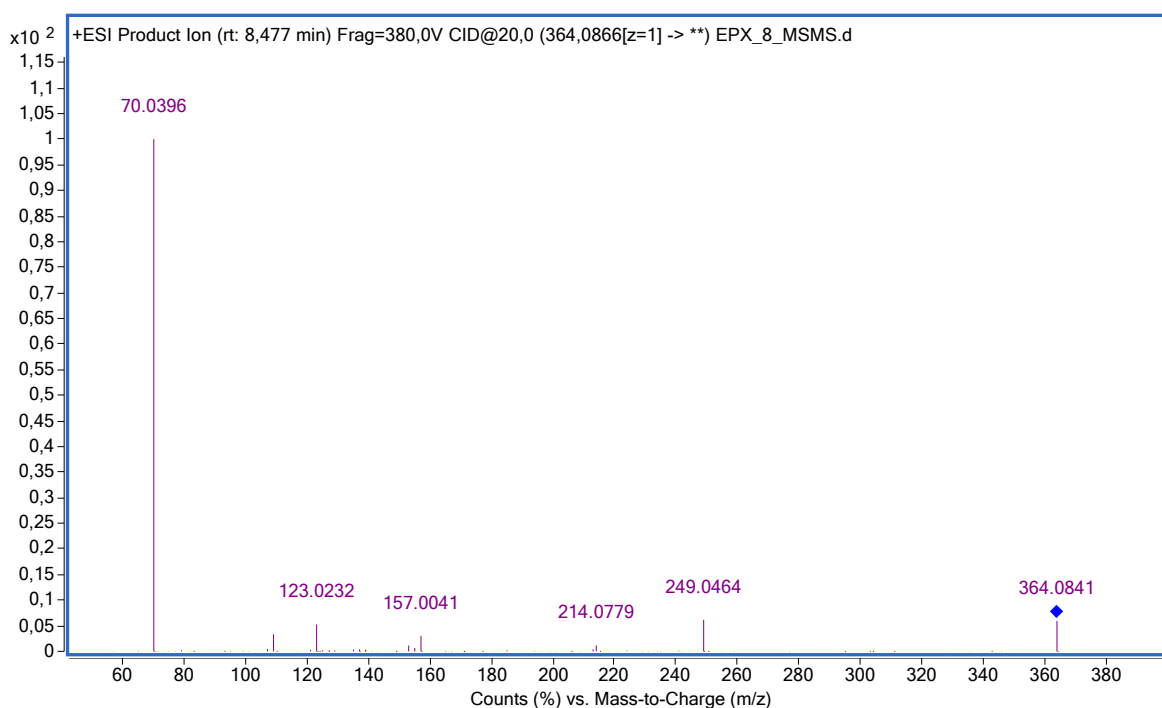


Slika 66. Predloženi fragmentacijski putovi DP 4 (EPX)

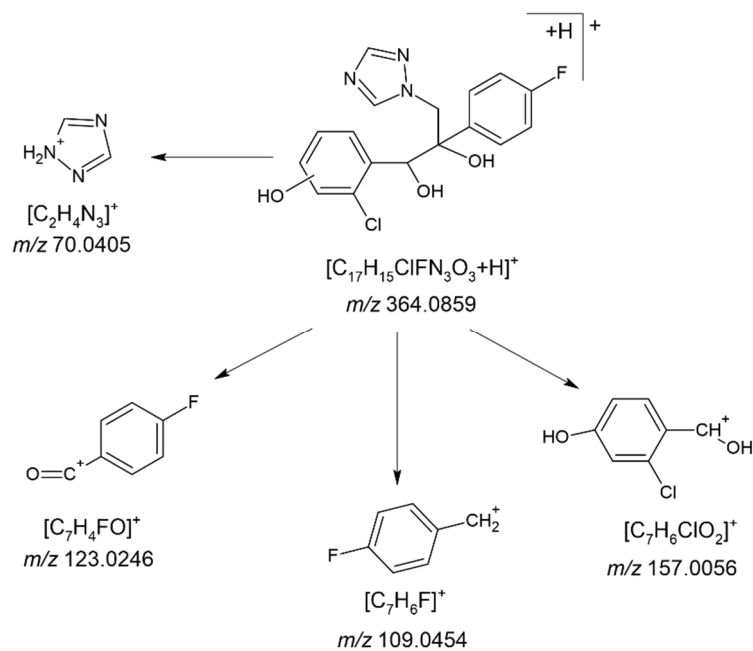
- **DP 5 m/z 364, t<sub>R</sub> = 8,5 min**

Tablica 43. Relativni intenziteti signala i m/z vrijednosti fragmentnih iona uslijed fragmentacije DP 5 (m/z 364) u uzorku EPX zasićivanim s O<sub>2</sub>

10 V		20 V		30 V		Asignacija	m/z teor
m/z	RI	m/z	RI	m/z	RI		
364,0859	100	364,0841	5,93			[C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> ClFN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> +H] <sup>+</sup>	364,0859
249,0467	1,72	249,0464	6,16	249,0472	2,65		
		214,0779	1,16	214,0776	5,07		
				213,0702	1,28		
		157,0041	3,02	157,0041	4,71	[C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> ClO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	157,0056
				154,9888	1,17		
		153,0097	1,11	153,0098	2,41		
123,0229	1,12	123,0232	5,27	123,0231	7,53	[C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> FO] <sup>+</sup>	123,0246
		109,0444	3,36	109,0442	6,11	[C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> F] <sup>+</sup>	109,0454
70,0395	29,63	70,0396	100	70,0397	100	[C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	70,0405



Slika 67. Tandemni spektar masa spoja DP 5 uz CID pri kolizijskoj energiji 20 V u uzorku EPX zasićivanim s O<sub>2</sub>

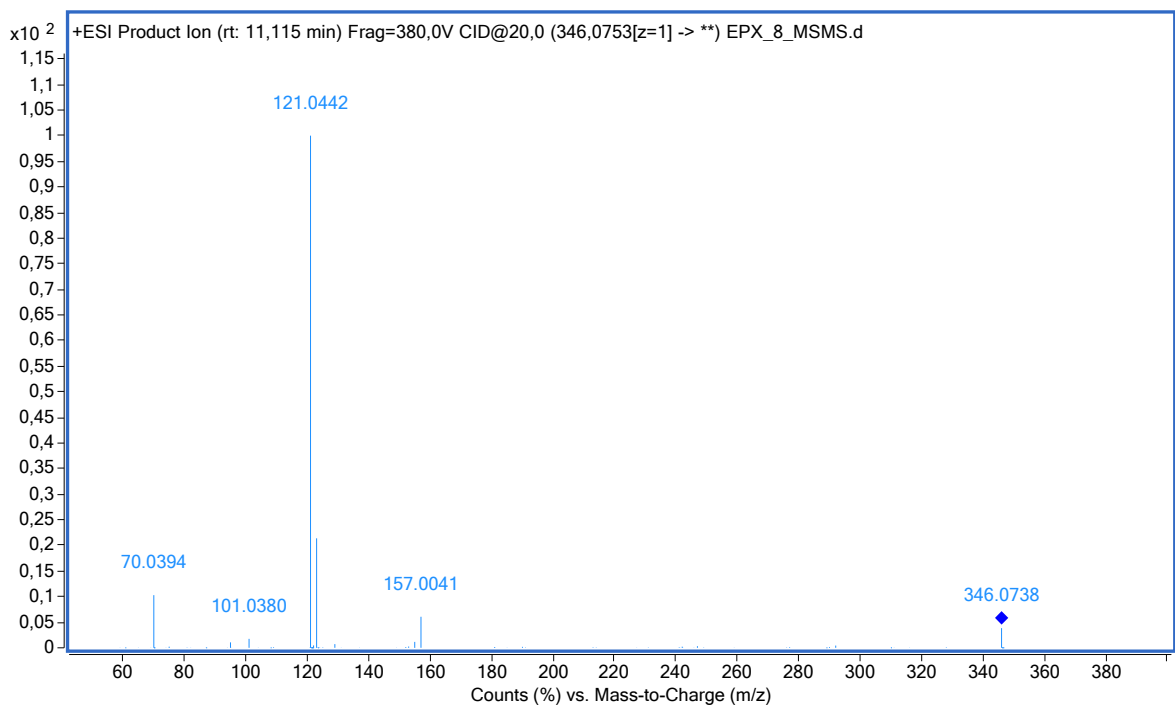


Slika 68. Predloženi fragmentacijski putovi DP 5 (EPX)

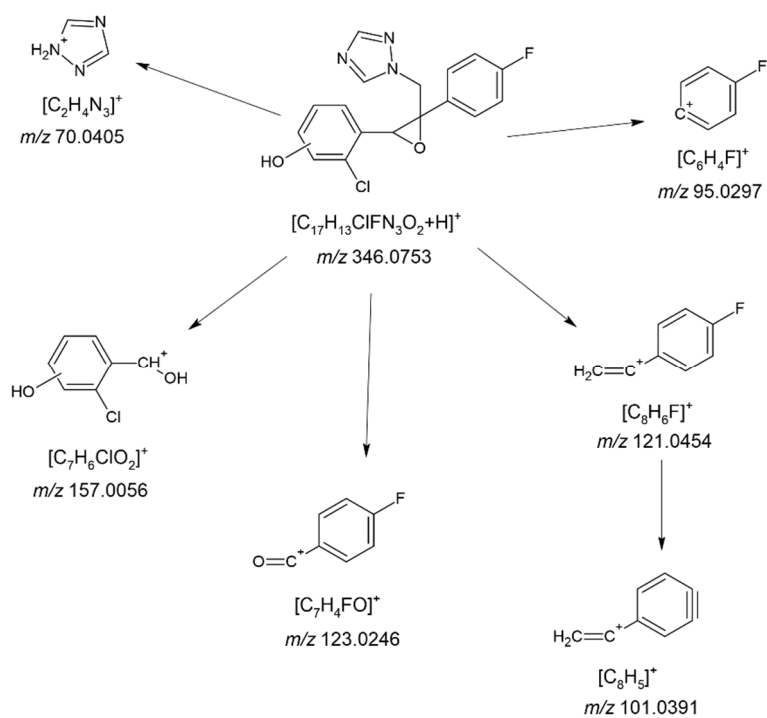
• **DP 6 m/z 346,  $t_R = 11,1$  min**

Tablica 44. Relativni intenziteti signala i m/z vrijednosti fragmentnih iona uslijed fragmentacije DP 6 (m/z 346) u uzorku EPX zasićivanim s  $O_2$

10 V		20 V		30 V		Asignacija	m/z teor
m/z	RI	m/z	RI	m/z	RI		
346,0750	100	346,0738	3,85			$[C_{17}H_{13}ClFN_3O_2+H]^+$	346,0753
157,0041	4,56	157,0041	6,08	157,0042	3,17	$[C_7H_6ClO_2]^+$	157,0056
		154,9885	1,17	154,9887	1,28		
				129,0092	3,12		
123,0230	11,47	123,0231	21,39	123,0233	21,87	$[C_7H_4FO]^+$	123,0246
121,0441	35,63	121,0442	100	121,0441	100	$[C_8H_6F]^+$	121,0454
		101,0380	1,76	101,0380	6,5	$[C_8H_5]^+$	101,0391
		95,0283	1,06	95,0285	2,45	$[C_6H_4F]^+$	95,0297
				75,0223	1,1		
70,0394	3,8	70,0394	10,3	70,0395	11,98	$[C_2H_4N_3]^+$	70,0405



Slika 69. Tandemni spektar masa spoja DP 6 uz CID pri kolizijskoj energiji 20 V u uzorku EPX zasićivanim s O<sub>2</sub>

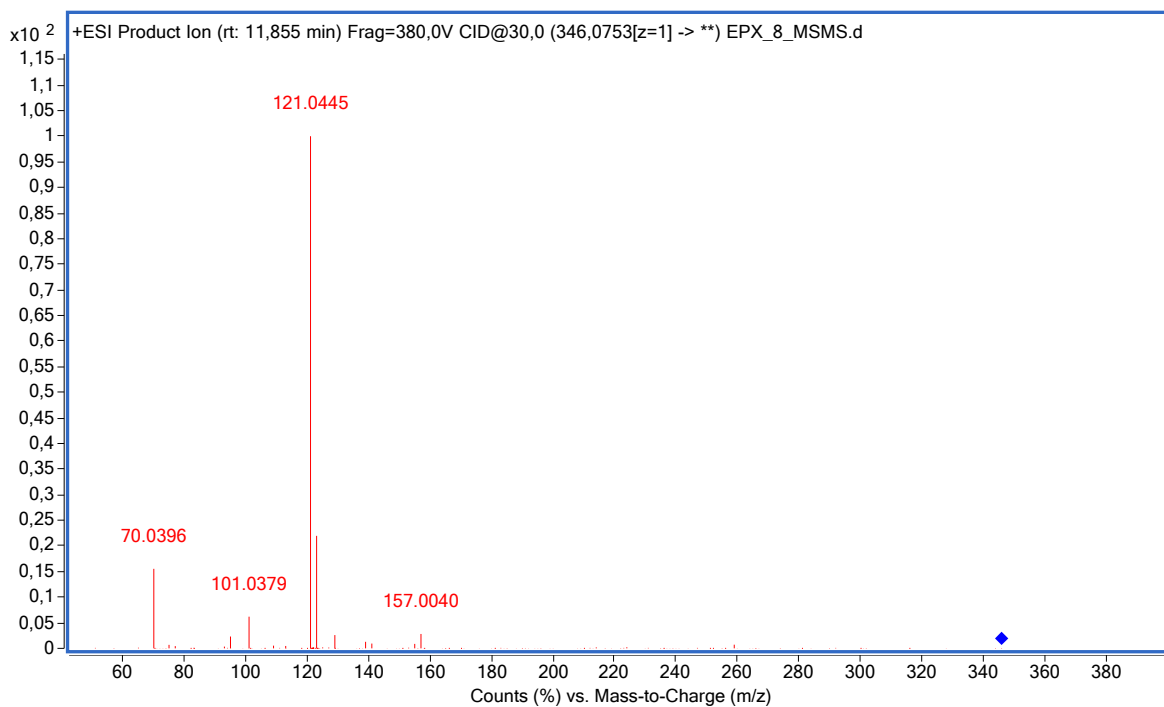


Slika 70. Predloženi fragmentacijski putovi DP 6 (EPX)

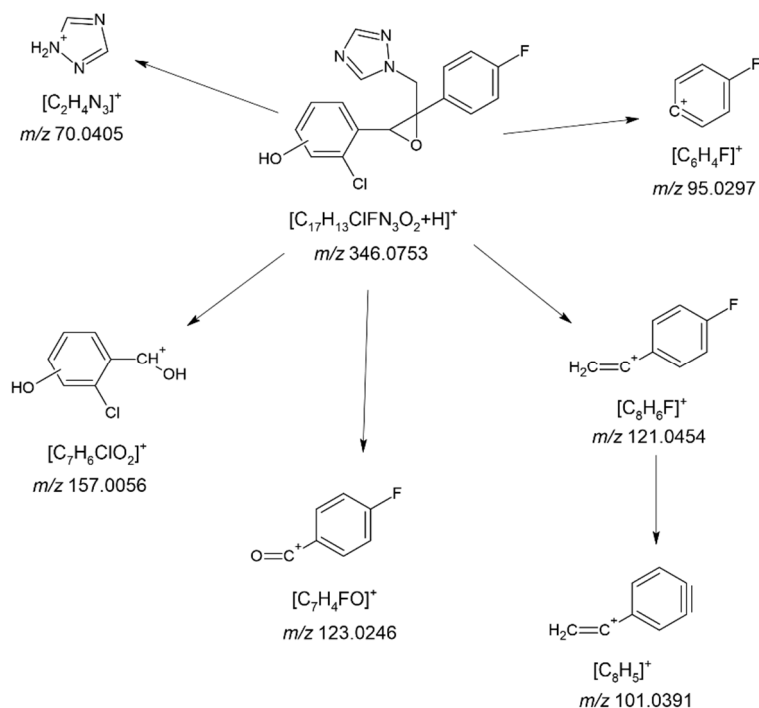
• **DP 7 m/z 364, t<sub>R</sub> = 11,9 min**

Tablica 45. Relativni intenziteti signala i m/z vrijednosti fragmentnih iona uslijed fragmentacije DP 7 (m/z 346) u uzorku EPX zasićivanim s O<sub>2</sub>

10 V		20 V		30 V		Asignacija	m/z teor
m/z	RI	m/z	RI	m/z	RI		
346,0755	100	346,0744	5,24			[C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> ClFN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> +H] <sup>+</sup>	346,0753
		259,0312	1,38				
157,0040	3,86	157,0041	7,63	157,0040	2,8	[C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> ClO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	157,0056
		154,9886	1,11				
				138,9938	1,29		
				129,0092	2,58		
123,0232	9,81	123,0233	22,89	123,0233	21,96	[C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> FO] <sup>+</sup>	123,0246
121,0441	27,67	121,0444	100	121,0445	100	[C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> F] <sup>+</sup>	121,0454
		101,0380	1,39	101,0379	6,2	[C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>	101,0391
				95,0284	2,33	[C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F] <sup>+</sup>	95,0297
70,0394	4,63	70,0395	14,02	70,0396	15,54	[C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	70,0405



Slika 71. Tandemni spektar masa spoja DP 7 uz CID pri kolizijskoj energiji 30 V u uzorku EPX zasićivanim s O<sub>2</sub>



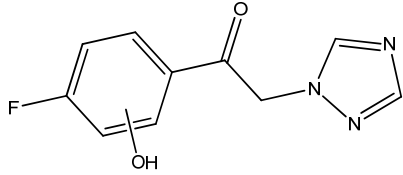
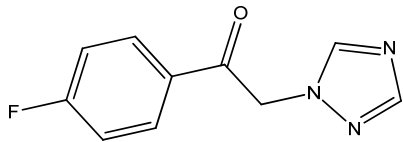
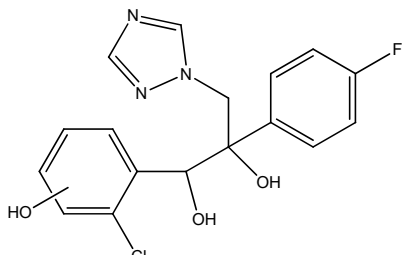
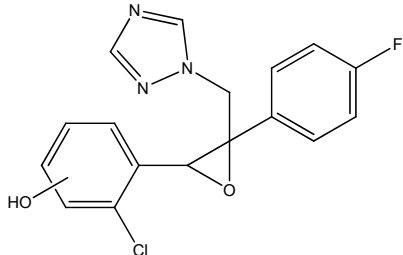
Slika 72. Predloženi fragmentacijski putovi DP 7 (EPX)

Detektirani razgradni produkti EPX i njihova struktura predloženi na temelju MS/MS analize sažeto su prikazani u tablici 46.

Tablica 46. Razgradni produkti detektirani prilikom razgradnje EPX ultrazvukom visoke snage uz zasićivanje s O<sub>2</sub> i Ar

	<i>t<sub>R</sub></i> / min	Molekularni ion	<i>m/z</i> opažen	<i>m/z</i> računski	Predložena struktura	Detekcija	
						Ar	O <sub>2</sub>
EPX	13,5	[C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> ClFN <sub>3</sub> O+H] <sup>+</sup>	330,0815	330,0804		#	✓
DP 1	4,8	[C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> +H] <sup>+</sup>	204,0762	204,0768		#	✓

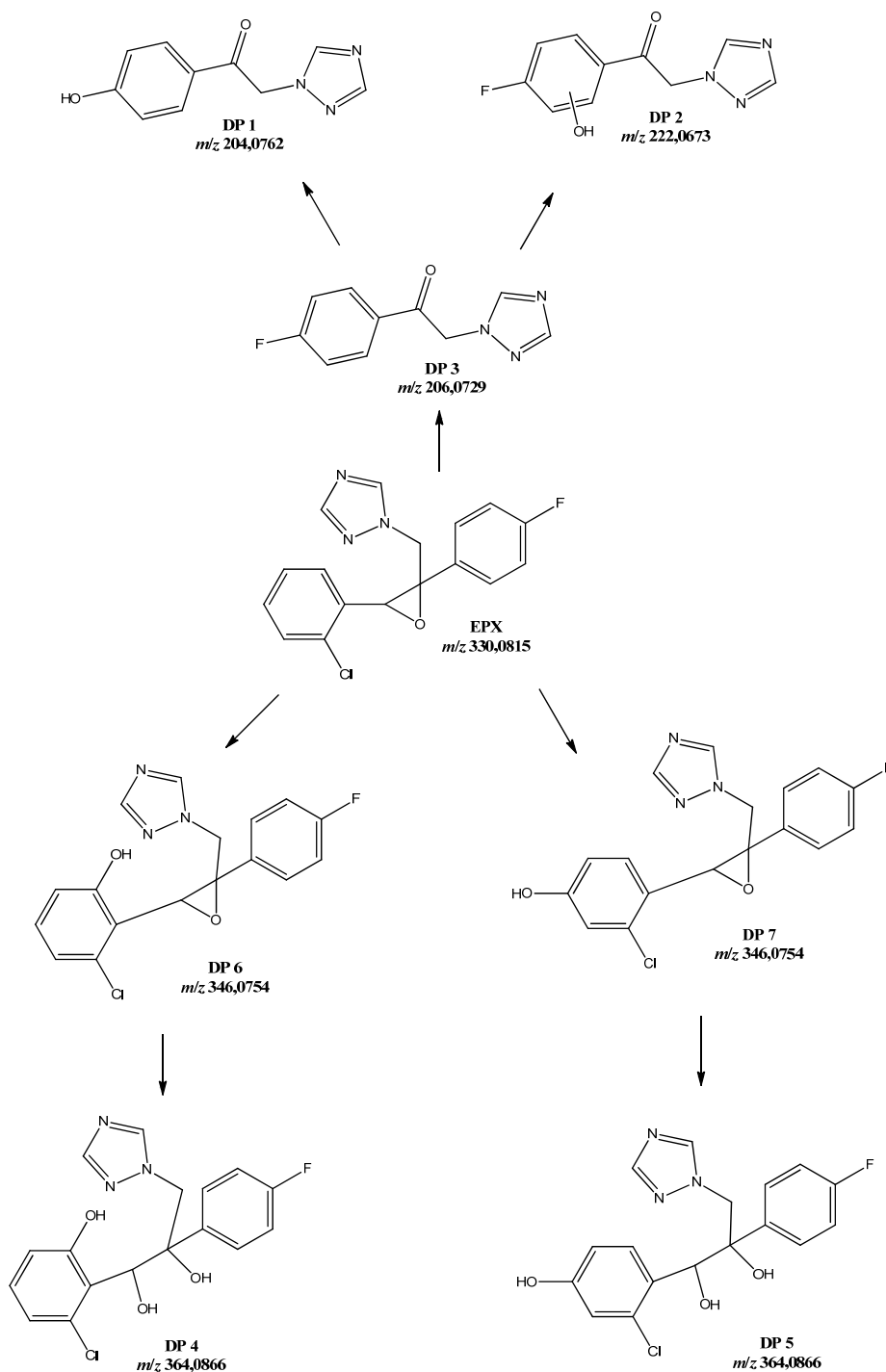


DP 2	5,6	$[C_{10}H_8FN_3O_2+H]^+$	222,0673	222,0673		#/	
DP 3	7,0	$[C_{10}H_8FN_3O+H]^+$	206,0729	206,0724		#/	✓
DP 4	8,3	$[C_{17}H_{15}ClFN_3O_3+H]^+$	364,0866	364,0859			✓
DP 5	8,5	$[C_{17}H_{15}ClFN_3O_3+H]^+$	364,0866	364,0859			✓
DP 6	11,1	$[C_{17}H_{13}ClFN_3O_2+H]^+$	346,0754	346,0753			✓
DP 7	11,9	$[C_{17}H_{13}ClFN_3O_2+H]^+$	346,0767	346,0753			✓

### 5.6.3. Predloženi mehanizmi razgradnje

Na temelju određenih struktura razgradnih produkata, predloženi su putovi razgradnje epoksikonazola uslijed djelovanja ultrazvuka visoke snage. Može se uočiti da su pronađena dva para razgradnih produkata s jednakom molekulskom formulom (DP 4 i DP 5 te DP 6 i DP 7). DP 6 i DP 7 ( $m/z$  346) nastali su hidroksilacijom na 2-klorfenilnom prstenu što potvrđuje fragment  $m/z$  157 koji ukazuje na dodavanje hidroksilne skupine na spomenuti prsten. Utvrđivanje točne pozicije hidroksilne skupine nije bilo moguće zbog analitičkih ograničenja, ali se može pretpostaviti da se radi o dva spoja koja se razlikuju isključivo na temelju pozicije na kojem se ona nalazi. Druga dva razgradna produkta iste molekulske formule DP 4 i DP 5 ( $m/z$  364) karakterizira hidroksilacija 2-klorfenilnog prstena (fragment  $m/z$  157) i otvaranje epoksidnog prstena. Razgradni produkt DP 3 ( $m/z$  206) vjerojatno nastaje otpuštanjem 2-klorfenilne skupine, na što ukazuju fragmenti  $m/z$  109 i  $m/z$  137 s 4-fluorfenilnom skupinom te

fragment  $m/z$  70 s triazolom. Otpuštanjem jednog fenilnog prstena i zamjenom atoma klora ili fluora s hidroksilnom skupinom u preostalom fenilnom prstenu može nastati DP 1 ( $m/z$  204). U prilog tome idu strukture fragmenata  $m/z$  107 i  $m/z$  135. Razgradni produkt DP 2 ( $m/z$  222) je vjerojatno rezultat hidroksilacije 4-fluorfenilnog prstena u DP 3 (fragменти  $m/z$  125 i  $m/z$  153).



Slika 73. Predloženi putevi razgradnje epoksikonazola ultrazvukom visoke snage uz zasićivanje s Ar i O<sub>2</sub>

## 5.7. Procjena toksikoloških učinaka epoksikonazola i njegovih razgradnih produkata

### 5.7.1. QSAR modeliranje

QSAR analize provedene su uz upotrebu računalnog programa i metoda opisanih u poglavlju 4.6.1. Unos i definiranje tvari koja je predmet toksikološke procjene proveden je ucrtavanjem njezine kemijske strukture (EPX i njegovi identificirani razgradni produkti - Tablica 46). Odabrani su parametri akutne toksičnosti LC<sub>50</sub> za slatkovodnu ribu debeloglavu gavčicu (*Pimephales promelas*, engl. *fathead minnow*) i slatkovodni planktonski račić *Daphnia magna* te vrijednosti kronične ekotoksičnosti (ChV) za *D. magna*. Šest QSAR modela pokazala su se najprikladnijima za predviđanje toksikoloških učinaka i navedeni su u sljedećoj tablici.

Tablica 47. QSAR modeli i deskriptori korišteni za predviđanje toksikoloških učinaka EPX i razgradnih produkata

QSAR model	Deskriptori
M1 - LC50 - <i>Pimephales promelas</i> (fathead minnow)	logK <sub>ow</sub> i energija LUMO
M2 - LC50 - <i>Pimephales promelas</i> (fathead minnow)	logK <sub>ow</sub>
M3 - LC50 - <i>Pimephales promelas</i> (fathead minnow)	logK <sub>ow</sub>
M4 - LC50 - <i>Pimephales promelas</i> (fathead minnow)	logK <sub>ow</sub>
ECOSAR: DAPHNIA 48 h LC50 Mortality Triazoles (Non-Fused)	n.d.
ECOSAR: DAPHNIA ChV Triazoles (Non-Fused)	n.d.

### 5.7.2. Rezultati

Rezultati provedene QSAR analize temeljene na ECOSAR modelu prikazani su u sljedećoj tablici.

Tablica 48. Rezultati QSAR analize za EPX i njegove razgradne produkte

tvar	M1	M2	M3	M4	Mortality Triazoles (Non-Fused)	ChV Triazoles (Non-Fused)
	<i>Pimephales promelas</i> (fathead minnow)				<i>Daphnia magna</i>	
	LC <sub>50</sub> (96 h)	LC <sub>50</sub> (96 h)	LC <sub>50</sub> (96 h)	LC <sub>50</sub> (96 h)	LC <sub>50</sub> (48 h)	ChV
EPX	8,33	9,20	15,60	7,01	4,41	0,265
DP 1	N.p.	2.810,00	7.100,00	1.100,00	62,20	18,400
DP 2	N.p.	2.110,00	5.200,00	859,00	56,10	15,100
DP 3	N.p.	798,00	1.860,00	358,00	33,10	7,080
DP 4	N.p.	88,90	173,00	53,90	12,80	1,540
DP 5	N.p.	88,90	173,00	53,90	12,80	1,540

DP 6	N.p.	23,60	42,40	16,40	4,94	0,549
DP 7	N.p.	23,60	42,40	16,40	4,94	0,549

Razgradnjom epoksikonazola ultrazvukom nastali su produkti manje toksičnosti u odnosu na matičnu molekulu. Razgradni produkti DP 6 i DP 7 nastali hidroksilacijom 2-klorfenilnog prstena imaju najviši predviđeni toksikološki učinak. Razgradni produkt DP 1 nastao odvajanjem 4-fluorfenilnog prstena i zamjenom klora za hidroksilnu skupinu na drugom aromatskom prstenu pokazao se kao najmanje toksičan.

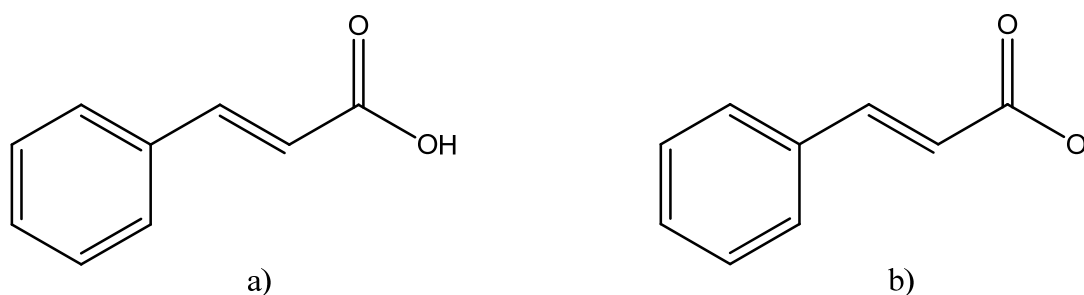
# 6.

## RAZGRADNJA GEMFIBROZILA PRIMJENOM OZONA

### 6.1. Kinetika razgradnje gemfibrozila u reakciji s ozonom

#### 6.1.1. Materijali i metode

U preliminarnim ispitivanjima, pokazalo se da je gemfibrozil spoj koji vrlo brzo reagira s ozonom i primjena uobičajenih eksperimentalnih metoda za određivanje konstante brzine reakcije s ozonom ( $k_{O_3}$ ) nije bila moguća. Stoga se za njeno određivanje primijenila metoda natjecateljske kinetike. Kao referentna tvar koristila se cimetna kiselina (Slika 74), tvar koja brzo reagira s ozonom i koja se uspješno koristila za određivanje konstanti brzina reakcije drugog reda u ozonizaciji nekoliko vrsta antibiotika [151].



Slika 74. Cimetna kiselina (a) i cinamat - karboksilatni anion cimetne kiseline (b)

Prividna konstanta brzine reakcije drugog reda cimetne kiseline ( $k_{O_3,CA}$ ) pri pH-vrijednosti 7,0 iznosi  $3,8 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ , a izračunana je pomoću sljedeće jednadžbe:

$$k_{\text{O}_3,\text{CA}} = k_1 \frac{10^{-\text{pH}}}{10^{-\text{pK}_a} + 10^{-\text{pH}}} + k_2 \frac{10^{-\text{pK}_a}}{10^{-\text{pK}_a} + 10^{-\text{pH}}} \quad (6.1)$$

gdje je  $k_1$  konstanta brzine reakcije cimetine kiseline ( $5 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ),  $k_2$  konstanta brzine reakcije cinamata ( $3,8 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) [152] i  $\text{pK}_a$  4,44.

Konstanta brzine reakcije gemfibrozila s ozonom ( $k_{\text{O}_3,\text{GEM}}$ ) određuje se pomoću sljedeće jednadžbe:

$$\ln\left(\frac{[\text{GEM}]}{[\text{GEM}]_0}\right) = \ln\left(\frac{[\text{CA}]}{[\text{CA}]_0}\right) \frac{k_{\text{O}_3,\text{GEM}}}{k_{\text{O}_3,\text{CA}}} \quad (6.2)$$

gdje su  $[\text{GEM}]$  i  $[\text{CA}]$  koncentracije gemfibrozila i cimetine kiseline nakon reakcije s različitim dozama ozona, a  $[\text{GEM}]_0$  i  $[\text{CA}]_0$  početne koncentracije gemfibrozila i cimetine kiseline. Opažena konstanta brzine reakcije drugog reda ( $k_{\text{O}_3,\text{GEM}}$ ) određuje se iz dijagrama  $\ln([\text{GEM}]/[\text{GEM}]_0)/\ln([\text{CA}]/[\text{CA}]_0)$  preko nagiba pravca  $k_{\text{O}_3,\text{GEM}}/k_{\text{O}_3,\text{CA}}$  (Slika 75).

Osnovna otopina GEM koncentracije  $0,040 \text{ mmol L}^{-1}$  pripremala se prema proceduri opisanoj u poglavlju 4.1.1 uz dodatak  $0,0059 \text{ g}$  ( $0,040 \text{ mmol L}^{-1}$ ) cimetine kiseline (CAS 140-10-3, Sigma Aldrich, 97%) i intenzivno miješanje 24 sata. Za metodu natjecateljske kinetike molarni omjer gemfibrozila i cimetine kiseline mora biti 1:1.

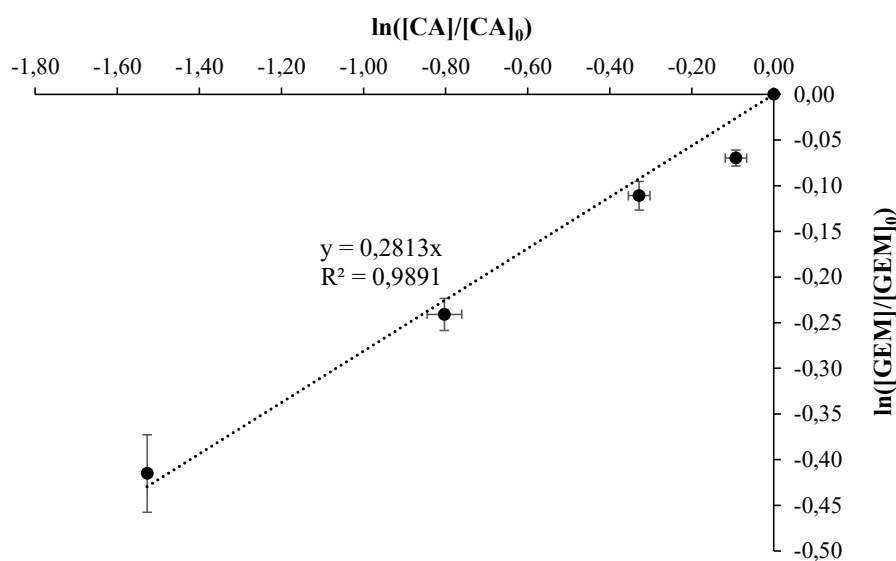
Eksperimenti su provedeni u laboratorijskim tikvicama volumena  $25 \text{ mL}$  u koje je dodano  $20 \text{ mL}$  radne otopine gemfibrozila i cimetine kiseline (1:1) koncentracije  $0,020 \text{ mmol L}^{-1}$  dobivene razrjeđenjem osnovne otopine. U uzorke je dodan i *t*-BuOH (CAS 75-65-0, BDH Prolabo, 99+%) kao hvatač  $\cdot\text{OH}$  radikala, u koncentraciji od  $20 \text{ mmol L}^{-1}$ . Reakcija je inicirana dodavanjem različitih volumena ozona iz osnovne otopine uz snažno miješanje da bi se postigle različite koncentracije ozona - 5, 10, 20, 30, 40 i  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Vrijeme trajanja eksperimenta bilo je 3 h kako bi se osigurala potpuna potrošnja ozona u reakciji te su uzimani uzorci za određivanje rezidualnih koncentracija gemfibrozila i cimetine kiseline na tekućinskom kromatografu visoke djelotvornosti. Po završetku eksperimenta, uzorak u koji je dodana najviša koncentracija ozona podvrgnut je određivanju rezidualne koncentracije indigo metodom radi dokazivanja da se u potpunosti utrošio u reakciji.

### 6.1.1.1. Analitičke metode

Koncentracije gemfibrozila i cimetne kiseline određivale su se na tekućinskom kromatografu visoke djelotvornosti upotrebom detektora s nizom fotodioda (PDA) i eluiranjem uz konstantni protok mobilne faze (metanol (A) i 0,1% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (B)) od 1,0 mL min<sup>-1</sup>. Korištena analitička kolona bila je Shimadzu Shim-pack VP-ODS (150 mm × 4.6 mm, 5 μm). Temperatura pećnice (i kolone) bila je 50 °C, a volumen injektiranja 100 μL. Gradijentno eluiranje započelo je s 5% udjela mobilne faze A s povećavanjem do 95% unutar 5 minuta. Ovaj udio zadržan je u naredne 3 minute nakon kojeg se ponovo vraćao na 5% u sljedeće 2 minute gdje je zadržan još 2 minute do završetka eluiranja. Gemfibrozil je određivan na valnoj duljini od 278 nm, a cimetna kiselina na 280 nm.

### 6.1.2. Rezultati

Za određivanje konstante brzine reakcije gemfibrozila s ozonom primijenjena je metoda natjecateljske kinetike. Odnos razgradnje gemfibrozila i cimetne kiseline pri različitim dozama ozona uz prisutnost hvatača radikala (*t*-BuOH) prikazan je na sljedećem dijagramu.



Slika 75. Određivanje  $k_{O_3,GEM}$  metodom natjecateljske kinetike

Granice pogreške označavaju  $\pm 1s$

Pomoću iznosa nagiba pravca iz dijagrama na slici 75 i jednadžbe (6.2) izračunana je opažena bimolekulska konstanta brzine reakcije:

$$k_{O_3,GEM} = 10,7 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \quad (6.3)$$

### 6.1.3. Zaključak

Dobivena vrijednost veća je od vrijednosti koja je objavljena u radu Uslu i dr. [153] -  $(6,82 \pm 0,38) \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  - gdje su u eksperimentima primijenjene niže početne koncentracije gemfibrozila i cimetne kiseline. Jin i suradnici u svom radu [154] objavili su vrijednost bimolekulske konstante  $(4,9 \pm 0,9) \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ , koja je također dobivena metodom natjecateljske kinetike, ali uz primjenu fenola kao referentne tvari. Njihova vrijednost veća je od vrijednosti dobivene u ovom istraživanju (uz istu magnitudu) vjerojatno zbog više vrijednosti prividne konstante brzine reakcije drugog reda fenola ( $1,8 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  [154]).

## 6.2. Kinetika razgradnje gemfibrozila u reakciji s $\cdot\text{OH}$ radikalima

### 6.2.1. Materijali i metode

Za određivanje bimolekulske konstante brzine reakcije gemfibrozila s  $\cdot\text{OH}$  radikalima također se primijenila metoda natjecateljske kinetike uz primjenu *para*-klorbenzojeve kiseline kao referentne tvari ( $k_{\text{OH},p\text{CBA}} = 5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  [149]). *Para*-klorbenzojeva kiselina prikladna je za ovu vrstu ispitivanja jer uz vrlo visoku reaktivnost s  $\cdot\text{OH}$  radikalima, posjeduje zanemarivu reaktivnost s molekulkim ozonom ( $k_{\text{O}_3,p\text{CBA}} \leq 0,15 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  [155]). Kako bi se spriječila brza reakcija gemfibrozila s ozonom, u otopinu se dodaje visoka koncentracija vodikova peroksida koji brzo dekomponira ozon u  $\cdot\text{OH}$  radikale (jednadžba (2.42)).

Konstanta brzine reakcije gemfibrozila s  $\cdot\text{OH}$  radikalima ( $k_{\text{OH},\text{GEM}}$ ) određuje se pomoću sljedeće jednadžbe:

$$\ln\left(\frac{[\text{GEM}]}{[\text{GEM}]_0}\right) = \ln\left(\frac{[p\text{CBA}]}{[p\text{CBA}]_0}\right) \frac{k_{\text{OH},\text{GEM}}}{k_{\text{OH},p\text{CBA}}} \quad (6.4)$$

gdje su  $[\text{GEM}]$  i  $[p\text{CBA}]$  koncentracije gemfibrozila i *para*-klorbenzojeve kiseline nakon primjene različitih doza ozona, a  $[\text{GEM}]_0$  i  $[p\text{CBA}]_0$  početne koncentracije gemfibrozila i *para*-klorbenzojeve kiseline. Opažena konstanta brzine reakcije drugog reda ( $k_{\text{OH},\text{GEM}}$ ) određuje se iz dijagrama  $\ln([\text{GEM}]/[\text{GEM}]_0)/\ln([p\text{CBA}]/[p\text{CBA}]_0)$  preko nagiba pravca  $k_{\text{OH},\text{GEM}}/k_{\text{OH},p\text{CBA}}$ .

Osnovna otopina gemfibrozila (GEM) koncentracije  $0,040 \text{ mmol L}^{-1}$  pripremala prema proceduri opisanoj u poglavlju 4.2.1.1.



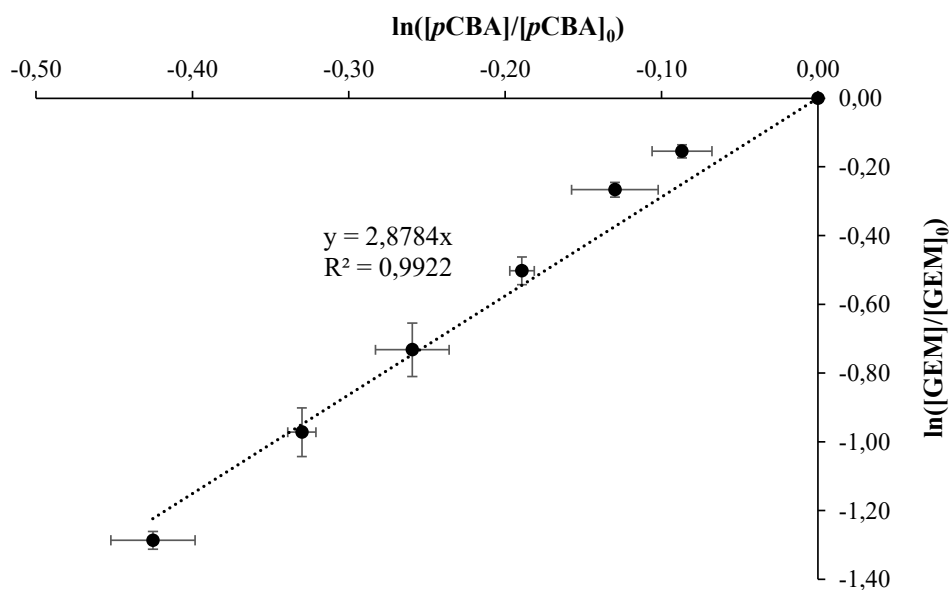
Provedba eksperimentalnog rada ista je kao što je prethodno opisano u poglavlju 6.1.1 uz izmjenu referentne tvari (*p*CBA). Za eksperimente su korištene laboratorijske tikvice volumena 25 mL u koje je dodano 20 mL radne otopine gemfibrozila i *p*CBA (1:1) koncentracije 0,020 mmol L<sup>-1</sup> dobivene razrjeđenjem osnovne otopine. U uzorke je dodan i vodikov peroksid (CAS 7722-84-1, Kemika, min. 30%, p.a.), u koncentraciji od 0,5 mmol L<sup>-1</sup>. Reakcija je inicirana dodavanjem različitih volumena ozona iz osnovne otopine uz snažno miješanje da bi se postigle različite koncentracije ozona - 5, 10, 20, 30, 40, 50 μmol L<sup>-1</sup>. Vrijeme trajanja eksperimenta bilo je 3 h kako bi se osigurala potpuna potrošnja ozona u reakciji te su uzimani uzorci za određivanje rezidualnih koncentracija gemfibrozila i *p*-klorbenzojeve kiseline na tekućinskom kromatografu visoke djelotvornosti. Po završetku eksperimenta, uzorak u koji je dodana najviša koncentracija ozona podvrgnut je određivanju rezidualne koncentracije indigo metodom radi dokazivanja da se u potpunosti utrošio u reakciji.

#### 6.2.1.1. Analitičke metode

Koncentracije gemfibrozila i *p*-klorbenzojeve kiseline određivale su se na tekućinskom kromatografu visoke djelotvornosti prema metodama prethodno opisanim u ovom radu.

### 6.2.2. Rezultati

Odnos razgradnje gemfibrozila i *para*-klorbenzojeve kiseline pri različitim dozama ozona prikazan je na sljedećem dijagramu.



Slika 76. Određivanje  $k_{OH,GEM}$  metodom natjecateljske kinetike

Granice pogreške označavaju  $\pm 1s$

Pomoću iznosa nagiba pravca iz dijagrama na slici 76 i jednadžbe (6.4) izračunana je opažena bimolekulska konstanta brzine reakcije:

$$k_{\text{OH,GEM}} = 14,4 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \quad (6.5)$$

### 6.2.3. Zaključak

U literaturi, bimolekulska konstanta za reakciju gemfibrozila s  $\cdot\text{OH}$  radikalima određena je tehnikom pulsne radiolize i iznosi  $(10,0 \pm 0,6) \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  [150]. U ovom radu vrijednost bimolekulske konstante dobivena je natjecateljskom kinetikom pomoću  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  postupka gdje je primijenjena koncentracija  $\text{H}_2\text{O}_2$  dovoljno visoka da se može pretpostaviti da će se reakcija odvijati primarno s  $\cdot\text{OH}$  radikalima, odnosno da se spriječi interferencija direktne reakcije ozona s gemfibrozilom. Uz primjenu slične metode, u radu Uslu i dr. [153] dobivena je vrijednost  $(13,1 \pm 1,8) \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Vrijednosti dobivene natjecateljskom kinetikom više su od one dobivene pulsnom radiolizom, koja se smatra jednom od najpreciznijih tehnika u određivanju ovih vrsta konstanti brzina reakcija, ali su iste razine magnitude te se mogu uspoređivati. S obzirom na to da je reakcija gemfibrozila s ozonom vrlo brza, postoji nesigurnost da je viša vrijednost konstante dobivena radi kontribucije brze i direktne reakcije s ozonom.

### 6.3. Određivanje doprinosa $\cdot\text{OH}$ radikala u razgradnji

Razgradnja onečišćivala uslijed procesa ozonizacije može se opisati sljedećom jednadžbom [156]:

$$\ln \left( \frac{[\text{GEM}]_t}{[\text{GEM}]_0} \right) = -k''_{\text{O}_3,\text{GEM}} \int_0^t [\text{O}_3] dt - k''_{\cdot\text{OH},\text{GEM}} \int_0^t [\cdot\text{OH}] dt \quad (6.6)$$

gdje je  $[\text{GEM}]_t$ ,  $\text{mol L}^{-1}$ , koncentracija gemfibrozila u vremenu  $t$ ,  $[\text{GEM}]_0$ ,  $\text{mol L}^{-1}$ , početna koncentracija gemfibrozila,  $k''_{\text{O}_3,\text{GEM}}$ ,  $\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , konstanta brzine reakcije drugog reda gemfibrozila i ozona,  $k''_{\cdot\text{OH},\text{GEM}}$ ,  $\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , konstanta brzine reakcije drugog reda gemfibrozila i  $\cdot\text{OH}$  radikala.

Integral  $\int_0^t [\text{O}_3] dt$  predstavlja koncentraciju  $\text{O}_3$  integriranu u vremenu  $t$ , a naziva se još i *izloženost ozonu* (engl. *ozone exposure*).

Integral  $\int_0^t [\cdot\text{OH}] dt$  predstavlja koncentraciju  $\cdot\text{OH}$  radikala integriranu u vremenu  $t$ , a naziva se još i *izloženost  $\cdot\text{OH}$  radikalima* (engl.  *$\cdot\text{OH}$  exposure*).

Udio oksidacije gemfibrozila putem reakcije s  $\cdot\text{OH}$  radikalima  $f_{\text{OH,GEM}(t)}$  računa se iz sljedećeg izraza:.

$$f_{\text{OH,GEM}(t)} = \frac{k_{\text{OH,GEM}}'' \int_0^t [\cdot\text{OH}] dt}{k_{\text{O}_3,\text{GEM}}'' \int_0^t [\text{O}_3] dt + k_{\text{OH,GEM}}'' \int_0^t [\cdot\text{OH}] dt} = \frac{1}{1 + \frac{k_{\text{O}_3,\text{GEM}}''}{k_{\text{OH,GEM}}''} \cdot \left( \frac{\int_0^t [\text{O}_3] dt}{\int_0^t [\cdot\text{OH}] dt} \right)} \quad (6.7)$$

gdje se  $\int_0^t [\text{O}_3] dt$  određuje direktnim mjerenjem koncentracije ozona u vremenu  $t$ , a

$\int_0^t [\cdot\text{OH}] dt$  mjerenjem pada koncentracije referentne tvari *para*-klorbenzojeve kiseline (*pCBA*)

prema jednadžbi (6.8):

$$\ln \left( \frac{[\text{pCBA}]_t}{[\text{pCBA}]_0} \right) = -k_{\text{OH,pCBA}}'' \int_0^t [\cdot\text{OH}] dt \quad (6.8)$$

S obzirom na to da gemfibrozil brzo reagira s ozonom ( $k_{\text{O}_3}'' > 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) te da vrijednost

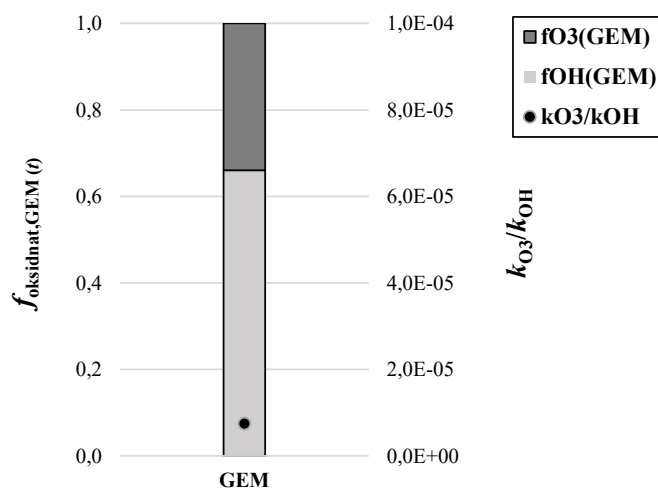
integrala  $\int_0^t [\text{O}_3] dt$  nije moguće eksperimentalno odrediti,  $f_{\text{OH,GEM}(t)}$  računa se iz jednadžbe

(6.9) koja je dobivena supstitucijom jednadžbi (6.6) i (6.8) u jednadžbu (6.7) [157].

$$f_{\text{OH,GEM}(t)} = \frac{\frac{k_{\text{OH,GEM}}''}{k_{\text{OH,pCBA}}''} \ln \left( \frac{[\text{pCBA}]_t}{[\text{pCBA}]_0} \right)}{\ln \left( \frac{[\text{GEM}]_t}{[\text{GEM}]_0} \right)} \quad (6.9)$$

### 6.3.1. Rezultati

Iz jednadžbe (6.9) procijenjen je udio  $\cdot\text{OH}$  radikala i ozona u razgradnji gemfibrozila te je prikazan na slici 77.



Slika 77. Udjeli  $\cdot\text{OH}$  radikala i  $\text{O}_3$  u razgradnji gemfibrozila

Dobivena vrijednost  $f_{\text{OH}} = 0,66$  pri dozi ozona  $50 \mu\text{M}$  ukazuje da se gemfibrozil dominantno razgrađuje reakcijom s  $\cdot\text{OH}$  radikalima, dok je omjer konstanti brzina reakcija  $k_{\text{O}_3}/k_{\text{OH}}$  jednak  $7,43 \times 10^{-6}$ .

# 7.

## RAZGRADNJA EPOKSIKONAZOLA PRIMJENOM OZONA

### 7.1. Razgradnja epoksikonazola u reakciji s ozonom

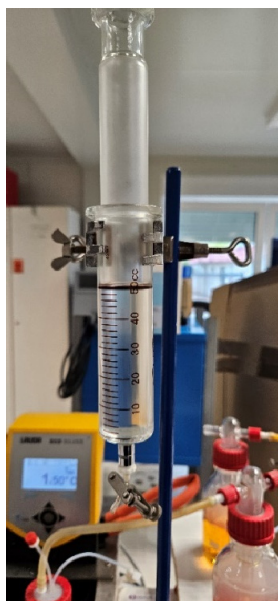
#### 7.1.1. Materijali i metode

Razgradnja epoksikonazola u reakciji s ozonom provedena je uz dozu ozona koja je u suvišku minimalno 20 puta u odnosu na koncentraciju EPX. Kao hvatač  $\cdot\text{OH}$  radikala dodan je *t*-BuOH.

Osnovna otopina epoksikonazola koncentracije  $0,030 \text{ mmol L}^{-1}$  pripremala se prema proceduri opisanoj u poglavlju 5.1.1.

Ekperimenti su provedeni u staklenoj šprici volumena 50 mL kako bi se minimizirao prostor iznad kapljevine u kojem postoji mogućnost izmjene plinova (ozona) (Slika 78). Radnoj otopini epoksikonazola dodan je određeni volumen osnovne otopine ozona (početak reakcije) da bi ukupan volumen bio 50 mL. Kao hvatač  $\cdot\text{OH}$  radikala dodan je *t*-BuOH (CAS 75-65-0, BDH Prolabo, 99+%) ( $10 \text{ mmol L}^{-1}$ ). Radna otopina EPX, uz dodani *t*-BuOH, i osnovna otopina ozona miješale su se tako da njihove koncentracije budu  $4 \mu\text{mol L}^{-1}$ , odnosno  $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ .

Uzorci za određivanje koncentracije epoksikonazola uzimani su u određenim vremenskim intervalima do ukupnog vremena od 30 min. i u njih je dodan natrijev tiosulfat pentahidrat (CAS 10102-17-7, Kemika) radi zaustavljanja daljnjih reakcija ozona.



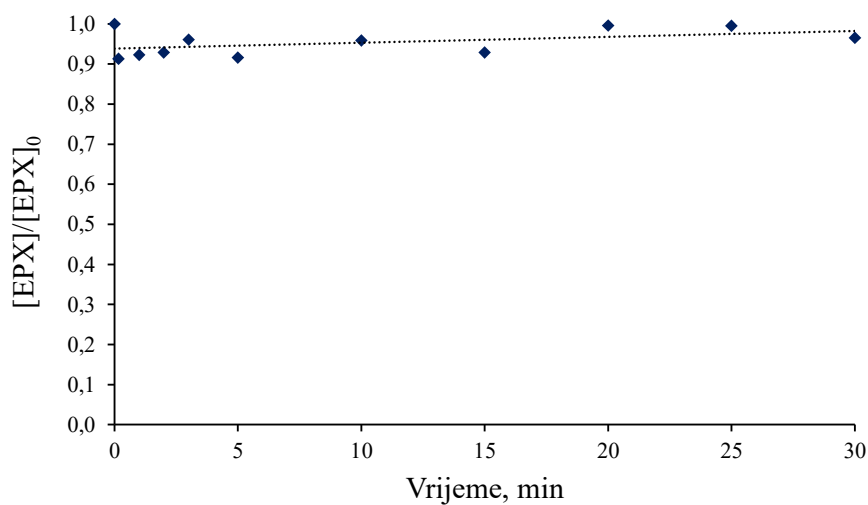
Slika 78. Provedba eksperimenta u šprici

#### 7.1.1.1. Analitičke metode

Koncentracija epoksikonazola određivala se na tekućinskom kromatografu visoke djelotvornosti prema metodi opisanoj u poglavlju 5.1.2.

#### 7.1.2. Rezultati

Rezultati eksperimenta s ciljem određivanja razgradnje epoksikonazola u reakciji s ozonom prikazani su u sljedećem dijagramu.



Slika 79. Koncentracije epoksikonazola u vremenu tijekom reakcije s ozonom

### 7.1.3. Zaključak

Ispitivanja razgradnje epoksikonazola u reakciji s ozonom pokazala su da epoksikonazol spada u skupinu spojeva koji vrlo sporo reagiraju s ozonom ili zbog svoje strukture i karakteristika uopće ne reagiraju. Prisutnost klora i fluora na aromatskim prstenima vjerojatno pridonosi značajnom smanjenju reaktivnosti naspram ozona [141]. Istraživanja provedena na drugim pesticidima iz skupine triazola (tebukonazol, tetrakonazol i difenokonazol) također su rezultirala slabom ili nikakvom reaktivnošću s molekulom ozona [158].

## 7.2. Kinetika razgradnje epoksikonazola u reakciji s $\cdot\text{OH}$ radikalima

### 7.2.1. Materijali i metode

Bimolekulska konstanta brzine reakcije epoksikonazola s  $\cdot\text{OH}$  radikalima određena je metodom natjecateljske kinetike uz primjenu *para*-klorbenzojeve kiseline kao referentne tvari. Kako bi se spriječila reakcija s ozonom, u otopinu je dodana visoka koncentracija vodikova peroksida koji brzo dekomponira ozon u  $\cdot\text{OH}$  radikale (jednadžba (2.42)).

Konstanta brzine reakcije EPX s  $\cdot\text{OH}$  radikalima ( $k_{\text{OH,EPX}}$ ) određuje se pomoću sljedeće jednadžbe:

$$\ln\left(\frac{[\text{EPX}]}{[\text{EPX}]_0}\right) = \ln\left(\frac{[p\text{CBA}]}{[p\text{CBA}]_0}\right) \frac{k_{\text{OH,EPX}}}{k_{\text{OH,pCBA}}} \quad (7.1)$$

gdje su  $[\text{EPX}]$  i  $[p\text{CBA}]$  koncentracije epoksikonazola i *para*-klorbenzojeve kiseline nakon primjene različitih doza ozona, a  $[\text{EPX}]_0$  i  $[p\text{CBA}]_0$  početne koncentracije epoksikonazola i *para*-klorbenzojeve kiseline. Opažena konstanta brzine reakcije drugog reda ( $k_{\text{OH,EPX}}$ ) određuje se iz dijagrama  $\ln([\text{EPX}]/[\text{EPX}]_0)/\ln([p\text{CBA}]/[p\text{CBA}]_0)$  preko nagiba pravca  $k_{\text{OH,EPX}}/k_{\text{OH,pCBA}}$ .

Osnovna otopina EPX koncentracije  $0,040 \text{ mmol L}^{-1}$  pripremla se prema proceduri opisanoj u poglavlju 5.2.1.1

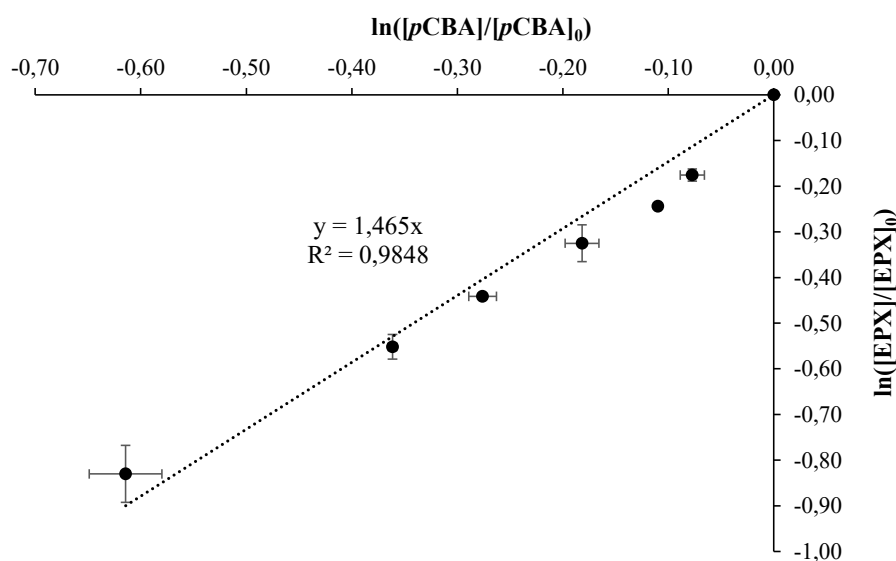
Provedba eksperimentalnog rada identična je prethodno opisanoj u poglavlju 6.2.1.

### 7.2.1.1. Analitičke metode

Koncentracije epoksikonazola i *p*-klorbenzojeve kiseline određivale su se na tekućinskom kromatografu visoke djelotvornosti prema metodama prethodno opisanim u ovom radu.

### 7.2.2. Rezultati

Odnos razgradnje epoksikonazola i *para*-klorbenzojeve kiseline pri različitim dozama ozona prikazan je na sljedećem dijagramu.



Slika 80. Određivanje  $k_{OH,EPX}$  metodom natjecateljske kinetike

Granice pogreške označavaju  $\pm 1s$

Pomoću iznosa nagiba pravca iz dijagrama na slici 80 i jednadžbe (7.1) izračunana je opažena bimolekulska konstanta brzine reakcije:

$$k_{OH,EPX} = 7,33 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \quad (7.2)$$

### 7.2.3. Zaključak

U dosadašnjem pregledu literature, nije pronađen podatak o vrijednosti bimolekulske konstante brzine reakcije epoksikonazola s  $\cdot\text{OH}$  radikalima te je dobivenu vrijednost nemoguće uspoređivati. Međutim, može se pretpostaviti, zbog složenosti reakcijskih mehanizama, da je dobivena vrijednost viša od stvarne vrijednosti, ali se dobivena magnituda reakcije može smatrati pouzdanom.



# 8.

## RASPRAVA I ZAKLJUČCI

Istraživanje koje je provedeno u sklopu ove disertacije bavi se uklanjanjem dvaju mikrozagađivala iz vode naprednim oksidacijskim postupcima (NOP), primjenom ultrazvuka visoke snage te ozona. Odabrana mikrozagađivala su gemfibrozil iz skupine farmaceutika i epoksikonazol iz skupine pesticida. Na temelju dobivenih rezultata, izvučeni su glavni zaključci koji su prezentirani u nastavku.

### 8.1. Učinkovitost ultrazvuka visoke snage pri razgradnji

#### Gemfibrozil

- Ultrazvuk visoke snage učinkovito razgrađuje gemfibrozil u vodi.
- Razgradnja gemfibrozila uglavnom se događa na međufaznoj granici između mjehurića i okolne kapljevine (slika 28).
- Razlika u dobivenim vrijednostima za konstante brzine reakcije i stupnjevi uklanjanja uz zasićenje različitim plinovima (1,25 puta veća uz zasićenje s Ar u odnosu na zasićenje s O<sub>2</sub>) sugerira veću količinu generiranih <sup>•</sup>OH radikala na međufaznoj granici uslijed viših temperatura koje nastaju prilikom urušavanja kavitacijskog mjehurića u atmosferi argona.
- Sonokemijska razgradnja gemfibrozila ne slijedi zakonitosti kinetike prvog reda, već kinetiku pseudo-prvog reda temeljenoj na heterogenosti sonokemijskog sustava.
- Metodom natjecateljske kinetike određene su bimolekulske konstante brzine reakcije pri različitim početnim koncentracijama GEM i pCBA (uz [GEM]<sub>0</sub> = 5 μM  $k_{OH,GEM} = 20,4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ; uz [GEM]<sub>0</sub> = 10 μM  $k_{OH,GEM} = 23,7 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) koje su približno dva puta veće od vrijednosti iz literature ( $(10,0 \pm 0,6) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [150], pulsna radioliza) vjerojatno zbog specifičnosti sonokemijske razgradnje u kojoj se spoj visoke hidrofobnosti, kakav je i

gemfibrozil, akumulira u međufaznoj zoni uz urušavajući mjehurić gdje biva podvrgnut i termolitičkoj razgradnji.

- Prisutnost hvatača radikala bitno smanjuje mogućnost za razgradnju GEM pomoću  $\cdot\text{OH}$  radikala te se smanjeni udio razgradnje može pripisati pirolitičkoj razgradnji u regijama uz sam kavitacijski mjehurić.

### Epoksikonazol

- Ultrazvuk visoke snage učinkovito razgrađuje epoksikonazol u vodi.
- Razgradnja epoksikonazola u najvećoj mjeri se događa na međufaznoj granici uz kavitacijski mjehurić gdje je znatno viša koncentracija hidroksilnih radikala.
- Zasićenje argonom rezultira većom opaženom vrijednosti za konstantu brzine reakcije (1,8 puta) u odnosu na zasićenje s  $\text{O}_2$  i većim stupnjem uklanjanja radi ekstremnijih uvjeta prisutnih pri imploziji kavitacijskog mjehurića.
- Sonokemijska razgradnja epoksikonazola ne slijedi zakonitosti kinetike prvog reda, već kinetiku pseudo-prvog reda temeljenoj na heterogenosti sonokemijskog sustava.
- Metodom natjecateljske kinetike određene su vrijednosti bimolekulske konstante brzine reakcije pri različitim početnim koncentracijama EPX i pCBA (uz  $[\text{EPX}]_0 = 5 \mu\text{M}$   $k_{\text{OH,EPX}} = 15,6 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ; uz  $[\text{EPX}]_0 = 10 \mu\text{M}$   $k_{\text{OH,GEM}} = 16,5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) za koje se može pretpostaviti da su od stvarne vrijednosti, međutim red veličine  $10^9$  može se smatrati pouzdanim.
- Prisutnost hvatača radikala smanjuje mogućnost za razgradnju EPX pomoću  $\cdot\text{OH}$  radikala, a navedeni udio razgradnje može se pripisati pirolitičkoj razgradnji u regijama uz sam kavitacijski mjehurić. U odnosu na GEM, taj udio je manji, vjerojatno zbog manjeg stupnja hidrofobnosti EPX te smanjene prisutnosti na međufaznoj granici uz kavitacijski mjehurić.

## **8.2. Učinkovitost primjene ozona pri razgradnji**

### Gemfibrozil

- Primjena ozona pri razgradnji gemfibrozila pokazala se učinkovitom.
- Gemfibrozil spada u skupinu spojeva koji vrlo brzo reagiraju s ozonom. U ovom istraživanju metodom natjecateljske kinetike dobivena je konstanta brzine reakcije gemfibrozila s ozonom  $k_{\text{O}_3,\text{GEM}} = 10,7 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  i ta vrijednost može se uspoređivati s vrijednostima dobivenim u drugim istraživanjima.

- Put razgradnje gemfibrozila s  $\cdot\text{OH}$  radikalima opisan je dobivenom opaženom bimolekulskom konstantom brzine u iznosu  $k_{\text{OH,GEM}} = 14,4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , koja je viša, ali se po iznosu magnitude može uspoređivati s vrijednostima iz literature. S obzirom na to da je reakcija gemfibrozila s ozonom vrlo brza, postoji nesigurnost da je viša vrijednost konstante dobivena radi kontribucije brze i direktne reakcije s ozonom.
- Dobivena vrijednost udjela razgradnje gemfibrozila u reakciji s  $\cdot\text{OH}$  radikalima  $f_{\cdot\text{OH}} = 0,66$  pri dozi ozona  $50 \mu\text{M}$  ukazuje da se gemfibrozil dominantno razgrađuje reakcijom s  $\cdot\text{OH}$  radikalima.

### Epoksikonazol

- Primjena ozona pri razgradnji epoksikonazola pokazala se učinkovitom.
- Ispitivanja razgradnje epoksikonazola u reakciji s ozonom pokazala su da epoksikonazol spada u skupinu spojeva koji vrlo sporo reagiraju s ozonom ili zbog svoje strukture i karakteristika uopće ne reagiraju.
- Razgradnja epoksikonazola pri primjeni ozona događa se putem razgradnje s  $\cdot\text{OH}$  radikalima pri čemu je dobivena opažena bimolekulska konstanta brzine reakcije  $k_{\text{OH,EPX}} = 7,33 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

## Popis literature

- [1] Wang Z, Walker GW, Muir DCG, Nagatani-Yoshida K. Toward a Global Understanding of Chemical Pollution: A First Comprehensive Analysis of National and Regional Chemical Inventories. *Environmental Science & Technology*. 2020;54(5):2575–84.
- [2] van Dijk J, Gustavsson M, Dekker SC, van Wezel AP. Towards ‘one substance – one assessment’: An analysis of EU chemical registration and aquatic risk assessment frameworks. *Journal of Environmental Management*. 2021;280:111692.
- [3] Daughton CG. Non-regulated water contaminants: Emerging research. *Environmental Impact Assessment Review*. 2004;24(7–8):711–32.
- [4] Gago-Ferrero P, Krettek A, Fischer S, Wiberg K, Ahrens L. Suspect Screening and Regulatory Databases: A Powerful Combination to Identify Emerging Micropollutants. *Environmental Science and Technology*. 2018;52(12):6881–94.
- [5] Stuart ME, Manamsa K, Talbot JC, Crane EJ. Emerging contaminants in groundwater. *British Geological Survey Open Report, OR/11/013*. 123pp; 2011.
- [6] Richardson SD, Kimura SY. Water analysis: Emerging contaminants and current issues. *Analytical Chemistry*. 2020;92(1):473–505.
- [7] Sushma, Kumari M, Saroha AK. Performance of various catalysts on treatment of refractory pollutants in industrial wastewater by catalytic wet air oxidation: A review. *Journal of Environmental Management*. 2018;228:169–88.
- [8] Rathi BS, Kumar PS, Show PL. A review on effective removal of emerging contaminants from aquatic systems: Current trends and scope for further research. *Journal of Hazardous Materials*. 2021;409:124413.
- [9] Nika MC, Ntaiou K, Elytis K, Thomaidi VS, Gatidou G, Kalantzi OI, et al. Wide-scope target analysis of emerging contaminants in landfill leachates and risk assessment using Risk Quotient methodology. *Journal of Hazardous Materials*. 2020;394:122493.
- [10] Bexfield LM, Belitz K, Lindsey BD, Toccalino PL, Nowell LH. Pesticides and Pesticide Degradates in Groundwater Used for Public Supply across the United States: Occurrence and Human-Health Context. *Environmental Science & Technology*. 2021;55(1):362–72.
- [11] Richardson SD. Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. *Analytical Chemistry*. 2007;79(12):4295–324.

- [12] Westerhoff P, Yoon Y, Snyder S, Wert E. Fate of Endocrine-Disruptor, Pharmaceutical, and Personal Care Product Chemicals during Simulated Drinking Water Treatment Processes. *Environmental Science & Technology*. 2005;39(17):6649–63.
- [13] Tröger R, Ren H, Yin D, Postigo C, Nguyen P-D, Baduel C, et al. What's in the water? – Target and suspect screening of contaminants of emerging concern in raw water and drinking water from Europe and Asia. *Water Research*. 2021;117099.
- [14] Gago-Ferrero P, Schymanski EL, Hollender J, Thomaidis NS. Nontarget Analysis of Environmental Samples Based on Liquid Chromatography Coupled to High Resolution Mass Spectrometry (LC-HRMS). *Comprehensive Analytical Chemistry*. 2016;71:381–403.
- [15] Hollender J, Schymanski EL, Singer HP, Ferguson PL. Nontarget Screening with High Resolution Mass Spectrometry in the Environment: Ready to Go? *Environmental Science and Technology*. 2017;51(20):11505–12.
- [16] Loos R, Gawlik BM, Locoro G, Rimaviciute E, Contini S, Bidoglio G. EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters. *Environmental Pollution*. 2009;157(2):561–8.
- [17] Alygizakis NA, Besselink H, Paulus GK, Oswald P, Hornstra LM, Oswaldova M, et al. Characterization of wastewater effluents in the Danube River Basin with chemical screening, in vitro bioassays and antibiotic resistant genes analysis. *Environment International*. 2019;127:420–9.
- [18] Gurung K, Ncibi MC, Sillanpää M. Removal and fate of emerging organic micropollutants (EOMs) in municipal wastewater by a pilot-scale membrane bioreactor (MBR) treatment under varying solid retention times. *Science of the Total Environment*. 2019;667:671–80.
- [19] Andreozzi R, Caprio V, Insola A, Marotta R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*. 1999;53(1):51–9.
- [20] Dewil R, Mantzavinos D, Poullos I, Rodrigo MA. New perspectives for Advanced Oxidation Processes. *Journal of Environmental Management*. 2017;195:93–9.
- [21] Pauciullo P, Marotta G, Rubba P, Cortese C, Caruso MG, Gnasso A, et al. Serum lipoproteins, apolipoproteins and very low density lipoprotein subfractions during 6-month fibrate treatment in primary hypertriglyceridaemia. *Journal of Internal Medicine*.

- 1990;228(5):425–30.
- [22] Roy A, Pahan K. Gemfibrozil, stretching arms beyond lipid lowering. *Immunopharmacology and immunotoxicology*. 2009;31(3):339–51.
- [23] Alapi EM, Fischer J. Table of Selected Analogue Classes. In: Fischer J, Ganellin CR, editors. *Analogue-based Drug Discovery*. Wiley-VCH; 2006. p. 441–552.
- [24] Fuentes A V, Pineda MD, Venkata KCN. *Comprehension of Top 200 Prescribed Drugs in the US as a Resource for Pharmacy Teaching, Training and Practice*. Pharmacy (Basel, Switzerland). 2018;6(2).
- [25] OECD. *Health at a Glance 2021*. Paris: OECD Publishing; 2021. 272 p. (Health at a Glance).
- [26] Paxéus N. Removal of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs), gemfibrozil, carbamazepine, b-blockers, trimethoprim and triclosan in conventional wastewater treatment plants in five EU countries and their discharge to the aquatic environment. *Water Science and Technology*. 2004;50(5):253–60.
- [27] Fabbri D, Maurino V, Minella M, Minero C, Vione D. Modelling the photochemical attenuation pathways of the fibrate drug gemfibrozil in surface waters. *Chemosphere*. 2017;170:124–33.
- [28] Araujo L, Villa N, Camargo N, Bustos M, García T, Prieto A de J. Persistence of gemfibrozil, naproxen and mefenamic acid in natural waters. *Environmental Chemistry Letters*. 2011;9(1):13–8.
- [29] Lee G, Lee S, Ha N, Kho Y, Park K, Kim P, et al. Effects of gemfibrozil on sex hormones and reproduction related performances of *Oryzias latipes* following long-term (155 d) and short-term (21 d) exposure. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2019;173:174–81.
- [30] Gomez Cortes L, Marinov D, Sanseverino I, Navarro Cuenca A, Niegowska M, Porcel Rodriguez E, et al. Selection of substances for the 4th Watch List under the Water Framework Directive. Luxembourg: Publications Office of the European Union; 2022.
- [31] Haynes WM, editor. *Physical Constants of Organic Compounds*. In: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 97th ed. CRC Press; 2017. p. (3-1)-(3-579).
- [32] Luner PE, Babu SR, Radebaugh GW. *The Effects of Bile Salts and Lipids on the*

- Physicochemical Behavior of Gemfibrozil. *Pharmaceutical Research*. 1994;11(12):1755–60.
- [33] Snyder SA, Adham S, Redding AM, Cannon FS, DeCarolis J, Oppenheimer J, et al. Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination*. 2007;202(1–3):156–81.
- [34] Khan SJ, Ongerth JE. Modelling of pharmaceutical residues in Australian sewage by quantities of use and fugacity calculations. *Chemosphere*. 2004;54(3):355–67.
- [35] Baken KA, Sjerps RMA, Schriks M, van Wezel AP. Toxicological risk assessment and prioritization of drinking water relevant contaminants of emerging concern. *Environment International*. 2018;118:293–303.
- [36] Carmona E, Andreu V, Picó Y. Occurrence of acidic pharmaceuticals and personal care products in Turia River Basin: From waste to drinking water. *Science of The Total Environment*. 2014;484(1):53–63.
- [37] Benotti MJ, Trenholm RA, Vanderford BJ, Holady JC, Stanford BD, Snyder SA. Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Compounds in U.S. Drinking Water. *Environmental Science & Technology*. 2009;43(3):597–603.
- [38] Sodré FF, Sampaio TR. Development and application of a SPE-LC-QTOF method for the quantification of micropollutants of emerging concern in drinking waters from the Brazilian capital. *Emerging Contaminants*. 2020;6:72–81.
- [39] Morasch B, Bonvin F, Reiser H, Grandjean D, de Alencastro LF, Perazzolo C, et al. Occurrence and fate of micropollutants in the Vidy Bay of Lake Geneva, Switzerland. Part II: Micropollutant removal between wastewater and raw drinking water. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 2010;29(8):1658–68.
- [40] Ebele AJ, Oluseyi T, Drage DS, Harrad S, Abou-Elwafa Abdallah M. Occurrence, seasonal variation and human exposure to pharmaceuticals and personal care products in surface water, groundwater and drinking water in Lagos State, Nigeria. *Emerging Contaminants*. 2020;6:124–32.
- [41] Bayen S, Estrada ES, Juhel G, Kit LW, Kelly BC. Pharmaceutically active compounds and endocrine disrupting chemicals in water, sediments and mollusks in mangrove ecosystems from Singapore. *Marine Pollution Bulletin*. 2016;109(2):716–22.
- [42] Korkmaz NE, Caglar NB, Aksu A. Presence and distribution of selected pharmaceutical

- compounds in water and surface sediment of the Golden Horn Estuary, Sea of Marmara, Turkey. *Regional Studies in Marine Science*. 2022;51:102221.
- [43] Nödler K, Voutsas D, Licha T. Polar organic micropollutants in the coastal environment of different marine systems. *Marine Pollution Bulletin*. 2014;85(1):50–9.
- [44] Lin Y-C, Lai WW-P, Tung H, Lin AY-C. Occurrence of pharmaceuticals, hormones, and perfluorinated compounds in groundwater in Taiwan. *Environmental Monitoring and Assessment*. 2015;187(5):256.
- [45] Doummar J, Aoun M. Occurrence of selected domestic and hospital emerging micropollutants on a rural surface water basin linked to a groundwater karst catchment. *Environmental Earth Sciences*. 2018;77(9):351.
- [46] Guruge KS, Goswami P, Tanoue R, Nomiyama K, Wijesekara RGS, Dharmaratne TS. First nationwide investigation and environmental risk assessment of 72 pharmaceuticals and personal care products from Sri Lankan surface waterways. *Science of The Total Environment*. 2019;690:683–95.
- [47] Jiang J-J, Lee C-L, Fang M-D, Tu B-W, Liang Y-J. Impacts of Emerging Contaminants on Surrounding Aquatic Environment from a Youth Festival. *Environmental Science & Technology*. 2015;49(2):792–9.
- [48] Kim SD, Cho J, Kim IS, Vanderford BJ, Snyder SA. Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. *Water Research*. 2007;41(5):1013–21.
- [49] Lai WWP, Lin YC, Tung HH, Lo SL, Lin AYC. Occurrence of pharmaceuticals and perfluorinated compounds and evaluation of the availability of reclaimed water in Kinmen. *Emerging Contaminants*. 2016;2(3):135–44.
- [50] Zhao J-L, Ying G-G, Wang L, Yang J-F, Yang X-B, Yang L-H, et al. Determination of phenolic endocrine disrupting chemicals and acidic pharmaceuticals in surface water of the Pearl Rivers in South China by gas chromatography–negative chemical ionization–mass spectrometry. *Science of The Total Environment*. 2009;407(2):962–74.
- [51] Yan Q, Zhang Y-X, Kang J, Gan X-M, Xu-Y P, Guo J-S, et al. A Preliminary Study on the Occurrence of Pharmaceutically Active Compounds in the River Basins and Their Removal in Two Conventional Drinking Water Treatment Plants in Chongqing, China. *Clean– Soil, Air, Water*. 2015;43(6):794–803.



- [52] Lv M, Sun Q, Hu A, Hou L, Li J, Cai X, et al. Pharmaceuticals and personal care products in a mesoscale subtropical watershed and their application as sewage markers. *Journal of Hazardous Materials*. 2014;280:696–705.
- [53] Loos R, Locoro G, Contini S. Occurrence of polar organic contaminants in the dissolved water phase of the Danube River and its major tributaries using SPE-LC-MS2 analysis. *Water Research*. 2010;44(7):2325–35.
- [54] Boleda MR, Galceran MT, Ventura F. Validation and uncertainty estimation of a multiresidue method for pharmaceuticals in surface and treated waters by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 2013;1286:146–58.
- [55] Cantwell MG, Katz DR, Sullivan JC, Shapley D, Lipscomb J, Epstein J, et al. Spatial patterns of pharmaceuticals and wastewater tracers in the Hudson River Estuary. *Water Research*. 2018;137:335–43.
- [56] Doummar J, Aoun M. Assessment of the origin and transport of four selected emerging micropollutants sucralose, Acesulfame-K, gemfibrozil, and iohexol in a karst spring during a multi-event spring response. *Journal of Contaminant Hydrology*. 2018;215:11–20.
- [57] Bendz D, Paxéus NA, Ginn TR, Loge FJ. Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Höje River in Sweden. *Journal of Hazardous Materials*. 2005;122(3):195–204.
- [58] Kosma CI, Lambropoulou DA, Albanis TA. Investigation of PPCPs in wastewater treatment plants in Greece: Occurrence, removal and environmental risk assessment. *Science of The Total Environment*. 2014;466–467:421–38.
- [59] Hapeshi E, Gros M, Lopez-Serna R, Boleda M-R, Ventura F, Petrovic M, et al. Licit and Illicit Drugs in Urban Wastewater in Cyprus. *Clean – Soil, Air, Water*. 2015;43(9):1272–8.
- [60] Santos LHMLM, Gros M, Rodriguez-Mozaz S, Delerue-Matos C, Pena A, Barceló D, et al. Contribution of hospital effluents to the load of pharmaceuticals in urban wastewaters: Identification of ecologically relevant pharmaceuticals. *Science of The Total Environment*. 2013;461–462:302–16.
- [61] Terzić S, Senta I, Ahel M, Gros M, Petrović M, Barcelo D, et al. Occurrence and fate of

- emerging wastewater contaminants in Western Balkan Region. *Science of the Total Environment*. 2008;399(1–3):66–77.
- [62] Bueno MJM, Agüera A, Hernando MD, Gómez MJ, Fernández-Alba AR. Evaluation of various liquid chromatography-quadrupole-linear ion trap-mass spectrometry operation modes applied to the analysis of organic pollutants in wastewaters. *Journal of Chromatography A*. 2009;1216(32):5995–6002.
- [63] Díaz-Garduño B, Pintado-Herrera MG, Biel-Maeso M, Rueda-Márquez JJ, Lara-Martín PA, Perales JA, et al. Environmental risk assessment of effluents as a whole emerging contaminant: Efficiency of alternative tertiary treatments for wastewater depuration. *Water Research*. 2017;119:136–49.
- [64] Ginebreda A, Jelić A, Petrović M, López de Alda M, Barceló D. New indexes for compound prioritization and complexity quantification on environmental monitoring inventories. *Environmental Science and Pollution Research*. 2012;19(4):958–70.
- [65] Al Aukidy M, Verlicchi P, Voulvoulis N. A framework for the assessment of the environmental risk posed by pharmaceuticals originating from hospital effluents. *Science of The Total Environment*. 2014;493:54–64.
- [66] Lin AY-C, Tsai YT. Occurrence of pharmaceuticals in Taiwan's surface waters: Impact of waste streams from hospitals and pharmaceutical production facilities. *Science of The Total Environment*. 2009;407(12):3793–802.
- [67] Quinn B, Gagné F, Blaise C. An investigation into the acute and chronic toxicity of eleven pharmaceuticals (and their solvents) found in wastewater effluent on the cnidarian, *Hydra attenuata*. *Science of The Total Environment*. 2008;389(2–3):306–14.
- [68] Zurita JL, Repetto G, Jos A, Salguero M, López-Artíguez M, Cameán AM. Toxicological effects of the lipid regulator gemfibrozil in four aquatic systems. *Aquatic toxicology (Amsterdam, Netherlands)*. 2007;81(1):106–15.
- [69] Isidori M, Nardelli A, Pascarella L, Rubino M, Parrella A. Toxic and genotoxic impact of fibrates and their photoproducts on non-target organisms. *Environment International*. 2007;33(5):635–41.
- [70] Almeida AR, Jesus F, Henriques JF, Andrade TS, Barreto Â, Koba O, et al. The role of humic acids on gemfibrozil toxicity to zebrafish embryos. *Chemosphere*. 2019;220:556–64.

- [71] European Food Safety Authority (EFSA). Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance epoxiconazole. *EFSA Journal*. 2008;6(7):1–80.
- [72] Taxvig C, Hass U, Axelstad M, Dalgaard M, Boberg J, Andeasen HR, et al. Endocrine-Disrupting Activities In Vivo of the Fungicides Tebuconazole and Epoxiconazole. *Toxicological Sciences*. 2007;100(2):464–73.
- [73] Li Y, Zhang J, Peng B, Li S, Gao H, Zhou W. Determination of triazole pesticides in rat blood by the combination of ultrasound-enhanced temperature-controlled ionic liquid dispersive liquid–liquid microextraction coupled to high-performance liquid chromatography. *Analytical Methods*. 2013;5(9):2241–8.
- [74] Berenzen N, Hümmer S, Liess M, Schulz R. Pesticide Peak Discharge from Wastewater Treatment Plants into Streams During the Main Period of Insecticide Application: Ecotoxicological Evaluation in Comparison to Runoff. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 2003;70(5):891–7.
- [75] Caldas SS, Bolzan CM, Guilherme JR, Silveira MAK, Escarrone ALV, Primel EG. Determination of pharmaceuticals, personal care products, and pesticides in surface and treated waters: method development and survey. *Environmental Science and Pollution Research*. 2013;20(8):5855–63.
- [76] Dong H, Xu L, Mao Y, Wang Y, Duan S, Lian J, et al. Effective abatement of 29 pesticides in full-scale advanced treatment processes of drinking water: From concentration to human exposure risk. *Journal of Hazardous Materials*. 2021;403:123986.
- [77] De Liguoro M, Bona MD, Gallina G, Capolongo F, Gallochio F, Binato G, et al. A monitoring of chemical contaminants in waters used for field irrigation and livestock watering in the Veneto region (Italy), using bioassays as a screening tool. *Environmental Science and Pollution Research*. 2014;21(5):3546–57.
- [78] Vera-Candioti J, Araujo PI, Huerga IR, Rojas DE, Cristos DS, Malmantile AD. Pesticides detected in surface and groundwater from agroecosystems in the Pampas region of Argentina: occurrence and ecological risk assessment. *Environmental Monitoring and Assessment*. 2021;193(10):689.
- [79] Xu L, Granger C, Dong H, Mao Y, Duan S, Li J, et al. Occurrences of 29 pesticides in

- the Huangpu River, China: Highest ecological risk identified in Shanghai metropolitan area. *Chemosphere*. 2020;251:126411.
- [80] Necibi M, Saadaoui H, Atayat A, Mzoughi N. Determination of Triazole Pesticides in the Surface Water of the Medjerda River, Tunisia. *Analytical Letters*. 2020;54(4):742–59.
- [81] Branchet P, Cadot E, Fenet H, Sebag D, Ngatcha BN, Borrell-Estupina V, et al. Polar pesticide contamination of an urban and peri-urban tropical watershed affected by agricultural activities (Yaoundé, Center Region, Cameroon). *Environmental Science and Pollution Research*. 2018;25(18):17690–715.
- [82] Moschet C, Wittmer I, Simovic J, Junghans M, Piazzoli A, Singer H, et al. How a Complete Pesticide Screening Changes the Assessment of Surface Water Quality. *Environmental Science & Technology*. 2014;48(10):5423–32.
- [83] Kern S, Singer H, Hollender J, P. Schwarzenbach R, Fenner K. Assessing Exposure to Transformation Products of Soil-Applied Organic Contaminants in Surface Water: Comparison of Model Predictions and Field Data. *Environmental Science & Technology*. 2011;45(7):2833–41.
- [84] Tauchnitz N, Kurzius F, Rupp H, Schmidt G, Hauser B, Schrödter M, et al. Assessment of pesticide inputs into surface waters by agricultural and urban sources - A case study in the Querne/Weida catchment, central Germany. *Environmental Pollution*. 2020;267:115186.
- [85] Polard T, Jean S, Gauthier L, Laplanche C, Merlina G, Sánchez-Pérez JM, et al. Mutagenic impact on fish of runoff events in agricultural areas in south-west France. *Aquatic Toxicology*. 2011;101(1):126–34.
- [86] Magali B, Sylvain L, Eric C. Litter breakdown for ecosystem integrity assessment also applies to streams affected by pesticides. *Hydrobiologia*. 2016;773(1):87–102.
- [87] Kucuk E, Pilevneli T, Onder Erguven G, Aslan S, Olgun EÖ, Canlı O, et al. Occurrence of micropollutants in the Yesilirmak River Basin, Turkey. *Environmental Science and Pollution Research*. 2021;28(19):24830–46.
- [88] de Castro Lima JAM, Labanowski J, Bastos MC, Zanella R, Prestes OD, de Vargas JPR, et al. “Modern agriculture” transfers many pesticides to watercourses: a case study of a representative rural catchment of southern Brazil. *Environmental Science and Pollution*

- Research. 2020;27(10):10581–98.
- [89] Rämö RA, van den Brink PJ, Ruepert C, Castillo LE, Gunnarsson JS. Environmental risk assessment of pesticides in the River Madre de Dios, Costa Rica using PERPEST, SSD, and msPAF models. *Environmental Science and Pollution Research*. 2018;25(14):13254–69.
- [90] Berenzen N, Lentzen-Godding A, Probst M, Schulz H, Schulz R, Liess M. A comparison of predicted and measured levels of runoff-related pesticide concentrations in small lowland streams on a landscape level. *Chemosphere*. 2005;58(5):683–91.
- [91] Kaziem AE, Gao B, Li L, Zhang Z, He Z, Wen Y, et al. Enantioselective bioactivity, toxicity, and degradation in different environmental mediums of chiral fungicide epoxiconazole. *Journal of Hazardous Materials*. 2020;386:121951.
- [92] Roman DL, Voiculescu DI, Ostafe V, Ciorsac A, Isvoran A. A review of the toxicity of triazole fungicides approved to be used in European Union to the soil and aqueous environment. *Ovidius University Annals of Chemistry*. 2022;33(2):113–20.
- [93] Liu C, Wang B, Diao J, Zhou Z. Enantioselective toxicity and bioaccumulation of epoxiconazole enantiomers to the green alga *Scenedesmus obliquus*. *RSC Advances*. 2016;6(64):59842–50.
- [94] Amara A, Quiniou F, Durand G, El Bour M, Boudabous A, Hourmant A. Toxicity of Epoxiconazole to the Marine Diatom *Chaetoceros calcitrans*: Influence of Growth Conditions and Algal Development Stage. *Water, Air, & Soil Pollution*. 2013;224(2):1417.
- [95] Parsons S, editor. *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*. IWA Publishing; 2004. 368 p.
- [96] Patel M, Kumar R, Kishor K, Mlsna T, Pittman CU, Mohan D. Pharmaceuticals of Emerging Concern in Aquatic Systems: Chemistry, Occurrence, Effects, and Removal Methods. *Chemical Reviews*. 2019;119(6):3510–673.
- [97] Westerhoff P, Song R, Amy G, Minear R, Chelkowska K, Grasso D, et al. Applications of Ozone Decomposition Models. *Ozone: Science & Engineering*. 1997;19(1):55–73.
- [98] Acero JL, von Gunten U. Influence of Carbonate on the Ozone/Hydrogen Peroxide Based Advanced Oxidation Process for Drinking Water Treatment. *Ozone: Science & Engineering*. 2000;22(3):305–28.

- [99] Gallego-Juárez JA. High Power Ultrasound. In: Webster JG, editor. Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering. 1999.
- [100] Mason TJ, Lorimer JP. Applied Sonochemistry: Uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing. Wiley-VCH; 2002. 293 p.
- [101] Leighton TG. The Acoustic Bubble. Academic Press; 1994.
- [102] Hsieh D-Y, Plesset MS. Theory of Rectified Diffusion of Mass into Gas Bubbles. The Journal of the Acoustical Society of America. 1961;33(2):206–15.
- [103] Crum LA. Acoustic cavitation series: part five Rectified diffusion. Ultrasonics. 1984;22(5):215–23.
- [104] Flint EB, Suslick KS. The temperature of cavitation. Science. 1991;253(5026):1397–9.
- [105] Suslick KS. Sonoluminescence and Sonochemistry. In: Meyers RA, editor. Encyclopedia of Physical Science and Technology. 3rd editio. Academic Press; 2001. p. 363–76.
- [106] Lord Rayleigh. On the Pressure Developed in a Liquid During the Collapse of a Spherical Cavity. Philosophical magazine. 1917;34:94–8.
- [107] Plesset MS. The Dynamics of Cavitation Bubbles. Journal of Applied Mechanics. 1949;16(3):277–82.
- [108] Noltingk BE, Neppiras EA. Cavitation produced by Ultrasonics. Proceedings of the Physical Society Section B. 1950;63(9):674–85.
- [109] Neppiras EA, Noltingk BE. Cavitation Produced by Ultrasonics: Theoretical Conditions for the Onset of Cavitation. Proceedings of the Physical Society Section B. 1951;64(12):1032–8.
- [110] Poritsky H. The growth or collapse of a spherical bubble or cavity in a viscous fluid. In: Sternberg E, editor. Proceedings of the first US National Congress on Applied Mechanics. New York: American Society of Mechanical Engineers; 1952. p. 813–21.
- [111] Gilmore FR. The growth or collapse of a spherical bubble in a viscous compressible liquid (Report No. 26-4). Pasadena, California; 1952.
- [112] Makino K, M. Mossoba M, Riesz P. Chemical effects of ultrasound on aqueous solutions. Formation of hydroxyl radicals and hydrogen atoms. The Journal of Physical Chemistry. 1983;87(8):1369–77.

- [113] Henglein A. Sonochemistry: Historical developments and modern aspects. *Ultrasonics*. 1987;25(1):6–16.
- [114] H. Fischer C, J. Hart E, Henglein A. Hydrogen/deuterium isotope exchange in the molecular deuterium-water system under the influence of ultrasound. *The Journal of Physical Chemistry*. 1986;90(2):222–4.
- [115] Gutierrez M, Henglein A, Ibanez F. Radical scavenging in the sonolysis of aqueous solutions of iodide, bromide, and azide. *The Journal of Physical Chemistry*. 1991;95(15):6044–7.
- [116] Mason TJ, Lorimer JP. *Sonochemistry: Theory, Applications and Uses of Ultrasound in Chemistry*. Ellis Horwood; 1988. 252 p. (Ellis Horwood series in physical chemistry).
- [117] Adewuyi YG. Sonochemistry: Environmental Science and Engineering Applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2001;40(22):4681–715.
- [118] Beckett MA, Hua I. Impact of Ultrasonic Frequency on Aqueous Sonoluminescence and Sonochemistry. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2001;105(15):3796–802.
- [119] Hung H-M, Hoffmann MR. Kinetics and Mechanism of the Sonolytic Degradation of Chlorinated Hydrocarbons: Frequency Effects. *The Journal of Physical Chemistry A*. 1999;103(15):2734–9.
- [120] Petrier C, Jeunet A, Luche JL, Reverdy G. Unexpected frequency effects on the rate of oxidative processes induced by ultrasound. *Journal of the American Chemical Society*. 1992;114(8):3148–50.
- [121] Hua I, Hoffmann MR. Optimization of Ultrasonic Irradiation as an Advanced Oxidation Technology. *Environmental Science & Technology*. 1997;31(8):2237–43.
- [122] Thompson LH, Doraiswamy LK. Sonochemistry: Science and Engineering. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1999;38(4):1215–49.
- [123] Sehgal CM, Wang SY. Threshold intensities and kinetics of sonoreaction of thymine in aqueous solutions at low ultrasonic intensities. *Journal of the American Chemical Society*. 1981;103(22):6606–11.
- [124] Suslick KS, Doktycz SJ, Flint EB. On the origin of sonoluminescence and sonochemistry. *Ultrasonics*. 1990;28(5):280–90.
- [125] Lide DR, Kehiaian H V. *CRC Handbook of thermophysical and thermochemical data*.

Boca Raton: CRC Press; 1994. 528 p.

- [126] Pétrier C, Combet E, Mason T. Oxygen-induced concurrent ultrasonic degradation of volatile and non-volatile aromatic compounds. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2007;14(2):117–21.
- [127] Weavers LK. Sonolytic ozonation for the remediation of hazardous pollutants. In: Mason TJ, Tiehm A, editors. *Advances in sonochemistry*. Volume 6. Amsterdam: Elsevier Science B.V.; 2001. p. 111–39.
- [128] Iida Y, Yasui K, Tuziuti T, Sivakumar M. Sonochemistry and its dosimetry. *Microchemical Journal*. 2005;80(2):159–64.
- [129] Fang X, Mark G, Von Sonntag C. OH radical formation by ultrasound in aqueous solutions Part I: the chemistry underlying the terephthalate dosimeter. *Ultrasonics Sonochemistry*. 1996;3(1):57–63.
- [130] Page SE, Arnold WA, McNeill K. Terephthalate as a probe for photochemically generated hydroxyl radical. *Journal of Environmental Monitoring*. 2010;12(9):1658–65.
- [131] Tampieri F, Ginebra M-P, Canal C. Quantification of Plasma-Produced Hydroxyl Radicals in Solution and their Dependence on the pH. *Analytical Chemistry*. 2021;93(8):3666–70.
- [132] Yao JJ, Gao NY, Li C, Li L, Xu B. Mechanism and kinetics of parathion degradation under ultrasonic irradiation. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;175(1–3):138–45.
- [133] Kim DK, He Y, Jeon J, O’Shea KE. Irradiation of ultrasound to 5-methylbenzotriazole in aqueous phase: Degradation kinetics and mechanisms. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2016;31:227–36.
- [134] Rao Y, Yang H, Xue D, Guo Y, Qi F, Ma J. Sonolytic and sonophotolytic degradation of Carbamazepine: Kinetic and mechanisms. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2016;32:371–9.
- [135] Henglein A, Kormann C. Scavenging of OH Radicals Produced in the Sonolysis of Water. *International Journal of Radiation Biology and Related Studies in Physics, Chemistry and Medicine*. 1985;48(2):251–8.
- [136] Okitsu K, Iwasaki K, Yobiko Y, Bandow H, Nishimura R, Maeda Y. Sonochemical degradation of azo dyes in aqueous solution: a new heterogeneous kinetics model taking



- into account the local concentration of OH radicals and azo dyes. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2005;12(4):255–62.
- [137] Von Sonntag C, Mark G, Tauber A, Schuchmann H-P. OH radical formation and dosimetry in the sonolysis of aqueous solutions. In: Mason TJ, editor. *Advances in Sonochemistry*. Volume 5. JAI Press; 1999. p. 310.
- [138] Beltrán FJ. *Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems*. 1st editio. Lewis Publishers; 2003. 350 p.
- [139] Staehelin J, Hoigne J. Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. *Environmental Science & Technology*. 1982;16(10):676–81.
- [140] Von Gunten U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. Vol. 37, *Water Research*. Elsevier Ltd; 2003. p. 1443–67.
- [141] Von Sonntag C, von Gunten U. *Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment*. London: IWA Publishing; 2012. 305 p.
- [142] Hoigné J. Chemistry of Aqueous Ozone and Transformation of Pollutants by Ozonation and Advanced Oxidation Processes. In: Hrubec J, editor. *The Handbook of Environmental Chemistry: Quality and Treatment of Drinking Water*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 1998. p. 83–141.
- [143] Staehelin J, Buehler RE, Hoigne J. Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. 2. Hydroxyl and hydrogen tetroxide (HO<sub>4</sub>) as chain intermediates. *The Journal of Physical Chemistry*. 1984;88(24):5999–6004.
- [144] Buehler RE, Staehelin J, Hoigne J. Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. 1. Perhydroxyl (HO<sub>2</sub>)/hyperoxide (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) and HO<sub>3</sub>/O<sub>3</sub><sup>-</sup> as intermediates. *The Journal of Physical Chemistry*. 1984;88(12):2560–4.
- [145] Acero JL, von Gunten U. Characterization of Oxidation processes: Ozonation and the AOP O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Journal (American Water Works Association)*. 2001;93(10):90–100.
- [146] Mason TJ, Peters D. *Practical Sonochemistry: Power Ultrasound Uses and Applications*. 2nd editio. Woodhead Publishing; 2002. 166 p.
- [147] Mason TJ, Lorimer JP, Bates DM, Zhao Y. Dosimetry in sonochemistry: the use of aqueous terephthalate ion as a fluorescence monitor. *Ultrasonics Sonochemistry*.

- 1994;1(2):S91–5.
- [148] Bader H, Hoigné J. Determination of ozone in water by the indigo method. *Water Research*. 1981;15(4):449–56.
- [149] Buxton G V, Greenstock CL, Helman WP, Ross AB. Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$  in Aqueous Solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 1988;17(2):513–886.
- [150] Razavi B, Song W, J. Cooper W, Greaves J, Jeong J. Free-Radical-Induced Oxidative and Reductive Degradation of Fibrate Pharmaceuticals: Kinetic Studies and Degradation Mechanisms. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2009;113(7):1287–94.
- [151] Dodd MC, Buffle M-O, von Gunten U. Oxidation of Antibacterial Molecules by Aqueous Ozone: Moiety-Specific Reaction Kinetics and Application to Ozone-Based Wastewater Treatment. *Environmental Science & Technology*. 2006;40(6):1969–77.
- [152] Leitzke A, Reisz E, Flyunt R, von Sonntag C. The reactions of ozone with cinnamic acids: formation and decay of 2-hydroperoxy-2-hydroxyacetic acid. *J Chem Soc*, Perkin Trans 2. 2001;(5):793–7.
- [153] Uslu M, Seth R, Jasim S, Tabe S, Biswas N. Reaction Kinetics of Ozone with Selected Pharmaceuticals and Their Removal Potential from a Secondary Treated Municipal Wastewater Effluent in the Great Lakes Basin. *Ozone: Science & Engineering*. 2015;37(1):36–44.
- [154] Jin X, Peldszus S, Huck PM. Reaction kinetics of selected micropollutants in ozonation and advanced oxidation processes. *Water Research*. 2012;46(19):6519–30.
- [155] David Yao CC, Haag WR. Rate constants for direct reactions of ozone with several drinking water contaminants. *Water Research*. 1991;25(7):761–73.
- [156] Elovitz MS, von Gunten U. Hydroxyl Radical/Ozone Ratios During Ozonation Processes. I. The Rct Concept. *Ozone: Science & Engineering*. 1999;21(3):239–60.
- [157] Huber MM, Göbel A, Joss A, Hermann N, Löffler D, McArdeell CS, et al. Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents: a pilot study. *Environmental science & technology*. 2005;39(11):4290–9.
- [158] Samia B, Della Puppa L, Mattei C, Durand A, Ravier S, Quivet E, et al. Influence of

pesticide mixture on their heterogeneous atmospheric degradation by ozone and OH radicals. *Environmental Pollution*. 2024;344:123351.

## ŽIVOTOPIS

Goran Smoljanić rođen je 17. studenoga 1983. godine u Zagrebu. Osnovnu školu pohađao je u Zagrebu, a maturirao je 2002. godine na XV. gimnaziji, također u Zagrebu. Na Fakultetu strojarstva i brodogradnje diplomirao je 2010. godine na Procesno-energetskom smjeru, usmjerenje Termotehnika, te stekao akademski naziv magistar inženjer strojarstva.

Od lipnja 2011. godine zaposlen je kao stručni suradnik u sustavu znanosti i visokog obrazovanja na Katedri za inženjerstvo vode i okoliša pri Zavodu za energetska postrojenja, energetiku i okoliš Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu. Na istom Fakultetu 2012. godine upisuje poslijediplomski doktorski studij Strojtarstva. Na radno mjesto višeg stručnog suradnika u sustavu znanosti i visokog obrazovanja izabran je 2017. g.

Tijekom rada na Fakultetu sudjeluje u izvođenju auditornih i laboratorijskih vježbi te pripremi nastavnih materijala za kolegije Voda, gorivo i mazivo, Voda, gorivo i mazivo E, Ekološka zaštita, Ekološka zaštita E, Gorivo i mazivo i Gospodarenje otpadom. Također aktivno sudjeluje u rješavanju stručnih problema, objavljuje rezultate stručnog rada, sudjeluje na znanstvenim i stručnim skupovima te obavlja poslove u provedbi znanstvenih i stručnih projekata u suradnji s gospodarstvom. Na Katedri za inženjerstvo vode i okoliša, između ostalog, sudjeluje u istraživačkom radu Laboratorija za vodu, gorivo i mazivo. U okviru znanstveno-istraživačkog i stručnog rada bavi se problematikom pripreme pitkih i tehnoloških voda, s naglaskom na napredne oksidacijske postupke i membranske tehnologije, te temama povezanim sa zaštitom okoliša (procjena životnog ciklusa proizvoda, izračun ugljikovog otiska proizvoda ili organizacije, gospodarenje otpadom). Dobitnik je priznanja za provođenje akcije zaštite okoliša Fakulteta strojarstva i brodogradnje 2015. godine.

Kao koautor objavio je nekoliko znanstvenih radova od kojih je pet izvornih znanstvenih radova u časopisima koji su indeksirani u bazi podataka *Current Contents*, te nekoliko stručnih radova.

Služi se engleskim jezikom. Otac je dvoje djece.

## BIOGRAPHY

Goran Smoljanić was born on November 17, 1983, in Zagreb. He attended elementary school in Zagreb and graduated from the XV Gymnasium in 2002, also in Zagreb. He obtained his degree from the Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture in 2010 after finishing master study in Mechanical Engineering (Process and Energy Engineering).

Since June 2011, he has been employed as a professional associate in the science and higher education system at the Chair of Water and Environmental Engineering, within the Department of Energy, Power and Environmental Engineering, at the Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, University of Zagreb. In 2012, he started his postgraduate doctoral studies in Mechanical Engineering at the same Faculty. In 2017, he was promoted to the position of senior professional associate in the science and higher education system.

During his work at the Faculty, he has participated in conducting classes and laboratory exercises and in preparing teaching materials for the courses Water, Fuel, and Lubricant; Water, Fuel, and Lubricant E; Environmental Protection; Environmental Protection E; Fuel and Lubricant; and Waste Management. He is also actively engaged in addressing technical challenges, publishing the results of professional work, participating in scientific and professional conferences, and contributing to the implementation of scientific and technical projects in collaboration with industry. At the Chair of Water and Environmental Engineering, he is engaged in research activities in the Laboratory for Water, Fuel, and Lubricant. His scientific and professional work focuses on drinking and industrial water treatment, with an emphasis on advanced oxidation processes and membrane technologies, as well as environmental protection topics, including life cycle assessment, carbon footprint calculation for products and organizations, and waste management. He was awarded for leading an environmental protection initiative at the Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture in 2015.

As a co-author, he has published several scientific papers, including five original scientific papers in journals indexed in the Current Contents database, as well as several technical papers.

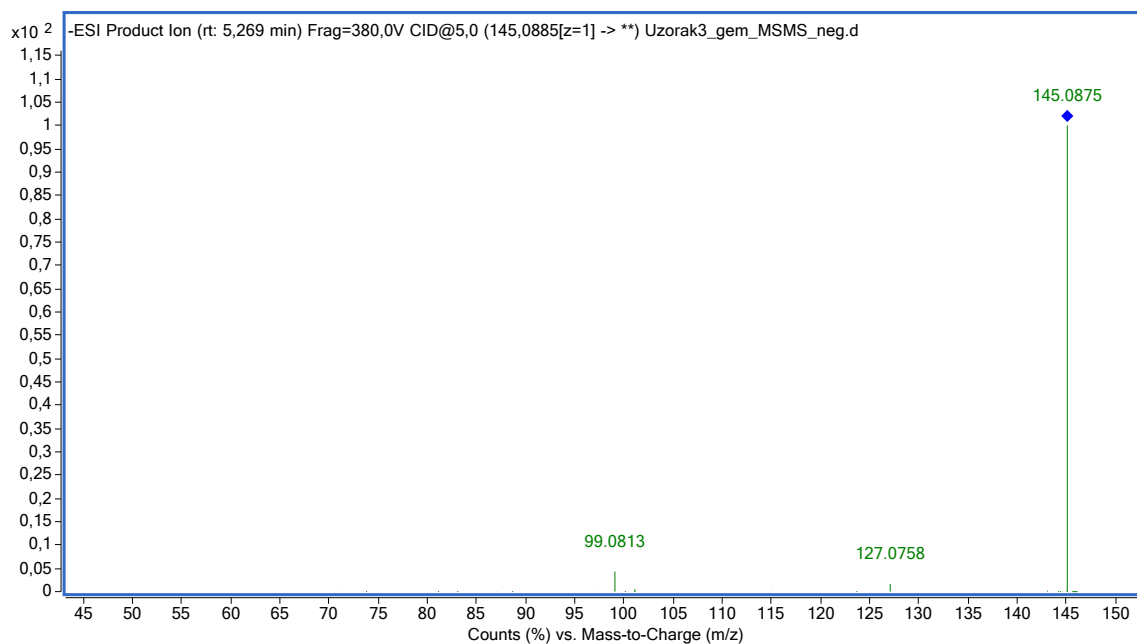
He is proficient in English. He has two children.

## PRILOG 1

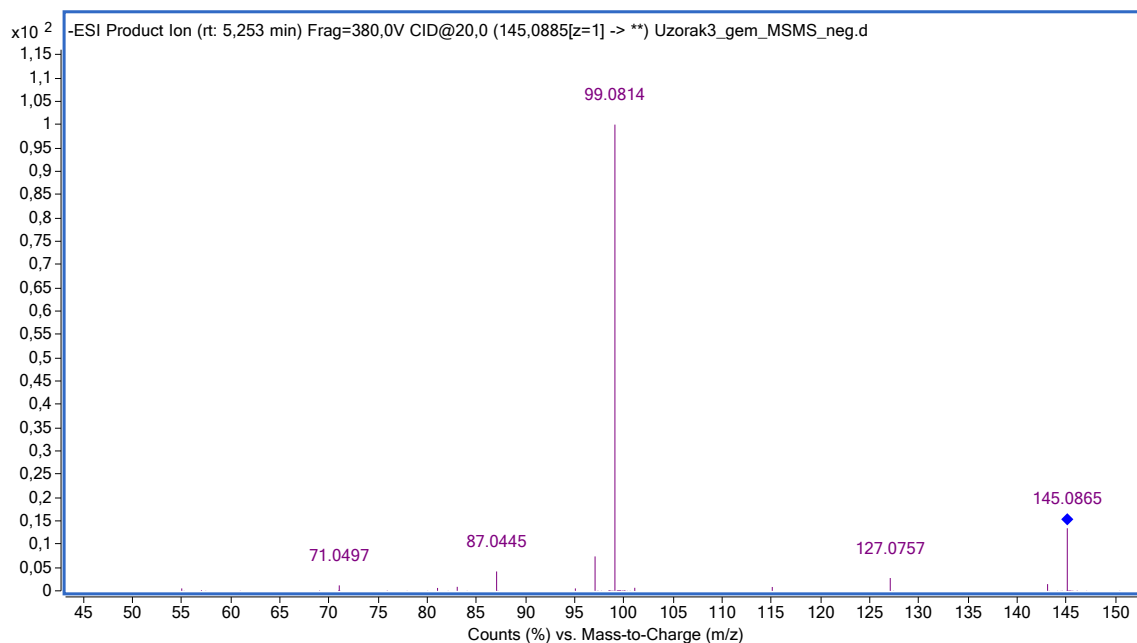
Prilog 1 sadrži ostale rezultate MS i MS/MS analiza koje su provedene u sklopu ovog istraživanja (pri drugim kolizijskim energijama) i koji su pridonijeli identifikaciji produkata razgradnje GEM i EPX.

### **GEMFIBROZIL**

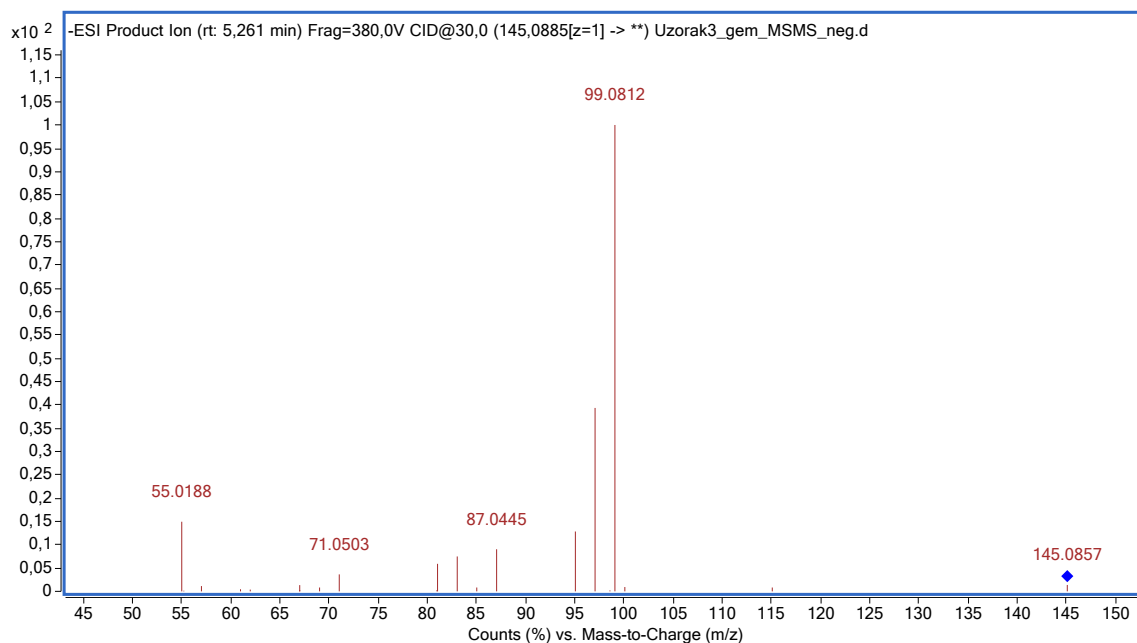
GEM DP 1: m/z 145,  $t_R = 5,3$  min – uz zasićivanje s  $O_2$



*Slika P1. Tandemni spektar masa spoja DP 1 uz CID pri kolizijskoj energiji 5 V u uzorku GEM zasićivanim s  $O_2$*

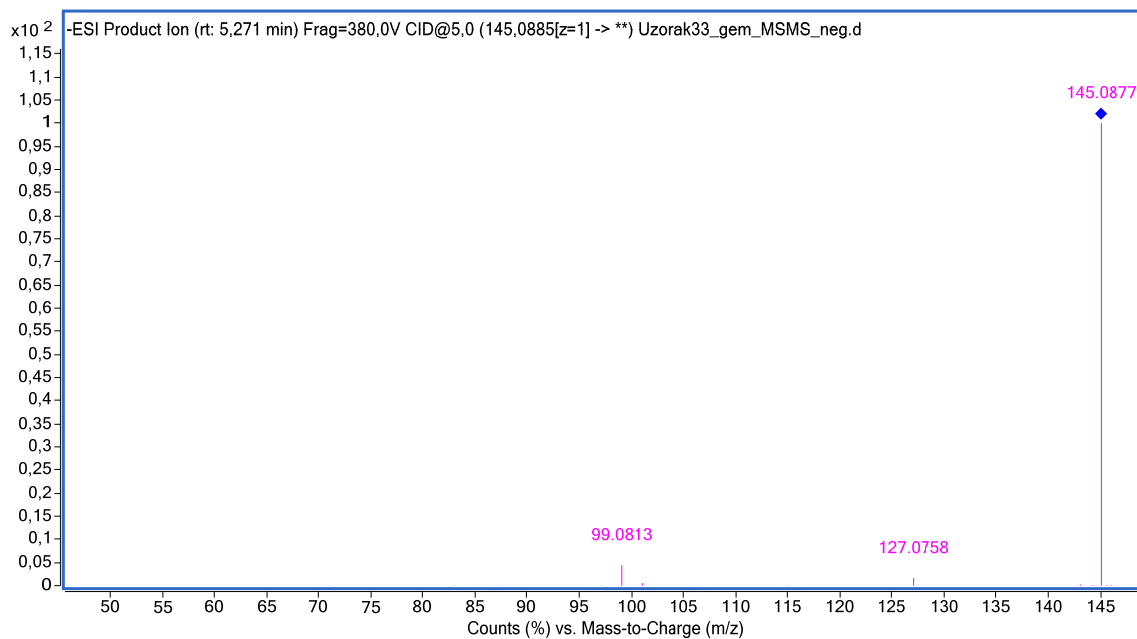


Slika P2. Tandemni spektar masa spoja DP 1 uz CID pri kolizijskoj energiji 20 V u uzorku GEM zasićivanim s O<sub>2</sub>

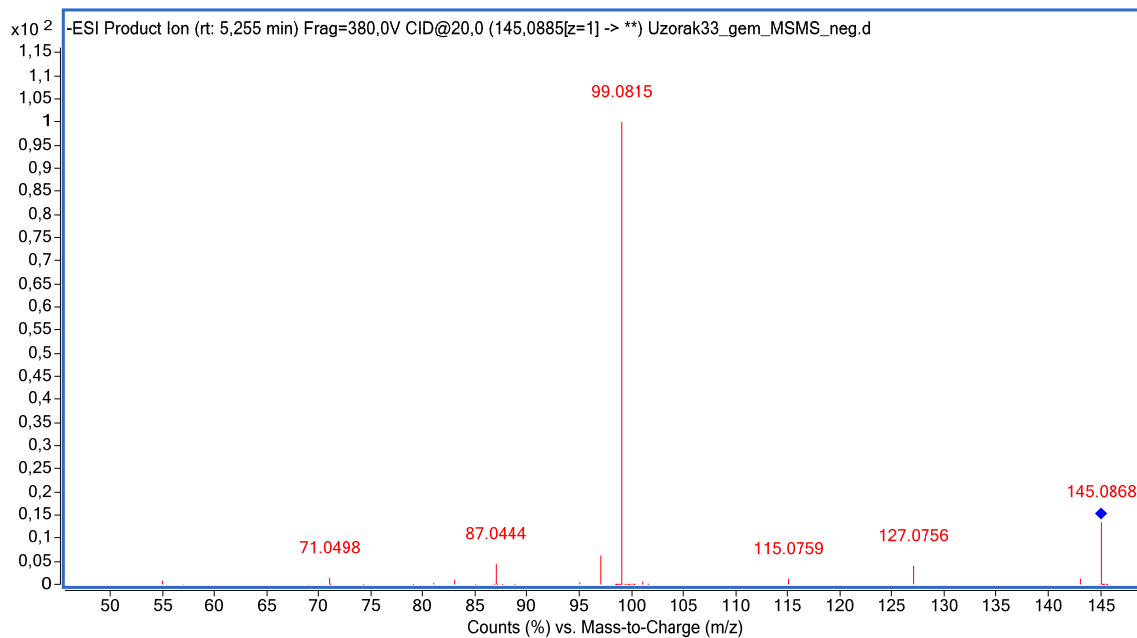


Slika P3. Tandemni spektar masa spoja DP 1 uz CID pri kolizijskoj energiji 30 V u uzorku GEM zasićivanim s O<sub>2</sub>

GEM DP 1: m/z 145,  $t_R = 5,3$  min – uz zasićivanje s Ar

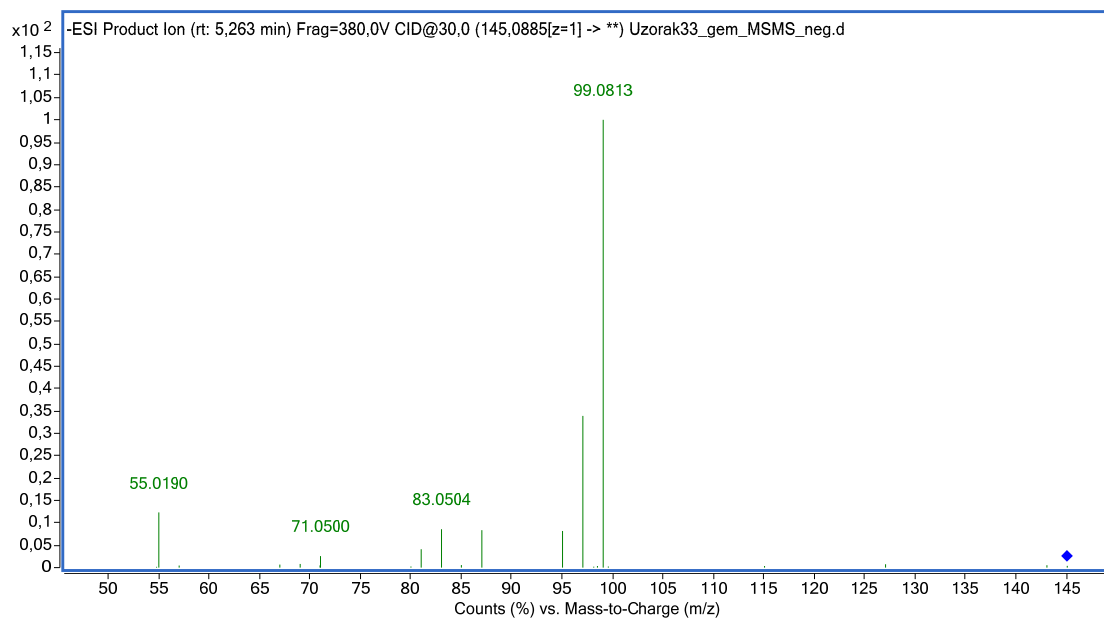


Slika P4. Tandemni spektar masa spoja DP 1 uz CID pri kolizijskoj energiji 5 V u uzorku GEM zasićivanim s Ar



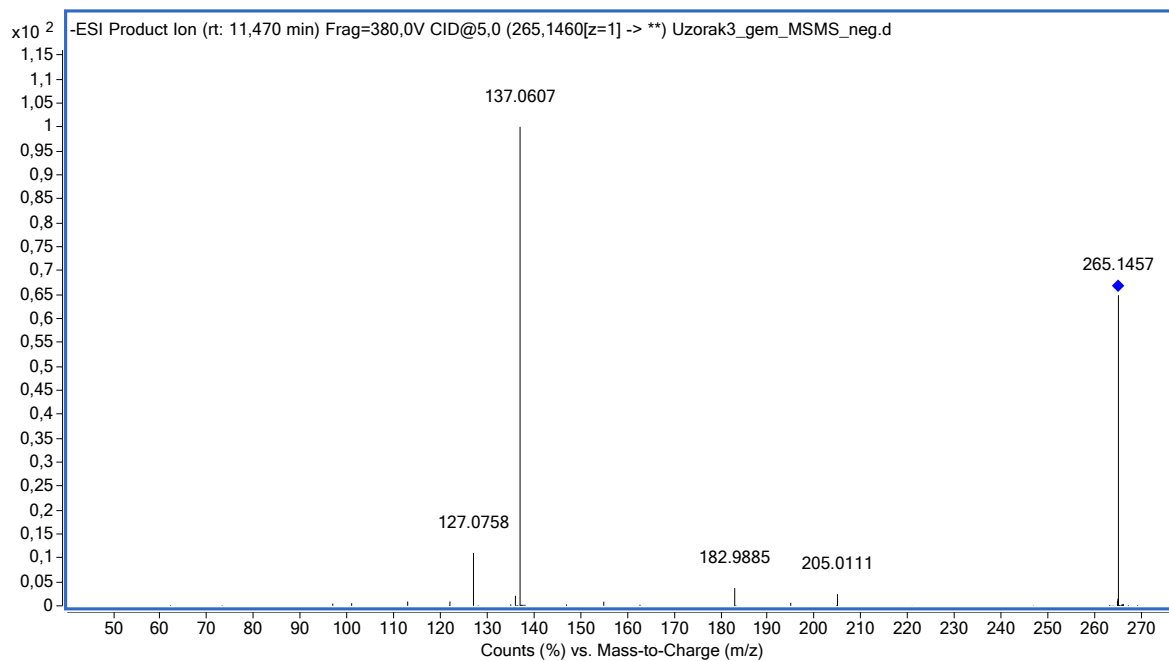
Slika P5. Tandemni spektar masa spoja DP 1 uz CID pri kolizijskoj energiji 20 V u uzorku GEM zasićivanim s Ar



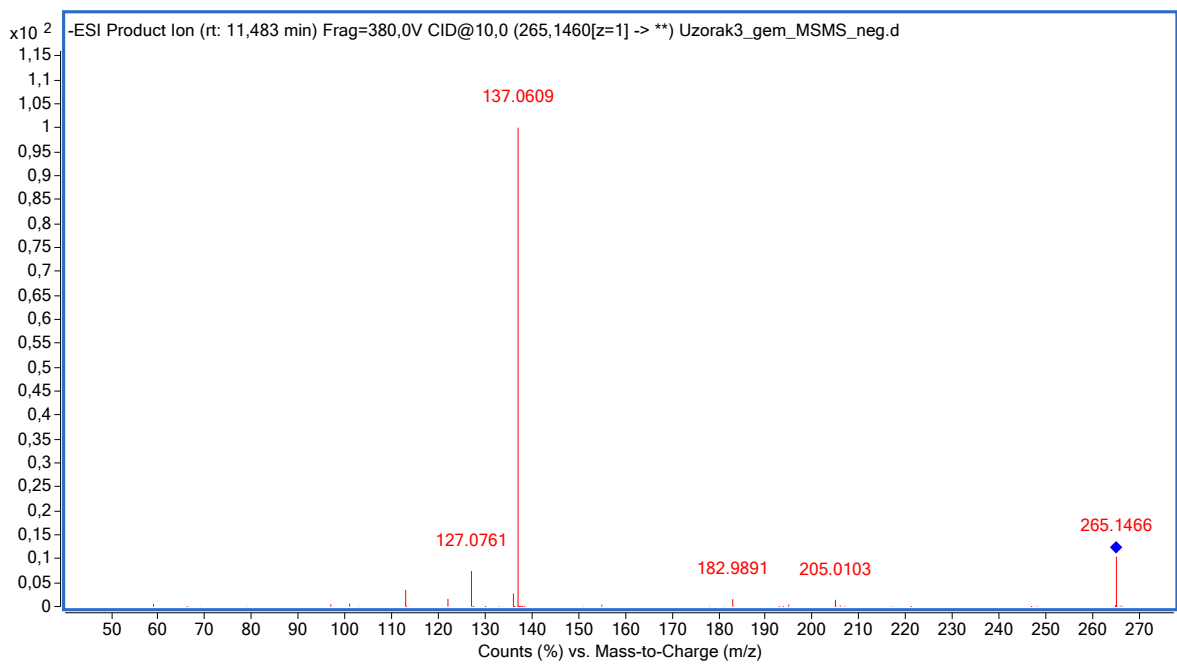


Slika P6. Tandemni spektar masa spoja DP 1 uz CID pri kolizijskoj energiji 30 V u uzorku GEM zasićivanim s Ar

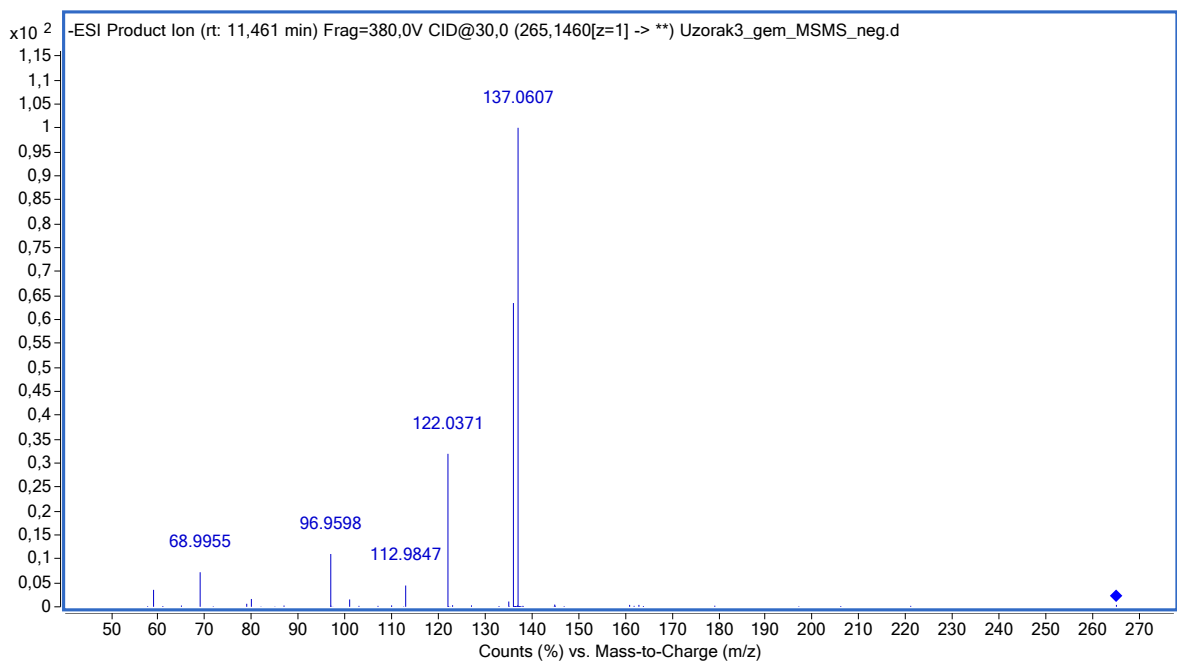
GEM DP 2:  $m/z$  265,  $t_R = 11,5$  min – uz zasićivanje s O<sub>2</sub>



Slika P7. Tandemni spektar masa spoja DP 2 uz CID pri kolizijskoj energiji 5 V u uzorku GEM zasićivanim s O<sub>2</sub>

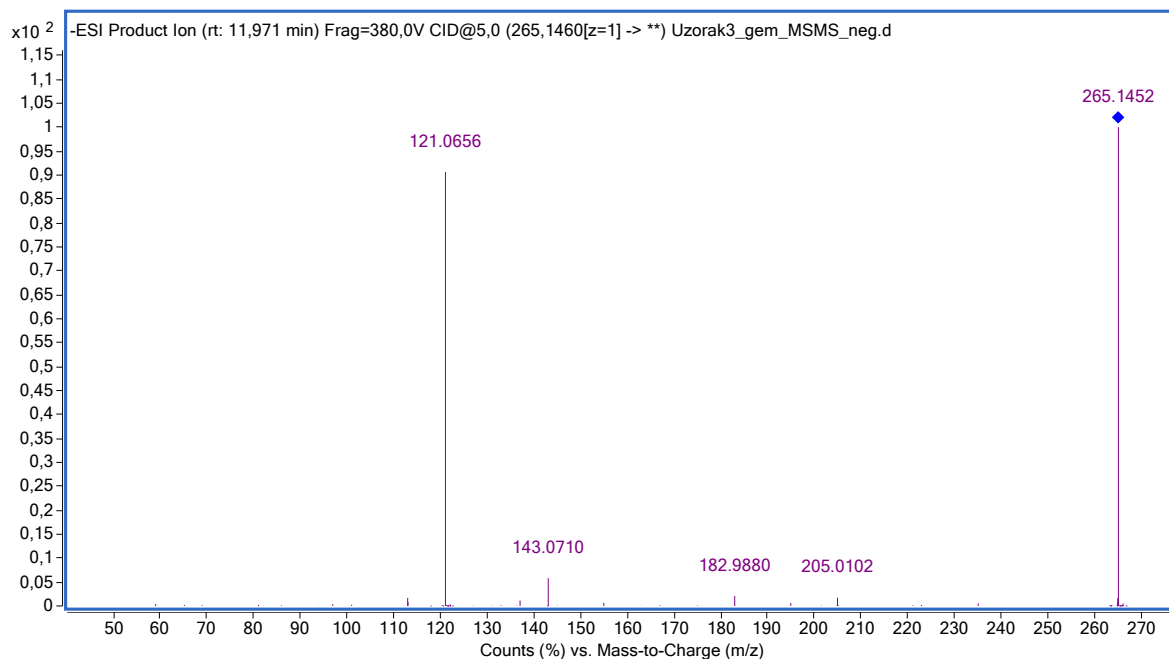


Slika P8. Tandemni spektar masa spoja DP 2 uz CID pri kolizijskoj energiji 10 V u uzorku GEM zasićivanim s O<sub>2</sub>

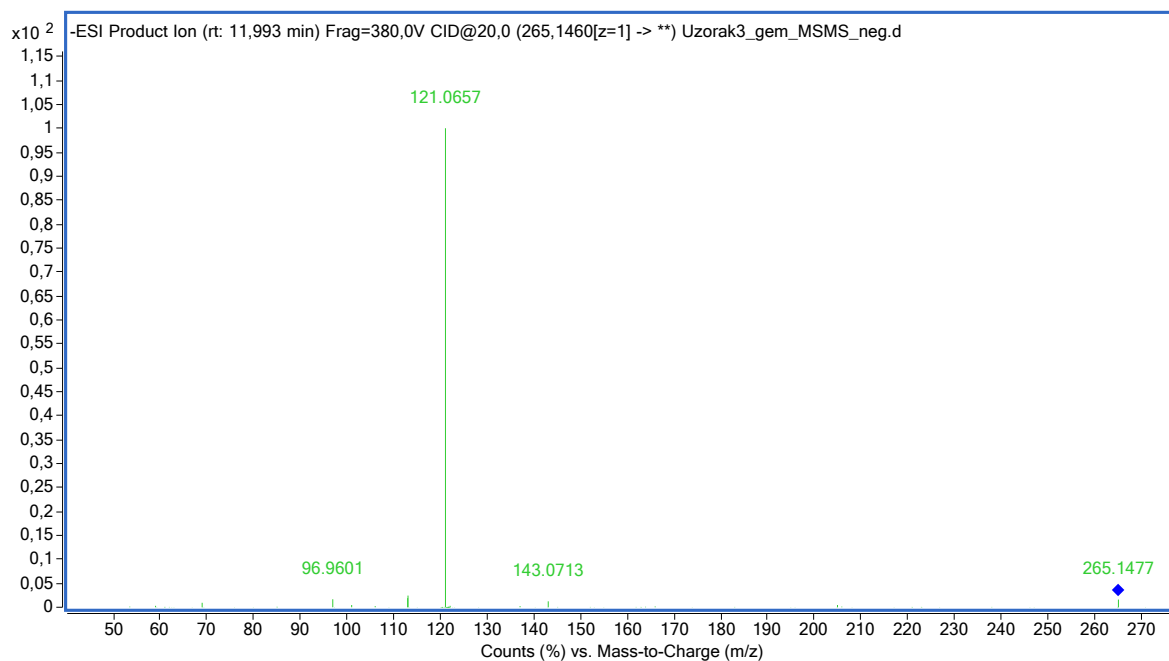


Slika P9. Tandemni spektar masa spoja DP 2 uz CID pri kolizijskoj energiji 30 V u uzorku GEM zasićivanim s O<sub>2</sub>

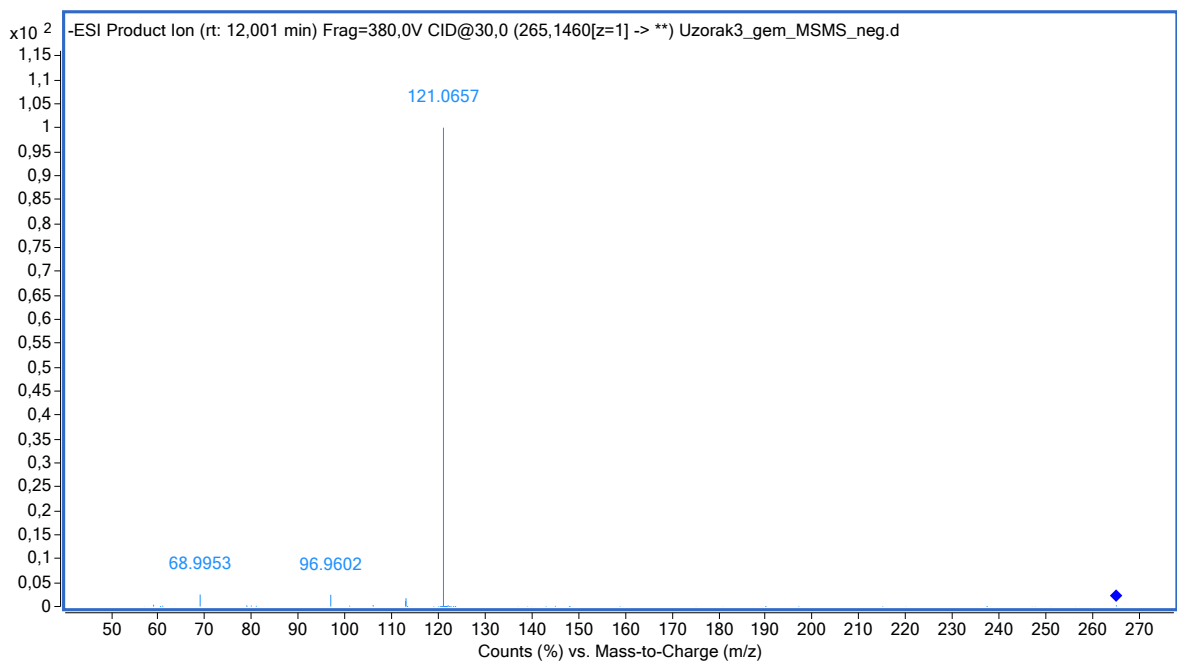
GEM DP 3:  $m/z$  265,  $t_R = 12,0$  min – uz zasićivanje s  $O_2$



Slika P10. Tandemni spektar masa spoja DP 3 uz CID pri kolizijskoj energiji 5 V u uzorku GEM zasićivanim s  $O_2$

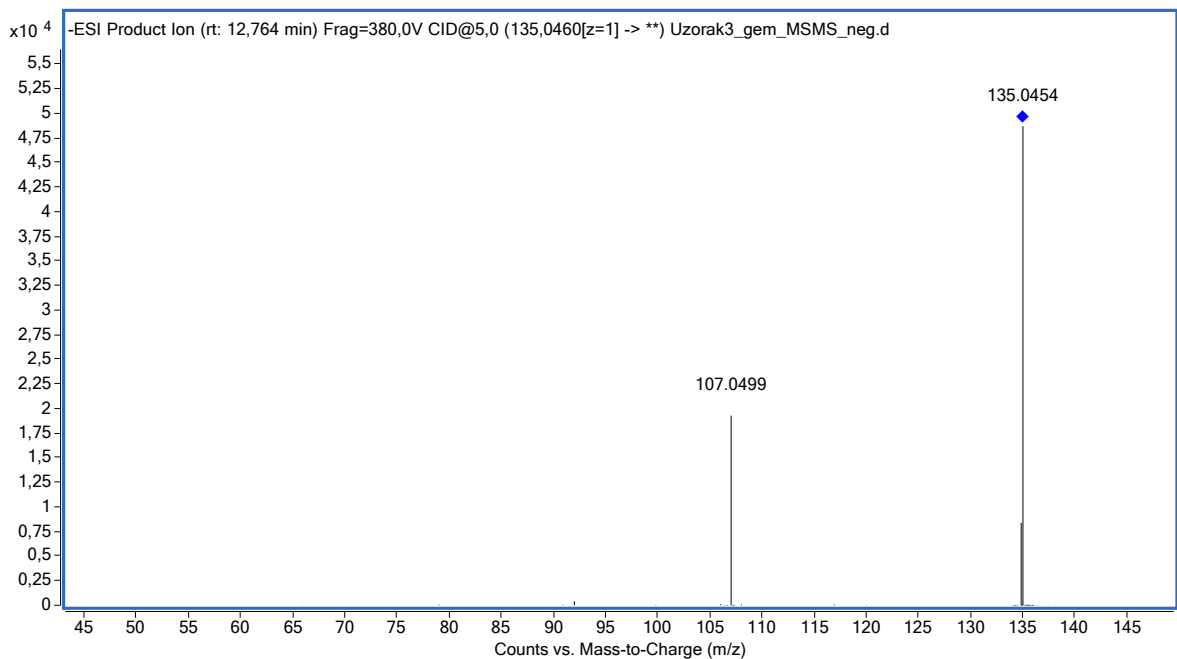


Slika P11. Tandemni spektar masa spoja DP 3 uz CID pri kolizijskoj energiji 20 V u uzorku GEM zasićivanim s  $O_2$

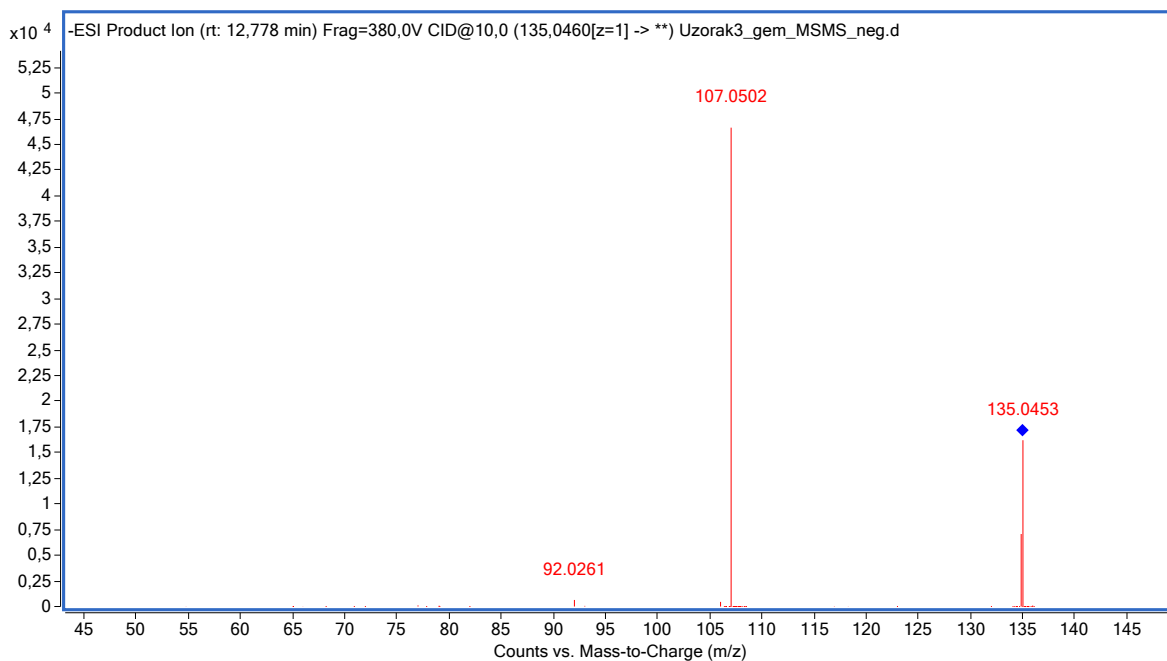


Slika P12. Tandemni spektar masa spoja DP 3 uz CID pri kolizijskoj energiji 30 V u uzorku GEM zasićivanim s O<sub>2</sub>

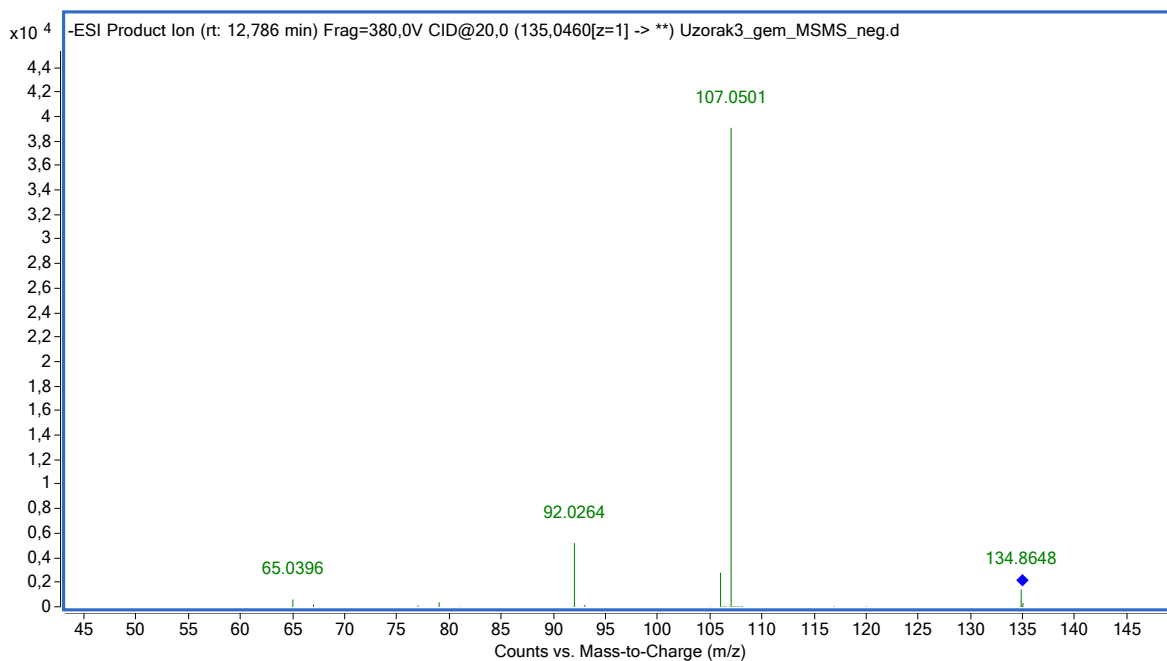
GEM DP 4: m/z 135, t<sub>R</sub> = 12,8 min – uz zasićivanje s O<sub>2</sub>



Slika P13. Tandemni spektar masa spoja DP 4 uz CID pri kolizijskoj energiji 5 V u uzorku GEM zasićivanim s O<sub>2</sub>

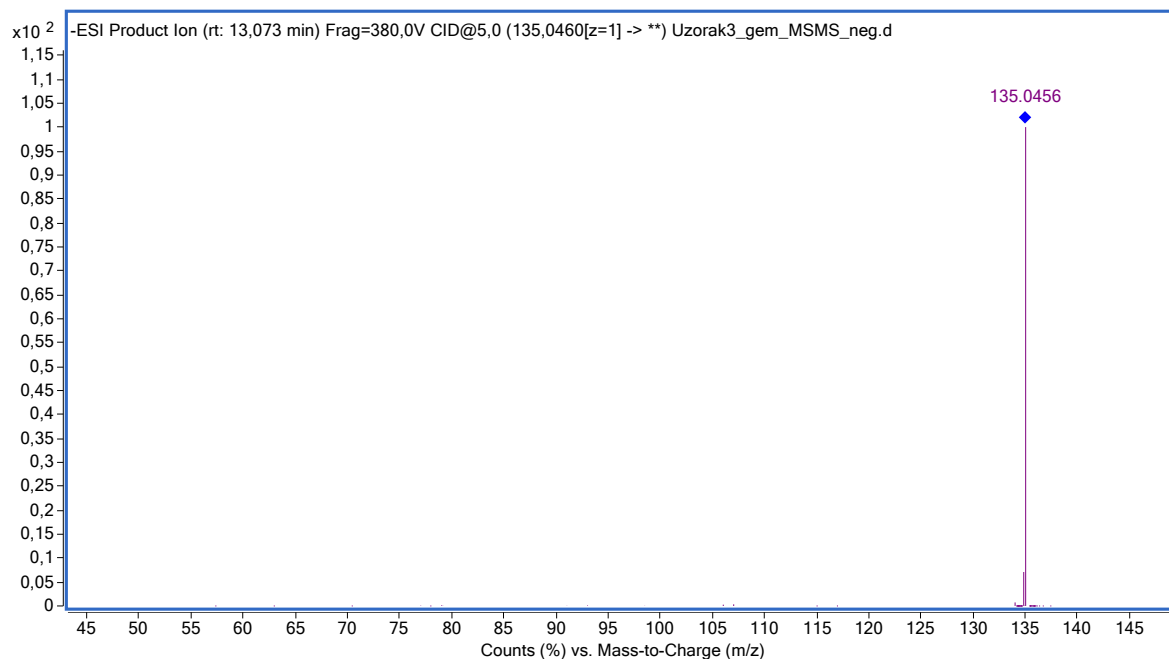


Slika P14. Tandemni spektar masa spoja DP 4 uz CID pri kolizijskoj energiji 10 V u uzorku GEM zasićivanim s O<sub>2</sub>

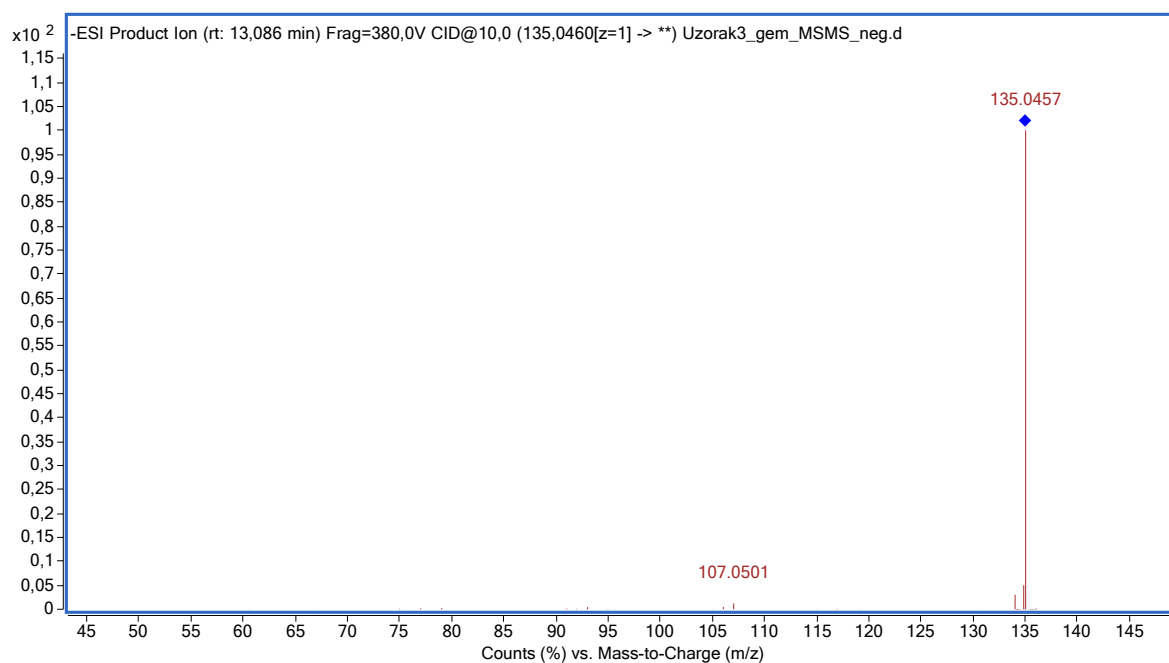


Slika P15. Tandemni spektar masa spoja DP 4 uz CID pri kolizijskoj energiji 20 V u uzorku GEM zasićivanim s O<sub>2</sub>

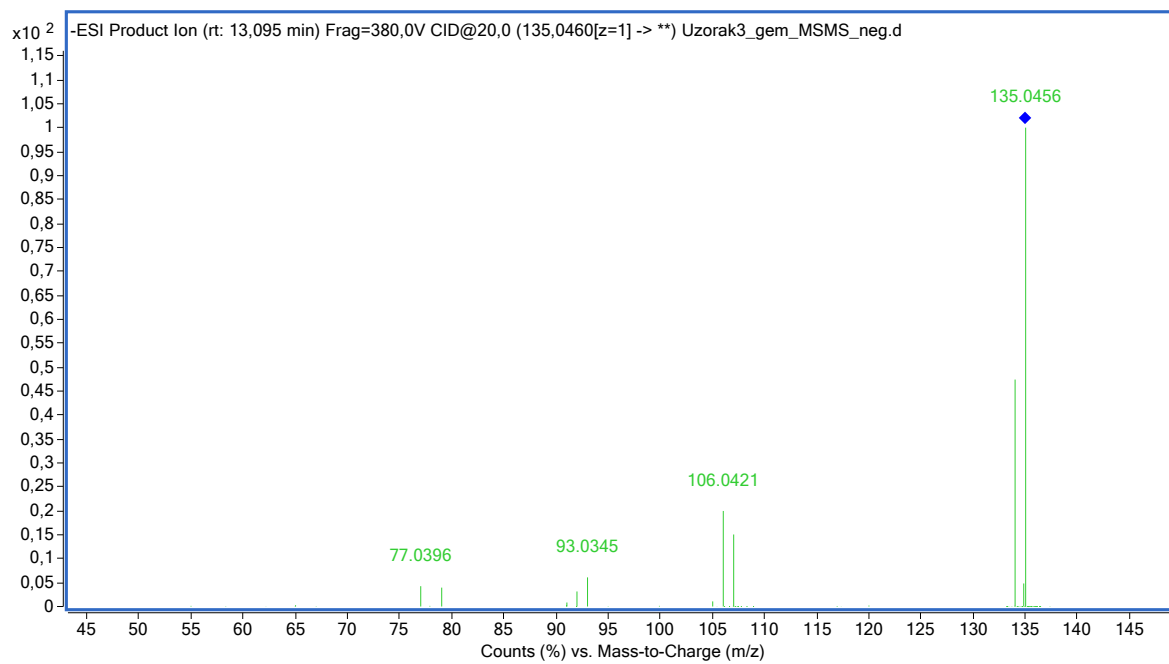
GEM DP 5:  $m/z$  135,  $t_R = 13,1$  min – uz zasićivanje s  $O_2$



Slika P16. Tandemni spektar masa spoja DP 5 uz CID pri kolizijskoj energiji 5 V u uzorku GEM zasićivanim s  $O_2$

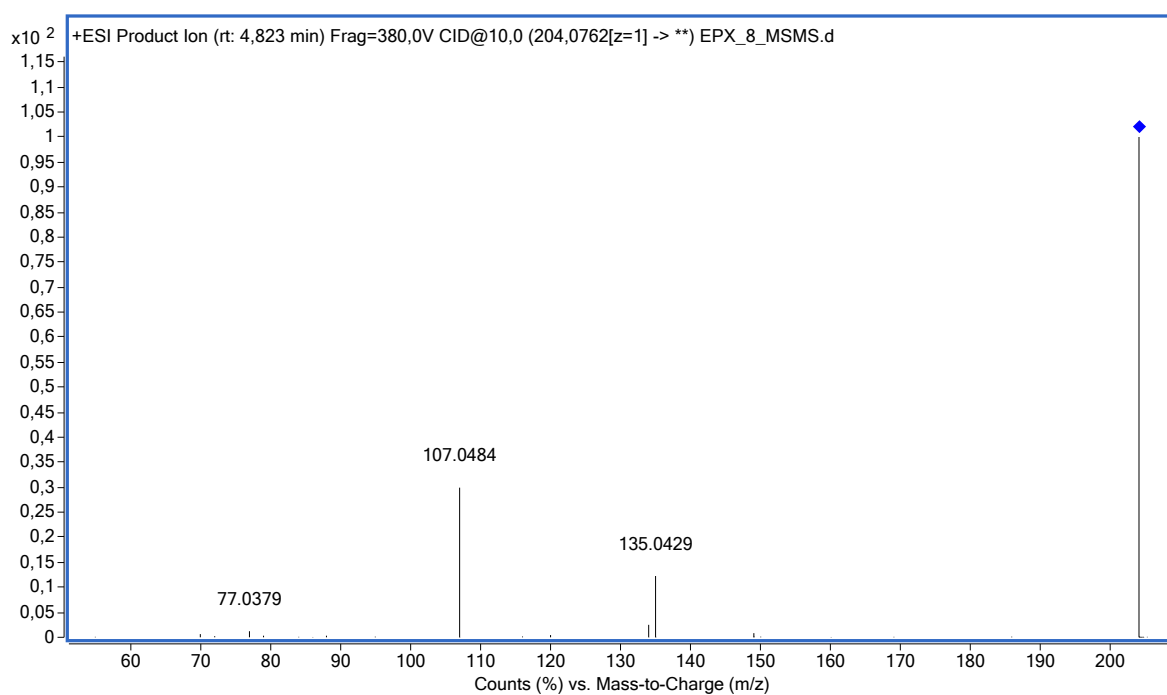


Slika P17. Tandemni spektar masa spoja DP 5 uz CID pri kolizijskoj energiji 10 V u uzorku GEM zasićivanim s  $O_2$

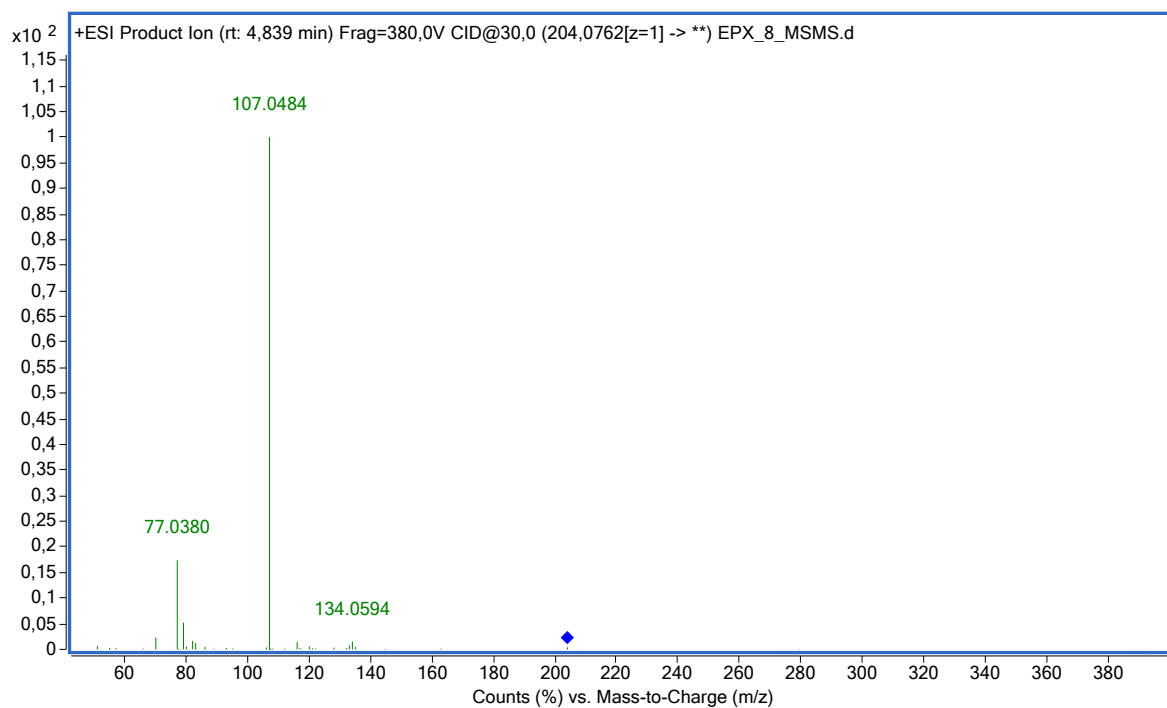


Slika P18. Tandemni spektar masa spoja DP 5 uz CID pri kolizijskoj energiji 20 V u uzorku GEM zasićivanim s O<sub>2</sub>

EPX DP 1:  $m/z$  204,  $t_R = 4,8$  min uz zasićivanje s  $O_2$



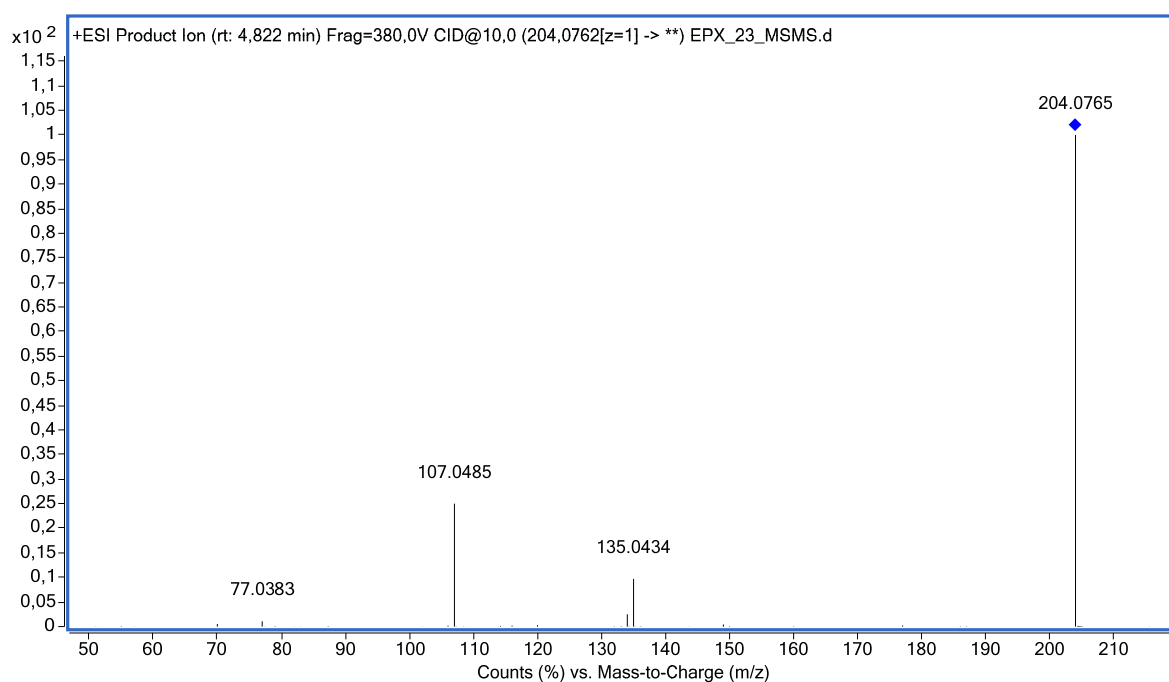
Slika P19. Tandemni spektar masa spoja DP 1 uz CID pri kolizijskoj energiji 10 V u uzorku EPX zasićivanim s  $O_2$



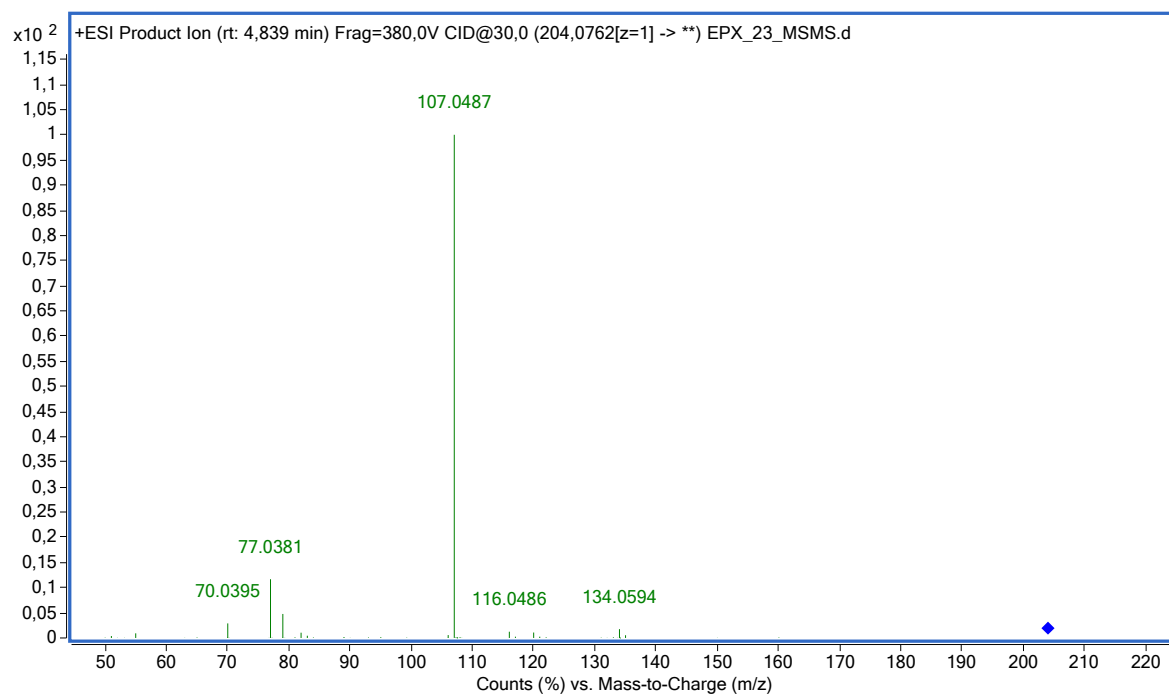
Slika P20. Tandemni spektar masa spoja DP 1 uz CID pri kolizijskoj energiji 30 V u uzorku EPX zasićivanim s  $O_2$



EPX DP 1:  $m/z$  204,  $t_R = 4,8$  min uz zasićivanje s Ar

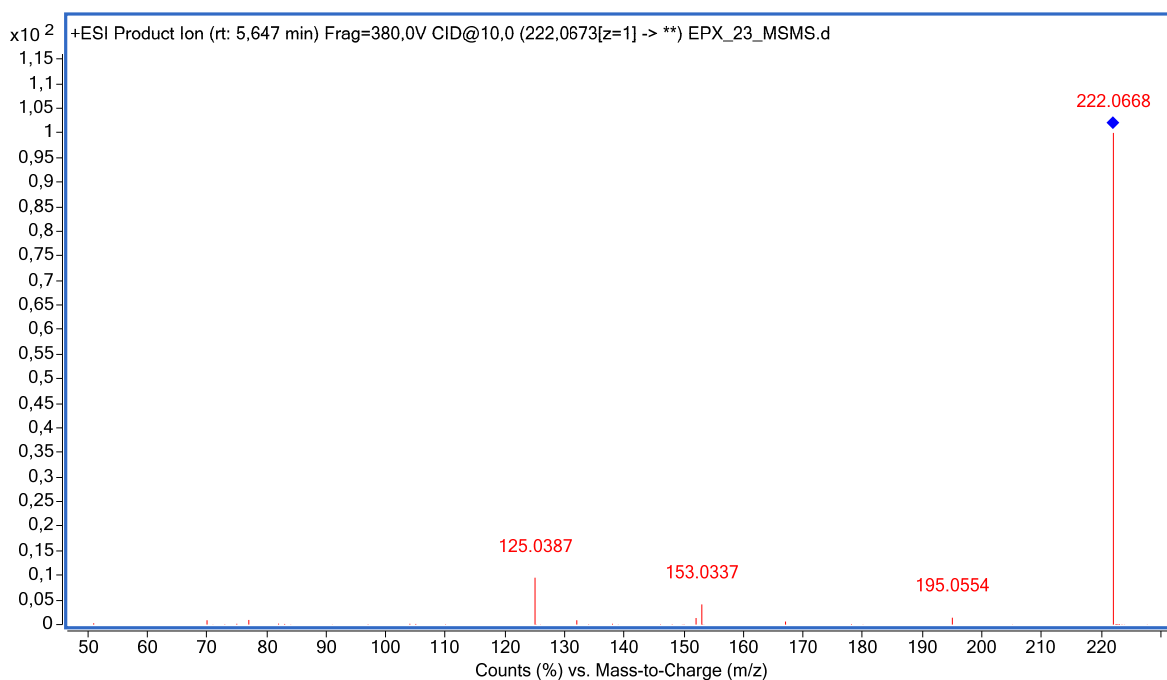


Slika P21. Tandemni spektar masa spoja DP 1 uz CID pri kolizijskoj energiji 10 V u uzorku EPX zasićivanim s Ar

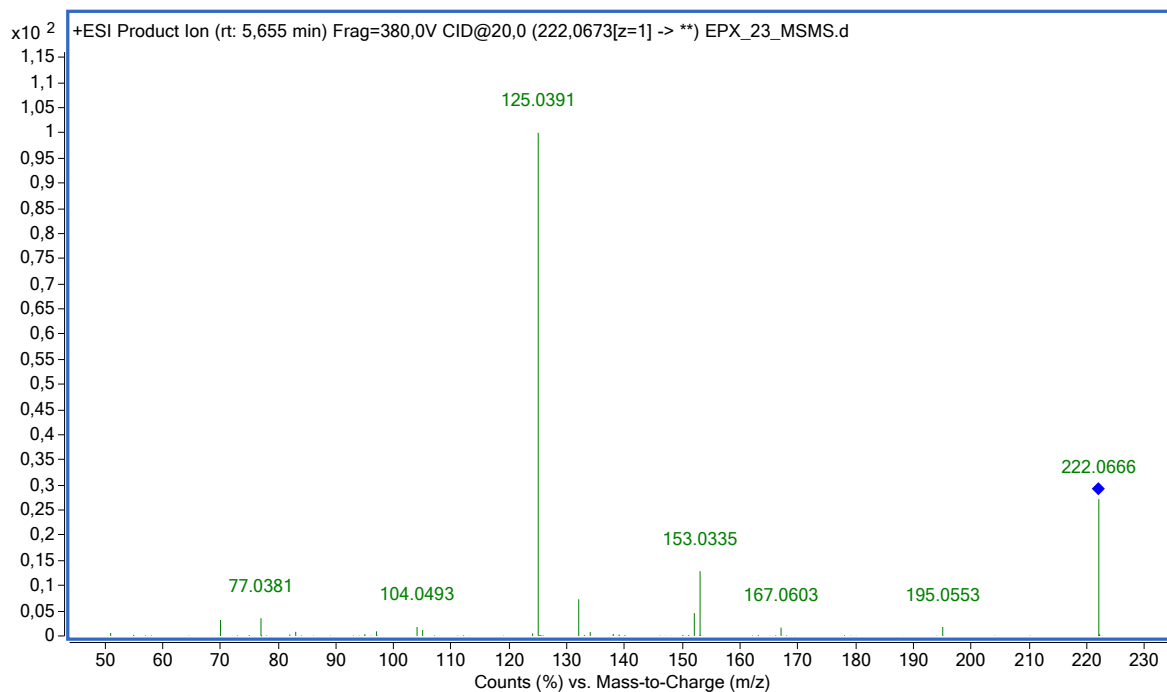


Slika P22. Tandemni spektar masa spoja DP 1 uz CID pri kolizijskoj energiji 30 V u uzorku EPX zasićivanim s Ar

EPX DP 2:  $m/z$  222,  $t_R = 5,6$  min uz zasićivanje s Ar

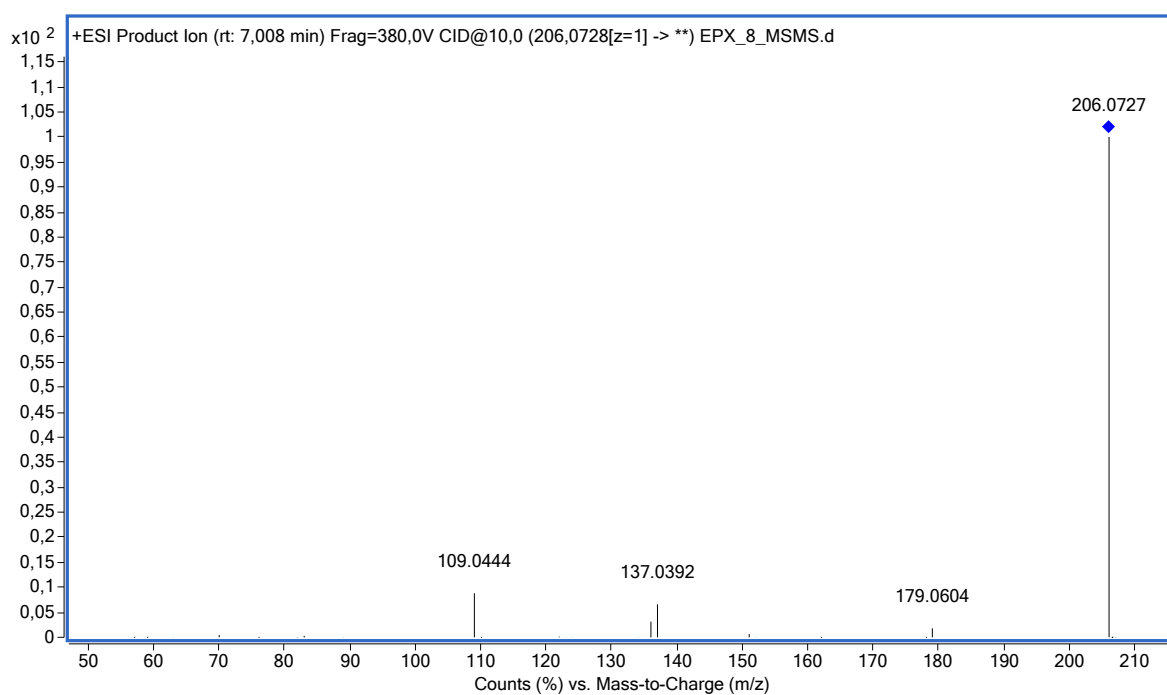


Slika P23. Tandemni spektar masa spoja DP 2 uz CID pri kolizijskoj energiji 10 V u uzorku EPX zasićivanim s Ar

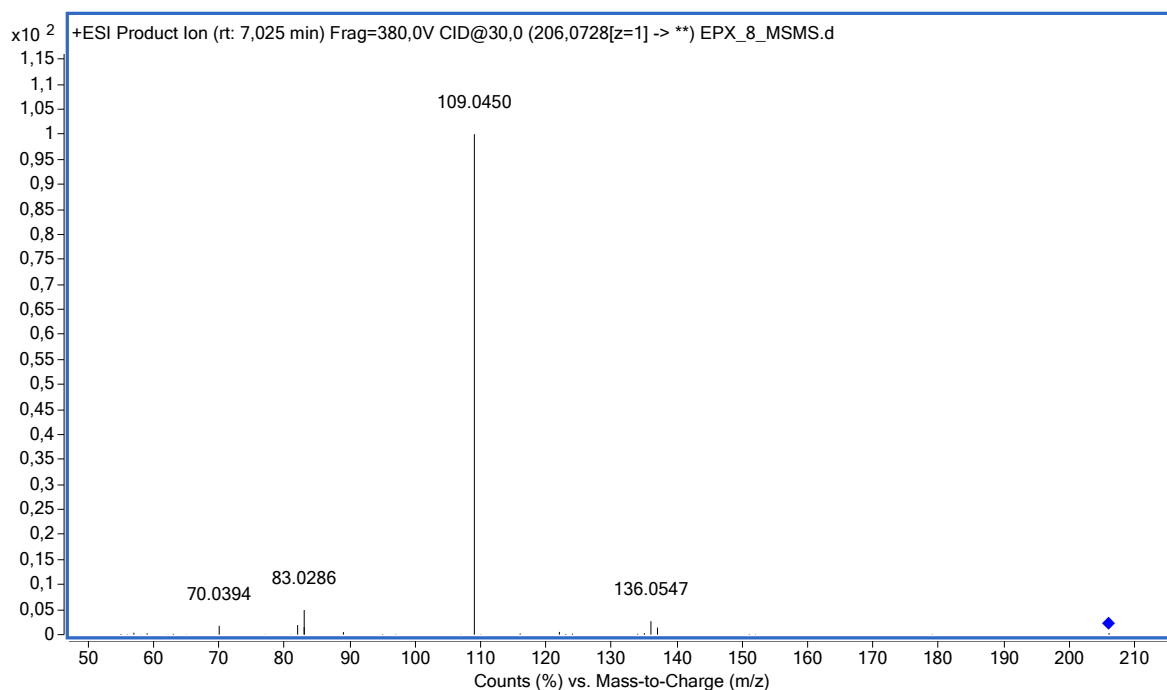


Slika P24. Tandemni spektar masa spoja DP 2 uz CID pri kolizijskoj energiji 20 V u uzorku EPX zasićivanim s Ar

EPX DP 3:  $m/z$  206,  $t_R = 7,0$  min uz zasićivanje s  $O_2$

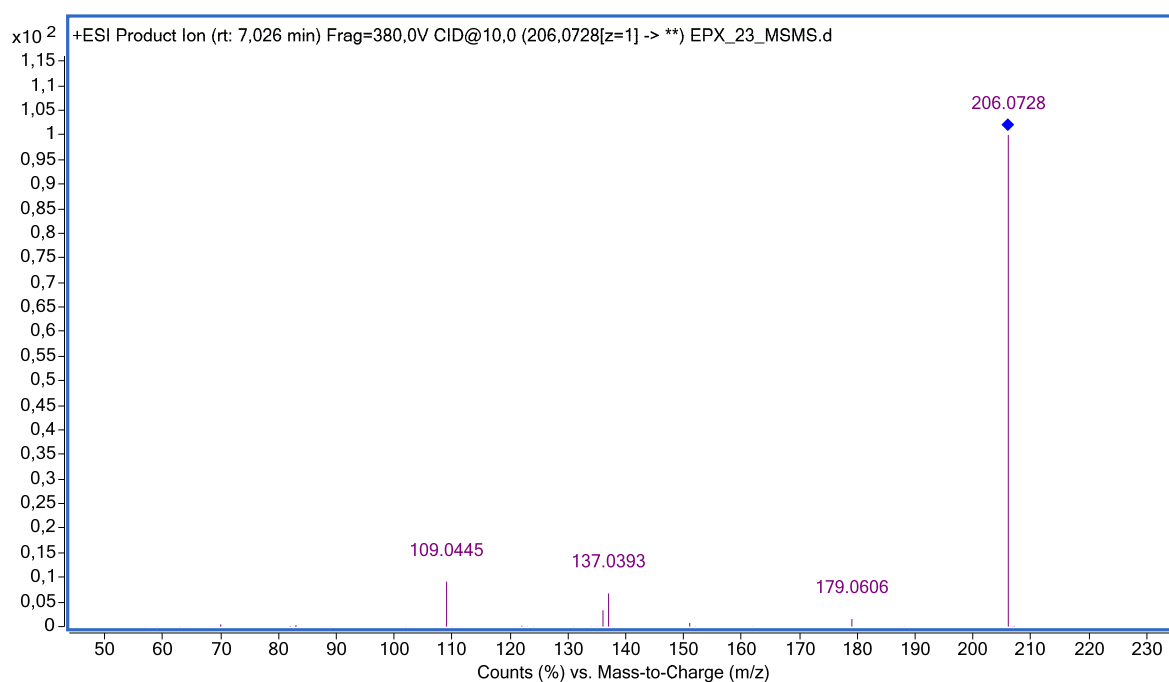


Slika P25. Tandemni spektar masa spoja DP 3 uz CID pri kolizijskoj energiji 10 V u uzorku EPX zasićivanim s  $O_2$

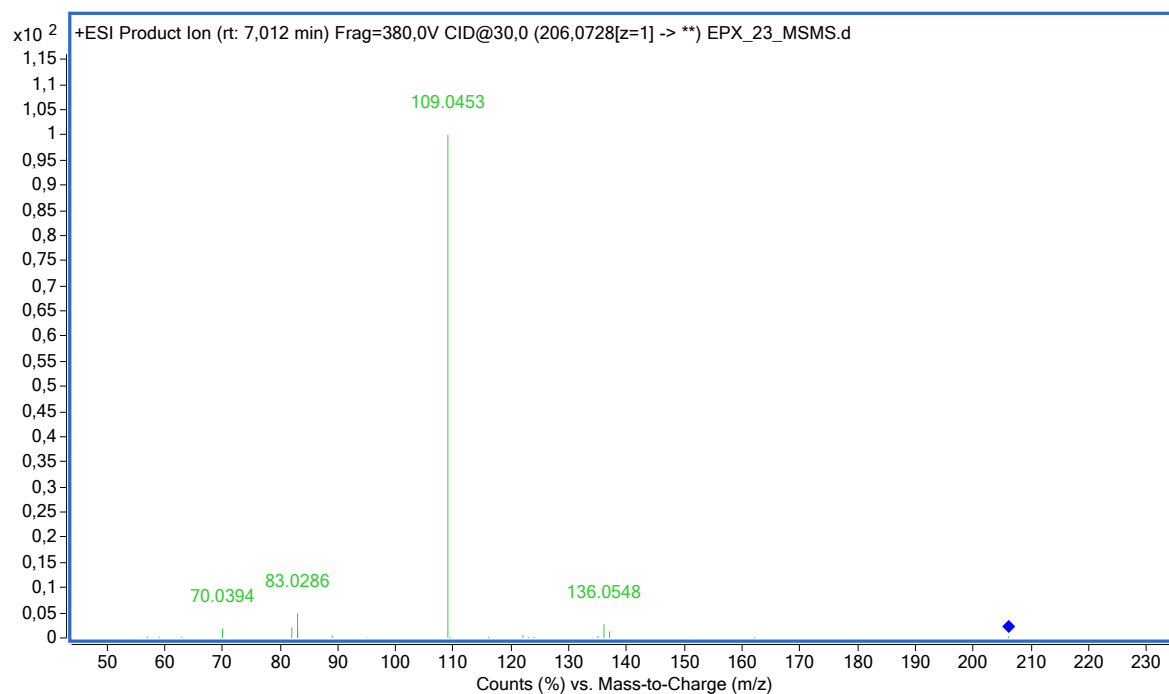


Slika P26. Tandemni spektar masa spoja DP 3 uz CID pri kolizijskoj energiji 30 V u uzorku EPX zasićivanim s  $O_2$

EPX DP 3:  $m/z$  206,  $t_R = 7,0$  min uz zasićivanje s Ar

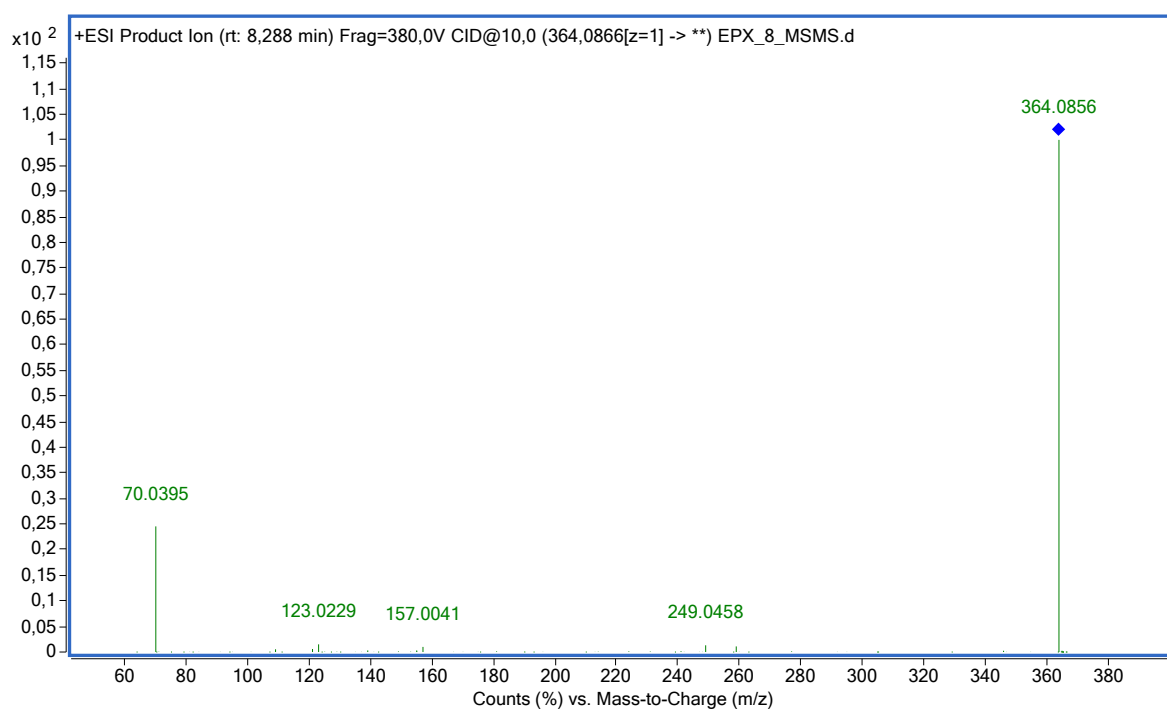


Slika P27. Tandemni spektar masa spoja DP 3 uz CID pri kolizijskoj energiji 10 V u uzorku EPX zasićivanim s Ar

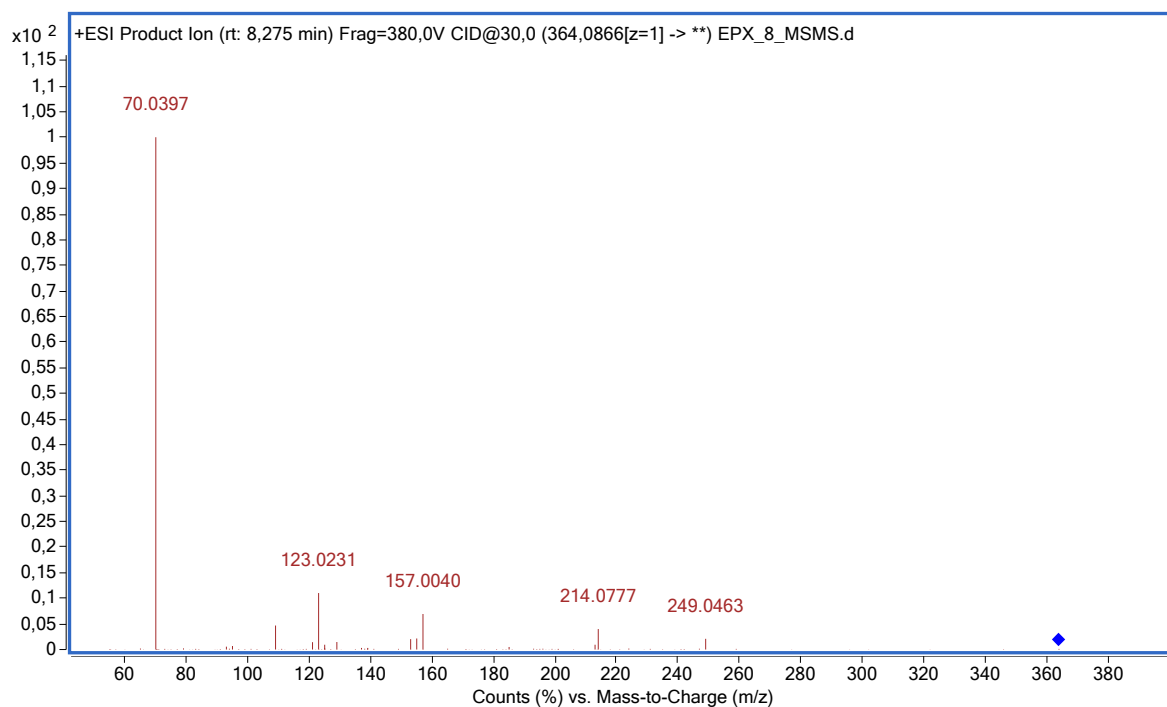


Slika P28. Tandemni spektar masa spoja DP 3 uz CID pri kolizijskoj energiji 30 V u uzorku EPX zasićivanim s Ar

EPX DP 4:  $m/z$  364,  $t_R = 8,3$  min uz zasićivanje s  $O_2$

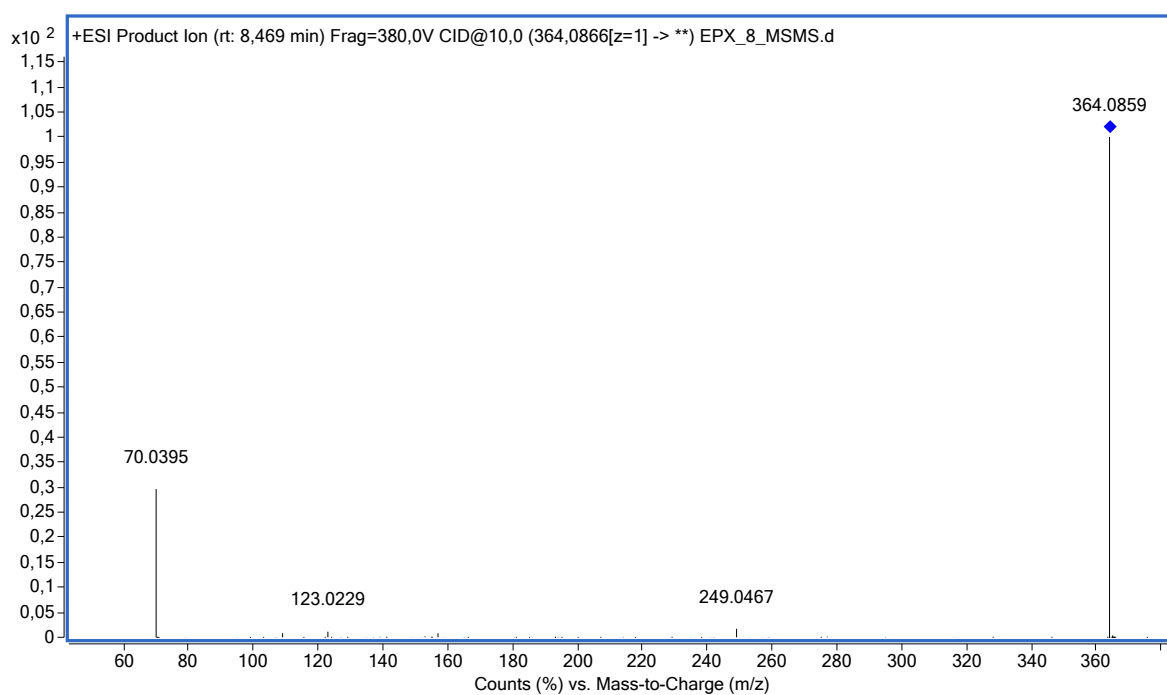


Slika P29. Tandemni spektar masa spoja DP 4 uz CID pri kolizijskoj energiji 10 V u uzorku EPX zasićivanim s  $O_2$

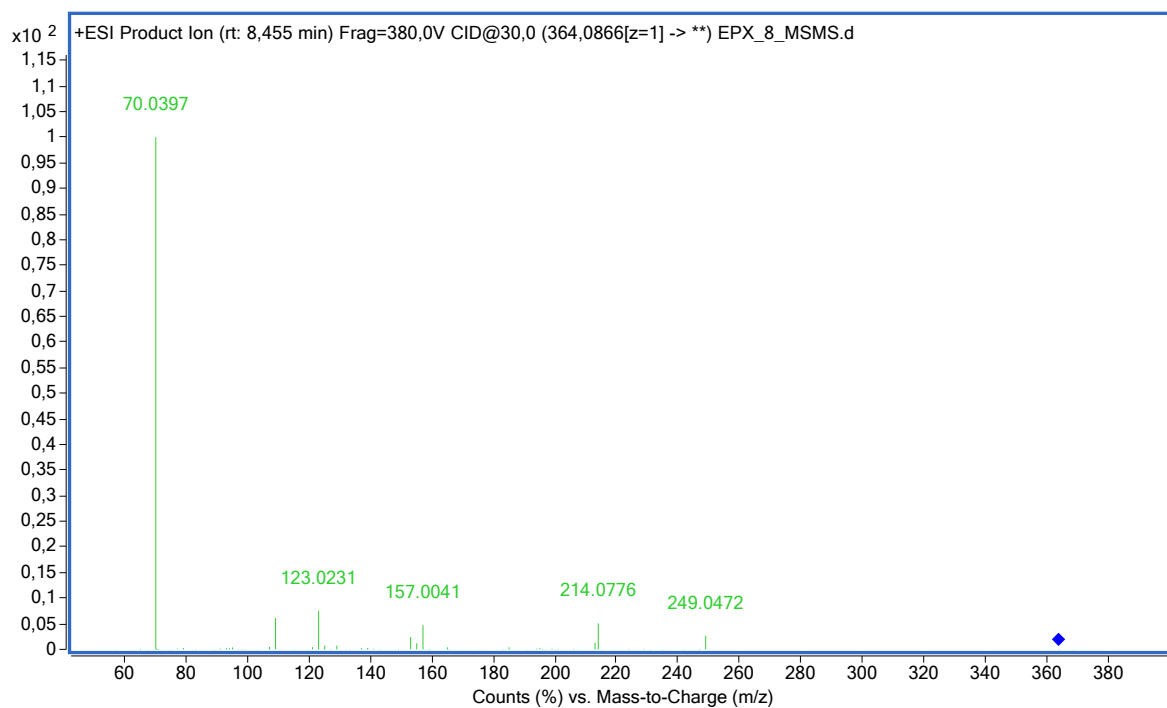


Slika P30. Tandemni spektar masa spoja DP 4 uz CID pri kolizijskoj energiji 30 V u uzorku EPX zasićivanim s  $O_2$

EPX DP 5:  $m/z$  364,  $t_R = 8,5$  min uz zasićivanje s  $O_2$

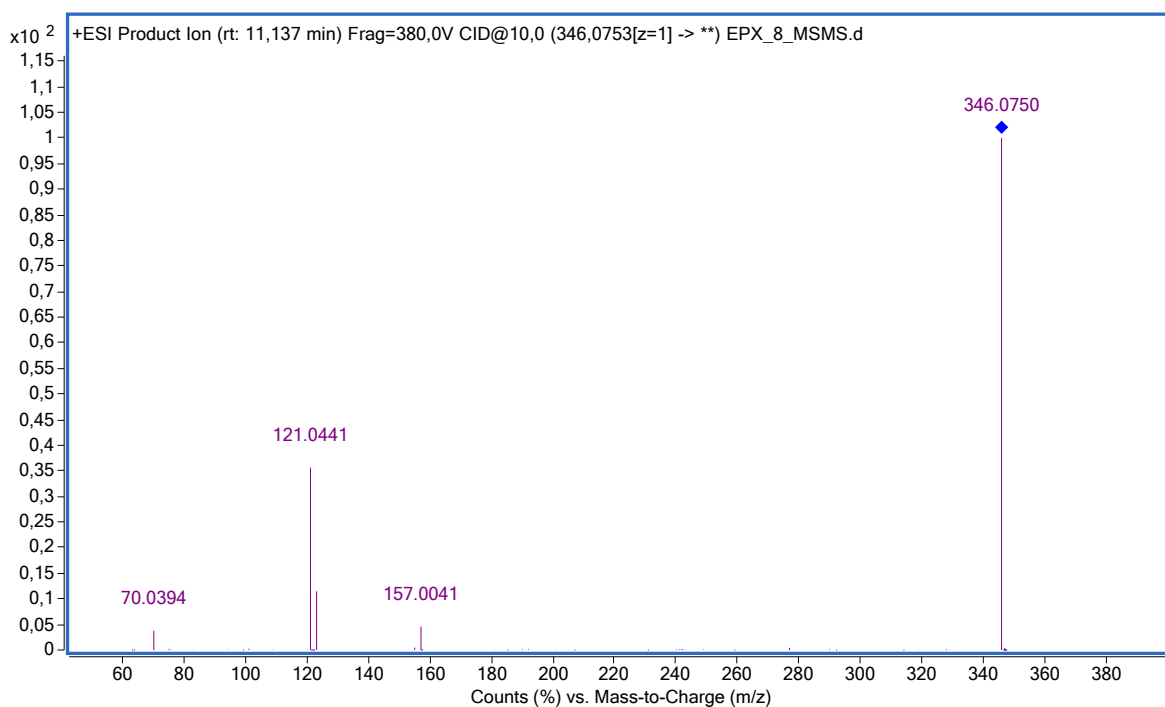


Slika P31. Tandemni spektar masa spoja DP 5 uz CID pri kolizijskoj energiji 10 V u uzorku EPX zasićivanim s  $O_2$

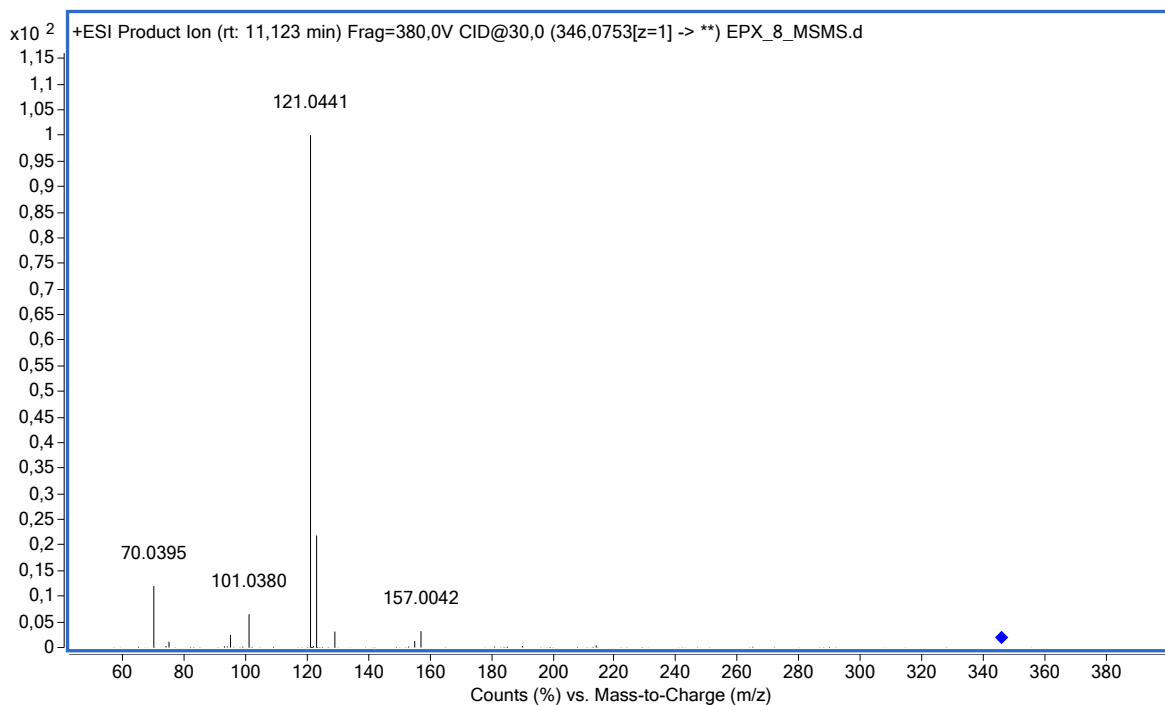


Slika P32. Tandemni spektar masa spoja DP 5 uz CID pri kolizijskoj energiji 30 V u uzorku EPX zasićivanim s  $O_2$

EPX DP 6:  $m/z$  346,  $t_R = 11,1$  min uz zasićivanje s  $O_2$

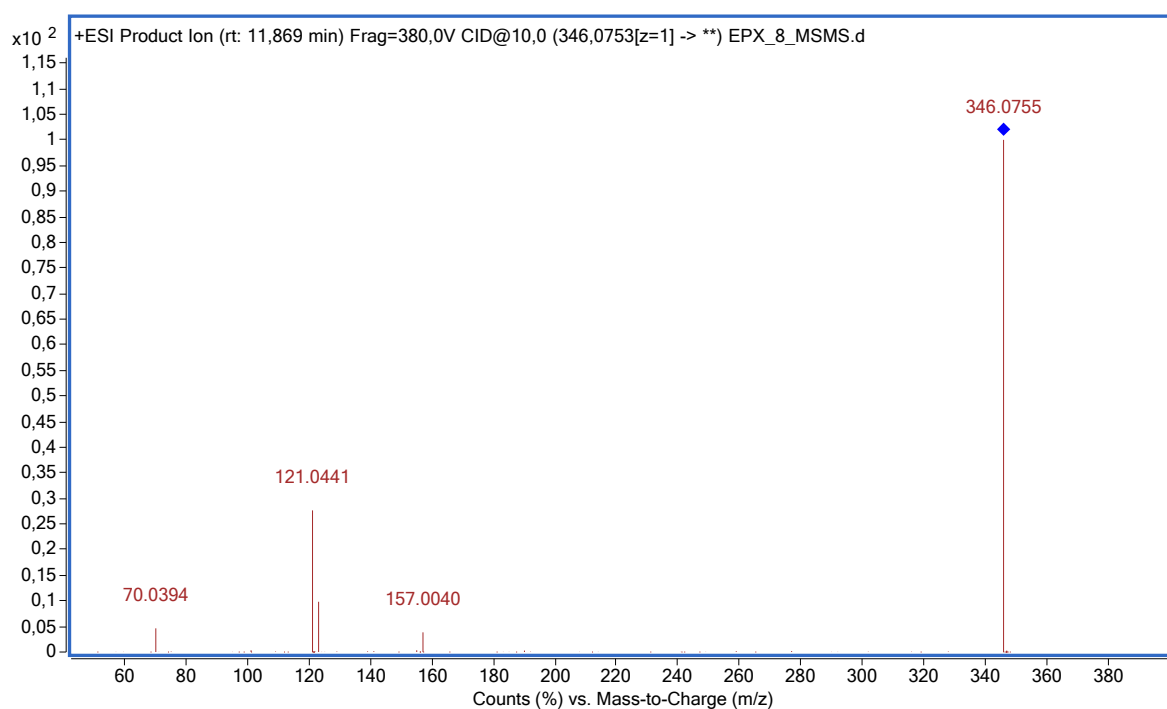


Slika P33. Tandemni spektar masa spoja DP 6 uz CID pri kolizijskoj energiji 10 V u uzorku EPX zasićivanim s  $O_2$

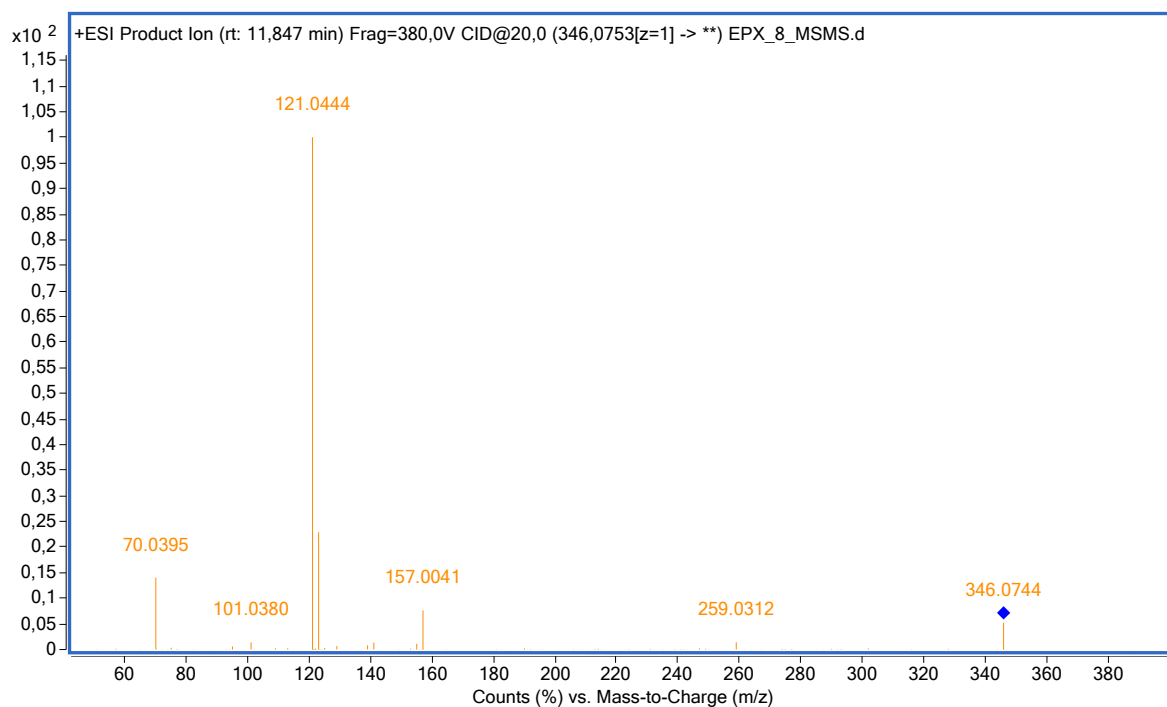


Slika P34. Tandemni spektar masa spoja DP 6 uz CID pri kolizijskoj energiji 30 V u uzorku EPX zasićivanim s  $O_2$

EPX DP 7:  $m/z$  346,  $t_R = 11,9$  min uz zasićivanje s  $O_2$



Slika P35. Tandemni spektar masa spoja DP 7 uz CID pri kolizijskoj energiji 10 V u uzorku EPX zasićivanim s  $O_2$



Slika P36. Tandemni spektar masa spoja DP 7 uz CID pri kolizijskoj energiji 20 V u uzorku EPX zasićivanim s  $O_2$