

**OSONEERIMISE, FOTOLÜÜSI JA O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  
KASUTAMINE N-NITROSODIMETÜÜLAMIINI JA  
N-NITROSODIETÜÜLAMIINI OKSÜDEERIMISEKS  
VEES - VÖRDLEV UURING**

**APPLICATION OF OZONATION, PHOTOLYSIS AND  
O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> FOR THE OXIDATION OF N-  
NITROSODIMETHYLAMINE AND N-  
NITROSODIETHYLAMINE – A COMPARATIVE STUDY**

MAGISTRITÖÖ

Üliõpilane: Marko Jaaksaar

Üliõpilaskood: 183075KAKM

Juhendaja: Juri Bolobajev, teadur

Kaasjuhendaja: Maarja Kask, doktorant-  
nooremteadur

Tallinn 2020

# AUTORIDEKLARATSIOON

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.

Lõputöö alusel ei ole varem kutse- või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud.

Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

"26" mai 2020

Autor: Marko Jaaksaar

/ allkiri /

Töö vastab magistritööle esitatud nõuetele

"26" mai 2020

Juhendaja: Juri Bolobajev

/ allkiri /

Kaasjuhendaja: Maarja Kask

/ allkiri /

Kaitsmisele lubatud

"....." .....2020

Kaitsmiskomisjoni esimees: Marina Trapido

/ nimi ja allkiri /

# TalTech Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

## LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

**Üliõpilane:** Marko Jaaksaar, 183075KAKM  
**Õppekava, peeriala:** KAKM02/18 - Keemia- ja keskkonnakaitse tehnoloogia  
**Juhendaja:** teadur, Juri Bolobajev, 620 2851  
**Kaasjuhendaja:** doktorant-nooremteadur, Maarja Kask, 620 2824

### Lõputöö teema:

Ozoneerimise, fotolüüsi ja  $O_3/H_2O_2$  kasutamine N-nitrosodimetüülamiini ja N-nitrosodietüülamiini oksüdeerimiseks vees – võrdlev uuring

Application of ozonation, photolysis and  $O_3/H_2O_2$  for the oxidation of N-nitrosodimethylamine and N-nitrosodiethylamine – a comparative study

### Lõputöö põhieesmärgid:

1. Osalemine ozoneerimise ja fotolüütiliste protsesside katsetes
2. Kirjanduse ülevaate koostamine vastavalt magistritöö plaanile
3. Katsemetoodika väljatöötamine ja katsete teostamine
4. Tulemuste analüüs ja interpreteerimine

Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Katseline osa	tähtajatu
2.	Kirjanduse ülevaade	31.03.2020
3.	Materjalid ja meetodid	30.04.2020
4.	Tulemuste arutelu	15.05.2020
5.	Sissejuhatus, kokkuvõte, abstract (inglise keeles)	22.05.2020
6.	Diplomitöö ja dokumentide vormistamine, diplomitöö esitamine	27.05.2020

**Töö keel:** eesti keel

**Lõputöö esitamise tähtaeg:** "27" mai 2020 a

**Üliõpilane:** Marko Jaaksaar "5" september 2019 a

/allkiri/

**Juhendaja:** Juri Bolobajev "5" september 2019 a

/allkiri/

**Kaasjuhendaja:** Maarja Kask "5" september 2019 a

/allkiri/

**Programmijuht:** Marina Trapido "5" september 2019 a

/allkiri/

# SISUKORD

EESSÕNA .....	6
Lühendite ja tähiste loetelu.....	7
SISSEJUHATUS .....	8
1 KIRJANDUSE ÜLEVAADE .....	9
1.1 Mikroaasteained .....	9
1.2 Nitrosoamiinid.....	10
1.2.1 Nitrosoamiinide levik .....	10
1.2.2 Nitrosoamiinide füüsikalised ja keemilised omadused .....	11
1.2.3 Nitrosoamiinide mõju inimorganismile.....	12
1.3 Süvaoksüdatsiooniprotsessid .....	13
1.4 Osoneerimine .....	16
1.4.1 Otsene osoneerimine .....	16
1.4.2 Kaudne osoneerimine .....	17
1.4.3 Peroksoon .....	18
1.4.4 Osoneerimisega nitrosoamiinide lagundamine.....	19
1.5 UV-kiirgusega fotolüüs.....	20
1.5.1 UV-kiirguse ja osooni kombineerimine .....	21
1.5.2 UV-kiirguse ja H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> kombineerimine.....	21
1.5.3 UV-kiirgusega nitrosoamiinide lagundamine.....	22
2 MATERJALID JA MEETODID .....	25
2.1 Kasutatud kemikaalid .....	25
2.2 Katsemeetodid.....	25
2.2.1 Reaktor.....	25
2.2.2 Gaasijaotussüsteem .....	26

2.2.3	Osooni generaator.....	27
2.2.4	UV-lambid .....	28
2.3	Analüüsimeetodid .....	28
2.3.1	Osooni kontsentratsiooni määramine gaasifaasis.....	28
2.3.2	Osooni kontsentratsiooni määramine vedelfaasis.....	29
2.3.3	Kõrgsurvevedelikkromatograafia (HPLC) .....	30
2.3.4	Aktinomeetria .....	30
3	TULEMUSTE ARUTELU.....	31
3.1	Fotolüüs.....	31
3.1.1	Fotolüüsi reaktsioonide kiiruskonstandid .....	32
3.1.2	Fotolüüsi kvantsaagis .....	34
3.2	Osoneerimine .....	35
3.2.1	Osooni kontsentratsioon vedelfaasis .....	37
3.2.2	Osoneerimise kiiruskonstandid .....	38
	KOKKUVÕTE .....	40
	ABSTRACT .....	42
	KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU .....	44

## **EESSÕNA**

Käesolev töö on teostatud Tallinna Tehnikaülikooli Inseneriteaduskonna Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituudis.

Soovin tänada enda juhendajat teadur Juri Bolobajevit, kes aitas mul leida diplomitöö teema ning toetas ja abistas mind kogu diplomitöö läbiviimise protsessi vältel. Lisaks soovin tänada enda kaasjuhendajat doktorant-nooremteadur Maarja Kaske, kes oli suureks abiks laboratorsete katsete läbiviimisel, andmete töötlemisel ja diplomitöö kirjutamisel.

Tallinn, mai 2020

Marko Jaaksaar

Osoneerimine, fotolüüs, nitrosoamiinid, magistritöö.

## Lühendite ja tähiste loetelu

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - vesinikperoksiid

HO• - hüdroksüülradikaal

HO<sub>2</sub>• - hüdroperoksüülradikaal

HPLC - kõrgsurvevedelikkromatograafia (*high-performance liquid chromatography*)

LC<sub>50</sub> - minimaalne aine kontsentratsiooni õhus või vees, mis on surmav pooltele isenditele testpopulatsioonist

LD<sub>50</sub> - keskmine surmav annus

log K<sub>ow</sub> - oktanol-vesi jaotustegur

NDBA - N-nitrosodibutüülamiin

NDEA - N-nitrosodietüülamiin

NDMA - N-nitrosodimetüülamiin

NDPA - N-nitrosodipropüülamiin

NMOR - N-nitrosomorfoliini

NPIP - N-nitrosopiperidiin

NPYR - N-nitrosopürrolidiin

O• - hapniku radikaal

O<sub>2</sub>•<sup>-</sup> - superoksiid anioon

PTFE - polütetrafluoroetüleen

S9 - postmitokondriaalne fraktsioon

UV-kiirgus - ultraviolettkiirgus

## SISSEJUHATUS

Mikroaasteained on muutunud oluliseks keskkonnaprobleemiks. Aina enam pööratakse tähelepanu sellistele saasteainetele, mis esinevad keskkonnas väga väikestes kogustes, ja mille esinemist varasemalt pole jälgitud. Oluline on uurida nende ühendite mõju keskkonnale ja inimesele ning leida viise nende identifitseerimiseks ja kahjutuks muutmiseks.

Nitrosoamiinid on mikroaasteained, mis võivad sattuda keskkonda nii erinevate tööstusharude heitvetega, kui ka tekkida klooramiinide kasutamisel veepuhastusprotsessides. Nitrosoamiine on tuvastatud nii pinnaveest kui põhjaveest. Kõige laialdasemalt levinud nitrosoamiin on NDMA, mida on avastatud enamikes uuringutes, ning mis esineb tavaliselt ka teistest nitrosoamiinidest suurematel kontsentratsioonidel. Lisaks NDMA-le on üheks laialdaselt levinud nitrosoamiiniks ka NDEA. Mõlemaid ühendeid loetakse kantserogeenideks.

Mikroaasteainete lagundamisel on tavapärased veetöötlusprotsessid enamasti ebaefektiivsed. Selliste ühendite lagundamiseks on välja töötatud erinevad süvaoksüdatsiooniprotsessid nagu osoneerimine, UV-kiirguse kasutamine, Fentoni protsess ja teised. Sellised protsessid põhinevad kõrge reaktsioonivõimega hüdroksüülradikaalide genereerimisel, kuid võimalikud on ka otsesed lagunemisreaktsioonid osooni ja UV-kiirguse mõjul. Otsene osoneerimine on aga enamike orgaaniliste saasteainete puhul väga aeglane ning otsene UV-kiirgusega fotolüüs saab toimuda siis, kui saasteaine neelab vastaval lainepikkusel kiirgust.

Antud töös uuriti NDMA ja NDEA lagundamist vees kasutades osoneerimist, UV-A ja UV-C kiirgust ning osooni ja H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kombineerimist ehk peroksooni süsteemi. Töö eesmärgiks oli võrrelda nende protsesside efektiivsust NDMA ja NDEA lagundamisel.



# 1 KIRJANDUSE ÜLEVAADE

## 1.1 Mikrosaasteained

Mikrosaasteained ehk uued esilekerkivad saasteained on defineeritud kui sünteetilised ja looduslikud ühendid, mille esinemist keskkonnas tavapäraselt ei jälgita, kuid mis võivad sinna sattuda ja põhjustada teadaolevaid või kahtlustatavaid kahjulikke mõjusid keskkonnale või inimesele (Smital, 2008). Sellised ühendid esinevad keskkonnas kontsentratsioonide vahemikus ng/l kuni µg/l (Clara et al., 2005). Viimaste aastakümnete jooksul on mikrosaasteainete esinemine vesikeskkonnas muutunud oluliseks ülemaailmseks keskkonnaprobleemiks (Luo et al., 2014).

Mikrosaasteainete hulka kuuluvad pestitsiidid, tööstuslikud ühendid, ravimid, tualett-tarbed, steroidhormoonid, uimastid ja teised (Ribeiro et al., 2015). Põhilised mikrosaasteainete allikad on olme- ja tööstusreovesi, haiglate heitvesi, prügilate nõrgvesi, loomakasvatus, akvakultuur ja põllumajandus. Pinnavette satuvad mikrosaasteained peamiselt reoveepuhastusjaamade heitveega. Põhjavees on võrreldes pinnaveega vähem mikrosaasteaineid. Põhjavette satuvad mikrosaasteained enamasti prügila nõrgveega, põhjavee kokkupuutel pinnaveega, põllumajandusmaadelt, reoveemahutite leketest ja kanalisatsioonist. Uuritud on mõningate ühendite, nagu karbamasepiini ja kofeiini, sisaldust joogivees, ent neid ei ole leitud inimesele kahjulikes kogustes. Siiski ei saa pidada joogivees esinevate mikrosaasteainete koguseid inimesele ohututeks, sest paljude mikrosaasteainete kontsentratsioone joogivees ei jälgita ning nende esinemise kohta ei ole uuringuid läbi viidud (Luo et al., 2014).

Mikrosaasteainete poolt kujutatav oht on tõsine ning seda on vähe uuritud. Erinevaid mikrosaasteaineid on seostatud mitmete haiguste ja terviseprobleemidega nagu vähk, arenguhäired, allergiad, nahahaigused ja paljud teised. Kemikaalide mõju inimestele on keeruline uurida, sest kontrollitud inimkatsed ei ole eetilisele võimalikud. Andmeid on võimalik saada vaid juhuslikest ja tööalastest kokkupuutumistest ning üledoosidest, mistõttu pärinevad enamus toksilisuse andmetest loomkatsetest. Saasteainete mõju ökosüsteemile on veelgi keerulisem uurida kui mõju inimesele. Andmete töötlemine ja tõlgendamine on keerukas ning sellesse ei panustata piisavalt ressursse. Keskkonnamõju uurimiseks on kõige sobilikumad pikaajalise madalatasemelise saasteainega kokkupuute hinnangud. Keskkonnatoksikoloogia areng ei saa toimuda ilma muudatusteta regulatsioonides ja rahastuses (Smital, 2008).

Reoveetöötus jaguneb tavapäraseks ja täiustatud töötluks. Tavapärane reoveetöötus põhineb mikrosaasteainete eemaldamisel keemilise ja bioloogilise transformatsiooniga ning sorptsiooniga. Peamiselt leiavad rakendust aktiivmudatöötus ja membraanbioreaktor, mis ei ole enamiku mikrosaasteainete eemaldamiseks piisavalt tõhusad. Täiustatud reoveetöötusprotsessideks on näiteks adsorptsioon aktiivsöele, erinevad membraanprotsessid ja süvaoksüdatsiooniprotsessid. Mikrosaasteainete efektiivseks eemaldamiseks on vajalik tavapärase ja täiustatud reoveetöötusprotsesside kombineerimine (Barbosa et al., 2016).

## **1.2 Nitrosoamiinid**

Nitrosoamiinid on tugevad kantserogeenid (Mitch et al., 2003). Nende kantserogeense mõju uurimine algas 1956. aastal, kui Suurbritannia teadlased David Barnes ja Peter Magee avastasid N-nitrosodimetüülamiini (NDMA) kantserogeense mõju laboriloomadele (Scanlan, 2003). NDMA tekib vee kloorimisel, kui klooramiinid reageerivad dimetüülamiiniga ja teiste lämmastikku sisaldavate ühenditega heitvees (Sedlak et al., 2005). Erinevatest toiduainetest on leitud ligikaudu 20 erinevat nitrosoamiini, nendest kõige enam NDMA-d ja N-nitrosopürrolidiini (NPYR). Nitrosoamiine leidub veel paljudes erinevates toodetes nagu kosmeetika, tubakatooted, tööstuslikud jahutusvedelikud, rehvid ja pestitsiidid (Scanlan, 2003).

### **1.2.1 Nitrosoamiinide levik**

Nitrosoamiine on leitud pinna- ja põhjaveest, reo- ja heitveest ning joogiveest (Nawrocki & Andrzejewski, 2011).

Euroopas on nitrosoamiinide levikut uuritud põhiliselt Suurbritannias, kuna mujal Euroopas ei kasutata tavaliselt veetöötlukses klooramiine (Krasner et al., 2013). Nitrosoamiinide sisaldust joogivees on uuritud Inglismaal ja Walesis, kus proovid võeti 41-st veetöötlusjaamast. Kolmes jaamas tuvastati töödeldud veest NDMA-d kontsentratsioonidel kuni 5,8 ng/l (Dillon et al., 2008). Šotimaal on uuritud NDMA sisaldust seitsmes veetöötlusjaamas, millest ühes tuvastati NDMA-d kontsentratsioonil 8,6 ng/l (Goslan et al., 2009).

Põhja-Ameerikas on NDMA kõrgemaid kontsentratsioone tuvastatud veetöötlusjaamades, kus kasutatakse klooramiine. Uuritud klooramiine kasutatavatest veetöötlusjaamadest 34%-l leiti NDMA-d kontsentratsioonidel üle 2 ng/l. Lisaks leiti, et veetöötlusjaamades, kus on töödeldaval veel pikem kokkupuuteaeg klooramiinidega on suurem ka NDMA kontsentratsioon. NDMA oli peamine nitrosoamiin, mida leiti. Kui

vees esines lisaks teisi nitrosoamiine, siis NDMA kontsentratsioon oli nendega võrreldes oluliselt kõrgem (Krasner et al., 2013).

Austraalias on üheks levinumaks veetöötlusmeetodiks klooramiinide kasutamine, mille tõttu on seal töödeldud vetest leitud võrdlemisi kõrgeid koguseid NDMA-d. Ühes uuringus tuvastati klooramiiniga töödeldud vetest NDMA-d 75%-l juhtudest, millest 37%-l oli NDMA kontsentratsioon suurem kui 10 ng/l. NDMA-d on leitud veel klooritud taaskasutatavatest vetest ja klooritud joogivetest vastavalt 88%-st ja 33%-st uuritud proovidest. Lisaks on leitud klooritud taaskasutatavatest vetest N-nitrosomorfoliini (NMOR) kontsentratsioonidel üle 10 ng/l 42%-l juhtudest (Krasner et al., 2013) ning tuvastatud Lääne-Austraalia veevõrkidest erinevaid nitrosoamiine kontsentratsioonidel alla 10 ng/l (Liew et al., 2016).

Nitrosoamiine on leitud tihti Hiina vetest. Üheks põhjuseks on tööstus- ja olmereovee lekkes. Erinevalt teistest riikidest on Hiinas leitud NDMA-ga võrreldavates kogustes mitmeid teisi nitrosoamiine. Töödeldud vetest on leitud nitrosoamiine nagu NPYR, NMOR ja N-nitrosopiperidiin (NPIP) kontsentratsioonidel vastavalt 16, 16 ja 8 ng/l (Krasner et al., 2013). Hiina pinnaveetest on leitud nitrosoamiine NDMA, NDEA, NMOR, NPIP ja N-nitrosodibutüülamiin (NDBA) kontsentratsioonidel üle 5 ng/l ning põhjaveest nitrosoamiine NDMA, NDEA, NMOR, NPYR, NDBA ja N-nitrosodipropüülamiin (NDPA) (Ma et al., 2012).

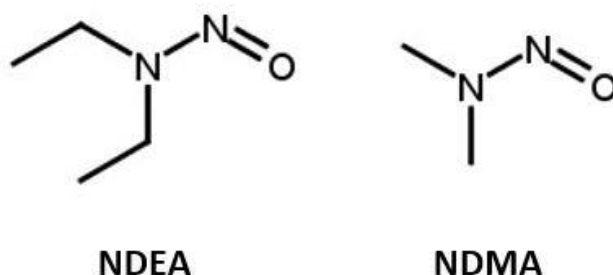
Jaapanis on leitud tarbevees NDMA-d kontsentratsioonil kuni 4,3 ng/l. Singapuri veevõrkides on leitud NDMA-d kontsentratsioonidel 1,1-6,4 ng/l (Krasner et al., 2013).

## **1.2.2 Nitrosoamiinide füüsikalised ja keemilised omadused**

Nitrosoamiinid on polaarsed ja tavaliselt vees lahustuvad ühendid. Nende oktanool-veesi jaotustegurid on madalad, mille tõttu on neid orgaaniliste lahustitega keeruline ekstraheerida. Mittepolaarsetele pindadele adsorbeeruvad nitrosoamiinid vähesel määral. Madalate Henry konstantide tõttu ei saa nitrosoamiine veest eraldada ka aereerimisega (Nawrocki & Andrzejewski, 2011).

Nitrosoamiinid tekivad nitroosivate ühendite ning sekundaarsete või tertsiarsete amiinide vahelistes keemilistes reaktsioonides (Scanlan, 2003). Vee töötlusel tekivad nitrosoamiinid põhiliselt siis, kui töötluseks kasutatakse klooramiine, kus on peamiseks nitrosoamiinide tekkemehhanismiks klooramiinide reageerimine nitrosoamiinide eellastega. Samuti võib teistel veetöötlusmeetoditel nagu osoneerimisel, kloorimisel ja töötlusel aktiivsõega tekkida piiratud kogustes nitrosoamiine, aga sellised mehhanismid on võrdlemisi ebaolulised (Krasner et al., 2013).

NDEA ja NDMA struktuurivalemid on esitatud joonisel 1.1.



Joonis 1.1 NDEA ja NDMA struktuurivalemid

NDMA ja NDEA põhilised füüsikalised ja keemilised omadused on välja toodud tabelis 1.1.

Tabel 1.1 NDMA ja NDEA füüsikalised ja keemilised omadused

<b>Omadus</b>	<b>NDMA<sup>1</sup></b>	<b>NDEA<sup>2</sup></b>
Molekulivalem	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O
Molekulaarmass, g/mol	74,08	102,14
Keemistemperatuur, °C	152	172
Väljanägemine	Kollakas vedelik	Kollakas vedelik
Tihedus, g/cm <sup>3</sup>	1,0048	0,9422
log K <sub>ow</sub>	-0,57	0,48
Lahustusvus vees	Lõputult lahustuv 23-25 °C juures	106 mg/l 24 °C juures
Küllastunud auru rõhk 20 °C juures, mmHg	2,70	0,86

<sup>1</sup> – (PubChem, s.a.-a), <sup>2</sup> – (PubChem, s.a.-b)

### 1.2.3 Nitrosoamiinide mõju inimorganismile

Nitrosoamiinid on keemilised kantserogeenid, mida seostatakse inimese seedekulgla kasvajatega (Aiub et al., 2006). Tubakatoodetes esinevaid nitrosoamiine on seostatud suuvähi tekkega inimestel, kes kasutavad huule- või närimistubakat (Scanlan, 2003).

Suukaudsel annustamisel rottidele jääb NDMA LD<sub>50</sub> vahemikku 23-40 mg/kg roti kehamassi kohta. Sisse hingates on LC<sub>50</sub> nelja tunnise kokkupuuteperioodi korral rottide puhul 240 mg/m<sup>3</sup> ja hiirte puhul 176 mg/m<sup>3</sup>. Katseloomades põhjustab NDMA hemorraagilist maksa nekroosi, kasvajaid neerudes ning munandite nekroosi (World Health Organization, 2008).

Bakterites ei mõjuta N-nitroso ühendid DNA-d otseselt, vaid avaldavad enda mutageenset mõju kaudselt rakusisese ja -välise metaboolse muundumise kaudu (Aiub et al., 2006).

NDEA mutageensust ja genotoksilisust on uuritud kasutades bakteri *S. typhimurium* tüvesid TA98, TA98NR, TA98DNP6, YG1021, YG1024 ja YG1041. Katsed viidi läbi kahes keskkonnas: postmitokondriaalses fraktsioonis (S9) ja 0,2 M naatriumfosfaadi puhverlahuses pH 7,4 juures. NDEA avaldas tüvele TA98 mutageenset mõju ja tüvele TA98NR genotoksilist mõju. Tüvele YG1021 avaldas NDEA kontsentratsioonil  $\geq 14,7 \mu\text{M}$  genotoksilist mõju mõlemas keskkonnas ning mutageenseid mõjusid ei leitud. Tüvele TA98DNP6 avaldas NDEA toksilist mõju S9 kontsentratsioonil  $\geq 71,4 \mu\text{M}$ . YG1024 tüvele avaldas NDEA kontsentratsioonil 0,015-0,7  $\mu\text{M}$  S9 keskkonnas mutageenset mõju, kontsentratsioonil  $\geq 14,7 \mu\text{M}$  genotoksilist mõju puhverlahuses ja kontsentratsioonil  $\geq 3,6 \mu\text{M}$  genotoksilist mõju S9 keskkonnas. YG1041 tüvele avaldas NDEA kontsentratsioonil  $\geq 71,4 \mu\text{M}$  puhverlahuses toksilist mõju (Aiub et al., 2006).

### 1.3 Süvaoksüdatsiooniprotsessid

Üldiselt on veepuhastusprotsesside eesmärgiks muuta vesi toksiliste orgaaniliste, anorgaaniliste ja bioloogiliste osakeste vabaks. Seda arvesse võttes võib süvaoksüdatsiooniprotsesse lugeda parimateks veepuhastusprotsessideks, sest need toimivad enamasti normaaltingimustel, nende puhul ei liigu saasteained ühest faasist teise, nagu adsorptsiooni ja sadestamise korral, ja nende kasutamisel ei teki suurt kogust muda. Enim kasutatust leidvad süvaoksüdatsiooniprotsessid on osoneerimine, ultraheli kasutamine ehk sonolüüs, ultraviolettkiirguse (UV-kiirguse) kasutamine, Fentoni protsess, foto-Fenton ja märgoksüdeerimine õhuga (*Wet Air Oxidation*) (Mishra et al., 2017).

Süvaoksüdatsiooniprotsesside eesmärgiks on keemilise oksüdatsiooni tulemusena lagundada saasteained ohututeks ühenditeks – ideaalis veeks, süsinikdioksiidiks ja kahjututeks anorgaanilisteks ühenditeks. Selliste protsesside ühiseks omaduseks on hüdroksüülradikaalide (HO<sup>•</sup>) tootmine. HO<sup>•</sup> on orgaanilisi ühendeid lagundavad väga kõrge reaktsioonivõimega ja vähese selektiivsusega osakesed. HO<sup>•</sup> osalusel toimuvate

lagunemisreaktsioonide kiiruskonstantide väärtused jäävad vahemikku  $10^6$ - $10^9$   $1/(M*s)$  (Andreozzi, 1999).

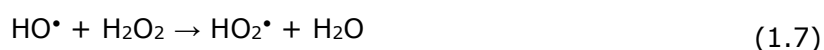
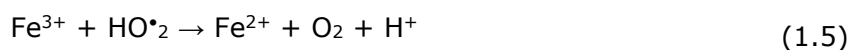
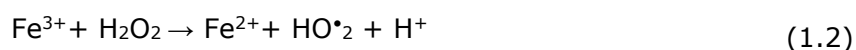
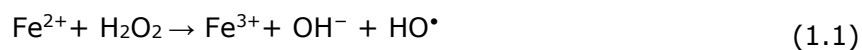
**Osoon** on tugev oksüdeerija ja desinfektsioonivahend, mille redokspotentsiaal on tavapäraste oksüdeerijate seas kõrgeim. Praktiliselt on aga osoon üsnagi selektiivne oksüdeerija ja veetöötuse jaoks on osooni kasutamisel oksüdeerimise kiirus tihti liiga aeglane (Glaze et al., 1987).

Osonerimisel lagunevad saasteained otsesel reaktsioonil osooniga ja kaudsel reaktsioonil  $HO^*$ -ga. Kõrge pH juures, kus on hüdroksiidioonide kontsentratsioon suur, laguneb osoon  $HO^*$ -ks.  $HO^*$  on osoonist väiksema selektiivsusega ja reageerib saasteainetega  $10^6$ - $10^{12}$  korda kiiremini kui osoon. Madala pH juures moodustub  $HO^*$ -d vähe ning domineerivad otsesed reaktsioonid osooniga (Ribeiro et al., 2015). Osonerimise efektiivsust on võimalik tõsta kombinatsioonis vesinikperoksiidiga ( $H_2O_2$ ) või UV-kiirgusega (Glaze et al., 1987).

**UV-kiirgust** kasutatakse tavaliselt tertsiaarse veetöötlusmeetodina mikroobide hävitamiseks ja UV-kiirgust neelavate orgaaniliste ühendite lagundamiseks. Ergastatud olekus saasteaine molekul loovutab elektroni hapnikule ning nii saasteaine kui hapnik muutuvad radikaalideks. UV-kiirgus võib ka otseselt lõhustada saasteaine, mille tulemusel moodustub kaks radikaali, või fotolüüsida vee molekule ja genereerida  $HO^*$  (Mishra et al., 2017).

**Sonolüüsi** puhul kasutatakse ultraheli sagedusel 20 kHz-10 MHz (Mishra et al., 2017). Ultraheli mõjul tekivad vedelikes väikesed mullid ehk tühimikud. Sellist nähtust nimetatakse kavitatsiooniks. Nende tühimike kokkuvarisemisel vabaneb suur hulk energiat ning selle adiabaatilise protsessi tagajärjel võib vedelikus lokaalselt temperatuur tõusta kuni 3000–5000 K ja rõhk 500–1000 atm. Sellistes ekstreemsetes tingimustes toimub vee ja hapniku termiline lagunemine, mille tõttu moodustuvad hüdroksüül-, hüdroperoksüül- ( $HO^*_2$ ) ja vesinikradikaalid, mis lagundavad lahustunud orgaanilisi ühendeid.  $HO^*$  ja  $HO^*_2$  radikaalsel rekombinatsioonil tekib omakorda  $H_2O_2$ . Saasteainete lagunemisreaktsioonid toimuvad peamiselt  $HO^*$  mõjul ning seega on lagunemise efektiivsus otseselt seotud  $HO^*$  kontsentratsiooniga vees (Doosti et al., 2012).

**Fentoni protsess** põhineb  $H_2O_2$  reageerimisel  $Fe(II)$ -ga vesikeskkonnas, mille tulemusel tekivad kõrge reaktsioonivõimega hapnikuühendid, mis lagundavad nii orgaanilisi kui anorgaanilisi saasteaineid (Mishra et al., 2017). Fentoni protsessi mehhanism on keerukas, mille käigus toimuvad põhilised reaktsioonid on näidatud valemitega (1.1)–(1.9) (Babuponnusami & Muthukumar, 2014).



Valemit (1.1) nimetatakse Fentoni reaktsiooniks, kus tekivad  $\text{HO}^\bullet$ , mis lagundavad saasteaineid vees. Reaktsioonid (1.2)-(1.5) on kiirust limiteerivad staadiumid, kus tarbitakse vesinikperoksiidi ja regenereeritakse  $\text{Fe}^{2+}$ -ioone. Reaktsioonid (1.6), (1.8) ja (1.9) on radikaalide omavahelised reaktsioonid ja reaktsioon (1.6) vesinikperoksiidi ja radikaali vaheline reaktsioon, mis samuti toimuvad Fentoni protsessi käigus. Fentoni reaktsiooni läbiviimiseks on optimaalne pH 3 (Babuponnusami & Muthukumar, 2014).

Fentoni protsessi kombineerimine UV-kiirguse ja nähtava valgusega suurendab reaktsiooni kiirust ja saasteainete lagundamise efektiivsust. Heterogeensete katalüsaatorite kasutamine Fentoni protsessil võimaldab vähendada muda teket ja suurendada pH vahemikku, kus protsess efektiivselt toimub (Mishra et al., 2017).

**Märgoksüdeerimine õhuga** toimub kõrgel temperatuuril ja rõhul, kus kasutatakse oksüdeerijana molekulaarset hapnikku või õhku, et genereerida vabasid radikaale, mis saasteaineid lagundaksid. Põhimõtteliselt on tegu kõige efektiivsema veetöötlusmeetodiga, sest protsessiga on võimalik lagundada kõik töödeldavas vees esinevad oksüdeeruvad ühendid. Protsessi toimumiseks vajaliku keskkonna loomine ja hoidmine on aga väga kulukas (Mishra et al., 2017).

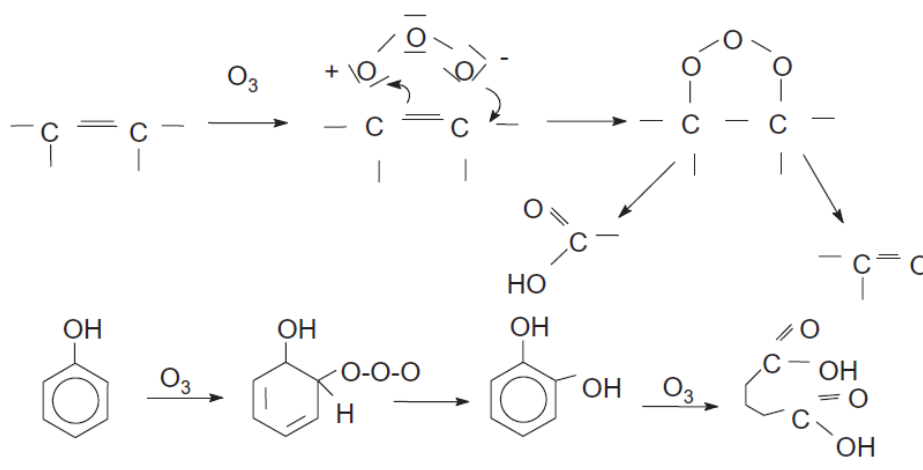
Antud töös kasutati NDMA ja NDEA lagundamiseks vees osoneerimisel ja UV-kiirgusel põhinevaid meetodeid, mida on täpsemini kirjeldatud järgnevates peatükkides.

## 1.4 Osoneerimine

Osooni redokspotentsiaal kalomelektroodi suhtes on 2,07 V. Otsestel lagunemisreaktsioonidel reageerib osoon selektiivselt ioniseerunud ja dissotsieerunud orgaaniliste ühenditega. Vastavates tingimustes moodustub osoonist HO• ning toimuvad kaudsed lagunemisreaktsioonid (Deng & Zhao, 2015).

### 1.4.1 Otsene osoneerimine

Orgaaniliste ühendite otsene oksüdeerumine osooniga on aeglane reaktsioon, mille kiiruskonstandid jäävad vahemikku  $10^0$ – $10^6$  1/(M\*s). Osoon reageerib lagundatava ühendi küllastumata sidemega ja lõhub selle. Vees toimuvate otseste osooni reaktsioonide mehhanism põhineb Criegee mehhanismil ja on esitatud joonisel 1.2 (Gottschalk et al., 2009).



Joonis 1.2 Otsesed lagunemisreaktsioonid osooniga vees (Gottschalk et al., 2009)

Mida suurema elektrontihedusega on orgaanilised saasteained, seda kiiremini osoon neid lagundab. Osoon reageerib kiiremini teatud aromaatsete ja alifaatsete ühenditega, millel on elektrone annetavad asendusrühmad nagu hüdroksüül- või aminorühmad. Ilma selliste asendusrühmadeta on osoneerimise kiirus oluliselt aeglasem (Gottschalk et al., 2009).



Mõningate orgaaniliste ühendite otsese osoneerimise kiiruskonstandid on esitatud tabelis 1.2.

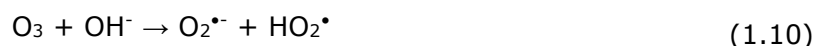
Tabel 1.2 Orgaaniliste ühendite otsese osoneerimise reaktsiooni kiiruskonstandid (Gottschalk et al., 2009)

Klass	Reaktsiooni kiiruskonstant k, 1/(M*s)
<b>Alifaatsed ühendid:</b>	
Küllastatud, alkaanid	10 <sup>-2</sup>
Nukleofiilse asendusrühmadega, alkoholid	10 <sup>-2</sup> -10 <sup>0</sup>
Küllastumata, alkeenid	10 <sup>0</sup> -10 <sup>4</sup>
<b>Aromaatsed ühendid:</b>	
Asendusrühmata	10 <sup>0</sup> -10 <sup>2</sup>
Elektrofiilse asendusrühmaga	0,8
Dissotsieerumata nukleofiilse asendusrühmaga	1,3*10 <sup>3</sup>
Dissotsieerunud nukleofiilse asendusrühmaga	1,4*10 <sup>9</sup>

### 1.4.2 Kaudne osoneerimine

Kaudse osoneerimise reaktsiooni mehhanismi võib jagada kolmeks etapiks: initsiatsioon, radikaalne ahelreaktsioon ja terminatsioon. Moodustuvad HO<sup>•</sup>, mis reageerivad mitteselektiivselt ja koheselt saasteainetega kiiruskonstantidel vahemikus 10<sup>8</sup>-10<sup>10</sup> 1/(M\*s) (Gottschalk et al., 2009).

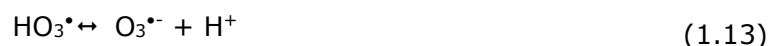
**Initsiatsioonil**, mida iseloomustab valem (1.10), moodustuvad superoksiid anioon (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) ja HO<sub>2</sub><sup>•</sup> (Gottschalk et al., 2009).



O<sub>2</sub><sup>•-</sup> ja HO<sub>2</sub><sup>•</sup> on hape-alus tasakaalus, mida iseloomustab valem (1.11) (Gottschalk et al., 2009).



**Radikaalset ahelreaktsiooni** iseloomustavad valemid (1.11)-(1.16) (Gottschalk et al., 2009).



Valemiga (1.16) moodustuvad  $O_2$  ja  $HO_2^{\bullet}$  ja ahelreaktsioon saab taas alata. Ahelreaktsiooni käigus tarbitakse kaks mooli osooni. Ühendeid, mis muundavad  $HO^{\bullet}$  superoksiidiks, kutsutakse ahelreaktsiooni promootoriteks. Promootoriteks võivad olla ka orgaanilised ühendid, mille funktsionaalrühmad reageerivad  $HO^{\bullet}$ -ga ja moodustavad orgaanilisi radikaale vastavalt valemile (1.17) (Gottschalk et al., 2009).



Kus R ja  $R^{\bullet}$  on vastavalt orgaaniline ühend ja orgaaniline radikaal.

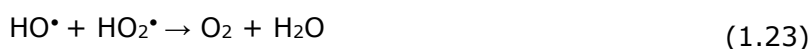
Kui reaktsiooni keskkonnas esineb hapnikku, võivad moodustuda orgaanilised peroksüradikaalid, mis saavad edasi reageerida ja siseneda ahelreaktsiooni. Seda kirjeldavad valemid (1.18)–(1.20) (Gottschalk et al., 2009).



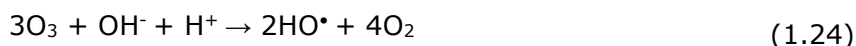
**Terminatsiooni** ehk ahelreaktsiooni lõppu võivad põhjustada orgaanilised ja anorgaanilised ühendid, mis reageerivad  $HO^{\bullet}$ -ga ja ei moodusta superoksiidi radikaale. Sellega takistatakse osooni edasist lagunemist. Protsessi kirjeldavad valemid (1.21) ja (1.22) (Gottschalk et al., 2009).



Ahelreaktsiooni võib lõpetada ka kahe radikaali omavaheline reaktsioon (1.23) (Gottschalk et al., 2009).



Kombineerides valemid (1.10)–(1.16) saame üldise kaudse osoneerimise võrrandi (1.24) (Gottschalk et al., 2009).



### 1.4.3 Peroksoon

$H_2O_2$  annab lahusesse  $HO_2^{\bullet}$ , mis reageerib osooniga. Seda kirjeldavad valemid (1.25) ja (1.26). Reaktsiooni kiirus sõltub osooni ja  $H_2O_2$  algkontsentratsioonidest.

Dissotsieerumata  $\text{H}_2\text{O}_2$  ja osooni vahelise reaktsiooni, kus tekivad vesi ja hapnik, osakaal on tühine (Gottschalk et al., 2009).



Tekkinud  $\text{HO}_2^\bullet$  ja  $\text{O}_3^{\bullet-}$  sisenevad eelpool kirjeldatud kaudse osoneerimise ahelreaktsiooni. Reaktsioonide (1.10) ja (1.26) kiiruskonstandid on vastavalt  $70 \text{ 1}/(\text{M}\cdot\text{s})$  ja  $2,2\cdot 10^6 \text{ 1}/(\text{M}\cdot\text{s})$ , ehk peroksooni süsteemis domineerib osooni reaktsioon  $\text{HO}^{2-}$ -ga. Kui  $\text{H}_2\text{O}_2$  kontsentratsioon vees on suurem kui  $10^{-7} \text{ M}$  ja pH on madalam kui 12, mõjutab  $\text{HO}^{2-}$  osooni lagunemiskiirust rohkem kui  $\text{OH}^-$  (Gottschalk et al., 2009).

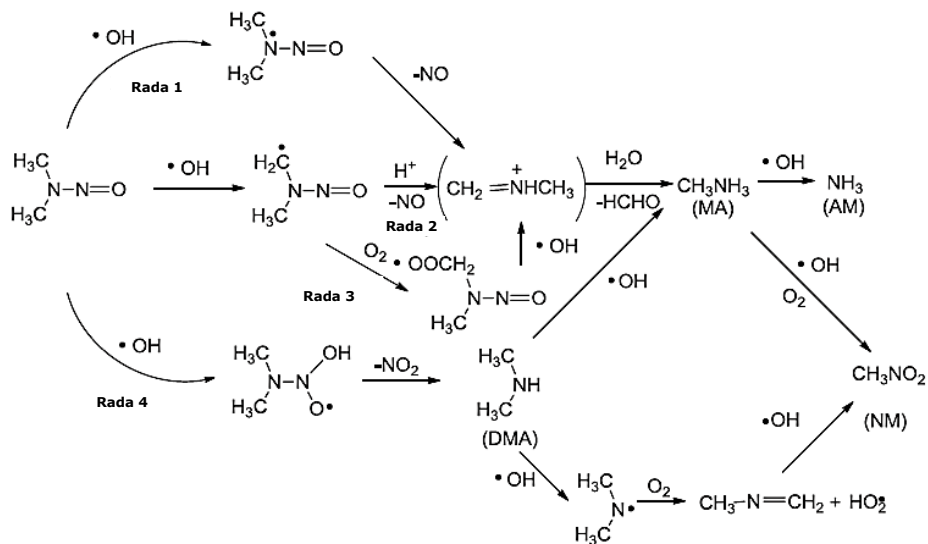
Peroksooni süsteemi summaarne reaktsioon on esitatud valemiga (1.27) (Gottschalk et al., 2009).



#### **1.4.4 Osoneerimisega nitrosoamiinide lagundamine**

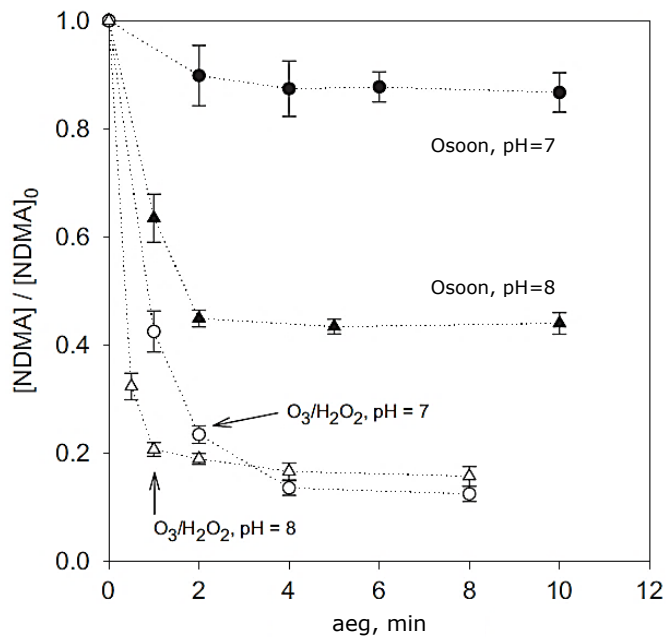
Osooniga NDMA lagundamise efektiivsus sõltub NDMA algkontsentratsioonist, osooni kontsentratsioonist ja pH-st. Mida suurem on NDMA algkontsentratsioon, seda rohkem NDMA-d oksüdeeritakse. Suurem osooni kontsentratsioon ja kõrgem pH tõstavad lagundamise efektiivsust (Lv et al., 2013). NDMA lagunemine toimub põhiliselt  $\text{HO}^\bullet$  toimel. Leiti, et reaktsiooni kiiruskonstandid NDMA otsesel reaktsioonil osooniga ja  $\text{HO}^\bullet$ -ga on vastavalt  $0,052 \pm 0,0016 \text{ 1}/(\text{M}\cdot\text{s})$  ja  $(4,5 \pm 0,21) \cdot 10^8 \text{ 1}/(\text{M}\cdot\text{s})$  (Lee et al., 2007).

Välja on pakutud neli võimalikku reaktsioonirada, kuidas  $\text{HO}^\bullet$  NDMA-d oksüdeerib (Joonis 1.3). Esimesel rajal ründab  $\text{HO}^\bullet$  amiinset lämmastikku, teisel ja kolmandal rajal metüülrühma ja neljandal rajal nitrosüülset lämmastikku (Lv et al., 2013).



Joonis 1.3 NDMA oksüdeerumine HO<sup>•</sup>-ga (Lv et al., 2013)

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lisamine ja pH tõstmine suurendab oluliselt NDMA lagundamise kiirust (Lee et al., 2007). See on näidatud joonisel 1.4.



Joonis 1.4 pH ja H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mõju NDMA lagundamisele vees (Lee et al., 2007)

## 1.5 UV-kiirgusega fotolüüs

UV-kiirgus on enim kasutatud kiirgusel põhinev oksüdatiivse lagundamise meetod. Otsestes fotolüütilistes reaktsioonides kasutatakse peamiselt UV-C kiirgust

lainepikkusega 200-280 nm. UV-A kiirgust lainepikkusel 315–400 nm kasutatakse tavaliselt homogeensetes ja heterogeensetes fotokatalüütilistes lagundamisprotsessides. Mõned orgaanilised saasteained on võimelised otseselt absorbeerima UV-C kiirgust, mis põhjustab keemiliste sidemete lõhustumise ja saasteaine lagunemise. Enamikel juhtudel on aga efektiivseks saasteainete lagundamiseks vajalik H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lisamine, et UV-kiirguse mõjul genereerida HO• (Tünay, 2010).

Vaakum-UV, mille lainepikkus on madalam kui 190 nm, on võimeline oksüdeerima vett vastavalt valemile (1.28), mille toimele tekib HO•, mis lagundab saasteaineid (Legrini et al., 1993).



### 1.5.1 UV-kiirguse ja osooni kombineerimine

UV-kiirguse mõjul toimub osooni fotolüüs ja moodustub H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vastavalt valemile (1.29). UV-kiirgusega lainepikkusel 254 nm ja madalama pH juures kui 1,8 moodustub ühest moolist osoonist üks mool H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Suurema pH korral see suhe väheneb. Efektiivseks osooni fotolüüsiks sobivad lambid, mille kiirgus on lainepikkusega kuni 254 nm (Gottschalk et al., 2009).



Sellises süsteemis võib HO•-d genereerida või saasteaineid oksüdeerida nii UV-kiirgus, osoon kui ka H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Normaalingimustel oksüdeerib H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> saasteaineid tühisel määral. Saasteaine otsene fotolüüs võib toimuda, kui saasteaine neelab vastaval lainepikkusel UV-kiirgust. Samuti võivad sõltuvalt tingimustest toimuda nii otsesed kui ka kaudsed osoneerimise reaktsioonid. Veel võib HO• genereerimine toimuda osooni või UV-kiirguse reageerimisel H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-ga (Gottschalk et al., 2009).

### 1.5.2 UV-kiirguse ja H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kombineerimine

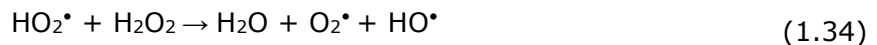
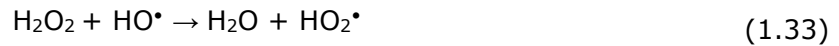
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> otsesel fotolüüsil moodustub HO•, vastavalt valemile (1.30) (Tünay, 2010).



H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> annab lahusesse HO<sup>2-</sup> vastavalt valemile (1.25). HO<sup>2-</sup> neelab kiirgust lainepikkusel 254 nm ning laguneb HO•-ks ja hapniku radikaaliks (O•-), mis võib edasi reageerida veega ning moodustada HO• ja OH<sup>-</sup>. Seda kirjeldavad valemid (1.31) ja (1.32) (Gottschalk et al., 2009).



UV-kiirguse ja  $\text{H}_2\text{O}_2$  süsteemi ahelreaktsiooni kirjeldavad valemid (1.33) ja (1.34) (Gottschalk et al., 2009).

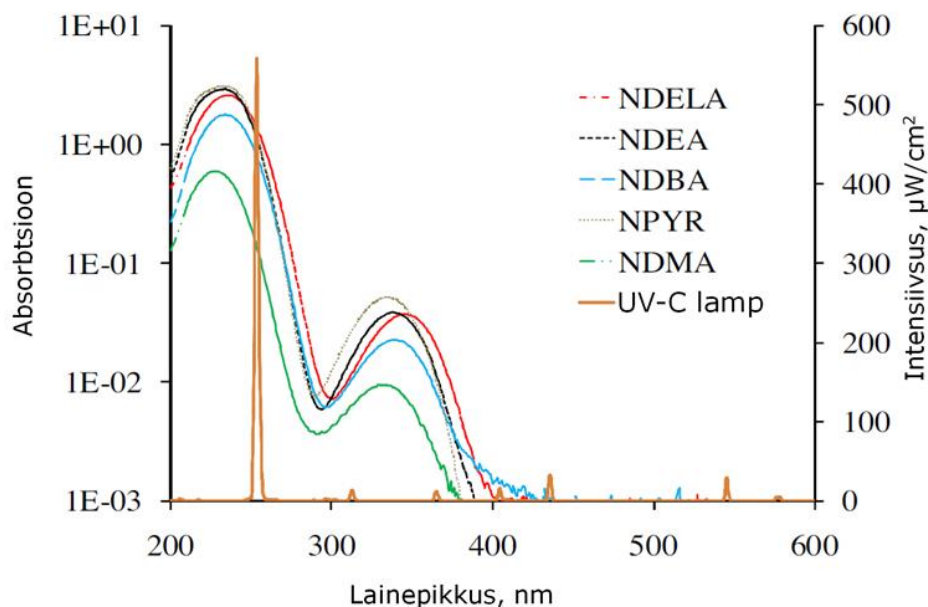


Sarnaselt kaudsele osoneerimisele toimub ahelreaktsiooni terminatsioon radikaalide rekombinatsioonil vastavalt valemitele (1.35) ja (1.23) (Gottschalk et al., 2009).



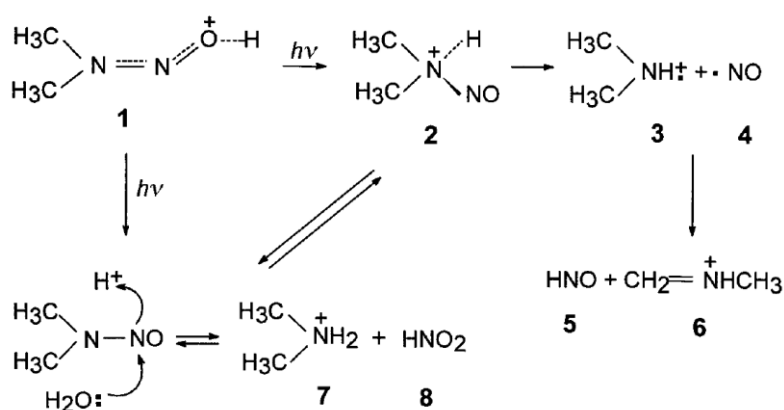
### 1.5.3 UV-kiirgusega nitrosoamiinide lagundamine

Nitrosoamiinid lagunevad UV-kiirguse mõjul. On leitud, et neil on kaks absorptsioonipiiki: tugev piik 230 nm läheduses ja nõrk piik 340 nm läheduses. Kiirgus, mille lainepikkus on 230 nm läheduses, lõhub nitrosoamiini molekulis N-N sideme ja kiirgus, mille lainepikkus on 340 nm läheduses, N=O sideme. Nitrosoamiine lagundab seega ka looduslik päikesevalgus, sest selle spektri sisse jääb nõrk absorptsioonipiik. Mõningate nitrosoamiinide neeldumisspekter koos UV-C lambi kiirgusspektriga on esitatud joonisel 1.5 (Afzal et al., 2016).



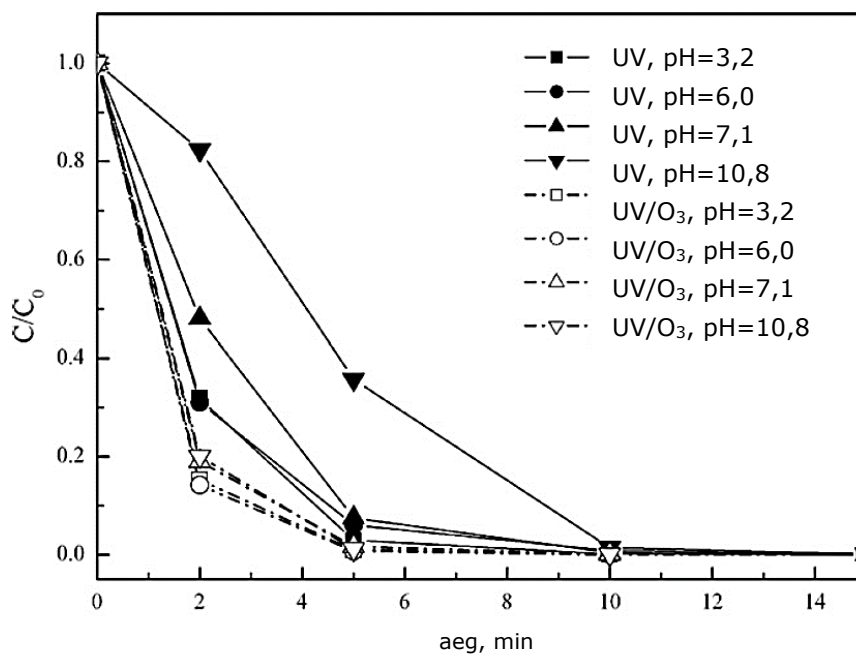
Joonis 1.5 Nitrosoamiinide neeldumisspektrid (Afzal et al., 2016)

UV-kiirgusega nitrosoamiinide lagunemise kiirus sõltub fotonite voost ja nitrosoamiinide kontsentratsioonist. Eeldades, et fotonite voog on ühtlane, saab nitrosoamiinide fotolüüsi kirjeldada kui pseudo esimest järku reaktsiooni (Afzal et al., 2016). Mida kõrgem on nitrosoamiinide algkontsentratsioon, seda madalam on lagunemise kiirus. Happelises ja neutraalses keskkonnas toimub lagunemine kiiremini kui aluselises (Xu et al., 2009). NDEA fotolüüsi mehhanism vees on esitatud joonisel 1.6. Ergastatud olekus NDMA lagunemiseks on välja pakutud kaks reaktsioonirada. Esimesel hüdrolüüsub NDMA ergastatud vorm ning tekivad protoneeritud dimetüülamiin (7) ja HNO<sub>2</sub> (8). Teisel võtab ergastatud olekus NDMA N-nitrosodimetüülammooniumiooni kuju (2), mis laguneb dimetüülamiinium radikaaliks (3) ja NO radikaaliks (4). Viimased reageerivad omavahel ja tekivad HNO (5) ja N-metüüleenmetüülamiin (6) (Stefan & Bolton, 2002).



Joonis 1.6 NDEA fotolüüs vees (Stefan & Bolton, 2002)

UV-C kiirguse toimetel lagunevad vees enamik nitrosoamiine esimese 10 minuti jooksul (Afzal et al., 2016). NDEA lagunemisel UV-kiirguse kasutamise ning UV-kiirguse ja osooni kombineerimise võrdlus koos pH mõjuga on esitatud joonisel 1.7 (Xu et al., 2010).



Joonis 1.7 pH mõju NDEA UV-C fotolüüsile (Xu et al., 2010)

UV-kiirguse ja osooni kombineerimisel lagunemise kiirus vähesel määral suureneb, mida saab põhjendada HO<sup>\*</sup> genereerimisega. Ainult UV-C kiirgust kasutades väheneb lagunemise kiirus aluselises keskkonnas, kuid UV-C ja osooni kombineerimisega saab seda vältida. Seda saab põhjendada kaudse osoneerimisega, mis toimub aluselises keskkonnas.



## 2 MATERJALID JA MEETODID

### 2.1 Kasutatud kemikaalid

Kasutatud kemikaalid on esitatud tabelis 2.1. Kõikide lahuste tegemiseks kasutati bidestilleeritud vett.

Tabel 2.1 Kasutatud kemikaalid

Nimetus	Molekulivalem	Puhtusaste	Tootja
Ammooniumatsetaat	CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>	≥98%	Sigma-Aldrich
Dikaaliumvesinikfosfaat	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	≥99%	Lach:Ner
Fosforhape	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	≥85%	Sigma-Aldrich
Hüdroksüülamiinkloriid	NH <sub>2</sub> OH×HCl	99%	Sigma-Aldrich
Kaalium ferrioksalaat	K <sub>3</sub> [Fe(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ]	Analüütiliselt puhas	-
Kaalium indigotrisulfonaat	C <sub>16</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> O <sub>11</sub> S <sub>3</sub> K <sub>3</sub>	Analüütiliselt puhas	-
Kaaliumdivesinikfosfaat	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	99,4%	Lach:Ner
Natriumhüdroksiid	NaOH	≥98%	Sigma-Aldrich
Natriumsulfit	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Analüütiliselt puhas	-
Natriumvesinikfosfaat	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Analüütiliselt puhas	-
NDEA	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O	>99.5%	Ehrenstorfer
NDMA	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O	>99.5%	Ehrenstorfer
<i>o</i> -fenantroliin monohüdraat	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O	≥99%	Lach:Ner
Vesinikperoksiid	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	≥30%	Honeywell
Väävelhape	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	96%	Lach:Ner
Äädikhape	CH <sub>3</sub> COOH	99%	Sigma-Aldrich

### 2.2 Katsemeetodid

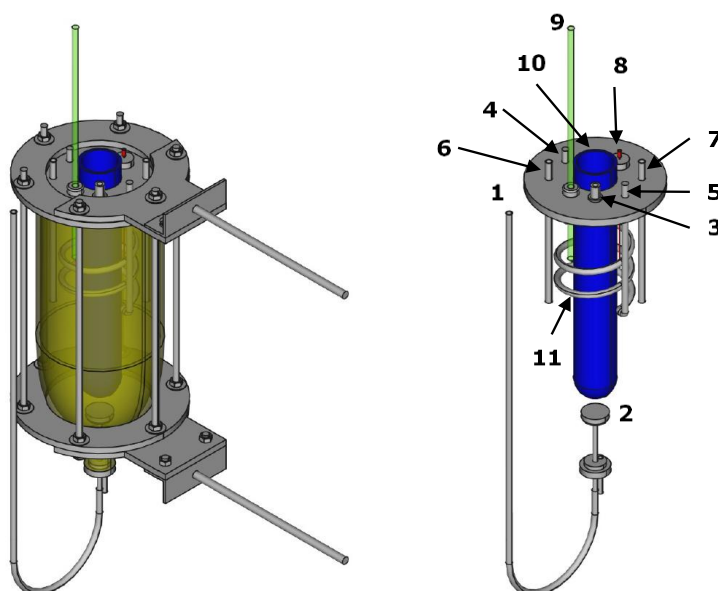
Kõik saasteainete oksüdeerumise katsed viidi läbi samas reaktoris. Lahuste pH reguleerimiseks kasutati 50 mM K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> ja KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> puhverlahust ning 10 M NaOH lahust. pH määramiseks kasutati digitaalset Mettler Toledo pH-meetrit S220.

#### 2.2.1 Reaktor

Katsete läbiviimiseks kasutati poolperioodilist reaktorit, mille skeem on esitatud joonisel 2.1. Osooniga katseteks juhiti osooni ja õhu segu läbi reaktori. UV-kiirgusega katseteks sisestati UV-lamp reaktori keskel asuvasse kvartstorusse. Kõikidel katsetel

oli gaasi kulu 2,5 l/min. Samade katsetingimuste tagamiseks oli UV-katsetel juhitud reaktorist läbi puhta õhu voog. Katsed viidi läbi ümbritseva keskkonna tingimustel temperatuuril 20-22 °C ja rõhul 1 atm. Temperatuuri jälgimiseks ja reguleerimiseks kasutati elavhõbetermomeetrit ja reaktori sisest spiraalset jahutussüsteemi, kust oli läbi juhitud jahutusvesi. Uuritava lahuse mahuks oli 600 ml ning reaktori üldmaht oli 800 ml. Lahus valati reaktorisse proovivõtu ava kaudu ning avad (6) ja (7) olid suletud.

Reaktori ehitusel oli kasutatud materjale, mis peaksid vastu osooni lagundavale toimele. Reaktori mahuti oli klaasist ning torustik klaasist ja polütetrafluoroetüleenist (PTFE). Reaktori PTFE-st kaas oli suletud silikooniga, et vältida osooni lekkeid. Proovivõtu ava oli suletud keeratava korgiga, mida läbis roostevabast terasest nõel, millest saab süstlaga proove võtta. Reaktorit ümbritses metallist raam, mis oli kinnitatud statiivile.



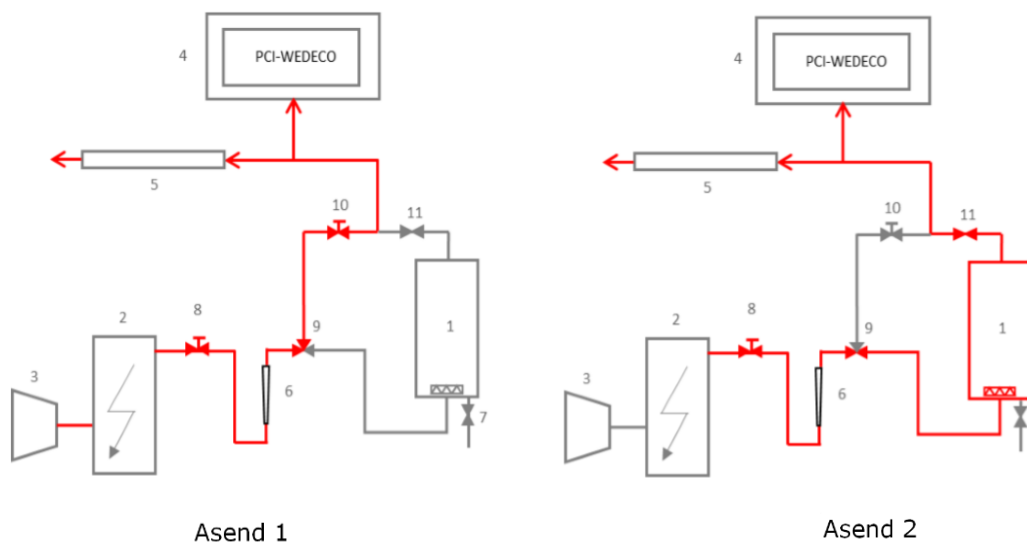
Joonis 2.1 Reaktor

1 – gaasi sisend, 2 – gaasi difuuser, 3 – gaasi väljund, 4 – jahutusvee sisend, 5 – jahutusvee väljund, 6 – lahuse sisend, 7 – lahuse väljund, 8 – proovivõtu ava, 9 – termomeeter, 10 – kvartstoru, 11 – spiraaljahuti

## 2.2.2 Gaasijaotussüsteem

Gaasijaotussüsteemi skeem on esitatud joonisel 2.2. Gaasikulu reguleeriti ventiiliga ja mõõdeti rotameetriga. Gaasijaotussüsteem töötab kahes asendis, mida saab vahetada kolmikkraaniga (9). Asenditele vastavad gaasi vooluskeemid on märgitud joonisele punase joonega. Asendis 1 liigub gaasisegu otse osooni analüsaatorisse. Asendis 2

läbib gaasisegu reaktori ja liigub seejärel osooni analüsaatorisse. Reaktor on varustatud difuuseriga, et suurendada kontakti gaasifaasi ja vedelfaasi vahel.



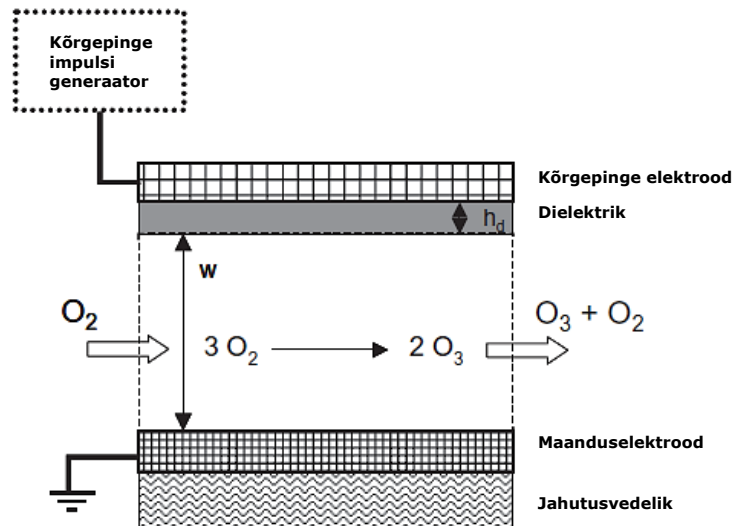
Joonis 2.2 Gaasijaotussüsteem

1 – reaktor; 2 – osooni generaator; 3 – kompressor; 4 – osooni analüsaator; 5 – osooni lagunemiskolonn; 6 – rotameeter; 7, 11 – kraanid; 8, 10 – ventiilid, 9 – kolmikkraan

### 2.2.3 Osooni generaator

Osooni genereerimiseks kasutati osooni generaatorit A2ZS-10GLAB, mis toodab osooni kuni 10 g/h võimsusel 190 W. Generaator kasutab osooni genereerimiseks õhujahutusega koroonalahendusel põhinevat süsteemi.

Sellise süsteemi puhul juhitakse kuivatatud õhk või hapnik läbi elektrivälja, kus elektrivoolu toimel hapniku molekulid lõhustuvad. Tekkinud atomaarne hapnik reageerib teise hapniku molekuliga ja moodustub osoon (*Ozone production from Corona Discharge, s.a.*). Elektriväli genereeritakse kahe elektrodiga, mille vahel olev gaas ioniseerub ja moodustub elektronidest, ioonidest, radikaalidest ning neutraalsetest ja ergastatud molekulidest koosnev plasma. Tekkinud elektronide pörkumine hapniku molekuliga põhjustabki hapniku molekuli lõhustumise. Koroonalahendusel põhineva osooni generaatori tööpõhimõtte on esitatud joonisel 2.3 (Gottschalk et al., 2009).



Joonis 2.3 Koroonalahedusega osooni generaator (Gottschalk et al., 2009)

## 2.2.4 UV-lambid

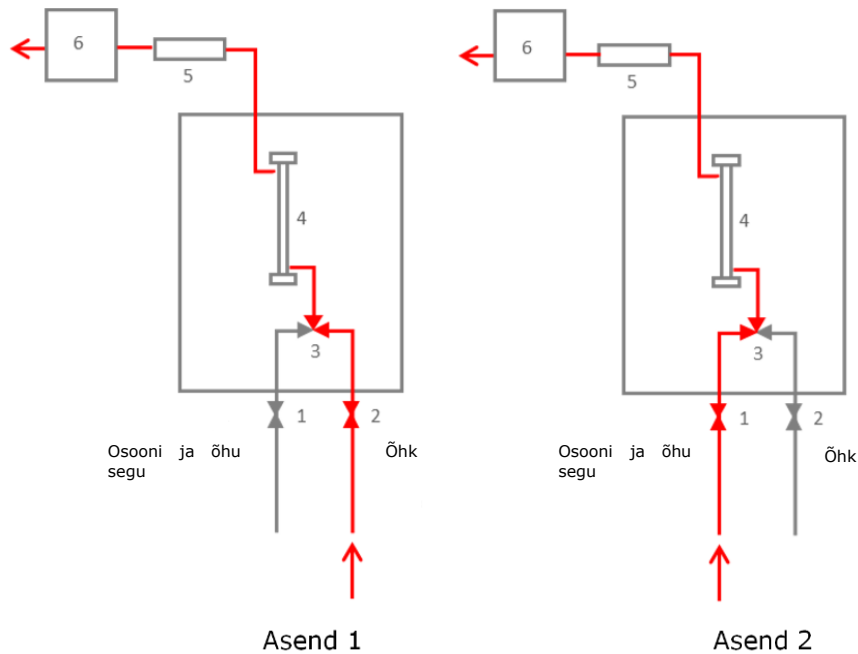
UV-C kiirguse allikana kasutati madalrõhulist elavhõbelampi Phillips TUV PL-S, mis kiirgab valgust lainepikkusel 254 nm, ja UV-A kiirguse allikana lampi OSRAM, DULUX® S BL, mis kiirgab valgust vahemikus 315-400 nm. Mõlema lambi võimsuseks on 11 W.

## 2.3 Analüüsimeetodid

### 2.3.1 Osooni kontsentratsiooni määramine gaasifaasis

Osooni kontsentratsiooni määramiseks gaasifaasis kasutati gaasianalüsaatorit PCI-WEDECO. Seadme lihtsustatud skeem on esitatud joonisel 2.4. Kontsentratsiooni määramiseks võrdleb seade analüüsitava proovi ja nullproovi ehk osoonivaba õhu UV-kiirguse absorptsiooni. Vastavalt magnetklapi (3) asendile juhitakse küvetti (4) kas proov või nullproov.

Küvetti läbiva UV-kiirguse intensiivsus sumbub vastavalt Beer'i seadusele. Määratakse intensiivsuste suhe, mille alusel arvutab seade osooni kontsentratsiooni. Tulemus esitatakse digitaalselt seadme ekraanil.



Joonis 2.4 PCI-WEDECO lihtsustatud skeem  
 1,2 – ventiilid, 3 – solenoidklapp, 4 – küvett, 5 – osooni lagunemiskolonn, 6 – vaakumpump

### 2.3.2 Osooni kontsentratsiooni määramine vedelfaasis

Osooni kontsentratsioon vees määrati kolorimeetriliselt indigo lahusega. Happelistes tingimustes osooniga reageerides indigo trisulfonaadi sinine värvus valastub. Lahuse valguse neeldumise vähenemine on proportsioonis osooni kontsentratsiooniga vedelfaasis. Absorptsiooni mõõdeti lainepikkusel 600 nm kasutades spektrofotomeetrit (Thermo Electron Corp., Helios  $\beta$  UV-*vis*). 600 nm juures on ekstinktsioonikoefitsient 0,42 (Bridgewater et al., 2017).

Osooni kontsentratsioon määrati valemiga (2.1).

$$C_{O_3} = \frac{100 \cdot \Delta A}{f \cdot b \cdot V} \quad (2.1)$$

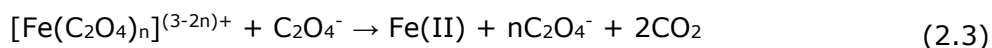
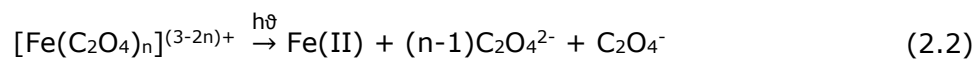
- kus  $C_{O_3}$  – osooni kontsentratsioon, mg/l  
 $\Delta A$  – proovi ja nullproovi absorptsioonide vahe  
 $b$  – küveti laius, cm  
 $V$  – proovi maht, ml  
 $f$  – ekstinktsioonikoefitsient

### 2.3.3 Kõrgsurvevedelikkromatograafia (HPLC)

NDMA ja NDEA kontsentratsioonide määramiseks veeproovides kasutati HPLC seadet (YL Instrument, 9300 HPLC System). Kolonniks oli Waters XBridge C18, mille pikkus on 150 mm, sisediameeter 3 mm ja osakese suurus 3 µm. Kasutati UV/vis detektorit ning valgusallikana deuteeriumlampi. Kasutati isokraatiliselt elueerimist voolukiirusega 0,2 ml/min. Eluendi koostis NDEA puhul oli 80% 0,1%-list äädikhappe lahust ülipuhtas vees ja 20% puhast atsetonitriili ning NDMA puhul 95% 0,1%-list äädikhappe lahust ülipuhtas vees ja 5% puhast atsetonitriili. Üksiku analüüsi kestvus oli vastavalt 13 (NDEA) ja 15 min (NDMA). Katsete standardhälve jäi alla 5%.

### 2.3.4 Aktinomeetria

Fotokeemiliste protsesside uurimiseks on vajalik valguse intensiivsuse mõõtmine. Levinumaks fotokeemiliseks aktinomeetria meetodiks vedelfaasis on kujunenud Hatchardi ja Parkeri väljatöötatud kaalium ferrioksalaadi aktinomeetria (Bolton et al., 2011). Fotolüüsi toimel moodustub Fe(III)-st Fe(II) vastavalt valemitele (2.2) ja (2.3) (Demas et al., 1981).



Antud töös kasutati 0,006 M kaalium ferrioksalaadi lahust. Katse kestvuseks oli 10 min ja proov võeti iga minuti järel. Selleks, et tagada samad katsetingimused nagu UV-katsetel, oli reaktorist läbi juhitud gaasivoog. Gaasina kasutati puhast lämmastikku, et vältida lahuse ja gaasi vahelisi reaktsioone. Tekkinud Fe(II) moolide määramiseks kasutati *o*-fenantroliini, millega Fe(II) moodustab punase värvusega kompleksühendi. Proovide absorptsiooni mõõdeti lainepikkusel 492 nm (Merck, 1974).

### 3 TULEMUSTE ARUTELU

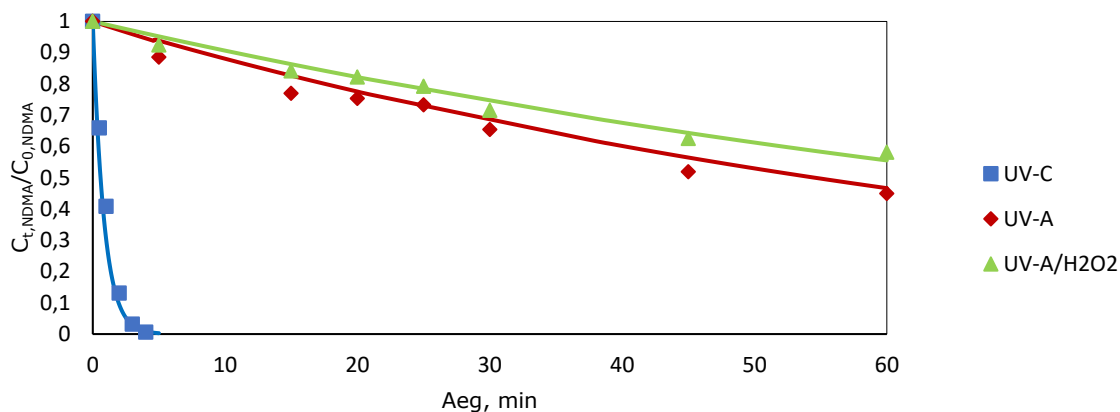
Kõik läbiviidud katsed on esitatud tabelis 3.1.

Tabel 3.1 Läbiviidud katsed

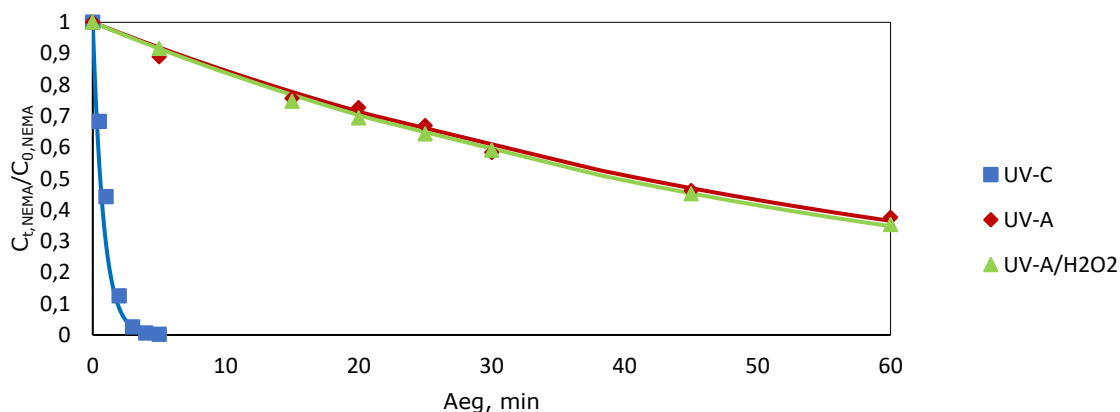
Saasteaine	Saasteaine algkontsentratsioon, $\mu\text{M}$	Oksüdeerimismeetod	pH
NDMA	10	1 mg/l osoon	7
		2 mg/l osoon	3
			7
		1 mg/l osoon ja 50 $\mu\text{M}$ $\text{H}_2\text{O}_2$	7
		2 mg/l osoon ja 50 $\mu\text{M}$ $\text{H}_2\text{O}_2$	7
		UV-A	7
	UV-A ja $\text{H}_2\text{O}_2$	7	
	100	UV-C	7
NDEA	10	1 mg/l osoon	7
		2 mg/l osoon	7
			12
		1 mg/l osoon ja 50 $\mu\text{M}$ $\text{H}_2\text{O}_2$	7
		2 mg/l osoon ja 50 $\mu\text{M}$ $\text{H}_2\text{O}_2$	7
		UV-A	7
	UV-A ja $\text{H}_2\text{O}_2$	7	
	100	UV-C	7

#### 3.1 Fotolüüs

Kõik fotolüüsi katsed viidi läbi pH 7 juures. UV-C kiirgus osutus UV-A kiirgusest oluliselt efektiivsemaks nii NDMA kui NDEA lagundamisel. UV-C kiirguse mõjul lagunes 4 minutiga ära enam kui 99% nitrosoamiinidest. Seda saab põhjendada UV-C lambi poolt kiiratud valguse 254 nm lainepikkusega, mis on lähedal nitrosoamiinide tugevale absorptsioonipiigile (Joonis 1.5). UV-A puhul lagunes 60 minutiga ligikaudu 50-60% lahuses olnud nitrosoamiinidest.  $\text{H}_2\text{O}_2$  lisamine oluliselt UV-A efektiivsust ei mõjutanud. Fotolüütiliste katsete tulemused on esitatud joonistel 3.1 ja 3.2. UV-C katsete puhul oli saasteaine algkontsentratsioon 100  $\mu\text{M}$  ning UV-A ja UV-A/ $\text{H}_2\text{O}_2$  katsete puhul 10  $\mu\text{M}$ .



Joonis 3.1 NDMA fotolüütiline lagundamine. UV-C: [NDMA]<sub>0</sub>=100 μM; UV-A: [NDMA]<sub>0</sub>=10 μM; UV-A/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: [NDMA]<sub>0</sub>=10 μM, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>=50 μM; pH=7



Joonis 3.2 NDEA fotolüütiline lagundamine. UV-C: [NDEA]<sub>0</sub>=100 μM; UV-A: [NDEA]<sub>0</sub>=10 μM; UV-A/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: [NDEA]<sub>0</sub>=10 μM, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>=50 μM; pH=7

### 3.1.1 Fotolüüsi reaktsioonide kiiruskonstandid

UV-kiirguse mõjul nitrosoamiinide lagunemist võib lugeda pseudo esimest järku reaktsiooniks, kui lugeda valgusallika poolt kiiratud footonite voog ühtlaseks. Eeldades, et temperatuur ja lahuse ruumala on konstantsed, ja et reaktoris toimub ideaalne segunemine, kirjeldab sellist süsteemi võrrand (3.1).

$$\frac{dC}{C} = -kdt \quad (3.1)$$

kus  $C$  – saasteaine kontsentratsioon  
 $k$  – reaktsiooni kiiruskonstant  
 $t$  – aeg



Integreerides võrrandit (3.1) rajadel  $C_0$  ja  $C_t$ , mis on vastavalt saasteaine algkontsentratsioon ja kontsentratsioon ajahetkel  $t$ , saadakse valem (3.2).

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = kt \quad (3.2)$$

Kasutades katseandmeid saab leida graafiliselt  $k$  väärtuse kandes horisontaalteljele aja  $t$  väärtused ja vertikaalteljele  $\ln \frac{C_0}{C_t}$  väärtused. Saadud graafik sobitub hästi pseudo esimest järku reaktsiooni kineetikaga.

NDMA ja NDEA lagundamise pseudo esimest järku reaktsiooni kiiruskonstandid, kasutades UV-A ja UV-C kiirgust, on esitatud tabelis 3.2.

Tabel 3.2 NDMA ja NDEA fotolüüsi reaktsiooni pseudo esimest järku kiiruskonstandid

Oksüdeerimismeetod	NDMA		NDEA	
	$k$ , 1/min	$R^2$	$k$ , 1/min	$R^2$
UV-A	0,0139	0,9816	0,0168	0,9937
UV-A ja H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,0098	0,9746	0,0176	0,9987
UV-C	1,1797	0,9830	1,2356	0,9876

Nitrosoamiinide fotolüüsi reaktsioonide kiiruskonstanti mõjutab nitrosoamiinide algkontsentratsioon, kusjuures madalama nitrosoamiinide algkontsentratsiooni korral on kiiruskonstant suurem (Afzal et al., 2016). Seda võivad põhjustada nitrosoamiinide fotolüüsi laguproduktid, mis hakkavad samuti footoneid absorbeerima ning aeglustavad sellega nitrosoamiinide fotolüüsi (Xu et al., 2008). Samasugust efekti on täheldatud ka teiste ainete nagu trikloroeteeni ja tetrakloroeteeni fotolüüsi puhul (Dobaradaran et al., 2014).

Varasemates uuringutes on saadud 254 nm UV-C kiirguse NDEA fotolüüsi reaktsiooni kiiruskonstantideks 100 µM NDEA algkontsentratsiooni puhul 0,74087 (1/min) ja 130 µM NDMA algkontsentratsiooni puhul 0,4231 (1/min) (Xu et al., 2008, 2009). Antud uuringus saadud kiiruskonstandid on suuremad, aga jäävad samasse suurusjärku. Erinevuste üheks põhjuseks võib olla kasutatud valgusallika erinev võimsus - varasemates uuringutes kasutati 8 W võimsusega lampi ja käesolevas uuringus 11 W võimsusega lampi.

Lainepikkusel 290–800 nm, mille sisse jääb ka antud uuringus kasutatud UV-A lambi kiirgusspekter, on varasemalt saadud ~1 µM algkontsentratsiooniga NDMA ja NDEA fotolüüsi reaktsiooni kiiruskonstantideks vastavalt 0,040 (1/min) ja 0,045 (1/min), mis

on 2–3 korda suuremad antud uuringus saadud tulemustest (Plumlee & Reinhard, 2007). Seda saab põhjendada väiksema nitrosoamiinide algkontsentratsiooniga ja erinevate katsetingimustega. Mainitud uuringus kasutati valgusallikana lampi võimsusega 1,1 kW, mis on oluliselt suurem käesolevas uuringus kasutatud lambi võimsusest.

### 3.1.2 Fotolüüsi kvantsaagis

Kvantsaagise arvutamiseks määrati aktinomeetriliselt kasutatud UV-A ja UV-C lampide valguse intensiivsus. Valemit (3.3) kasutati, et leida lahust ajaühikus läbivate footonite hulk (Gordon & Ford, 1972).

$$I = \frac{N}{\Phi_{Fe}t(1-10^{\epsilon I/A})} \approx \frac{N}{\Phi_{Fe}t} \quad (3.3)$$

kus  $\Phi_{Fe}$  – ferrioksalaadi kvantsaagis (1,25 mool/Einstein)

$N$  – moodustunud Fe(II) moolide arv

$(1-10^{\epsilon I/A})$  – aktinomeetrilise lahuse poolt absorbeeritud valgus

(võetud tavaliselt võrdseks 1-ga)

$t$  – aeg, s

Kasutatud UV-A ja UV-C lampide puhul saadi  $I$  väärtusteks vastavalt  $8,86 \cdot 10^{-8}$  Einstein/s ja  $1,30 \cdot 10^{-7}$  Einstein/s. NDMA ja NDEA kvantsaagiste arvutamiseks kasutati valemit (3.4) (Gordon & Ford, 1972).

$$\Phi = \frac{\Delta N_t}{It} \quad (3.4)$$

kus  $\Delta N_t$  – saasteaine sisalduse muutus aja  $t$  jooksul, mool

NDMA ja NDEA kvantsaagised mõlema lambi puhul on esitatud tabelis 3.3.

Tabel 3.3 NDMA ja NDEA fotolüüsi reaktsiooni kvantsaagised

Oksüdeerimismeetod	Kvantsaagis, mool/Einstein	
	NDMA	NDEA
UV-A	$2,43 \cdot 10^{-7}$	$1,97 \cdot 10^{-7}$
UV-C	0,14	0,12

Sarnaselt käesolevale uuringule on varasemalt saadud 253,7 nm kiirgusega pH 7,1 juures NDMA kvantsaagiseks 0,14 mool/Einstein (Xu et al., 2009). Erinevate uuringute tulemused aga erinevad ning samades tingimustes on saadud kvantsaagiseks ka 0,28 mool/Einstein (Lee et al., 2005).

Lainepikkusel 253,7 ja pH 7 juures on saadud NDEA kvantsaagiseks 0,08 mool/Einstein, mis on sarnane antud uuringus saadud tulemusele (Xu et al., 2008).

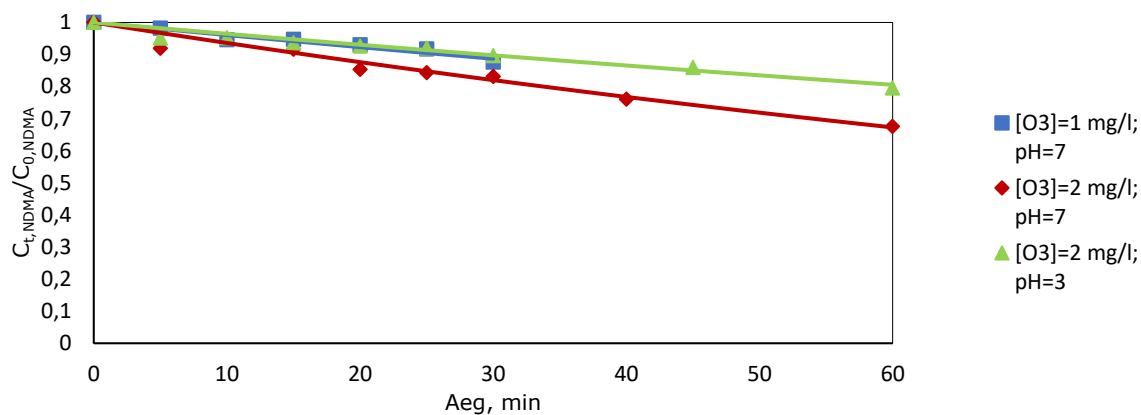
Simuleeritud päikesevalguse käes lainepikkusel 290–800 nm on saadud NDMA ja NDEA kvantsaagiseks vastavalt 0,41 mool/Einstein ja 0,43 mool/Einstein (Plumlee & Reinhard, 2007). Sarnaselt kiiruskonstandi tulemustele ei saa aga antud uuringu tulemusi otseselt võrrelda käesoleva uuringu tulemustega liialt erinevate katsetingimuste tõttu.

## 3.2 Osoneerimine

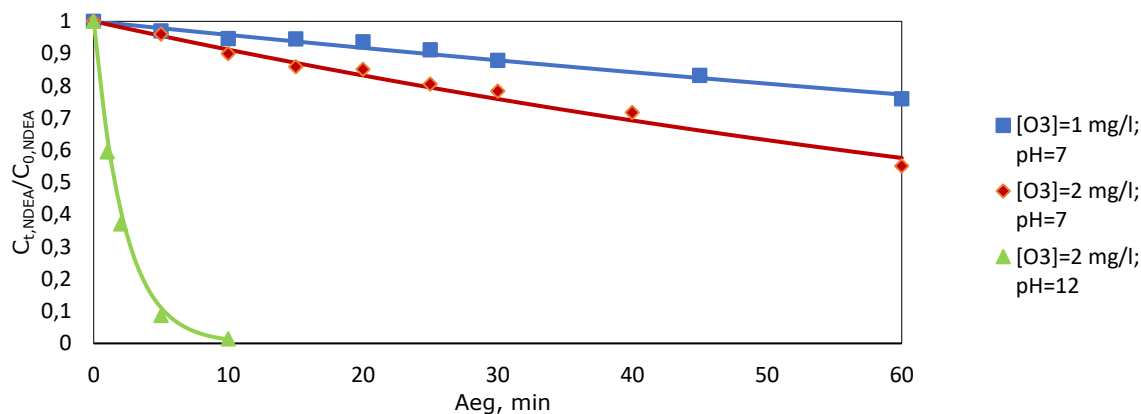
Osoneerimise katsed viidi läbi osooni kontsentratsioonidel 1 mg/l ja 2 mg/l gaasifaasis. Lisaks uuriti pH mõju osoneerimisele. NDMA osoneerimist katsetati pH 3 ja 7 ning NDEA osoneerimist pH 7 ja 12 juures. Lisaks uuriti H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lisamise mõju osoneerimisele ehk peroksooni süsteemi. Kõikidel katsetel oli saasteaine algkontsentratsiooniks 10 µM.

Osooni gaasifaasis kontsentratsiooni ja pH mõju NDMA ja NDEA osoneerimisele on välja toodud joonistel 3.3 ja 3.4. Suurem osooni kontsentratsioon tähendas ka suuremat lagunemist. NDMA puhul toimus samal osooni kontsentratsioonil happelises keskkonnas lagunemine aeglasemalt kui neutraalses. See on tingitud sellest, et mida happelisem on keskkond, seda suurem osakaal on molekulaarse oksüdatsiooni mehhanismil ja väheneb genereeritud HO• kogus, mille toimel nitrosoamiinid põhiliselt lagunevad. Saasteainete lagunemine 30 minuti jooksul jäi happelises ja neutraalses keskkonnas vahemikku ~10–20%, kusjuures kõikidel tingimustel lagunes NDEA kiiremini kui NDMA. NDEA NDMA-st kiiremat lagunemist osoneerimisel on ka varasemalt täheldatud ning üldiselt suureneb koos nitrosoamiini molekulmassiga ka osoneerimise efektiivsus (Fujioka et al., 2014).

NDEA lagunemise kiirus suurenes oluliselt aluselises keskkonnas pH 12 juures, kus 10 minuti jooksul lagunes rohkem kui 98% saasteainest. Selline tulemus on ootuspärane, sest nitrosoamiinid lagunevad põhiliselt HO• toimel, mida tekib ohtralt aluselises keskkonnas kaudse osoneerimise mehhanismi järgi. Võib eeldada, et sarnaselt toimuks ka NDMA osoneerimine aluselises keskkonnas.

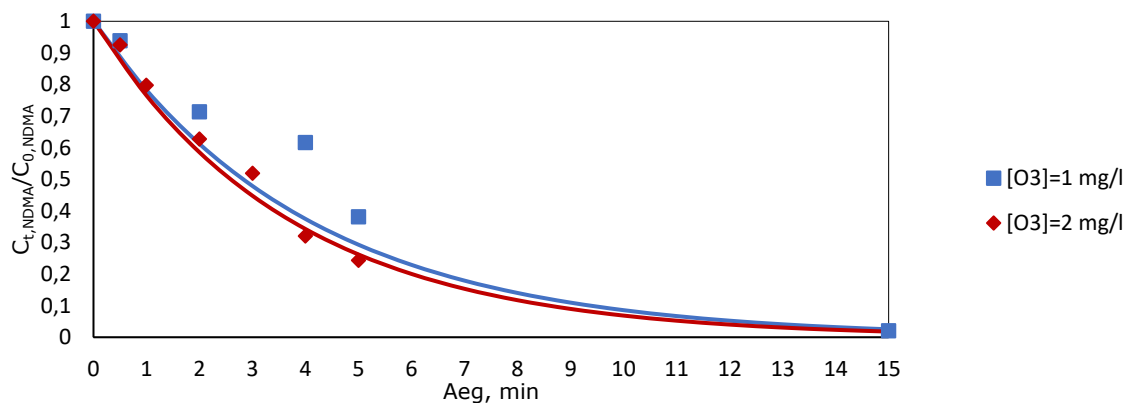


Joonis 3.3 NDMA osoneerimine.  $[NDMA]_0=10 \mu M$

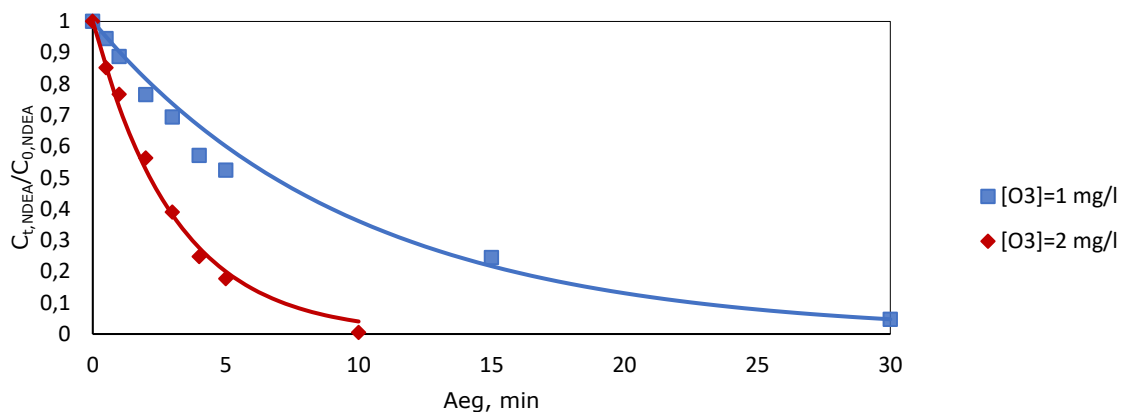


Joonis 3.4 NDEA osoneerimine.  $[NDEA]_0=10 \mu M$

Peroksiooni süsteemis NDMA ja NDEA lagundamine on välja toodud joonistel 3.5 ja 3.6.  $H_2O_2$  lisamine suurendas märgatavalt osoneerimise kiirust. Peroksiooni süsteemi efektiivsus seisneb selles, et  $H_2O_2$  reageerib osooniga ja moodustub  $HO^{\bullet}$  vastavalt valemile (1.27).



Joonis 3.5 NDMA oksüdeerimine peroksiooni süsteemis.  $[NDMA]_0=10 \mu M$ ,  $[H_2O_2]_0=50 \mu M$ ,  $pH=7$



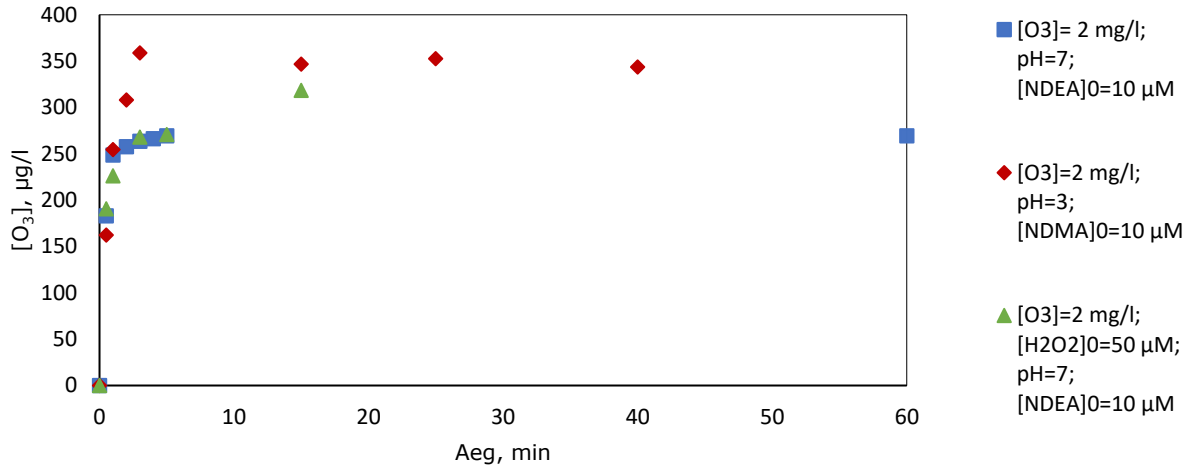
Joonis 3.6 NDEA oksüdeerumine peroksooni süsteemis.  $[NDEA]_0=10 \mu\text{M}$ ,  $[H_2O_2]_0=50 \mu\text{M}$ ,  $\text{pH}=7$

### 3.2.1 Osooni kontsentratsioon vedelfaasis

Osooni massiülekanne gaasifaasist vedelfaasi toimub vastavalt Lewis-Whitmani poolt väljatöötatud kahe kelme teooriale. Massiülekanne läbi kelmete toimub molekulaarse difusiooni teel. MassiülekanDETAKISTUS esineb nii gaasifaasi kelmes kui vedelfaasi kelmes ning reaktsioone kelmes ei arvestata. Võrdlemisi mittelahustuvate gaaside nagu osooni puhul võib gaasifaasi kelme takistuse lugeda tühiseks. Kontsentratsioonigradiendiks on erinevus osooni tasakaalulise kontsentratsiooni ja osooni kontsentratsiooni vahel vedelfaasis. Selleks, et lugeda reaktsioon kelmes tühiseks, tuleb arvestada Hatta arvuga. Hatta arv on suhe difusiooni ja reaktsiooni vahel. Selleks, et toimuks märkimisväärne reaktsioon kelmes peab Hatta arv olema suurem kui 0,3. Osoneerimise puhul on Hatta arv üldjuhul sellest madalam ning reaktsioone kelmes võib ignoreerida (Singer & Hull, 2000).

Osooni kontsentratsioon vedelfaasis jõudis reaktoris stabiliseeruda paari minuti jooksul. See on esitatud joonisel 3.7. Mõnede katsete osooni vedelfaasi andmetes esines väga suuri kõikumisi, mille tõttu ei ole neid graafikul esitatud. Eeldatavasti tekkis viga, kas indigo lahuse pipeteerimisel või proovivõtul reaktorst. Kuna saasteainete lagunemine toimus kõikidel katsetel ootuspäraselt, siis võib eeldada, et viga esines osooni kontsentratsiooni määramisel vedelfaasis ning ülejäänud katseandmed on kasutuskõlblikud.

Varasemas sama reaktorit kasutanud uuringus leiti, et puhas puhverlahus küllastub osooniga samuti 1–2 minuti jooksul osooni gaasifaasi kontsentratsioonide vahemikus 0,5–2,5 mg/l. Küllastumine toimub kiirelt reaktori väikese mahu ja suhteliselt suure gaasivoolu (2,5 l/min) tõttu. Leiti, et kontaktpind on  $624 \text{ m}^2/\text{m}^3$  (Setskaja, 2020).



Joonis 3.7 Osooni kontsentratsioon vedelfaasis

### 3.2.2 Osoneerimise kiiruskonstandid

Osoneerimine on üldjuhul teist järku reaktsioon. Kui osooni kontsentratsioon vedelfaasis on stabiliseerunud ja muutunud konstantseks ning ajas muutub ainult saasteaine kontsentratsioon, on seda võimalik kirjeldada pseudo esimest järku reaktsiooni kineetikaga. Selliste tingimuste saavutamiseks on vajalik poolperioodiline reaktor, millel on pidev gaasifaasis osooni juurdevool. Antud töös kasutatud reaktor vastab nendele tingimustele (Gottschalk et al., 2009).

Valem (3.5) kirjeldab osoneerimise teist järku reaktsiooni kineetikat.

$$\frac{dC}{dt} = -kC_{O_3}C \quad (3.5)$$

$C$  – saasteaine kontsentratsioon

$C_{O_3}$  – osooni kontsentratsioon

$k$  – reaktsiooni kiiruskonstant

$t$  – aeg

Eeldusel, et osooni kontsentratsioon on konstantne, saab teha lihtsustuse  $kC_{O_3} = k'$ , kus  $k'$  on pseudo esimest järku reaktsiooni kiiruskonstant. Sellisel juhul kirjeldab süsteemi valem (3.6).

$$\frac{dC}{d(t-t_i)} = -k'C \quad (3.6)$$

$C$  – saasteaine kontsentratsioon

$k'$  – pseudo esimest järku reaktsiooni kiiruskonstant

$t$  – aeg

$t_i$  – ajahetk, mil osooni kontsentratsioon muutus konstantseks

Integreerides saadud võrrandit rajadel  $C_i$  ja  $C_t$ , mis on vastavalt saasteaine kontsentratsioon ajahetkel  $t_i$ , mil osooni kontsentratsioon on muutunud konstantseks, ja kontsentratsioon ajahetkel  $t$ , saadakse valem (3.7).

$$\ln \frac{C_i}{C_t} = k'(t-t_i) \quad (3.7)$$

Pseudo esimest järku kiiruskonstandid määrati sarnaselt fotolüüsi katsetega graafiliselt. Need on esitatud tabelis 3.4.

Tabel 3.4 Osoneerimise pseudo esimest järku kiiruskonstandid

Oksüdeerimismeetod	NDMA		NDEA	
	$k'$ , 1/min	$R^2$	$k'$ , 1/min	$R^2$
[O <sub>3</sub> ]=1 mg/l, pH=7	0,0004	0,9422	0,0043	0,9780
[O <sub>3</sub> ]=2 mg/l, pH=7	0,0066	0,9320	0,0092	0,9791
[O <sub>3</sub> ]=2 mg/l, pH=3	0,0036	0,8960	-	-
[O <sub>3</sub> ]=2 mg/l, pH=12	-	-	0,4399	0,9910
[O <sub>3</sub> ]=1 mg/l; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> =50 µM; pH=7	0,2456	0,9637	0,1018	0,9916
[O <sub>3</sub> ]=2 mg/l; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> =50 µM; pH=7	0,2679	0,9762	0,4555	0,9380

Kiiruskonstantide omavahelisel võrdlusel selgus, et kõige efektiivsem protsess NDEA puhul oli osoneerimine pH 12 juures. Ühendite sarnasuse tõttu võib samasugust tulemust eeldada ka NDMA puhul. Ülejäänud katsetest osutus mõlema nitrosoamiini puhul efektiivseimaks O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> protsess neutraalses keskkonnas, kus osooni ja H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kontsentratsioonid olid vastavalt [O<sub>3</sub>]=2 mg/l ja [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>=50µM.

## KOKKUVÕTE

Mikrosaasteained on kujunenud oluliseks keskkonnaprobleemiks. Nende eemaldamine veest on keerukas ning enamasti on selleks vaja kasutada süvaoksüdatsiooniprotsesse. Nitrosoamiinid on kantserogeensed mikrosaasteained, mis võivad sattuda keskkonda tööstuslike reovetega ning tekkida ka veepuhastusprotsesside käigus.

Käesolevas töös uuriti nitrosoamiinide, N-nitrosodimetüülamiini (NDMA) ja N-nitrosodietüülamiini (NDEA), oksüdeerimist vees. Selleks kasutati UV-A ja UV-C kiirgust, UV-A kiirguse kombineerimist H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-ga, osoneerimist ning osoneerimise kombineerimist H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-ga ehk peroksooni süsteemi. Töö eesmärgiks oli võrrelda nende protsesside efektiivsust valitud nitrosoamiinide oksüdeerimisel.

Töö järeldused on järgnevad:

- UV-A kiirgusega fotolüüs on võrdlemisi madala efektiivsusega protsess uuritud nitrosoamiinide lagundamiseks. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lisamine mõjutab efektiivsust väga vähesel määral.
- UV-C kiirgus on väga efektiivne protsess uuritud nitrosoamiinide lagundamiseks. See on tingitud nitrosoamiinide tugevast neeldumispiigist UV-C piirkonnas. Mõlemad uuritud saasteained lagunesid täielikult 5 minuti jooksul.
- Uuritud nitrosoamiinide osoneerimine neutraalses keskkonnas on madala efektiivsusega protsess. Happeline keskkond alandab NDMA osoneerimise efektiivsust veelgi ja ühendite sarnasuse tõttu võib eeldada NDEA puhul sama mõju.
- Aluselises keskkonnas on osoneerimine NDEA lagundamiseks väga efektiivne protsess, kus 10 minutiga laguneb peaaegu kogu saasteaine. Samasugust tulemust võib eeldada ka NDMA puhul, sest tegu on väga sarnaste ühenditega. Aluselises keskkonnas toimuvad kaudse osoneerimise reaktsioonid, mille käigus genereeritakse kõrge reaktsioonivõimega HO<sup>•</sup>, mis lagundavad nitrosoamiine.
- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lisamine tõstab oluliselt osoneerimise kiirust neutraalses keskkonnas – NDMA oksüdeeritakse peaaegu täielikult 15 min jooksul ning NDEA 10-30 min jooksul olenevalt osooni kontsentratsioonist gaasifaasis. Sarnaselt aluselises keskkonnas osoneerimisega, tekivad peroksooni süsteemis HO<sup>•</sup>, mis lagundavad nitrosoamiine.

Tulevikus tuleks uurida põhjalikumalt pH ja nitrosoamiinide algkontsentratsiooni mõju nitrosoamiinide oksüdeerimisele töös kasutatud reaktoris. Samuti tasuks uurida UV-A kiirguse ja osoneerimise kombineerimist nitrosoamiinide lagundamisel.



Käesolevas uuringus saavutati kiire ja efektiivne nitrosoamiinide oksüdeerimine aluselises keskkonnas osoneerimisega, peroksooni süsteemiga ja UV-C kiirgusega. Eeldusel, et töödeldava reovee pH ei ole aluseline, on UV-C kiirguse kasutamine neist ainukene protsess nitrosoamiinide lagundamiseks, mis ei nõua reovee pH reguleerimist ega teiste reagentide lisamist. Selle alusel saab soovitada UV-C kiirguse kasutamist veekeskkonnas nitrosoamiinide lagundamise protsessi projekteerimisel. Tuleb arvestada, et lõpliku otsuse tegemiseks on vajalik maksumuse ja energiakulude võrdlus teiste konkureerivate protsessidega.

## ABSTRACT

Micropollutants have become a significant environmental issue. Their removal from water is difficult and usually requires the use of advanced oxidation processes. Nitrosamines are carcinogenic micropollutants that may enter the environment with industrial wastewaters and may also form during water treatment.

In this study the oxidation of nitrosamines N-nitrosodimethylamine (NDMA) and N-nitrosodiethylamine (NDEA) in water was studied. The water treatment processes used were UV-A and UV-C irradiation, UV-A irradiation in combination with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ozonation and combination of ozone and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. The aim of the study was to compare the efficiency of these processes for the oxidation of the selected nitrosamines.

The conclusions of the study are:

- UV-A photolysis is a slow process for the degradation of the studied nitrosamines. The addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> does not significantly influence the efficiency of the process.
- UV-C photolysis is a very efficient process for the degradation of the studied nitrosamines. This is due to the strong absorption peak that nitrosamines have in the UV-C range. The pollutant is completely degraded in 5 minutes.
- The ozonation of the studied nitrosamines at circumneutral pH conditions is a slow process with low efficiency. Ozonation of NDMA in an acidic environment is even a slower process. Due to the similarity of the substances, an acidic environment can be assumed to possess the same effect on the ozonation of NDEA.
- In an alkaline environment, ozonation is a very efficient process for the degradation of NDEA. All of the pollutant is degraded in 10 minutes. This is because in an alkaline environment indirect ozonation occurs and highly reactive hydroxyl radicals are formed which degrade the nitrosamines. Since the substances are very similar, it can be assumed that the result would be more or less the same for the degradation of NDMA.
- The addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> significantly increases the rate of ozonation in a neutral environment. NDMA is degraded in 15 min and NDEA in 10-30 min depending on the concentration of ozone in gas phase. Similarly to ozonation in an alkaline environment, this is due to the formation of hydroxyl radicals.

In the future, the same reactor should be used to study the effect of pH and the initial concentration of nitrosamines on the degradation efficiency of nitrosamines. The combination of UV-A and ozonation is also a potential research direction.

In conclusion, fast and efficient degradation of nitrosamines was achieved using ozonation in an alkaline environment, combination of ozonation and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and UV-C photolysis. Assuming that the wastewater being treated is not alkaline, of the studied methods UV-C irradiation is the only process for effective degradation of nitrosamines that does not require the regulation of pH or addition of any other reagents. Taking this into account, the usage of UV-C irradiation can be recommended when designing a process for the degradation of nitrosamines in water. Before a final decision is made, the cost and energy usage in comparison with other potential treatment methods should also be considered.

## KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU

Afzal, A., Kang, J., Choi, B.-M., & Lim, H.-J. (2016). Degradation and fate of N - nitrosamines in water by UV photolysis. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 52, 44–51. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2016.06.009>

Aiub, C. A. F., Mazzei, J. L., Pinto, L. F. R., & Felzenszwalb, I. (2006). Evaluation of nitroreductase and acetyltransferase participation in N-nitrosodiethylamine genotoxicity. *Chemico-Biological Interactions*, 161(2), 146–154. <https://doi.org/10.1016/j.cbi.2006.03.012>

Andreozzi, R. (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, 53(1), 51–59. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00102-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00102-9)

Babuponnusami, A., & Muthukumar, K. (2014). A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 557–572. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.10.011>

Barbosa, M. O., Moreira, N. F. F., Ribeiro, A. R., Pereira, M. F. R., & Silva, A. M. T. (2016). Occurrence and removal of organic micropollutants: An overview of the watch list of EU Decision 2015/495. *Water Research*, 94, 257–279. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.02.047>

Bolton, J. R., Stefan, M. I., Shaw, P.-S., & Lykke, K. R. (2011). Determination of the quantum yields of the potassium ferrioxalate and potassium iodide–iodate actinometers and a method for the calibration of radiometer detectors. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 222(1), 166–169. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2011.05.017>

Bridgewater, L. L., Baird, R. B., Eaton, A. D., Rice, E. W., American Public Health Association, American Water Works Association, & Water Environment Federation (Toim). (2017). *Standard methods for the examination of water and wastewater* (23rd edition). American Public Health Association.

Clara, M., Strenn, B., Gans, O., Martinez, E., Kreuzinger, N., & Kroiss, H. (2005). Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. *Water Research*, 39(19), 4797–4807. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.09.015>

Demas, J. N., Bowman, W. D., Zalewski, E. F., & Velapoldi, R. A. (1981). Determination of the quantum yield of the ferrioxalate actinometer with electrically

calibrated radiometers. *The Journal of Physical Chemistry*, 85(19), 2766–2771. <https://doi.org/10.1021/j150619a015>

Deng, Y., & Zhao, R. (2015). Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Current Pollution Reports*, 1(3), 167–176. <https://doi.org/10.1007/s40726-015-0015-z>

Dillon, G., Blake, S., Rumsby, P., Rocket, L., Hall, T., Jackson, P., & Rawlinson, A. (2008). *NDMA - CONCENTRATIONS IN DRINKING WATER AND FACTORS AFFECTING ITS FORMATION (CSA7240 / WT02049 / DWI 70/2/210)* (DEFRA 7348). Department for Environment, Food and Rural Affairs. [http://dwi.defra.gov.uk/research/completed-research/reports/DWI70\\_2\\_210.pdf](http://dwi.defra.gov.uk/research/completed-research/reports/DWI70_2_210.pdf)

Dobaradaran, S., Lutze, H., Mahvi, A. H., & Schmidt, T. C. (2014). Transformation efficiency and formation of transformation products during photochemical degradation of TCE and PCE at micromolar concentrations. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 12(1), 16. <https://doi.org/10.1186/2052-336X-12-16>

Doosti, M. R., Kargar, R., & Sayadi, M. H. (2012). *Water treatment using ultrasonic assistance: A review*. 16.

Fujioka, T., Khan, S. J., McDonald, J. A., & Nghiem, L. D. (2014). Ozonation of N-Nitrosamines in the Reverse Osmosis Concentrate from Water Recycling Applications. *Ozone: Science & Engineering*, 36(2), 174–180. <https://doi.org/10.1080/01919512.2013.866885>

Glaze, W. H., Kang, J.-W., & Chapin, D. H. (1987). The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. *Ozone: Science & Engineering*, 9(4), 335–352. <https://doi.org/10.1080/01919518708552148>

Gordon, A. J., & Ford, R. A. (1972). *The chemist's companion: A handbook of practical data, techniques, and references*. Wiley.

Goslan, E. H., Krasner, S. W., Bower, M., Rocks, S. A., Holmes, P., Levy, L. S., & Parsons, S. A. (2009). A comparison of disinfection by-products found in chlorinated and chloraminated drinking waters in Scotland. *Water Research*, 43(18), 4698–4706. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.07.029>

Gottschalk, C., Libra, J. A., & Saupe, A. (2009). *Ozonation of Water and Waste Water*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. <https://doi.org/10.1002/9783527628926>

Krasner, S. W., Mitch, W. A., McCurry, D. L., Hanigan, D., & Westerhoff, P. (2013). Formation, precursors, control, and occurrence of nitrosamines in drinking water: A

review. *Water Research*, 47(13), 4433–4450.  
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.04.050>

Lee, C., Choi, W., Kim, Y. G., & Yoon, J. (2005). UV Photolytic Mechanism of *N* - Nitrosodimethylamine in Water: Dual Pathways to Methylamine versus Dimethylamine. *Environmental Science & Technology*, 39(7), 2101–2106.  
<https://doi.org/10.1021/es0488941>

Lee, C., Yoon, J., & Von Gunten, U. (2007). Oxidative degradation of *N*-nitrosodimethylamine by conventional ozonation and the advanced oxidation process ozone/hydrogen peroxide. *Water Research*, 41(3), 581–590.  
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.10.033>

Legrini, O., Oliveros, E., & Braun, A. M. (1993). Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*, 93(2), 671–698. <https://doi.org/10.1021/cr00018a003>

Liew, D., Linge, K. L., & Joll, C. A. (2016). Formation of nitrogenous disinfection by-products in 10 chlorinated and chloraminated drinking water supply systems. *Environmental Monitoring and Assessment*, 188(9), 518.  
<https://doi.org/10.1007/s10661-016-5529-3>

Luo, Y., Guo, W., Ngo, H. H., Nghiem, L. D., Hai, F. I., Zhang, J., Liang, S., & Wang, X. C. (2014). A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of The Total Environment*, 473–474, 619–641.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065>

Lv, J., Li, Y., & Song, Y. (2013). Reinvestigation on the ozonation of *N*-nitrosodimethylamine: Influencing factors and degradation mechanism. *Water Research*, 47(14), 4993–5002. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.05.035>

Ma, F., Wan, Y., Yuan, G., Meng, L., Dong, Z., & Hu, J. (2012). Occurrence and Source of Nitrosamines and Secondary Amines in Groundwater and its Adjacent Jialu River Basin, China. *Environmental Science & Technology*, 46(6), 3236–3243.  
<https://doi.org/10.1021/es204520b>

Merck, E. (1974). *The Testing Of Water*. E. Merck.

Mishra, N., Reddy, R., Kuila, A., Rani, A., Nawaz, A., & Pichiah, S. (2017). A Review on Advanced Oxidation Processes for Effective Water Treatment. *Current World Environment*, 12(3), 469–489. <https://doi.org/10.12944/CWE.12.3.02>

Mitch, W. A., Sharp, J. O., Trussell, R. R., Valentine, R. L., Alvarez-Cohen, L., & Sedlak, D. L. (2003). *N*-Nitrosodimethylamine (NDMA) as a Drinking Water Contaminant: A Review. *Environmental Engineering Science*, 20(5), 389–404. <https://doi.org/10.1089/109287503768335896>

Nawrocki, J., & Andrzejewski, P. (2011). Nitrosamines and water. *Journal of Hazardous Materials*, 189(1–2), 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.02.005>

*Ozone production from Corona Discharge*. (s.a.). Oxidation Technologies. Salvestatud 2. aprill 2020, <https://www.oxidationtech.com/ozone/ozone-production/corona-discharge.html>

Plumlee, M. H., & Reinhard, M. (2007). Photochemical Attenuation of *N*-Nitrosodimethylamine (NDMA) and other Nitrosamines in Surface Water. *Environmental Science & Technology*, 41(17), 6170–6176. <https://doi.org/10.1021/es070818l>

PubChem. (s.a.-a). *HSDB: 1667*. Salvestatud 15. märts 2020, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/source/hsdb/1667>

PubChem. (s.a.-b). *HSDB: 4001*. Salvestatud 15. märts 2020, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/source/hsdb/4001#section=Octanol-Water-Partition-Coefficient>

Ribeiro, A. R., Nunes, O. C., Pereira, M. F. R., & Silva, A. M. T. (2015). An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. *Environment International*, 75, 33–51. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.10.027>

Scanlan, R. A. (2003). NITROSAMINES. *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition* (Second Edition, Kd 1–10, lk 4142–4147). Elsevier.

Sedlak, D. L., Deeb, R. A., Hawley, E. L., Mitch, W. A., Durbin, T. D., Mowbray, S., & Carr, S. (2005). Sources and Fate of Nitrosodimethylamine and its Precursors in Municipal Wastewater Treatment Plants. *Water Environment Research*, 77(1), 32–39. <https://doi.org/10.2175/106143005X41591>

Setskaja, A. (2020). *Mass transfer of ozone and its decay in semi-continuous reactor: A case study* [Magistritöö]. Tallinna Tehnikaülikool.

Singer, P. C., & Hull, C. S. (2000). *Modeling dissolved ozone behavior in ozone contactors*. AWWA Research Foundation and American Water Works.

- Smital, T. (2008). Acute and Chronic Effects of Emerging Contaminants. D. Barceló & M. Petrovic (Toim), *Emerging Contaminants from Industrial and Municipal Waste: Kd 5S/1* (lk 105–142). Springer Berlin Heidelberg. [https://doi.org/10.1007/698\\_5\\_105](https://doi.org/10.1007/698_5_105)
- Stefan, M. I., & Bolton, J. R. (2002). UV Direct Photolysis of N-Nitrosodimethylamine (NDMA): Kinetic and Product Study. *Helvetica Chimica Acta*, *85*, 11.
- Tünay, O. (2010). Chemical Oxidation Applications for Industrial Wastewaters. *Water Intelligence Online*, *9*. <https://doi.org/10.2166/9781780401416>
- World Health Organization. (2008). *N-Nitrosodimethylamine in Drinking-water*.
- Xu, B., Chen, Z., Qi, F., Ma, J., & Wu, F. (2010). Comparison of N-nitrosodiethylamine degradation in water by UV irradiation and UV/O<sub>3</sub>: Efficiency, product and mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, *179*(1–3), 976–982. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.03.100>
- Xu, B., Chen, Z., Qi, F., Shen, J., & Wu, F. (2009). Factors influencing the photodegradation of N-nitrosodimethylamine in drinking water. *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China*, *3*(1), 91–97. <https://doi.org/10.1007/s11783-009-0013-8>
- Xu, B., Chen, Z., Qi, F., & Yang, L. (2008). Photodegradation of N-nitrosodiethylamine in water with UV irradiation. *Science Bulletin*, *53*(21), 3395–3401. <https://doi.org/10.1007/s11434-008-0471-6>