

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΣΥΝΔΥΑΣΜΕΝΗΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΠΑΡΑΣΙΤΟΚΤΟΝΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΑΠΟ ΝΕΡΟ ΜΕ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ

Κ.Β. Πλάκας, Α.Ι. Καράμπελας

Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης και
Ινστιτούτο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών – ΕΚΕΤΑ, 6^ο χλμ οδού Χαριλάου-Θέρμης,
Τ.Θ. 60361, 57001 Θέρμη, Θεσσαλονίκη

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ρύπανση πηγών πόσιμου νερού έχει καταστήσει επιτακτική την ανάγκη υιοθέτησης προηγμένων τεχνολογιών επεξεργασίας για την ασφαλή απομάκρυνση διαφόρων εν δυνάμει τοξικών συστατικών. Ιδιαίτερης σημασίας είναι η απομάκρυνση φυσικών οργανικών ουσιών, οι οποίες συμμετέχουν στο σχηματισμό τοξικών αλογονομένων ενώσεων κατά τη χλωρίωση του νερού, αλλά και των φυτοπροστατευτικών προϊόντων, γνωστών ως παρασιτοκτόνων. Προς αυτή την κατεύθυνση, η παρούσα εργασία πραγματεύεται τη συνδυασμένη απομάκρυνση χουμικών συστατικών και ζιζανιοκτόνων, που εντοπίζονται με σχετικά μεγάλη συχνότητα σε επιφανειακές κυρίως πηγές νερού (ποτάμια, λίμνες), με χρήση εμπορικά διαθέσιμων μεμβρανών νανοδιήθησης και αντίστροφης ώσμωσης χαμηλής πίεσης. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της πειραματικής μελέτης, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ χουμικών συστατικών και παρασιτοκτόνων, όπως επίσης και η μεταβολή των επιφανειακών χαρακτηριστικών των μεμβρανών ως αποτέλεσμα της ρύπανσής τους με χουμικά συστατικά, φαίνεται ότι επηρεάζουν σε σημαντικό βαθμό την απόδοση απομάκρυνσης των παρασιτοκτόνων από το νερό. Γενικά, η απόρριψη όλων των οργανικών συστατικών μπορεί να είναι σημαντική έως αμελητέα, ανάλογα με τις φυσικοχημικές ιδιότητες των ίδιων των συστατικών αλλά και των χαρακτηριστικών ιδιοτήτων των μεμβρανών. Η παρουσία μάλιστα δισθενών κατιόντων (π.χ. Ca^{2+}) ενισχύει την απόρριψη όλων των διαλελυμένων οργανικών συστατικών (λόγω φυσικοχημικών αλληλεπιδράσεων συμπλοκοποίησης), η οποία για επιλεγμένα χουμικά συστατικά και μεμβράνες αγγίζει το 100%.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η αντιμετώπιση του προβλήματος της ρύπανσης του νερού από μία σειρά ετερόκλιτων φυσικών και συνθετικών οργανικών ρυπαντών απαιτεί την εφαρμογή αποτελεσματικών μεθόδων επεξεργασίας οι οποίες να εγγυώνται την παραγωγή νερού υψηλής καθαρότητας, απαλλαγμένου από κάθε είδους ουσία που εγγυμονεί κινδύνους για την ανθρώπινη υγεία. Προς αυτή την κατεύθυνση, η ανάπτυξη κατάλληλης τεχνολογίας για την απομάκρυνση από το νερό μιας σειράς τοξικών, και δυσχερώς απομακρυνόμενων από το περιβάλλον, οργανικών μικρορρυπαντών, όπως τα παρασιτοκτόνα, αποτελεί ένα πολύ σημαντικό αντικείμενο μελέτης και έρευνας καθώς οι κίνδυνοι που ελλοχεύουν για τον άνθρωπο και το οικοσύστημα είναι μεγάλοι. Οι μελέτες περιλαμβάνουν καθιερωμένες από μακρόν αλλά και σύγχρονες μεθόδους επεξεργασίας νερού, οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε ανεξάρτητα είτε σε συνδυασμό μεταξύ τους. Ερευνητικές εργασίες για απομάκρυνση παρασιτοκτόνων αφορούν μεταξύ άλλων, εγκαταστάσεις επεξεργασίας πόσιμου νερού, αποβλήτων και λυμάτων, προσρόφιση σε πορώδη μέσα, προσθήκη κροκκιδωτικών αλλά και ενεργού άνθρακα, διεργασίες χημικής οξειδωσης (προηγμένες και συμβατικές), αποικοδόμηση με ακτινοβολία UV καθώς και διεργασίες διαχωρισμού με μεμβράνες.

Αν και η χρήση προσροφητικών υλικών, όπως τα φίλτρα ενεργού άνθρακα, αποτελούν την επικρατέστερη μέθοδο επεξεργασίας των επιφανειακών πηγών νερού για την απομάκρυνση φυσικών και συνθετικών οργανικών ουσιών, η ιδέα της μερικής ή ακόμα και ολοκληρωτικής αντικατάστασής τους από άλλες εναλλακτικές μεθόδους, ενισχύεται τελευταία λόγω ορισμένων μειονεκτημάτων που εμφανίζουν. Μεταξύ αυτών αναφέρονται ενδεικτικά α) η κατακράτηση αρκετού υπολειμματικού χλωρίου, με συνέπεια την χλωρίωση των δεσμευμένων φυσικών οργανικών ενώσεων, όπως τα χουμικά υλικά, και επακόλουθα τον σχηματισμό τοξικών παραπροϊόντων (DBPs-Disinfection Byproducts), β) η προσρόφιση μικροοργανισμών, απουσία σταδίου χλωρίωσης του νερού, και ο επακόλουθος πολλαπλασιασμός τους

στην στήλη του προσροφητικού, γ) η συχνή αναγέννηση του ενεργού άνθρακα που συνδέεται με καταναλώσεις ενέργειας, αύξηση κόστους αλλά και μείωση της προσροφητικής του ικανότητας, και δ) ο σχετικά ταχύς κορεσμός των φίλτρων ενεργού άνθρακα από φυσικά οργανικά υλικά (NOM-Natural Organic Matter), γεγονός που περιορίζει την προσρόφηση των παρασιτοκτόνων και κατά συνέπεια την επιτυχή απομάκρυνσή τους από το νερό. Το πρόβλημα της ανταγωνιστικής προσρόφησης μεταξύ φυσικών και συνθετικών οργανικών ουσιών αποτελεί ίσως και το σημαντικότερο μειονέκτημα. Τα φυσικά οργανικά υλικά, όπως τα χουμικά και τα φουλβικά οξέα, οι πολυσακχαρίτες, κ.α., χαρακτηρίζονται από συγκεντρώσεις που μπορούν να είναι 10,000 φορές μεγαλύτερες, ίσως και περισσότερο, από τις αντίστοιχες των συνθετικών οργανικών ουσιών (π.χ. 5mg/L NOM έναντι 0.5 μg/L παρασιτοκτόνων). Το γεγονός αυτό δικαιολογεί τον ταχύ κορεσμό των φίλτρων από φυσικά οργανικά υλικά και επομένως τη μειωμένη προσροφητική ικανότητά τους για τις συνθετικές οργανικές ενώσεις, όπως τα παρασιτοκτόνα.

Στην περίπτωση, ωστόσο, των διεργασιών με μεμβράνες, η συνδυασμένη διήθηση φυσικών οργανικών υλικών και παρασιτοκτόνων συνοδεύεται γενικά από μεγαλύτερες αποδόσεις απομάκρυνσης των παρασιτοκτόνων από το νερό [1,2]. Η αύξηση μάλιστα της συκέντρωσης των φυσικών οργανικών υλικών (NOM) σε μία πηγή νερού βρέθηκε πως βελτιώνει το βαθμό απόρριψης των παρασιτοκτόνων ως αποτέλεσμα των αυξημένων αλληλεπιδράσεων των τελευταίων με τα NOM [3]. Προφανώς, η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται στην αύξηση μεγέθους του συμπλόκου NOM-παρασιτοκτόνου το οποίο ευνοεί την απόρριψη ενός παρασιτοκτόνου από μία μεμβράνη που χαρακτηρίζεται από μεγάλη πόρνη παρόμοια με αυτά των παρασιτοκτόνων ουσιών (~1nm). Σημειώνεται ότι η μέχρι σήμερα έρευνα προς αυτή την κατεύθυνση περιορίζεται στη χρήση διαφορετικών ειδών NOM, υδατικής ή εδαφικής προέλευσης, για τα οποία οι πληροφορίες αναφορικά με τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες (στοιχειακή ανάλυση, λειτουργικές ομάδες) είναι ελλιπείς. Επομένως, πειραματικά αποτελέσματα της βιβλιογραφίας δεν επιτρέπουν τη σύγκριση αλλά και τη συσχέτιση του βαθμού απόρριψης των συστατικών NOM-παρασιτοκτόνων από τις μεμβράνες με τις χαρακτηριστικές ιδιότητες των φυσικών οργανικών υλικών. Οι σχετικές επιστημονικές δημοσιεύσεις επισημαίνουν μόνο την προσρόφηση και το βαθμό απομάκρυνσης των παρασιτοκτόνων ουσιών παρουσία NOM, παραλείποντας τη συσχέτιση των παρατηρούμενων μεταβολών στην απόρριψη των παρασιτοκτόνων με τις χαρακτηριστικές ιδιότητες των διαφόρων NOM που χρησιμοποιούνται για το σκοπό αυτό.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η πολύπλοκη φύση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των χουμικών συστατικών (HS-Humic Substances), που αποτελούν το μεγαλύτερο κλάσμα φυσικής οργανικής ύλης και των παρασιτοκτόνων, είναι συνάρτηση του είδους και των χαρακτηριστικών ιδιοτήτων των HS, όπως επίσης και των περιβαλλοντικών συνθηκών και των ιδιοτήτων του μέσου μέσα στο οποίο βρίσκονται (νερό, έδαφος). Οι αλληλεπιδράσεις αυτές καθορίζουν σε σημαντικό βαθμό την παραμονή, τη βιοδιαθεσιμότητα, τη διάσπαση, τη διεισδυτικότητα και την πτητικότητα των παρασιτοκτόνων και γενικότερα των διαφόρων ανθρωπογενών οργανικών συστατικών που εντοπίζονται στις φυσικές πηγές νερού [4]. Η διαπίστωση αυτή υπογραμμίζει την αναγκαιότητα για μία διεξοδική μελέτη της συσχέτισης μεταξύ των χαρακτηριστικών φυσικοχημικών ιδιοτήτων των διαδεδομένων σε πηγές πόσιμου νερού (ποτάμια, λίμνες) χουμικών συστατικών με τις επιδόσεις απόρριψης των παρασιτοκτόνων από μεμβράνες NF/RO. Στις μελέτες αυτές, η χρήση πρότυπων και πλήρως ταυτοποιημένων NOM μπορεί να βοηθήσει στην καλύτερη κατανόηση των μηχανισμών στους οποίους οφείλεται η απομάκρυνση των NOM-παρασιτοκτόνων με μεμβράνες.

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας αποτελεί η παρουσίαση των αποτελεσμάτων διήθησης επιλεγμένων ζιζανιοκτόνων της οικογένειας των τριαζινών παρουσία διαφορετικών ειδών φυσικών οργανικών υλικών με χρήση εμπορικά διαθέσιμων μεμβρανών NF/RO. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν τρεις πρότυπες φυσικές οργανικές ουσίες της Διεθνούς Ενωσης Χουμικών Συστατικών (IHSS-International Humic Substances Society) καθώς και ένα υποκατάστατο χουμικών ουσιών της εταιρίας Sigma-Aldrich. Η επιλογή των παραπάνω χουμικών συστατικών δεν ήταν αυθαίρετη, αλλά στηρίχθηκε τόσο στην ευρεία διάδοση των υλικών αυτών σε επιφανειακές πηγές πόσιμου νερού όσο και στο πλήθος των πληροφοριών που μπορούν να εντοπιστούν στη βιβλιογραφία.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Για τους σκοπούς της έρευνας επιλέχθηκαν τρεις εμπορικοί τύποι μεμβρανών NF/RO της εταιρίας Dow/Filmtec, οι ονομασίες και τα λειτουργικά/τεχνικά χαρακτηριστικά των οποίων σημειώνονται στον Πίνακα 1. Η επιλογή των τριαζινών atrazine και prometryn για τις ανάγκες της μελέτης οφείλεται τόσο στη συχνή εμφάνισή τους σε πηγές πόσιμου νερού της Ελλάδας και του εξωτερικού, όσο και στις διαφορετικές φυσικοχημικές τους ιδιότητες οι οποίες περιγράφονται σε προηγούμενη δημοσίευση [5]. Σύμφωνα με τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά τους, οι δύο τριαζίνες θεωρούνται μη ιοντικές ενώσεις, υδρόφοβες, οι οποίες διαλυτοποιούνται σε μέτριο βαθμό στο νερό γεγονός που δικαιολογεί την άποψη πως πρόκειται για ενώσεις με περιορισμένη πολικότητα. Μεταξύ των δύο τριαζινών, το prometryn είναι το μεγαλύτερο μόριο ως αποτέλεσμα της διακλαδισμένης του διαμόρφωσης, ενώ η υψηλή τιμή pKa υποδηλώνει τη μεγαλύτερη βασικότητα του μορίου έναντι του atrazine. Για τις ανάγκες των πειραμάτων παρασκευάστηκαν standard διαλύματα ξεχωριστά για κάθε τριαζίνη, συγκέντρωσης 100 mg/L σε μεθανόλη, τα οποία και φυλάσσονταν στους 4 °C. Τα υδατικά διαλύματα τροφοδοσίας των πειραμάτων παρασκευάζονταν με τη χρήση υπερ-καθαρού νερού αγωγιμότητας <math><1\mu\text{S}/\text{cm}</math> (Milli-Q, Millipore) στο οποίο διαλύονταν ποσότητες από τα standard διαλύματα μέχρι συγκέντρωσης 10-30 μg/L για κάθε τριαζίνη. Στο τέλος, ρυθμιζόταν το pH του τελικού διαλύματος στην τιμή 7.

Τα είδη και οι χαρακτηριστικές φυσικοχημικές ιδιότητες των τεσσάρων χουμικών συστατικών που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας συνοψίζονται στον Πίνακα 2. Σύμφωνα με την IHSS, τα πρότυπα χουμικά και φουλβικά οξέα είναι υδατικής προέλευσης (από τον ποταμό Suwannee, South Georgia) τα οποία συνίστανται μόνο από υδρόφιλα οργανικά οξέα, ενώ το πρότυπο μίγμα φυσικών οργανικών υλικών (NOM) περιλαμβάνει εκτός από υδρόφοβα και υδρόφιλα οξέα και ένα άλλο πλήθος διαλυτών συστατικών του ποταμού Suwannee από τον οποίο απομονώθηκαν [6]. Εξ άλλου, το πρότυπο ταννικό οξύ της εταιρίας Sigma-Aldrich είναι μια πολυφαινόλη που αντιπροσωπεύει σχετικά υδρόφιλα συστατικά επιφανειακών νερών με μέτριου μεγέθους μοριακή μάζα. Επειδή οι συγκεντρώσεις των χουμικών συστατικών που συναντώνται στη φύση κυμαίνονται μεταξύ 2-40 mg/L τα διαλύματα των τεσσάρων χουμικών συστατικών παρασκευάστηκαν ξεχωριστά για κάθε συστατικό με τη χρήση υπερ-καθαρού νερού μέχρι τη συγκέντρωση 5 και 10 mg/L. Το pH των διαλυμάτων κάθε χουμικού συστατικού ρυθμιζόταν επίσης στην τιμή 7 (σε αντιστοιχία με τα επιφανειακά νερά). Στην περίπτωση των πειραμάτων διήθησης HS-τριαζινών παρουσία ασβεστίου, η συγκέντρωση του τελευταίου ρυθμιζόταν στα 40 mg/L με την ταυτόχρονη προσθήκη χλωριούχου ασβεστίου (J.T. Baker). Σε αντιστοιχία με τη βιβλιογραφία [7], μετά την παρασκευή ενός διαλύματος HS-τριαζινών, απουσία ή παρουσία ιόντων ασβεστίου, το διάλυμα ετοποθετείτο σε ερμητικά κλεισμένο δοχείο το οποίο καλυπτόταν στη συνέχεια με αλουμινόχαρτο για την αποφυγή έκθεσης του διαλύματος στο φως (λόγω πιθανής αποδόμησης των δύο τριαζινών). Το διάλυμα αναδεύονταν στη συνέχεια για τουλάχιστον 24 ώρες με τη βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα, ώστε να επιτευχθεί ισορροπία.

Πίνακας 1. Χαρακτηριστικά μεμβρανών που χρησιμοποιήθηκαν στη μελέτη.

Μεμβράνη	NF270	NF90	XLE
MWCO ^a (g/mol)	200	200	<100
Μέγεθος πόρων μεμβράνης ^b (nm)	0.71±0.14	0.55±0.13 (0.82)	(0.67)
Γωνία επαφής ^c (°)	28±2	62±2	65±2
ζ-δυναμικό ^d (mV)	-21.6	-24.9	-3.2
Διαπερατότητα νερού (L/m ² /h/bar) ^e	11.5±0.3	5.8±0.3	5.7±0.4
Απόρριψη NaCl ^f (%)	66.4	99.5	95.9
Απόρριψη CaCl ₂ ^f (%)	77.1	98.8	97

^a Molecular Weight Cut Off (αποκλεισμός μοριακού βάρους), τιμές σύμφωνα με τον κατασκευαστή, ^b Βιβλιογραφικές τιμές (βλ. αναφορά [5]), ^c Δείκτης της επιφανειακής υδροφοβικότητας μιας μεμβράνης, μετρήσεις σε γωνιόμετρο (G10 Krüss), ^d Δείκτης της επιφανειακής φόρτισης μιας μεμβράνης, μετρήσεις με ηλεκτρο-κινητικό αναλυτή PAAR-EKA RV 4.0, ^e Εργαστηριακές μετρήσεις σε πίεση 5 bar, ^f Προκαταρκτικά πειράματα διήθησης αλάτων (συγκέντρωση 2mM, πίεση 5 bar).

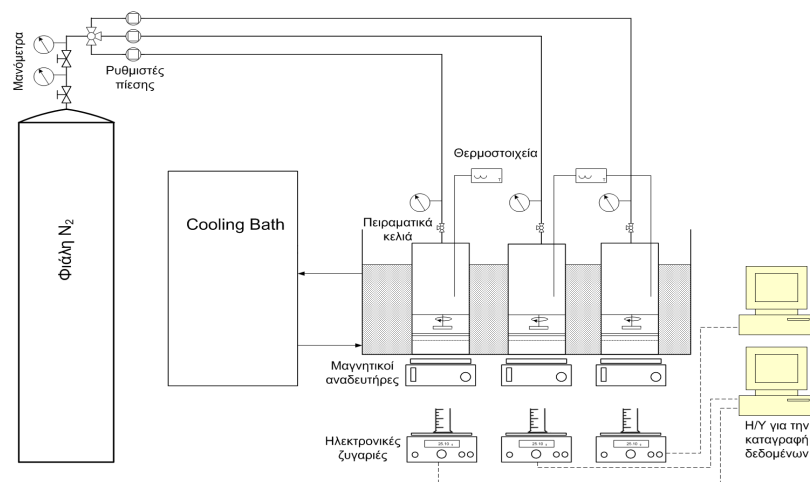
Πίνακας 2. Χαρακτηριστικά χουμικών συστατικών που χρησιμοποιήθηκαν στη μελέτη.

Χουμικό συστατικό ^a	HA	FA	NOM	TA
\bar{M}_w ^b (g/mol)	4260±280	1460±80	2360	1701
Καρβοξυλική οξύτητα ^c (meq/g C)	9.13	11.87	9.85	1.88
Φαινολική οξύτητα ^c (meq/g C)	3.72	2.84	3.94	9.55
Ολική οξύτητα ^c (meq/g C)	12.85	14.71	13.79	11.43
Περιεκτικότητα σε C (%) ^c	52.63	52.34	48.80	50.00

^a HA: Humic Acid, χουμικό οξύ; FA: Fulvic acid, φουλβικό οξύ; NOM: Natural Organic Matter, μίγμα φυσικών οργανικών υλικών; TA: Tannic Acid, ταννικό οξύ, ^b Μέσο μοριακό βάρος (κατά βάρος), σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (βλ. αναφορά [8]), ^c Τιμές σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (βλ. αναφορά [8]).

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε ειδική πρότυπη διάταξη τριών πανομοιότυπων κελιών, για κατά μέτωπο διήθηση NF/RO, τα οποία λειτουργούσαν ταυτόχρονα και παράλληλα σύμφωνα με τη συνδεσμολογία που απεικονίζεται στο Σχήμα 1. Η εφαρμογή/ρύθμιση της πίεσης σε κάθε κελί επιτυγχανόταν με τη σύνδεσή του με φιάλη αζώτου ενώ η ρύθμιση και η διατήρηση της θερμοκρασίας στους 25±0.2°C στο εσωτερικό των κελιών πραγματοποιούνταν με τη βοήθεια θερμοστατικού λουτρού. Η ένδειξη της θερμοκρασίας του διαλύματος στα τρία κελιά ελεγχόταν με τη βοήθεια θερμοστοιχείων και ψηφιακών θερμομέτρων. Για την αποφυγή φαινομένων πόλωσης συγκέντρωσης στην επιφάνεια των μεμβρανών, τα πειραματικά κελιά ήταν εξοπλισμένα με μαγνητικές ράβδους η περιστροφή των οποίων επιτυγχανόταν με τη βοήθεια μαγνητικών αναδευτήρων, οι οποίοι ρυθμιζόνταν σε τιμή 250 rpm. Ο προσδιορισμός της ροής του διηθημένου νερού στηριζόταν στη καταγραφή του βάρους του για επιλεγμένα χρονικά διαστήματα (μέτρηση κάθε 5 min) με τη βοήθεια ηλεκτρονικών ζυγών και δύο H/Y στους οποίους μεταφέρονταν τα δεδομένα βάρους για την περαιτέρω επεξεργασία τους. Το πρωτόκολλο που ακολουθήθηκε κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων μπορεί να αναζητηθεί σε πρόσφατη εργασία [8].

Η αξιολόγηση των πειραματικών δεδομένων στηρίζεται στους βαθμούς απόρριψης όλων των συστατικών από τις επιλεγμένες μεμβράνες, στα ποσοστά προσρόφησης των ουσιών στις μεμβράνες, καθώς και στις μεταβολές της περατότητας του καθαρού νερού σύμφωνα με τις εξισώσεις που περιγράφονται σε προηγούμενη εργασία [5]. Η ανάλυση των ζιζανιοκτόνων γίνεται με τη βοήθεια αέριας χρωματογραφίας σε συνδυασμό με φασματογράφο μάζας ενώ οι συγκεντρώσεις των χουμικών συστατικών προσδιορίζονται με φασματοφωτομετρικές μετρήσεις σε δεδομένα μήκη κύματος. Ο προσδιορισμός των τριαζινών σε συγκεντρώσεις της τάξης μερικών μg/L απαιτεί την προσυγκέντρωση των δειγμάτων που λαμβάνονται κατά τη διάρκεια των πειραμάτων με εκχύλιση στερεής φάσης (SPE). Τα τεχνικά χαρακτηριστικά των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν περιγράφονται με λεπτομέρεια σε πρόσφατη εργασία [8].

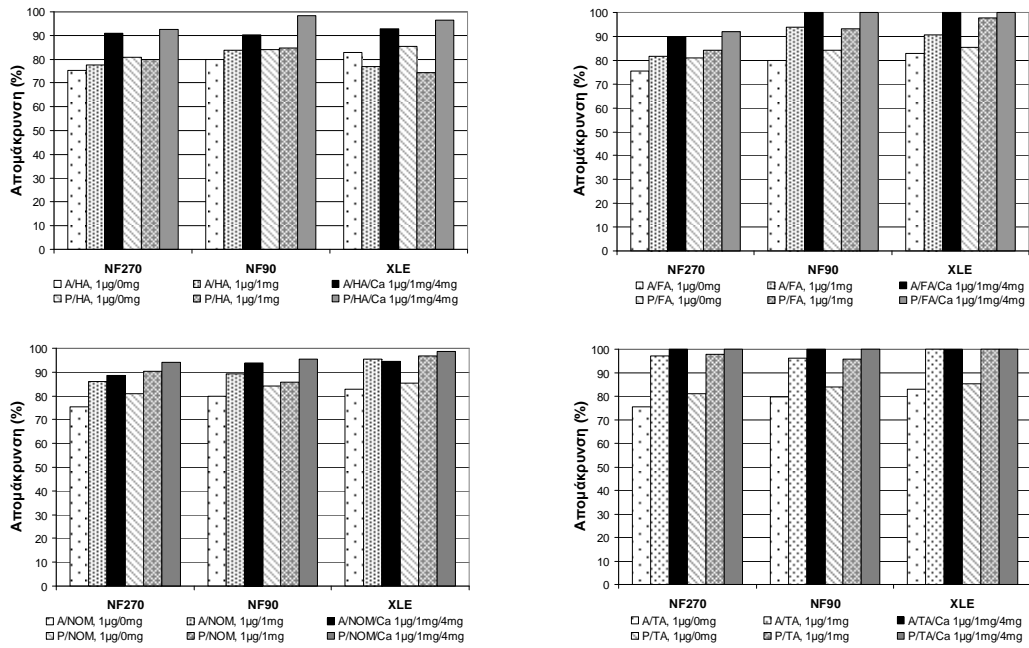
**Σχήμα 1.** Πειραματική διάταξη κελιών κατά μέτωπου διήθησης.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑ

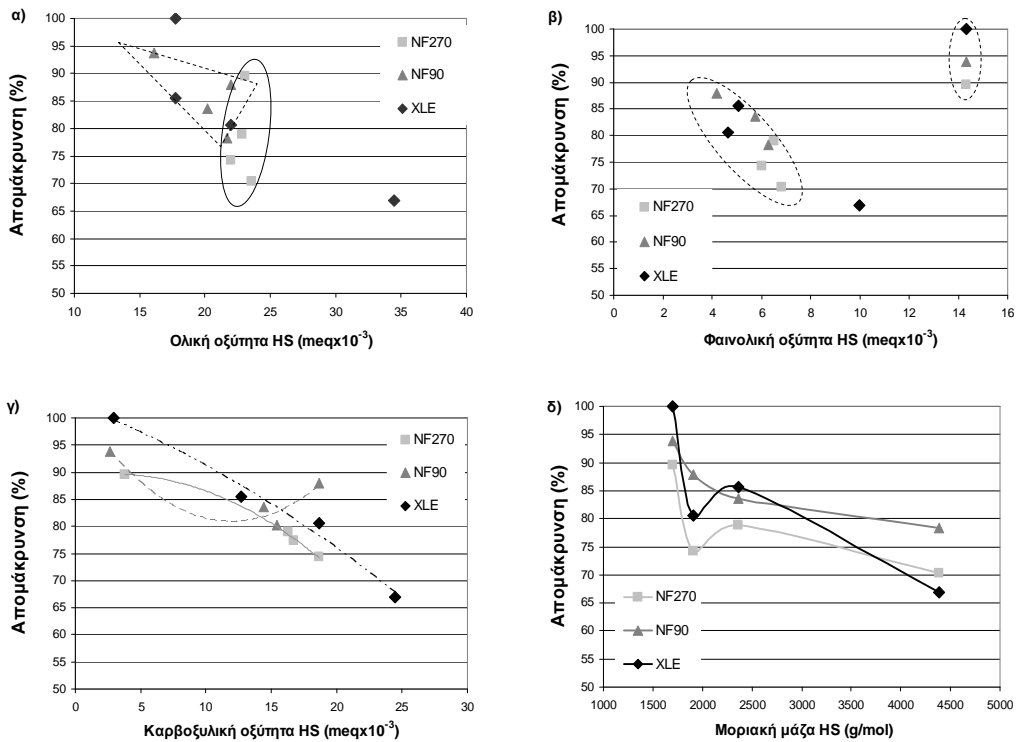
Τα αποτελέσματα απομάκρυνσης των δύο τριαζινών κατά τη διήθηση διαλυμάτων α) atrazine-prometryn, β) HS-atrazine-prometryn και γ) HS-atrazine-prometryn παρουσία ασβεστίου, συνοψίζονται στα γραφήματα του Σχήματος 2. Απουσία ασβεστίου, η απομάκρυνση των δύο τριαζινών παρουσιάζει αύξηση σημαντική ή αμελητέα ανάλογα με το είδος του χουμικού συστατικού που συνιστά το διάλυμα τροφοδοσίας. Για παράδειγμα, η ταυτόχρονη διήθηση τριαζινών-χουμικών οξέων (HA) συνοδεύεται από βαθμούς απομάκρυνσης των δύο τριαζινών αντίστοιχους με εκείνους που υπολογίστηκαν απουσία HA. Εξαίρεση αποτελεί η μεμβράνη XLE, όπου η απομάκρυνση των atrazine και prometryn μειώθηκε κατά 7 και 13% αντίστοιχα. Εξάλλου, η προσθήκη ταννικού οξέος (TA) οδηγεί σε σημαντική αύξηση της απομάκρυνσης των atrazine και prometryn κατά ένα ποσοστό 14-21% και 20-29% αντίστοιχα, ανάλογα με τη μεμβράνη που χρησιμοποιείται. Σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες [9], η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στη διακλαδισμένη δομή του TA η οποία ευνοεί την παγίδευση της τριαζίνης μέσα στο μακρομόριο αυτό. Στην περίπτωση των φουλβικών οξέων (FA) και του μίγματος των φυσικών οργανικών υλικών (NOM), καταγράφεται μία μέτρια αύξηση στην απομάκρυνση των δύο τριαζινών. Συγκεκριμένα, η παρουσία FA αυξάνει την απομάκρυνση των atrazine και prometryn κατά 8-15% και 4-14% αντίστοιχα, ενώ στην περίπτωση των NOM η απομάκρυνση των atrazine και prometryn αυξάνεται κατά 12-17% και 3-15% αντίστοιχα, ανάλογα πάλι με τον τύπο της μεμβράνης που χρησιμοποιείται.

Τα αυξημένα ποσοστά απομάκρυνσης των δύο τριαζινών αποδίδονται στις φυσικοχημικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των τριαζινών με τα χουμικά συστατικά, οι οποίες οδηγούν σύμφωνα με τη βιβλιογραφία στο σχηματισμό ψευδο-συμπλόκων HS-τριαζινών. Τα σύμπλοκα HS-τριαζίνες ευνοούν την απομάκρυνση των δύο ζιζανιοκτόνων ως αποτέλεσμα των ακόλουθων πιθανών μηχανισμών: α) αύξηση του μεγέθους των συμπλόκων HS-τριαζινών και επομένως αύξηση της απόρριψής τους με αποκλεισμό λόγω μεγέθους, β) αύξηση των ηλεκτροστατικών αποθήσεων μεταξύ των αρνητικά φορτισμένων συμπλόκων και των επίσης αρνητικά φορτισμένων μεμβρανών και γ) αύξηση της προσροφητικής ικανότητας του συμπλόκου HS-τριαζίνες στην επιφάνεια των μεμβρανών ως αποτέλεσμα της υδρόφοβης φύσης των HS στις συνθήκες των πειραμάτων. Ο βαθμός ισχύος κάθε μηχανισμού εξαρτάται προφανώς από τα είδη των οργανικών υλικών και πιο συγκεκριμένα από τις χαρακτηριστικές φυσικοχημικές ιδιότητες τόσο των HS (οξύτητα, λειτουργικές ομάδες, δομή) όσο και των δύο τριαζινών (βασικότητα, υδροφοβικότητα, φορτίο).

Η συσχέτιση της απομάκρυνσης του atrazine με την ολική, φαινολική και καρβοξυλική, οξύτητα των επιλεγμένων HS όπως επίσης και η επίδραση της μοριακής μάζας στην απόρριψη απεικονίζονται στα γραφήματα του Σχήματος 3 (πειράματα απουσία ασβεστίου). Αντίστοιχα γραφήματα προέκυψαν και στην περίπτωση του prometryn, τα οποία περιλαμβάνονται σε πρόσφατη εργασία [8]. Σύμφωνα με το Σχήμα 3, η απομάκρυνση του atrazine από τις τρεις μεμβράνες NF/RO σχετίζεται ελάχιστα με την ολική και τη φαινολική οξύτητα των τεσσάρων χουμικών συστατικών. Εξαίρεση αποτελεί πάλι η μεμβράνη XLE, για την οποία η απομάκρυνση του atrazine μειώνεται με την αύξηση της ολικής οξύτητας των HS. Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται στη μικρή αρνητική φόρτιση της επιφάνειας της μεμβράνης XLE. Συγκεκριμένα, η απουσία σημαντικών ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων με τα αρνητικά φορτισμένα χουμικά υλικά δικαιολογεί την μεγαλύτερη προσρόφηση HS στην επιφάνεια της μεμβράνης (υπολογισμοί σύμφωνα με ισοζύγια μάζας) η οποία με τη σειρά της ευνοεί την προσρόφηση των τριαζινών στη μεμβράνη και συνεπακόλουθα τη διάχυσή τους προς τη πλευρά του διηθήματος. Παράλληλα, η σχετικά ισχυρή αρνητική φόρτιση των μεμβρανών NF90 και NF270 ενισχύει τις ηλεκτροστατικές αποθήσεις με τα HS τα οποία συσσωρεύονται κατά τον τρόπο αυτό στο υπερκείμενο διάλυμα. Η αύξηση της συγκέντρωσης HS στο διάλυμα ενισχύει τις αλληλεπιδράσεις με τις δύο τριαζίνες άρα και το σχηματισμό ψευδο-συμπλόκων HS-τριαζινών. Στην περίπτωση της φαινολικής οξύτητας τα αποτελέσματα συσχέτισης είναι αντικρουόμενα μεταξύ των τριών πρότυπων IHSS συστατικών και του ταννικού οξέος (TA). Συγκεκριμένα, η υψηλή φαινολική οξύτητα της πολυφαινόλης TA σχετίζεται με υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης των δύο τριαζινών ενώ η σαφώς μικρότερη περιεκτικότητα σε φαινολικές λειτουργικές ομάδες των IHSS συστατικών σχετίζεται με μικρότερα και αρκετά διαφορετικά ποσοστά απομάκρυνσης.



Σχήμα 2. Μέσες τιμές απομάκρυνσης των atrazine (A) και prometryn (P) από τις τρεις μεμβράνες NF/RO απουσία ή παρουσία χουμικών συστατικών (HA, FA, NOM, TA) και ασβεστίου.



Σχήμα 3. Απομάκρυνση του atrazine από τις μεμβράνες NF/RO ως συνάρτηση της α) ολικής, β) φαινολικής και γ) καρβοξυλικής οξύτητας των χουμικών συστατικών (HS), καθώς και δ) της μοριακής μάζας των HS.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η δέσμευση διαφόρων τριαζινών από φυσικά οργανικά υλικά σχετίζεται άμεσα με την περιεκτικότητα των δεύτερων σε ελεύθερες καρβοξυλικές ομάδες. Η αυξημένη επομένως καρβοξυλική οξύτητα των HS αναμένεται να ευνοεί το σχηματισμό συμπλόκων με τις τριαζίνες και επομένως την απομάκρυνση από τις μεμβράνες NF/RO. Τα αποτελέσματα, ωστόσο, του διαγράμματος (γ) (Σχήμα 3) παρουσιάζουν μια αρνητική μεταβολή της απομάκρυνσης του atrazine με την αύξηση της καρβοξυλικής οξύτητας των HS. Η τάση αυτή είναι μάλιστα ιδιαίτερα έκδηλη στην περίπτωση των μεμβρανών NF270 και XLE, ενώ στην περίπτωση της NF90 δεν φαίνεται να υπάρχει σημαντική επίδραση στην απομάκρυνση. Είναι αξιοσημείωτο, επίσης, πως η απόρριψη του atrazine (αλλά και του prometryn) είναι μεγαλύτερη στην περίπτωση ανάμιξης με μόρια ταννικού οξέος τα οποία χαρακτηρίζονται από λιγότερες καρβοξυλικές ομάδες ανά μονάδα μάζας (Πίνακας 2).

Τα παραπάνω αποτελέσματα υποδηλώνουν πως υπάρχουν και άλλοι, ίσως πιο σημαντικοί, παράγοντες που καθορίζουν την επίδραση των HS στην απομάκρυνση των ζιζανιοκτόνων με χρήση μεμβρανών. Προς αυτή την κατεύθυνση, τόσο η μοριακή δομή (μέγεθος, διακλαδισμένες αλυσίδες) όσο και οι αλληλεπιδράσεις των ίδιων των HS με τις μεμβράνες φαίνεται να δικαιολογούν τις προηγούμενες παρατηρήσεις. Η συσχέτιση μάλιστα των αποτελεσμάτων στο διάγραμμα (δ) του Σχήματος 3 οδηγεί στο συμπέρασμα πως ο μηχανισμός φυσικής παγίδευσης των ζιζανιοκτόνων μέσα σε σχετικά μικρά και υψηλής διακλάδωσης οργανικά μόρια (π.χ. ταννικό οξύ και φουλβικά οξέα) μπορεί να δικαιολογήσει την αυξημένη απομάκρυνσή τους από τις μεμβράνες NF/RO. Ο βαθμός επίσης προσρόφησης των χουμικών συστατικών στις επιφάνειες των μεμβρανών, ο οποίος εξαρτάται από την υδροφοβικότητα και την επιφανειακή φόρτιση των μεμβρανών, φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά την απομάκρυνση των ζιζανιοκτόνων ως αποτέλεσμα της ρύπανσης των μεμβρανών από τα HS. Η διαπίστωση αυτή στηρίζεται σε μετρήσεις υδροφοβικότητας (γωνία επαφής) και απόρριψης αλάτων από τις μεμβράνες NF/RO, πριν και μετά την επεξεργασία τους με HS, από τις οποίες προκύπτει πως η ρύπανση των μεμβρανών από HS μεταβάλλει τις χαρακτηριστικές επιφανειακές ιδιότητές τους οι οποίες σχετίζονται άμεσα με την απομάκρυνση οργανικών μικρορυπαντών, όπως τα παρασιτοκτόνα.

Παρουσία ιόντων ασβεστίου η απομάκρυνση των δύο τριαζινών φαίνεται να ενισχύεται ακόμη περισσότερο, αγγίζοντας μάλιστα για επιλεγμένα χουμικά συστατικά (FA, TA) και μεμβράνες (NF90, XLE) το 100% (Σχήμα 2). Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, τα δισθενή κατιόντα (όπως τα Ca^{2+}) συμμετέχουν σε διάφορους μηχανισμούς δέσμευσης των οργανικών μικρορυπαντών από φυσικά οργανικά υλικά, στους οποίους μπορούν να δράσουν είτε θετικά είτε αρνητικά, ανάλογα με τις χαρακτηριστικές λειτουργικές ομάδες και τις ιδιότητες των οργανικών συστατικών. Στην προκειμένη περίπτωση, η δραστική αύξηση της απόρριψης των δύο τριαζινών φαίνεται να οφείλεται σε δύο πιθανούς μηχανισμούς. Ο πρώτος αφορά τη συμμετοχή των ιόντων ασβεστίου στην ανταλλαγή συμπλόκου ή διείδυσης ανιόντος (ligand exchange ή anion penetration) μεταξύ των αρνητικά φορτισμένων HS και των δύο τριαζινών. Στην περίπτωση αυτή, τα κατιόντα ασβεστίου συμμετέχουν στη γεφύρωση των αρνητικά φορτισμένων χουμικών συστατικών με τα επίσης αρνητικά φορτισμένα μόρια των δύο τριαζινών (ως αποτέλεσμα της αποβολής πρωτονίου στις συνθήκες των πειραμάτων) δημιουργώντας κατά τον τρόπο αυτό ένα σύμπλοκο HS-Ca-τριαζίνη. Ο δεύτερος μηχανισμός, που είναι ίσως και ο αντιπροσωπευτικότερος στην περίπτωση των δύο επιλεγμένων τριαζινών, σχετίζεται με την αύξηση των υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων μεταξύ των υδρόφοβων τριαζινών και των αντίστοιχα υδρόφοβων συμπλόκων HS-Ca.

Τα αποτελέσματα απομάκρυνσης των τεσσάρων χουμικών συστατικών και των ιόντων ασβεστίου από τις μεμβράνες NF/RO συνοψίζονται στον Πίνακα 3. Αναφορικά με τα HS, τα ποσοστά απομάκρυνσης αναφέρονται σε τρεις διαφορετικές σειρές πειραμάτων: α) πειράματα μόνο με HS, β) πειράματα συνδυασμένης διήθησης HS-τριαζινών και γ) πειράματα ταυτόχρονης διήθησης HS, τριαζινών και ιόντων ασβεστίου. Η απομάκρυνση των HS ξεπερνά το 95% σε κάθε περίπτωση, γεγονός που αποδίδεται στο υψηλό μοριακό βάρος των συστατικών σε σχέση με τις χαρακτηριστικές τιμές MWCO των μεμβρανών. Μεταξύ των τεσσάρων HS, τα χουμικά οξέα (HA) εμφανίζουν τα μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης ακολουθούμενα από τα NOM, TA και FA, γεγονός που είναι σε συμφωνία με τα χαρακτηριστικά μεγέθη των αντίστοιχων μορίων (Πίνακας 2).

Πίνακας 3. Απόρριψη χουμικών συστατικών (HS) και ιόντων ασβεστίου.

Μεμβράνη	Είδος HS	Απόρριψη HS (%)			Απόρριψη Ca ⁺² (%)
		HS	HS μαζί με τριαζίνες	HS μαζί με τριαζίνες και Ca ⁺²	Παρουσία HS
NF270	HA	99.0	99.4	100.0	94.9
	FA	96.7	98.3	99.1	95.1
	NOM	95.7	99.7	100.0	95.1
	TA	97.2	99.2	99.7	95.7
NF90	HA	97.2	98.0	100.0	99.4
	FA	95.3	98.4	100.0	99.0
	NOM	98.5	99.3	100.0	99.1
	TA	96.7	99.8	99.8	99.4
XLE	HA	99.2	99.6	100.0	99.4
	FA	86.2	91.5	99.4	99.7
	NOM	97.6	100.0	100.0	98.8
	TA	92.3	94.5	100.0	99.6

Η απόρριψη όλων των HS βελτιώνεται με την παρουσία τριαζινών στα διαλύματα τροφοδοσίας, γεγονός που φαίνεται ότι επιβεβαιώνει τη μικρή αλλά και σημαντική ταυτόχρονα δέσμευση των atrazine και prometryn στα μόρια των HS. Παρουσία ιόντων ασβεστίου, η απόρριψη των HS από όλες τις μεμβράνες NF/RO είναι σχεδόν ολοκληρωτική γεγονός που αποδίδεται στο σχηματισμό συμπλόκων HS-Ca. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, σε υδατικά διαλύματα οι όξινες λειτουργικές ομάδες των χουμικών ουσιών διίστανται (λίγο ή πολύ) με αποτέλεσμα η διαμόρφωση του μορίου του χουμικού πολυμερούς να εκτείνεται λόγω της αμοιβαίας απόθησης των αρνητικά φορτισμένων λειτουργικών ομάδων (π.χ. COO⁻). Όταν προστίθεται ο ηλεκτρολύτης, το κατιόν έλκεται από τις αρνητικές ομάδες, γεγονός που προκαλεί την μείωση των ενδομοριακών ηλεκτρικών απωθήσεων (δυνάμεις Coulomb) στην πολυμερική αλυσίδα. Αυτό με τη σειρά του ευνοεί την συρρίκνωση του πολυμερικού δικτύου με αποτέλεσμα τον σχηματισμό υδρόφοβων συσσωματωμάτων μεγαλύτερου μοριακού βάρους. Η αύξηση, ωστόσο, της υδροφοβικότητας των HS με την παρουσία δισθενών ιόντων ενισχύει την προσρόφηση των HS πάνω στις επιφάνειες των μεμβρανών. Κατά τον τρόπο αυτό η ρύπανση των μεμβρανών από χουμικά υλικά επιδεινώνεται.

Εκτός από τις τριαζίνες και τα χουμικά συστατικά, η απόρριψη των ιόντων ασβεστίου από τις μεμβράνες NF/RO ενισχύεται σημαντικά με την παρουσία των πρώτων στα διαλύματα τροφοδοσίας, όπως χαρακτηριστικά προκύπτει από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων των Πινάκων 1 και 3. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στη δέσμευση των κατιόντων (Ca⁺²) στα αρνητικά φορτισμένα HS η οποία ενισχύει την απόρριψη του σχηματιζόμενου συμπλόκου σύμφωνα με τον μηχανισμό που συζητήθηκε προηγουμένως.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]. Zhang Y., Van der Bruggen B., Chen G.X., Braeken L. and Vandecasteele C., Sep. Purif. Technol. **38**:163 (2004).
- [2]. Dalton S.K., Brant J.A. and Wiesner M.R., J. Membr. Sci. **266**:30 (2005).
- [3]. Agbekodo K.M., Legube B. and Dard S., Water Res. **30**:2535 (1996).
- [4]. Wershaw R.L., in: R.A. Baker (Ed.), Organic Substances and Sediments in Water: Humics and Soils, Lewis Publishers, Chelsea, MI, 23–34 (1991).
- [5]. Plakas K.V., Karabelas A.J., J. Membr. Sci. **320**:325 (2008).
- [6]. International Humic Substances Society (IHSS), website: <http://www.ihss.gatech.edu/>.
- [7]. Devitt E.C., Duceillier F., Côté P. and M.R. Wiesner, Water Res. **32**:2563 (1998).
- [8]. Plakas K.V., Karabelas A.J., J. Membr. Sci. in press.
- [9]. Devitt E.C. and Wiesner M.R., Environ. Sci. Technol. **32**:232 (1998).