

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά και πρώτα απ' όλους τον επιβλέποντα καθήγητή μου κ. Ευάγγελο Διαμαντόπουλο, ο οποίος μου ανέθεσε αυτό το τόσο ενδιαφέρον θέμα καθώς επίσης και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αλλά και την υπομονή του καθ'όλη την διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας.

Στην συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω την διδάκτορα του εργαστηρίου «Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος» Αντωνίου Χρύσα η οποία μου προσέφερε την πολύτιμη βοήθεια της καθώς και την ηθική της και όχι μόνο συμπαράσταση αλλά και για την μετάδοση των γνώσεων που μου προσέφερε καθ'όλη την διάρκεια της εργασίας.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω την υπεύθυνη του εργαστηρίου «Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος» κ. Ελισάβετ Κουκουράκη καθώς και όλο το προσωπικό του εργαστηρίου για την άψογη συνεργασία .

Ευχαριστώ πολύ και την αξιότιμη εξεταστική επιτροπή, τον κ. Γιδάρako Ε. και τον κ. Κατσαούνη Α.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την αμέριστη συμπαράστασή της τόσο ηθικά όσο και οικονομικά.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η συγκεκριμένη εργασία στηρίχτηκε στην μέθοδο μικροεκχύλισης στερεάς φάσης (Solid Phase Microextraction – SPME) η οποία είναι μια τεχνική προσυγκέντρωσης των ουσιών που μας ενδιαφέρει να εντοπίσουμε μέσα στο δείγμα έτσι ώστε να γίνει μετέπειτα η περαιτέρω ανάλυση τους. Οι ουσίες που θέλουμε να εντοπίσουμε στην συγκεκριμένη εργασία είναι τοξικές ουσίες, παραπροϊόντα της χλωρίωσης η οποία γίνεται με σκοπό την απολύμανση του πόσιμου νερού καθώς και των υγρών αποβλήτων.

Για να πραγματοποιηθεί η μέθοδος SPME και να δώσει τα επιθυμητά αποτελέσματα θα πρέπει να πληρούνται συγκεκριμένες συνθήκες οι οποίες περιλαμβάνουν κυρίως τον καθορισμό συγκεκριμένων παραμέτρων όπως είναι το είδος της ίνας πάνω στην οποία προσροφούνται οι προς ανάλυση ουσίες, η θερμοκρασία εκχύλισης, ο χρόνος εκρόφησης, ο όγκος του δείγματος, η μάζα άλατος που πρέπει να προστεθεί κατά την διαδικασία και η ανάδευση.

Η μέθοδος που χρησιμοποιούμε, όπως προαναφέρθηκε είναι η μέθοδος headspace SPME με αέρια χρωματογραφία με σκοπό τον προσδιορισμό των παραπροϊόντων της χλωρίωσης, τα οποία είναι χλωριωμένες πτητικές οργανικές ενώσεις και εξετάζονται σε δείγματα πόσιμου νερού από τις πόλεις: Χανιά, Ρέθυμνο και Ηράκλειο καθώς επίσης και δείγματα από την δευτεροβάθμια χλωριωμένη εκροή των βιολογικών καθαρισμών των παραπάνω πόλεων.

Στα δείγματα του πόσιμου νερού βρέθηκαν οι παρακάτω ουσίες: THMs (τριαλογονομεθάνια) και τετραχλωροαιθυλένιο σε πολύ χαμηλά επίπεδα συγκέντρωσης της τάξης των ng/L και εντός των ορίων που έχει θεσπίσει η ευρωπαϊκή ένωση. Στα δείγματα της χλωριωμένης εκροής βρέθηκαν THM, τετραχλωροαιθυλένιο, τριχλωροαιθυλένιο, 1,1,1-τριχλωροπροπανάνη, 1,1-διχλωροπροπανάνη και διχλωροακετονουτρίλιο.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	5
2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	6
2.1 ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ ΤΗΣ ΧΛΩΡΙΩΣΗΣ	6
2.1.1 ΤΡΙΑΛΟΓΟΝΟΜΕΘΑΝΙΑ	6
2.1.2 ΧΛΩΡΟΦΟΡΜΙΟ	6
2.1.3 ΒΡΩΜΟΦΟΡΜΙΟ	8
2.1.4 ΒΡΩΜΟΔΙΧΛΩΡΟΜΕΘΑΝΙΟ	8
2.1.5 ΔΙΒΡΩΜΟΧΛΩΡΟΜΕΘΑΝΙΟ	9
2.1.6 1,2 ΔΙΧΛΩΡΟΑΙΘΑΝΙΟ	10
2.1.7 ΤΕΤΡΑΧΛΩΡΟΑΙΘΥΛΕΝΙΟ	11
2.1.8 ΤΡΙΧΛΩΡΟΑΙΘΥΛΕΝΙΟ	12
2.1.9 ΧΛΩΡΟΠΙΚΡΙΝΗ	13
2.1.10 ΤΡΙΧΛΩΡΟΑΚΕΤΟΝΥΤΡΙΛΙΟ	14
2.1.11 ΔΙΧΛΩΡΟΑΚΕΤΟΝΥΤΡΙΛΙΟ	14
2.1.12 ΒΡΩΜΟΧΛΩΡΟΑΚΕΤΟΝΥΤΡΙΛΙΟ	15
2.1.13 ΔΙΒΡΩΜΟΑΚΕΤΟΝΥΤΡΙΛΙΟ	15
2.1.14 1,1 ΔΙΧΛΩΡΟΠΡΟΠΑΝΟΝΗ	15
2.1.15 1,1,1 ΤΡΙΧΛΩΡΟΠΡΟΠΑΝΟΝΗ	16
2.2 ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΤΗΣ SPME	18
2.2.1 ΣΥΣΚΕΥΗ ΕΜΠΟΡΙΟΥ SPME	19
2.2.2 ΤΡΟΠΟΙ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ	19
2.2.3 ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΠΟΥ ΕΞΕΤΑΖΟΝΤΑΙ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ SPME	20
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	24
3.1 ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΕΘΟΔΟΥ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ	24
3.1.1 ΔΕΙΓΜΑΤΑ - ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	24
3.1.2 ΠΡΟΤΥΠΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ	25
3.1.3 ΑΠΟΧΛΩΡΙΩΤΙΚΟ ΜΕΣΟ	25
3.2 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ HEADSPACE SPME	25
3.3 ΠΟΙΟΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ	27
3.4 ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ	27
3.4.1 ΜΕΤΡΗΣΗ ΟΛΙΚΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ (MLSS)	28
3.4.2 ΜΕΤΡΗΣΗ pH	28
3.4.3 ΜΕΤΡΗΣΗ TOC	28
3.4.4 ΜΕΤΡΗΣΗ ΑΝΙΟΝΤΩΝ	29
3.4.5 ΜΕΤΡΗΣΗ ΑΜΜΩΝΙΑΚΟΥ ΑΖΩΤΟΥ	29
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	31
4.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	31
4.3. ΜΕΤΡΗΣΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΟΡΓΑΝΟΧΛΩΡΙΩΜΕΝΩΝ ΣΤΟ ΠΟΣΙΜΟ ΝΕΡΟ	32
4.4 ΜΕΤΡΗΣΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΟΡΓΑΝΟΧΛΩΡΙΩΜΕΝΩΝ ΣΤΗΝ ΧΛΩΡΙΩΜΕΝΗ ΕΚΡΟΗ	34
4.5 ΜΕΤΡΗΣΗ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ (TOC)	36
4.6 ΜΕΤΡΗΣΗ pH	37
4.7 ΜΕΤΡΗΣΗ ΟΛΙΚΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ	38

4.8 ΜΕΤΡΗΣΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΑΜΜΩΝΙΑΚΩΝ	38
4.9 ΙΟΝΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ	39
4.10 ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	41
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	43
6. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ.....	45
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	46
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α.....	48
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β.....	50
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ	69
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ	77
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ε	78
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ζ	79
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Η.....	81

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η πιο διαδεδομένη διαδικασία απολύμανσης του πόσιμου νερού αλλά και των υγρών αποβλήτων είναι η διαδικασία της χλωρίωσης, η οποία είναι αρκετά αποτελεσματική και επίσης έχει αρκετά χαμηλό κόστος σε σχέση με άλλες τεχνικές.

Το χλώριο που χρησιμοποιείται κατά την διαδικασία αυτή έχει την ιδιότητα να ενώνεται με άλλες ενώσεις με αποτέλεσμα να δημιουργούνται χημικές ενώσεις γνωστές ως παραπροϊόντα της χλωρίωσης, οι οποίες μετά από εργαστηριακές μελέτες έχει αποδειχθεί ότι είναι καρκινογόνες και αρκετά επικίνδυνες για την ανθρώπινη υγεία αλλά και για το περιβάλλον. Για τον λόγο αυτό έχουν θεσπιστεί νόμοι οι οποίοι ορίζουν ανώτατα όρια αυτών των ουσιών μέσα στο πόσιμο νερό αλλά και σε νερό για οποιαδήποτε άλλη χρήση.

Η συγκεκριμένη εργασία έχει σαν στόχο τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων αυτών των παραπροϊόντων, στο πόσιμο νερό και στην δευτεροβάθμια χλωριωμένη εκροή του βιολογικού καθαρισμού, με την μέθοδο SPME η οποία είναι μέθοδος μικροεκχύλισης. Η μέθοδος αυτή είναι αρκετά γρήγορη επειδή με μια ανάλυση μπορεί να γίνει προσδιορισμός πολλών ουσιών και στην συγκεκριμένη περίπτωση 14 ουσιών ταυτόχρονα (οι οποίες αναλύονται πιο κάτω).

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ ΤΗΣ ΧΛΩΡΙΩΣΗΣ

Όπως ήδη αναφέρθηκε η χλωρίωση είναι από τις πιο αποτελεσματικές μεθόδους απολύμανσης αλλά το μεγαλύτερο μειονέκτημα της είναι η ιδιότητα του χλωρίου να αντιδρά με άλλες ενώσεις και να παράγονται ενώσεις τοξικές για την φύση αλλά και για τον άνθρωπο. Οι ενώσεις αυτές είναι τα παραπροϊόντα της χλωρίωσης και τα σημαντικότερα από αυτά τα οποία μπορούν να επιφέρουν και επιβλαβή αποτελέσματα στην υγεία, είναι τα εξής:

Τριαλογονομεθάνια (Trihalomethanes -THMs)

Αλογονομένα οξέα (Haloacetic acids -HAAs)

Αλοακετονυτρίλια (Haloacetonitiles -HANs)

Αλοακετόνες (Haloacetones -HKs)

Υδροχλώριο

Χλωροπικρίνη (Chloropicrine –CPN)

Παρακάτω εξετάζεται το κάθε παραπροϊόν ξεχωριστά για την σύνθεση του, τον χημικό του τύπο καθώς και για τα αποτελέσματα επιβλαβή ή μη που μπορεί να επιφέρει στην φύση ή στον άνθρωπο.

2.1.1 ΤΡΙΑΛΟΓΟΝΟΜΕΘΑΝΙΑ

Τα τριαλογονομεθάνια είναι μια ομάδα από οργανικές χημικές ενώσεις οι οποίες σχηματίζονται στο νερό όταν το χλώριο αντιδράσει με φυσικό οργανικό υλικό όπως για παράδειγμα χουμικά οξέα προερχόμενα από βλάστηση σε αποσύνθεση. Τα χουμικά οξέα βρίσκονται σε όλα τα φυσικά νερά τα οποία χρησιμοποιούνται σαν πηγή πόσιμου νερού. Τα ολικά τριαλογονομεθάνια (total trihalomethanes TTHM) δεν είναι μονά χημικά αλλά μια κατηγορία ενώσεων η οποία περιλαμβάνει τα εξής:

Χλωροφόρμιο (chloroform CHCl_3)

Βρωμοφόρμιο (bromoform CHBr_3)

Διχλωροβρωμομεθάνιο (dichlorobromomethane CHCl_2Br)

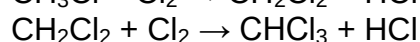
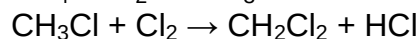
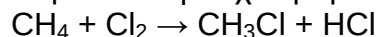
Διβρωμοχλωρομεθάνιο (dibromochloromethane CHClBr_2)

2.1.2 ΧΛΩΡΟΦΟΡΜΙΟ

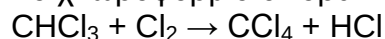
Το χλωροφόρμιο, γνωστό επίσης ως τριχλωρομεθάνιο και μεθυλικό τριχλωρίδιο, είναι μια χημική ένωση με τον τύπο CHCl_3 . Δεν υποβάλλεται στην

καύση στον αέρα, αν και θα καεί όταν αναμιγνύεται με πιο εύφλεκτες ουσίες. Είναι μέλος μιας ομάδας ενώσεων που είναι γνωστής ως τριαλογονομεθάνια. Το χλωροφόρμιο έχει πολλές χρήσεις ως αντιδραστήριο και διαλύτης. Θεωρείται επίσης περιβαλλοντικός κίνδυνος.

Βιομηχανικά, το χλωροφόρμιο παράγεται με τη θέρμανση ενός μίγματος χλωρίου είτε χλωρομεθανίου είτε μεθανίου. Το χλωροφόρμιο σχηματίζεται από το μεθάνιο ή το χλωρομεθάνιο με ελεύθερες ρίζες στους 400-500 °C:



Το χλωροφόρμιο υποβάλλεται στην περαιτέρω χλωρίωση για να δώσει CCl_4 :



Η παραγωγή αυτής της διαδικασίας είναι ένα μίγμα των τεσσάρων χλωρομεθανίων: χλωρομεθάνιο, διχλωρομεθάνιο, χλωροφόρμιο (τριχλωρομεθάνιο), και τετραχλωράνθρακα, τα οποία χωρίζονται έπειτα από την απόσταξη.

Το χλωροφόρμιο παρήχθη αρχικά βιομηχανικά από την αντίδραση της ακετόνης (ή της αιθανόλης) με το υποχλωριώδες άλας νατρίου ή το υποχλωριώδες άλας ασβεστίου, γνωστή ως «σχήμα φωτοστέφανου» αντίδραση. Το χλωροφόρμιο μπορεί να αφαιρεθεί από τα συνοδευτικά άλατα οξικού άλατος (ή τα άλατα μυρμηκικού άλατος εάν η αιθανόλη είναι το αρχικό υλικό) από την απόσταξη. Αυτή η αντίδραση χρησιμοποιείται ακόμα για την παραγωγή βρωμοφόρμιου και ιωδοφορμίου.

Χρήση:

Η σημαντικότερη χρήση του χλωροφορμίου είναι σήμερα στην παραγωγή της ψυκτικής ουσίας R-22 φρέον. Εντούτοις, καθώς το πρωτόκολλο του Μόντρεαλ εφαρμόζεται, αυτή η χρήση αναμένεται να μειωθεί διότι το R-22 αντικαθίστανται από τις ψυκτικές ουσίες που είναι λιγότερο επιβλαβή και υπεύθυνες για την μείωση του όζοντος. Επιπλέον, χρησιμοποιείται πολύ συχνά υπό ερευνητικούς όρους για πειράματα που σκοπό έχουν την αναισθησία των κουνουπιών, για τη μελέτη της ελονοσίας.

Χρήση ως διαλύτης:

Το χλωροφόρμιο είναι ένας κοινός διαλύτης επειδή είναι σχετικά ανενεργός, αναμίξιμος με τα περισσότερα οργανικά υγρά, και βολική την πτητική ουσία. Το χλωροφόρμιο μικρών ποσοτήτων χρησιμοποιείται ως διαλύτης στη φαρμακευτική βιομηχανία και για την παραγωγή των χρωστικών ουσιών και των φυτοφαρμάκων. Το χλωροφόρμιο είναι ένας αποτελεσματικός διαλύτης για τα αλκαλοειδή σε μορφή βάσεων τους και έτσι ο φυτικός ιστός εξάγεται συνήθως με το χλωροφόρμιο για τη φαρμακευτική επεξεργασία. Παραδείγματος χάριν, χρησιμοποιείται εμπορικά για να εξαγάγει τη μορφίνη από τις παπαρούνες. Το χλωροφόρμιο που περιέχει το δευτέριο (βαρύ υδρογόνο), CDCl_3 , είναι ένας κοινός διαλύτης που χρησιμοποιείται στη NMR φασματοσκοπία. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να συνδέσει τα κομμάτια του ακρυλικού γυαλιού (που είναι επίσης γνωστό με το εμπορικό φάρμα «Perspex»).

Επιβλαβείς συνέπειες:

Έχει αποδειχθεί ότι το χλωροφόρμιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως αναισθητικό, η εισπνοή των ατμών χλωροφορμίου πιέζει το κεντρικό νευρικό σύστημα. Η IDLH (**I**mmediately **D**angerous to **L**ife and **H**ealth) του χλωροφορμίου είναι σύμφωνα με NIOSH (**N**ational **I**nstitute for

Occupational Safety and Health) περίπου 500 ppm. Η αναπνοή περίπου 900 μερών του χλωροφορμίου ανά εκατομμύριο μέρη αέρα (900ppm) για μια σύντομη περίοδο μπορεί να προκαλέσει τον ίλιγγο, την κούραση, και τον πονοκέφαλο. Η χρόνια έκθεση χλωροφορμίου μπορεί να προκαλέσει ζημιά στο συκώτι (όπου το χλωροφόρμιο μεταβολίζεται) και στα νεφρά, και σε μερικούς ανθρώπους μπορεί να εμφανιστούν πληγές όταν βυθίζεται το δέρμα στο χλωροφόρμιο.

Το χλωροφόρμιο παλαιότερα είχε εμφανιστεί στις οδοντόπαστες, τα σιρόπια βήχα, τις αλοιφές, και άλλα φαρμακευτικά είδη, αλλά έχει απαγορευθεί ως καταναλωτικό προϊόν στις Ηνωμένες Πολιτείες από το 1976. (us epa)

Η ενδέκατη έκθεση του NTP (**Network Time Protocol**) σχετικά με τις καρκινογόνες ουσίες το θεωρεί ότι είναι καρκινογόνος ουσία για τον άνθρωπο και έχει συνδεθεί με το ηπατοκυτταρικό καρκίνωμα.

2.1.3 ΒΡΩΜΟΦΟΡΜΙΟ

Το Βρωμοφόρμιο (CHBr_3) είναι ένα κιτρινωπό υγρό με μια ελαφριά μυρωδιά παρόμοια με το χλωροφόρμιο και είναι αλογονομεθάνιο σε σχήμα φωτοστέφανου. Ο δείκτης διάθλασής του είναι 1.595 (20 °C). Τα μικρά ποσά διαμορφώνονται από φυσικές διεργασίες στον ωκεανό. Είναι κάπως διαλυτό στο νερό και εξατμίζεται εύκολα στον αέρα. Το μεγαλύτερο μέρος του βρωμοφορμίου που εισάγεται στο περιβάλλον είναι ως παραπροϊόν, όταν προστεθεί χλώριο στο πόσιμο νερό με σκοπό την θανάτωση των βακτηριδίων.

Το βρωμοφόρμιο είναι ένα από τα τριαλογονομεθάνια στενά συνδεδεμένο με το φλωροφόρμιο, χλωροφόρμιο και ιωδοφόρμιο. Είναι διαλυτό σε περίπου 800 μέρη ύδατος και είναι αναμίξιμο με το οινόπνευμα, το βενζόλιο, το χλωροφόρμιο, τον αιθέρα, τον αιθέρα πετρελαίου, την ακετόνη, και τα πετρέλαια. Είναι LD_{50} είναι 7.2 mmol/kg στα ποντίκια, ή 1.8g/kg.

Μπορεί να προετοιμαστεί από την αντίδραση σε σχήμα φωτοστέφανου χρησιμοποιώντας υποβρώμιο ακετονών και νατρίου ή από την ηλεκτρόλυση βρωμίδιου καλίου ή νατρίου.

Χρήση:

Μόνο μικρές ποσότητες βρωμοφορμίου παράγονται αυτήν την περίοδο βιομηχανικά στις Ηνωμένες Πολιτείες. Στο παρελθόν, χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης, αλλά τώρα χρησιμοποιείται κυρίως ως εργαστηριακό αντιδραστήριο. Λόγω του ότι το βρωμοφόρμιο είναι σχετικά υψηλής πυκνότητας, χρησιμοποιείται συνήθως για τον διαχωρισμό των μετάλλων.

2.1.4 ΒΡΩΜΟΔΙΧΛΩΡΟΜΕΘΑΝΙΟ

Το διχλωροβρωμομεθάνιο είναι ένα καθαρά άχρωμο υγρό το οποίο αντιδράει συνήθως με τις ισχυρές βάσεις και το μαγνήσιο αλλά δεν είναι υπεύθυνο για την οξείδωση των υλικών. Ανήκει στην ομάδα των αλογονομένων οργανικών ενώσεων και σε μεγάλες συγκεντρώσεις είναι αρκετά επικίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία.

Τα συμπτώματα που μπορεί να παρατηρηθούν κατά την έκθεση σε αυτή την ένωση μπορούν να περιλάβουν την ενόχληση του δέρματος, των ματιών, των βλεννωδών μεμβρανών και της αναπνευστικής οδού. Μπορεί επίσης να προκαλέσει τη νάρκωση. Άλλα συμπτώματα μπορεί να είναι η ναυτία, ο ίλιγγος και ο πονοκέφαλος. Μπορεί επίσης να προκαλέσει τη ζημία συκωτιού και νεφρών. Αρνητικά αποτελέσματα στο κεντρικό νευρικό σύστημα μπορούν επίσης να εμφανιστούν.

Επίσης σε περίπτωση πυρκαγιάς ή διαρροής της ένωσης αυτής θα πρέπει να ληφθούν άμεσα προφυλάξεις όπως ο έλεγχος της τυχούσας πυρκαγιάς με πυροσβεστήρα ειδικό για χημικές ουσίες, σε περίπτωση δε διαρροής θα πρέπει να γίνει διαλυτικό πλύσιμο σε μολυσμένες επιφάνειες με αιθανόλη 60-70% την οποία ακολουθεί περεταίρω πλύση με νερό και σαπούνι.

Σε περίπτωση που θέλουμε να αποθηκεύσουμε το συγκεκριμένο υλικό θα πρέπει να πληρούνται συγκεκριμένες προϋποθέσεις όπως η προστασία της ουσίας από την έκθεση σε ελαφριά και οξειδωτικά υλικά καθώς επίσης θα πρέπει να κρατείται σε εμπορευματοκιβώτιο καλά κλειστό (σφραγισμένο) και να φυλάσσεται σε χαμηλή θερμοκρασία.

2.1.5 ΔΙΒΡΩΜΟΧΛΩΡΟΜΕΘΑΝΙΟ

Το διβρωμοχλωρομεθάνιο με τύπο: CHBr_2Cl είναι μια οργανική ένωση, της ομάδας των τριαλογονομεθανίων και είναι άχρωμο έως και βαθύ κίτρινο, εύφλεκτο, υγρό με ελαφριά μυρωδιά. Επίσης, είναι ελαφρώς διαλυτό στο νερό και εξατμίζεται εύκολα στον αέρα.

Το διβρωμοχλωρομεθάνιο μπορεί να βρεθεί στο χλωριωμένο πόσιμο νερό ως παραπροϊόν απολύμανσης (χλωρίωσης), και δημιουργείται ως συνέπεια της αντίδρασης του χλωρίου με τα φυσικά ιόντα οργανικής ουσίας και βρωμιδίων στην ακατέργαστη παροχή νερού (από τις λίμνες, τις δεξαμενές, τους ποταμούς κ.λπ.).

Στο παρελθόν, το διβρωμοχλωρομεθάνιο χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης αλλά και στην κατασκευή άλλων χημικών ουσιών. Σήμερα, χρησιμοποιείται μόνο ως εργαστηριακό αντιδραστήριο, και υπό αυτήν τη μορφή παρασκευάζεται σε πολύ μικρές ποσότητες. Μικρές ποσότητες της ουσίας δημιουργούνται από φυσικές διεργασίες στον ωκεανό.

Το μεγαλύτερο μέρος του διβρωμοχλωρομεθανίου που εισάγεται στο περιβάλλον βρίσκεται ως παραπροϊόν από την αντίδραση του χλωρίου που προστίθεται στο πόσιμο νερό με σκοπό την απολύμανσή του.

Όταν εισέρχεται στο νερό αυτή η ουσία ο τρόπος απομάκρυνσής της είναι είτε να εξατμιστεί στον αέρα είτε να αποικοδομηθεί μετά από μεγάλο χρονικό διάστημα από βακτηρίδια, ενώ όταν απελευθερώνεται στο χώμα το μεγαλύτερο ποσοστό θα εξατμιστεί στον αέρα, ένα μικρότερο ποσοστό θα αποικοδομηθεί από βακτήρια και ένα ακόμα πιο μικρό ποσοστό μπορεί να φιλτραριστεί στα υπόγεια νερά.

Ο πιο πιθανός τρόπος ανθρώπινης έκθεσης στο διβρωμοχλωρομεθάνιο είναι είτε μέσω της κατανάλωσης χλωριωμένου νερού είτε μέσω εισπνοής ατμών που απελευθερώνονται από το χλωριωμένο νερό σε μια πισίνα ή κατά την διάρκεια μιας πλημμύρας ή του λουσίματος. Επίσης άνθρωποι που ζουν κοντά σε περιοχές βιολογικών καθαρισμών θα μπορούσαν να εκτεθούν με

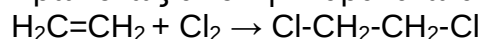
την κατανάλωση των μολυσμένων υπογείων υδάτων ή με την αναπνοή των ατμών που απελευθερώνονται στον αέρα.

Με την κατανάλωση ή την αναπνοή μεγάλου ποσοστού διβρωμοχλωρομεθανίου μπορεί να υπάρχουν επιβλαβείς συνέπειες στην ανθρώπινη υγεία αλλά και γενικότερα στην πανίδα και την χλωρίδα. Τέτοιες συνέπειες μπορεί να είναι η επιβράδυνση στις κανονικές δραστηριότητες εγκεφάλου με αποτέλεσμα υπνηλία, την έλλειψη συναίσθησης ή ακόμα και τον θάνατο.

2.1.6 1,2 ΔΙΧΛΩΡΟΑΙΘΑΝΙΟ

Το σύνθετο χημικό 1,2διχλωροαιθάνιο που είναι γνωστό με το παλαιό όνομά του διχλωριδίου αιθυλενίου (EDC), είναι ένας χλωριωμένος υδρογονάνθρακας, που χρησιμοποιείται κυρίως για να παραγάγει το μονομερές βινυλοχλωριδίου (VCM, chloroethene),τον σημαντικότερο πρόδρομο για την παραγωγή PVC. Είναι ένα άχρωμο υγρό με μια μυρωδιά όπως του χλωροφορμίου. Το 1,2-διχλωροαιθάνιο χρησιμοποιείται επίσης γενικά ως μεσάζων για άλλες οργανικές χημικές ενώσεις, αλλά και ως διαλύτης.

Ο χημικός τύπος του 1,2-διχλωροαιθανίου είναι $C_2H_4Cl_2$ και παράγεται πρωτίστως από την παρακάτω αντίδραση:



Χρήση:

Μια από τις πιο σημαντικές χρήσεις, (περίπου το 80% της κατανάλωσης του) του 1,2 διχλωροαιθανίου είναι η παραγωγή μονομερών του βινυλοχλωριδίου (VCM).

Επίσης άλλοι τρόποι χρήσης του 1,2 διχλωροαιθανίου είναι η χρήση του ως καλός άπολος απρωτονικός διαλύτης, ως αφαιρετής λίπους, ως αφαιρετής χρωμάτων, ως χρήσιμο αντιδραστήριο «δομικών μονάδων», και ως μεσάζων στην παραγωγή των διάφορων οργανικών ενώσεων. Χρησιμοποιείται επίσης ως αντιδραστήριο σαν ηλεκτροφιλική πηγή χλωρίου, με την αποβολή του αιθανίου και του χλωριδίου.

Ιστορικά, χρησιμοποιήθηκε ως «anti-knock» πρόσθετη ουσία στα μολυβδούχα καύσιμα.

Επιπτώσεις στο περιβάλλον

Το μεγαλύτερο μέρος του 1,2διχλωροαιθανίου που απελευθερώνεται στο περιβάλλον απελευθερώνεται στον αέρα. Στον αέρα, χάρη στην ηλιακή ακτινοβολία σχηματίζονται ενώσεις με τις οποίες αντιδρά το 1,2διχλωροαιθάνιο κι αυτός είναι ένας τρόπος μείωσης της συγκέντρωσης του στον αέρα. Ο χρόνος ζωής του προτού αντιδράσει με τις άλλες ενώσεις μπορεί να φτάσει και τους 5 μήνες. Άλλος ένας αποδέκτης του 1,2διχλωροαιθανίου μπορεί να είναι και το νερό σε ποταμούς και λίμνες μέσα στο οποίο αποικοδομείται με πολύ αργούς ρυθμούς αν και συνήθως το μεγαλύτερο μέρος του εξατμίζεται στον αέρα. Τέλος το 1,2διχλωροαιθάνιο μπορεί να απελευθερώνεται στο έδαφος κι από κει ένα μέρος του είτε θα εξατμιστεί και θα καταλήξει στον αέρα είτε θα 'ταξιδέψει' μέσω του χώματος και θα περάσει στα υπόγεια νερά.

Τρόπος έκθεσης – Επιπτώσεις στην υγεία

Ο κυριότερος τρόπος έκθεσης των ανθρώπων στο 1,2διχλωροαιθάνιο είναι αναπνέοντας τον αέρα ή πίνοντας νερό που να περιέχει την ουσία. Δευτερευόντως σ' αυτή την ουσία εκτίθενται άνθρωποι, σε μεγαλύτερα επίπεδα από το κανονικό, που μπορεί να δουλεύουν κοντά σε εργοστάσιο που την χρησιμοποιεί είτε να ζουν κοντά σε κάποια μη ελεγχόμενη περιοχή απόθεσης επικίνδυνων αποβλήτων που την περιέχουν.

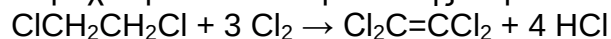
2.1.7 ΤΕΤΡΑΧΛΩΡΟΑΙΘΥΛΕΝΙΟ

Σύνθεση:

Το τετραχλωροαιθυλένιο ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$) είναι μια χημική ένωση κατασκευασμένη εργαστηριακά η οποία χρησιμοποιείται ευρέως για το στεγνό καθαρισμό των υφασμάτων και για την μέταλλο-αφαίρεση λίπους. Χρησιμοποιείται ως συστατικό διαφόρων καταναλωτικών προϊόντων αλλά επίσης και ως αρχική ένωση η οποία μέσω αντιδράσεων 'κατασκευάζει' νέες χημικές ενώσεις.

Άλλα ονόματα για το τετραχλωροαιθυλένιο είναι το περχλωροαιθυλένιο, το perc, το PCE, και το τετραχλωροαιθένιο. Στην θερμοκρασία δωματίου το τετραχλωροαιθυλένιο παραμένει άφλεκτο υγρό αλλά εξατμίζεται εύκολα στον αέρα και έχει αρκετά έντονη μυρωδιά. Συνήθως μπορεί να γίνει αντιληπτό όταν αυτό βρίσκεται στον αέρα σε συγκεντρώσεις 1 μέρος ανά εκατομμύριο (1ppm) αν και κάποιες φορές μπορεί να είναι αισθητό και σε χαμηλότερα επίπεδα συγκέντρωσης.

Το μεγαλύτερο ποσοστό τετραχλωροαιθυλενίου παράγεται από το αιθυλένιο μέσω του 1,2διχλωροαιθανίου. Όταν το 1,2διχλωροαιθάνιο αντιδράσει με χλώριο και θερμανθεί στους 400°C παράγεται τετραχλωροαιθυλένιο βάσει της παρακάτω χημικής αντίδρασης



Σ' αυτή την αντίδραση μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καταλύτης ένα μίγμα χλωριούχου καλίου και χλωριούχου αργιλίου, ή ενεργός άνθρακας. Το τριχλωροαιθυλένιο είναι ένα σημαντικό υποπροϊόν της αντίδρασης. Η χαρακτηριστική βιομηχανική πρακτική είναι να συλλεχθούν και τα προϊόντα και να χωριστούν έπειτα από την διαδικασία της απόσταξης.

Το τετραχλωροαιθυλένιο μπορεί επίσης να παραχθεί από ένα μίγμα μερικώς χλωριωμένων ελαφριών υδρογονανθράκων οι οποίοι είναι απόβλητα διαφόρων χημικών διαδικασιών, που ειδάλλως θα ήταν επιβλαβής για το περιβάλλον. Όταν αυτές οι ενώσεις θερμαίνονται παρουσία του χλωρίου, μετατρέπονται σε ένα μίγμα τετραχλωροαιθυλενίου, τετραχλωράνθρακα και υδροχλωρίου.

Χρήση:

Οι περισσότερες εφαρμογές χρησιμοποιούν το τετραχλωροαιθυλένιο εξ αιτίας των διαλυτικών του ιδιοτήτων, τα περισσότερα οργανικά υλικά διαλύονται στο τετραχλωροαιθυλένιο το οποίο είναι ο διαλύτης που χρησιμοποιείται ευρύτατα στο στεγνό καθαρισμό. Χρησιμοποιείται επίσης για να αφαιρέσει το λίπος, τα ποσοστά μετάλλων στα αυτοκίνητα και σε άλλες διαδικασίες σε μεταλλουργικές βιομηχανίες. Εμφανίζεται σε μερικά καταναλωτικά προϊόντα συμπεριλαμβανομένων των αφαιρετών χρωμάτων και λεκέδων.

Επιπτώσεις στο περιβάλλον:

Ένα μεγάλο ποσοστό του τετραχλωροαιθυλενίου που περνάει στο νερό ή το χώμα εξατμίζεται στο νερό. Ένα άλλο ποσοστό αποικοδομείται από μικροοργανισμούς στο χώμα ή στο υπόγειο νερό, επίσης όταν αυτό βρίσκεται στον αέρα διασπάται από την ηλιακή ακτινοβολία σε άλλες χημικές ουσίες ή μέσω της βροχής εκλύεται στο χώμα και τα επιφανειακά νερά. Δεν εμφανίζεται όμως σε ψάρια ή σε υδρόβιους οργανισμούς.

Επιπτώσεις στην υγεία- τρόποι έκθεσης:

Όπως πολλοί χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες, έτσι και το τετραχλωροαιθυλένιο είναι κατευναστικό του κεντρικού νευρικού συστήματος και η εισπνοή των ατμών του (ιδιαίτερα στις κλειστές, κακώς αεριζόμενες περιοχές) μπορεί να προκαλέσει ίλιγγο, πονοκέφαλο, υπνηλία, σύγχυση, ναυτία, δυσκολία στην ομιλία και το περπάτημα, έλλειψη συναίσθησης, και σε ακραίες περιπτώσεις ακόμα και θάνατο.

Η Διεθνής Επιτροπή αντικαρκινικού αγώνα έχει ταξινομήσει το τετραχλωροαιθυλένιο ως καρκινογόνο ουσία ομάδας 2Α, το οποίο σημαίνει ότι είναι πιθανώς καρκινογόνο στους ανθρώπους.

2.1.8 ΤΡΙΧΛΩΡΟΑΙΘΥΛΕΝΙΟ

Σύνθεση:

Η σύνθετη χημική ουσία τριχλωροαιθυλένιο είναι ένας χλωριωμένος υδρογονάνθρακας που χρησιμοποιείται συνήθως ως βιομηχανικός διαλύτης. Είναι ένα σαφές άφλεκτο υγρό με μια έντονη μυρωδιά.

Το όνομα IUPAC του είναι τριχλωροαιθυλένιο. Στη βιομηχανία, αναφέρεται ανεπίσημα από τις συντμήσεις ΣΕΚ, Trike και tri, και πωλείται με ποικίλα εμπορικά ονόματα. Εκτός από τις βιομηχανικές χρήσεις του, το τριχλωροαιθυλένιο χρησιμοποιήθηκε περίπου από το 1930 ως πτητικό αναισθητικό και ως αναλγητικό σε εκατομμύρια ασθενείς, προτού να ανακαλυφθούν οι τοξικές ιδιότητές του. Αυτή η χημική ουσία θεωρήθηκε επαναστατική καινοτομία στην Μεγάλη Βρετανία επειδή έως τότε το χλωροφόρμιο είχε μεγάλη ηπατοτοξική ευθύνη και ο αιθέρας είναι εύφλεκτος εν τούτοις το τριχλωροαιθυλένιο έχει κι αυτό αρνητικές επιπτώσεις όπως στο μυοκάρδιο και στην επινεφρίνη ενεργώντας ενδεχομένως και κατά τρόπο αρρυθμογενή. Το ότι αυτή η ουσία είναι αρκετά ασταθής απαίτησε να δοθεί μεγάλη προσοχή στο να ρυθμιστεί η θερμότητα της εξάτμισης της. Έρευνες έδειξαν ότι η ουσία αυτή έχει ηπατοτοξική δυνατότητα κι αυτό αποδεικνύεται από την παροδική αύξηση των ηπατικών ενζύμων, η τοξικότητα αυτή έχει σαν αποτέλεσμα αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία και πολλές φορές σημειώνονται μέχρι και θάνατοι. Από πειραματικές έρευνες ανακαλύφθηκε ότι η συγκεκριμένη ουσία ήταν καρκινογόνος, εξαιτίας αυτών των μελετών, η χρήση του τριχλωροαιθυλενίου στα τρόφιμα και στις φαρμακευτικές βιομηχανίες έχει απαγορευθεί στο μεγαλύτερο μέρος του κόσμου από την δεκαετία του 70. Η νομοθεσία στην Ευρώπη έχει αναγκάσει την αντικατάσταση του τριχλωροαιθυλενίου γιατί η ουσία έχει ταξινομηθεί ως καρκινογόνος που φέρει μια R45 φράση κινδύνου.

Σήμερα, το περισσότερο τριχλωροαιθυλένιο παράγεται από το αιθυλένιο.

Χρήση:

Το τριχλωροαιθυλένιο είναι ένας αποτελεσματικός διαλύτης για ποικίλα οργανικά υλικά. Άρχισε να παράγεται στην δεκαετία του 20 με σκοπό να χρησιμοποιείται για να εξάγει φυτικά έλαια από τους φυτικούς ιστούς όπως η σόγια, η καρύδα και ο φοίνικας. Επίσης χρησιμοποιήθηκε στην βιομηχανία τροφίμων με σκοπό να διαχωρίζει την καφεΐνη από τον καφέ και να διαχωρίζει αρωματικά εκχυλίσματα από ουσίες όπως τα καρυκεύματα. Ακόμα μια χρήση του ήταν ως διαλύτης στο στεγνό καθάρισμα, αν και το τετραχλωροαιθυλένιο το ξεπέρασε σε αυτόν τον ρόλο στη δεκαετία του '50. Επίσης χρησιμοποιείται ευρέως και ως αφαιρετής μετάλλων όμως εξ αιτίας της τοξικότητας αντικατάστηκε από το 1,1,1-τριχλωροαιθάνιο. Επίσης είναι γνωστό για τις αναλγητικές του ιδιότητες όμως η υπερβολική έκθεση των ασθενών σε μεγάλες συγκεντρώσεις δεν είναι βέβαιο ότι είναι ακίνδυνη.

Το τριχλωροαιθυλένιο έχει την ιδιότητα να μην είναι διαλυτό στο νερό αλλά παρόλα αυτά παραμένει στο υπόγειο νερό για μεγάλο χρονικό διάστημα. Αντίθετα όταν βρίσκεται σε επιφανειακά νερά τότε εξατμίζεται και περνάει στην αέρια φάση στην ατμόσφαιρα. Όταν το τριχλωροαιθυλένιο για κάποιο λόγο διαχυθεί στο χώμα, τότε προσκολλάται στα μόρια του χώματος με αποτέλεσμα να μην μπορεί να εξατμιστεί. Επίσης μπορεί να προσκολληθεί στα μόρια του νερού το οποίο αναγκάζεται από τις δυνάμεις της βαρύτητας να κατακαθίσει και να δημιουργήσει ίζημα. Όταν η ουσία αυτή περάσει στα ζώα ή στα φυτά δεν τα επηρεάζει.

Επιπτώσεις στην υγεία- τρόποι έκθεσης:

Ένας τρόπος έκθεσης των ανθρώπων στο τριχλωροαιθυλένιο μπορεί να είναι μέσω της εισπνοής του αέρα που μπορεί να έχει χαμηλές συγκεντρώσεις είτε από το διορθωτικό υγρό ή από το διορθωτικό υγρό για γραφομηχανές. Επίσης, άλλος ένας τρόπος να έρθει σ' επαφή ο άνθρωπος με το τριχλωροαιθυλένιο είναι κολυμπώντας σε μολυσμένο νερό είτε πίνοντας νερό με χαμηλές συγκεντρώσεις της ουσίας αυτής, είτε να έρθει σ επαφή με μολυσμένο χώμα από επιβλαβή απόβλητα που περιέχουν τριχλωροαιθυλένιο. Τέλος μπορεί να έρθει σ επαφή με το δέρμα η ουσία αυτή μέσω της διαδικασίας καθαρισμού δέρματος είτε από το λίπος είτε από το χρώμα.

2.1.9 ΧΛΩΡΟΠΙΚΡΙΝΗ

Σύνθεση:

Η χλωροπικρίνη είναι ένα ελαφρώς ελαιώδες άχρωμο ή ασθενώς κίτρινο υγρό του τύπου CCl_3NO_2 . Το σημείο ψύξης του είναι $-69.2\text{ }^\circ\text{C}$ και το σημείο βρασμού του είναι $112\text{ }^\circ\text{C}$. Είναι πυκνότερη από το νερό και είναι πιο τοξική από το χλώριο. Η χλωροπικρίνη είναι ένα σχετικά σταθερό υγρό το οποίο παράγεται με τεχνικούς τρόπους είτε από την αντίδραση του πικρικού οξέος με το υποχλωριώδες άλας του ασβεστίου, είτε από την προσθήκη αζώτου σε χλωριωμένους υδρογονάνθρακες, είτε με την χλωρίωση νιτρομεθανίου, ενώ στο περιβάλλον παράγεται μέσω της φωτόλυσης.

Χρήση:

Οι ατμοί της χλωροπικρίνης είναι ιδιαίτερα δηλητηριώδεις για τον άνθρωπο τόσο που χρησιμοποιήθηκε από τους Άγγλους, τους Γάλλους και τους Γερμανούς ως δηλητηριώδες αέριο κατά την διάρκεια του πρώτου παγκοσμίου πολέμου. Βεβαίως η χρήση της χλωροπικρίνης για στρατιωτικούς

σκοπούς μειώθηκε με το πέρασμα του χρόνου και σήμερα πλέον έχει εντελώς εκλείψει. Άλλος ένας τομέας στον οποίο χρησιμοποιήθηκε η χλωροπικρίνη είναι χημική βιομηχανία ως οργανική σύνθεση στα καπνογόνα, τα μυκητοκτόνα και τα εντομοκτόνα καθώς και σε φάρμακα ειδικά για την εξολόθρευση αρουραίων. Επίσης χρησιμοποιείται για την αποστείρωση του χώματος και του σπόρου κατά την διαδικασία της απομάκρυνσης παρασίτων. Επιπτώσεις στο περιβάλλον:

Εάν συμβεί διαρροή της ουσίας στο χώμα και στα υπόγεια νερά τότε αυτή θα παραμείνει στα αμμόδη εδάφη για 4,5 μέρες (χρόνος ημιζωής) εξ αιτίας της αποικοδόμησής της προς διοξείδιο του άνθρακα. Σε ένα αναερόβιο σύστημα νερού-χώματος μετατρέπεται σε νιτρομεθάνιο με πολύ μικρότερο χρόνο ημιζωής. Όταν δεν υπάρχουν ηλιακή ακτινοβολία και αποικοδομητές τότε η χλωροπικρίνη δεν υδρολύεται. Η χλωροπικρίνη σχηματίζεται στο πόσιμο νερό κατά τη χλωρίωση του όταν υπάρχουν νιτρικά ιόντα και οργανικές ουσίες.

Η χλωροπικρίνη φωτολύεται στην ατμόσφαιρα αποτελεσματικότερα απ' όπουδήποτε αλλού και γι αυτό τον λόγο εκεί έχει και τον μικρότερο χρόνο ημιζωής.

Επιπτώσεις στην υγεία:

Η χλωροπικρίνη είναι επικίνδυνη για την ανθρώπινη υγεία καθώς είναι επιβλαβής για τους πνεύμονες και προκαλεί εμετό, βρογχίτιδα καθώς και πνευμονικό οίδημα το οποίο επιφέρει ακόμα και τον θάνατο. Η έκθεση σε χαμηλές συγκεντρώσεις σε αυτή την ουσία προκαλεί την αίσθηση καψίματος στα μάτια, αντίδραση του οργανισμού που μπορεί να ληφθεί και ως προειδοποίηση για την ύπαρξη της ουσίας στον χώρο.

2.1.10 ΤΡΙΧΛΩΡΟΑΚΕΤΟΝΥΤΡΙΛΙΟ

Το τριχλωροακετονυτρίλιο του οποίου ο χημικός τύπος είναι: C_2Cl_3N είναι ένα υγρό διαφανές το οποίο κάποιες φορές εμφανίζεται με ανοιχτό κίτρινο χρώμα με σημείο βρασμού τους $83\text{ }^{\circ}C$ και σημείο τήξεως $-42\text{ }^{\circ}C$. Χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη στην παραγωγή οργανικών συνθετικών, φαρμακευτικών ειδών και εντομοκτόνων. Θεωρείται τοξικό για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον και χρησιμοποιείται ως διαλύτης εκχύλισης λιπαρών οξέων, ως διαλύτης εκχύλισης πετρελαιοιδών και ακόρεστων υδρογονανθράκων. Επίσης, χρησιμοποιείται ως ειδικός διαλύτης απομάκρυνσης χρωστικών ουσιών και αρωματικών αλκοολών, ως μη υδατικός διαλύτης για ανόργανα άλατα και την επανακρυστάλλωση των στεροειδών. Ακόμη βρίσκει εφαρμογή σε οργανικές συνθέσεις. Επιπλέον είναι σταθεροποιητής χλωριωμένων διαλυτών αλλά και διαλύτης αρωμάτων και φαρμακευτικών ειδών.

2.1.11 ΔΙΧΛΩΡΟΑΚΕΤΟΝΥΤΡΙΛΙΟ

Το διχλωροακετονυτρίλιο είναι χημική ουσία που ανήκει στα αλοακετονυτρίλια και ανιχνεύεται κυρίως στο πόσιμο νερό εξ' αιτίας του ότι είναι παραπροϊόν της χλωρίωσης και έχει χημικό τύπο C_2HCl_2 . Το σημείο

βρασμού του είναι 112 °C. Είναι χημική ουσία η οποία όπως έχουν δείξει μελέτες επηρεάζει το βάρος του σώματος καθώς επίσης δημιουργεί και υπατικές επιπλοκές στο άνθρωπο. Άρα είναι ουσία που θεωρείται ότι έχει τοξικές συνέπειες για τον άνθρωπο. Η συγκεκριμένη ουσία ανήκει στην ίδια κατηγορία με το τριχλωροακετονυτρίλιο και γι αυτόν τον λόγο ισχύουν οι ίδιες ιδιότητες.

2.1.12 ΒΡΩΜΟΧΛΩΡΟΑΚΕΤΟΝΥΤΡΙΛΙΟ

Το βρωμοχλωροακετονυτρίλιο είναι χημική ουσία με χημικό τύπο $C_2HBrClN$ η οποία ανήκει στα αλοακετονυτρίλια και είναι παραπροϊόν της χλωρίωσης και ανιχνεύεται στο πόσιμο νερό λόγω της απολύμανσης του μέσω της διαδικασίας χλωρίωσης. Θεωρείται τοξική ουσία για τον άνθρωπο και καρκινογόνα, η συγκεκριμένη ουσία όταν έρθει σε επαφή με το δέρμα, τα μάτια και μυικές μεμβάνες μπορεί να επιφέρει επιπλοκές. Το βρωμοχλωροακετονυτρίλιο είναι ευαίσθητο στο φως, σχετικά ευφλεκτο και αντιδρά με ατμούς και ισχυρά οξέα παράγοντας επικίνδυνους καπνούς και ατμούς. Η ουσία αυτή βρίσκει τις ίδιες σχεδόν εφαρμογές με τις προηγούμενες δύο ουσίες .

2.1.13 ΔΙΒΡΩΜΟΑΚΕΤΟΝΥΤΡΙΛΙΟ

Το διβρωμοακετονυτρίλιο είναι μια χημική ένωση με χημικό τύπο C_2HBr_2N η οποία όπως και οι προηγούμενες ανήκει στα αλοακετονυτρίλια και είναι παραπροϊόν της χλωρίωσης η οποία είναι βασική διαδικασία της απολύμανσης του πόσιμου νερού. Το καθαρό διβρωμοακετονυτρίλιο έχει χρώμα ελαφρώς κόκκινο προς ροζ απόχρωση και είναι σταθερό στο φως και στον αέρα, παρόλη την σταθερότητα που δείχνει αυτή η ένωση από μόνη της, σε περίπτωση αποθήκευσης πρέπει για προληπτικούς λόγους να αποθηκεύεται ενωμένη με άζωτο και να φυλάσσεται σε καλά σφραγισμένο μπουκάλι απο γυαλί καφετί χρώματος.

2.1.14 1,1 ΔΙΧΛΩΡΟΠΡΟΠΑΝΟΝΗ

Η 1,1 διχλωροπροπανόνη είναι χημική ένωση με χημικό τύπο $C_3H_4Cl_2O$ η οποία είναι παραπροϊόν της χλωρίωσης και ανιχνεύεται σε μικρές συγκεντρώσεις στο πόσιμο νερό. Μετά απο μελέτες σε πειραματόζωα τα οποία εκτέθηκαν για μεγάλο χρονικό διάστημα στην συγκεκριμένη ουσία, αποδείχτηκε ότι η 1,1 διχλωροπροπανόνη μπορεί να χαρακτηριστεί ως καρκινογόνος ουσία. Θα πρέπει λοιπόν να ακολουθούνται τα προληπτικά μέτρα της παγκόσμιας οργάνωσης υγείας και τα ανώτατα όρια συγκέντρωσης της ουσίας που έχει θέσει για το πόσιμο νερό.

2.1.15 1,1,1 ΤΡΙΧΛΩΡΟΠΡΟΠΑΝΟΝΗ

Η 1,1,1 τριχλωροπροπανόνη είναι χημική ένωση με μοριακό τύπο $C_3H_3Cl_3O$ η οποία είναι παραπροϊόν της χλωρίωσης και ανιχνεύεται στο πόσιμο νερό σε μικρές συγκεντρώσεις λόγω του ότι η χλωρίωση είναι βασική διαδικασία απολύμανσης του πόσιμου νερού. Όπως σε όλες τις παραπάνω ουσίες που είναι παραπροϊόντα της χλωρίωσης έτσι και στην συγκεκριμένη θα πρέπει να τηρούνται τα όρια συκέντρωσης της στο πόσιμο νερό ως προληπτικό μέτρο για την ανθρώπινη υγεία.

Συνοπτικά οι ουσίες που εξετάστηκαν παραθέτονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 2.1

ΕΝΩΣΗ	Ελληνική ονομασία
Chloroform	Χλωροφόρμιο
Bromoform	Βρωμοφόρμιο
Bromodichloromethane	Βρωμοδιχλωρομεθάνιο
dibromochloromethane	Διβρωμοχλωρομεθάνιο
Trichloroethylene	Τριχλωροαιθυλένιο
Tetrachloroethylene	Τετραχλωροαιθυλένιο
1,2 dichloroethane	1,2-Διχλωροαιθάνιο
Trichloroacetonitrile	Τριχλωροακετονουτρίλιο
Dichloroacetonitrile	Διχλωροακετονουτρίλιο
Bromochloroacetonitrile	Βρωμοχλωροακετονουτρίλιο
Dibromoacetonitrile	Διβρωμοακετονουτρίλιο
Chloropicrin	Χλωροπικρίνη
1,1-Dichloropropanone	1,1-Διχλωροπροπανόνη
1,1,1Trichloropropanone	1,1,1- Τριχλωροπροπανόνη

Εξαιτίας του γεγονότος ότι τα παραπάνω παραπροϊόντα χλωρίωσης – μικρορύποι βρίσκονται στο νερό σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις χρειάζεται μία μέθοδος απόλυτα ακριβής για τις συγκεντρώσεις της τάξεως των μg . Για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων αυτών των ουσιών υπάρχουν διάφορες μέθοδοι οι οποίες έχουν μειονεκτήματα όπως αυτό του ακριβούς εξοπλισμού, της χρονοβόρας διαδικασίας καθώς και διαλυτών αρκετά επιβλαβών για το περιβάλλον.

Με σκοπό την αποφυγή αυτών των μειονεκτημάτων κατά την ανάπτυξη αναλυτικών πρωτοκόλλων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της μικροεκχύλισης στερεάς φάσης (Solid Phase MicroExtraction) για τον προσδιορισμό των παραπροϊόντων χλωρίωσης στο πόσιμο νερό και στα λύματα του βιολογικού καθαρισμού στο στάδιο της χλωρίωσης.

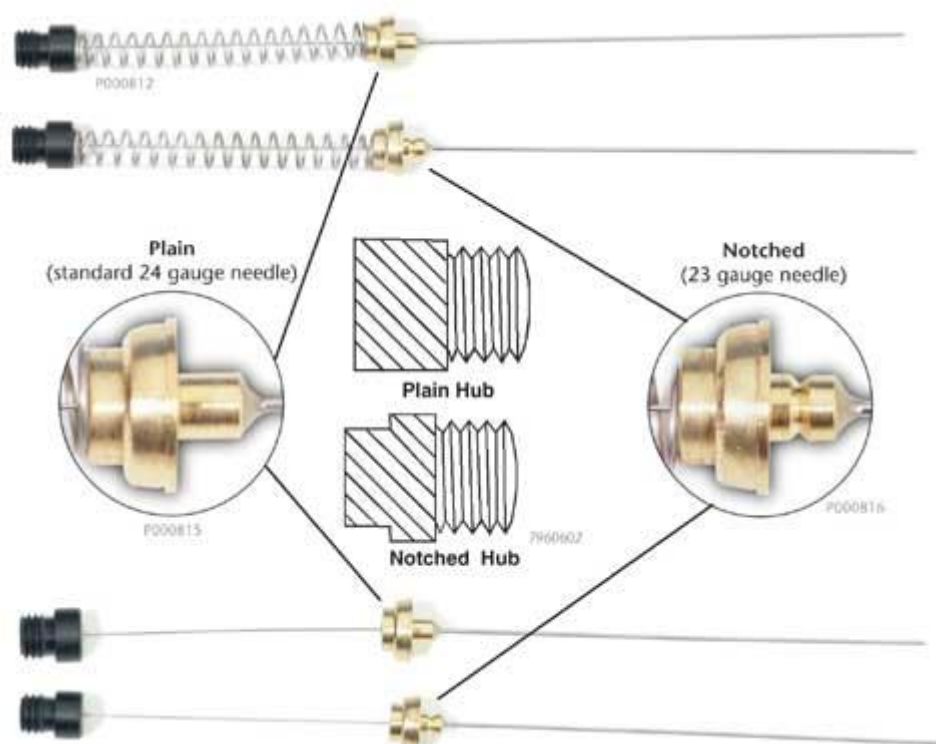
Η SPME είναι μέθοδος η οποία δεν απαιτεί διαλύες ή πολύπλοκο εργαστηριακό εξοπλισμό και επιπλέον είναι αρκετά γρήγορη.

Στην τεχνική αυτή χρησιμοποιείται μια ίνα επικαλυπτόμενη από ειδικό υλικό πολυμερών το οποίο λέγεται silica (silica fiber) και επειδή σαν υλικό είναι πολύ ευαίσθητο, με σκοπό την καλύτερη και καταλληλότερη χρήση των ινών, προσαρμόστηκε σε μια μεταλλική ράβδο η οποία χρησιμοποιείται ως έμβολο σε ένα μικροσυρίγγιο το οποίο είναι συνήθως απο ανοξείδωτο ατσάλι. Αναλόγως με το είδος του δείγματος αλλά και με τις προς ανάλυση ουσίες

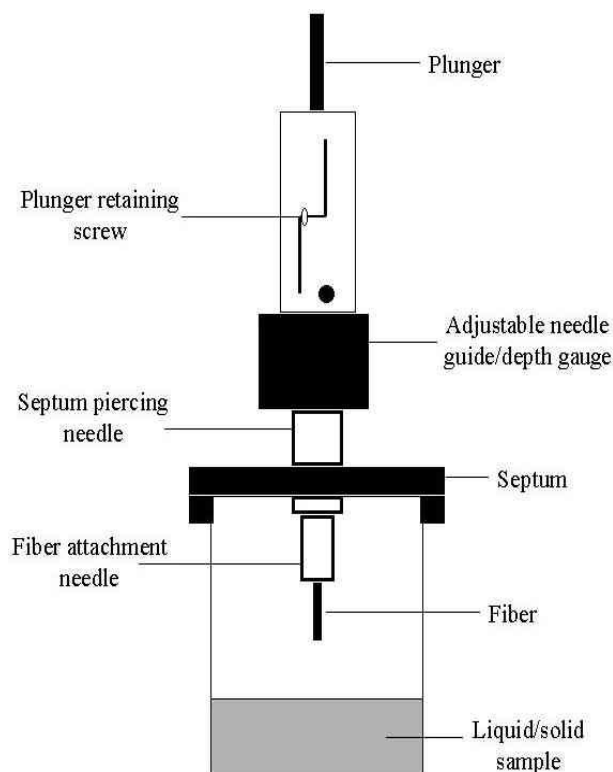
χρησιμοποιείται και άλλου είδους ίνα με διαφορετικό υλικό. Οι ίνες αυτές είναι προσαρμοσμένες πάνω σε μια ειδική συσκευή το επωνομαζόμενο 'holder'. Η ίνα είτε βυθίζεται στο δείγμα είτε εκτίθεται στον υπερκείμενο όγκο πάνω από το δείγμα. Οι πτητικές ουσίες που ενδιαφέρουν προσροφώνται λόγω της εξάτμισης στο υλικό της ίνας και στη συνέχεια, αφού έχει επέλθει ισορροπία, η ίνα επανατραβάται στη σύριγγα (holder) και η σύριγγα απομακρύνεται από το δείγμα. Ακολουθεί η εισαγωγή της σύριγγας στον εισαγωγέα του αέριου χρωματογράφου και οι ουσίες εκροφώνται θερμικά. Με τον τρόπο αυτό έχουμε το επιθυμητό αποτέλεσμα δηλαδή τον γρήγορο διαχωρισμό των ουσιών που μας ενδιαφέρουν από το δείγμα και την ανάλυσή του [1]. Απεικόνιση των ινών (fiber) και του holder καθώς επίσης και σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας κατά την οποία οι ίνες έρχονται σε επαφή με το δείγμα (headspace SPME) παρουσιάζεται στις παρακάτω φωτογραφίες.

SPME Fiber Assortment Kits

Fiber Assembly Used With SPME Holder [57330-U](#) (For Manual Use)



Εικόνα 1. Απεικόνιση του ελάσματος, της σύριγγας και της ίνας.



Εικόνα 2. Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας της headspace SPME.

2.2 ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΤΗΣ SPME

Η τεχνική αυτή εκχύλισης βασίζεται στην μεταφορά των προς ανάλυση ουσιών από το δείγμα στην ίνα μέσω απορρόφησης ή προσρόφησης ανάλογα με το υλικό της ίνας.

Αναλυτικότερα, την ίδια χρονική στιγμή κατά την οποία η επικαλυμμένη ίνα έρθει σε επαφή με το δείγμα ξεκινάει και η μεταφορά των ουσιών, που μας ενδιαφέρει να αναλύσουμε, από την μήτρα του δείγματος στο υλικό επικάλυψης.

Η εκχύλιση με SPME ουσιαστικά ολοκληρώνεται όταν η συγκέντρωση των προς ανάλυση ουσιών έχει φτάσει σε ισορροπία κατανομής μεταξύ της μήτρας του δείγματος και της επικάλυψης της ίνας. Δηλαδή πρακτικά η ολοκλήρωση αυτή επέρχεται όταν το ποσό που εκχυλίζεται είναι σταθερό, (μέσα στα όρια του πειραματικού σφάλματος) και είναι ανεξάρτητο από την περαιτέρω αύξηση του χρόνου εκχύλισης. Οι προς ανάλυση ουσίες κατανέμονται μεταξύ της ίνας και της μήτρας του δείγματος, μέχρι το σύστημα να έρθει σε ισορροπία.

Η SPME είναι μια μέθοδος η οποία στηρίζεται σε βασικές αρχές θερμοδυναμικής και μεταφοράς μάζας πολλαπλών φάσεων. Πολλές φορές το σύστημα εκχύλισης είναι πολύπλοκο, όπως για παράδειγμα, σε ένα δείγμα που αποτελείται από μια υδατική φάση με αιωρούμενα στερεά (τα οποία έχουν διάφορες προσροφητικές αλληλεπιδράσεις με τις προς ανάλυση ουσίες) και πάνω από την υδατική φάση βρίσκεται η υπερκείμενη αέρια φάση. Έτσι λοιπόν για μεγαλύτερη ευκολία απλοποιείται το σύστημα λαμβάνοντας υπόψη

μόνο τρεις φάσεις: η επικάλυψη της ίνας, η αέρια φάση ή ο υπερκείμενος χώρος και μια ομογενής μήτρα όπως καθαρό νερό. Κατά την εκχύλιση οι προς ανάλυση ουσίες μεταφέρονται σε όλες τις φάσεις μέχρι να επέλθει ισορροπία ^[1].

2.2.1 ΣΥΣΚΕΥΗ ΕΜΠΟΡΙΟΥ SPME

Κατά την διαδικασία της **SPME** χρησιμοποιείται ειδική ίνα η οποία έχει την ιδιότητα να προσροφά τις προς ανάλυση ουσίες. Για να είναι πιο χρηστική και λειτουργική καθώς επίσης και για την αποφυγή της καταστροφής της (είναι πολύ ευαίσθητο το υλικό της), είναι τοποθετημένη σε μια συσκευή. Έτσι η ίνα (fiber) είναι προσαρτημένη σε μια μεταλλική ράβδο από ανοξείδωτο ατσάλι, η οποία τοποθετείται σε ειδική συσκευή συγκράτησης (holder). Το holder είναι εφοδιασμένο με έναν οδηγό ρυθμιζόμενου μεγέθους (adjustable depth gauge), ο οποίος ορίζει το μήκος της βελόνας και της συσκευής και άρα οριοθετεί την απόσταση μεταξύ ινών και δείγματος. Επίσης η τοποθέτηση της ίνας σε προστατευτική σύριγγα είναι σημαντική γιατί αποφεύγεται πιθανή καταστροφή της ίνας κατά το τρύπημα του δοχείου που φέρει το δείγμα ή κατά την εισχώρησή της στον υποδοχέα του χρωματογράφου ή γενικότερα κατά την επαφή της με οποιοδήποτε εμπόδιο.

Η κίνηση του εμβόλου (plunger) περιορίζεται από μια μικρή βίδα σε μια σχισμή σχήματος Z που έχει η συσκευή. Για την προστασία της ίνας κατά την διάρκεια της μεταφοράς της ή κατά την διάρκεια του τρυπήματος του septum (κάλυμα από πολυμερές που τοποθετείται στο μπουκαλακι που φέρει το δείγμα) η ίνα πρέπει να βρίσκεται στο εσωτερικό της βελόνας που φέρει η συσκευή, με την βίδα να είναι στην ανώτερη θέση. Σε περίπτωση εκχύλισης ή εκρόφησης, η ίνα εκτίθεται πιέζοντας το έμβολο, το οποίο μπορεί να κλειδωθεί στη μεσαία θέση, στρίβοντάς το σύμφωνα με την κίνηση των δεικτών του ρολογιού. Το έμβολο μετακινείται στην κατώτερη δυνατή θέση του μόνο όταν είναι επιθυμητή η αντικατάσταση του εξαρτήματος της ίνας.

Όπως έχει προαναφερθεί υπάρχουν διάφορα είδη ινών ανάλογα με την επιθυμητή χρήση. Κάθε είδος έχει ένα κεντρικό σημείο (hub) διαφορετικού χρώματος. Στην συσκευή που φέρει την ίνα υπάρχει ένα 'παράθυρο' το οποίο επιτρέπει τον γρήγορο έλεγχο του είδους της ίνας που είναι τοποθετημένη στην συσκευή.

2.2.2 ΤΡΟΠΟΙ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ

Υπάρχουν τριών ειδών τρόποι εκχύλισης **SPME** οι οποίοι είναι οι εξής: απευθείας **SPME**, **SPME** στον υπερκείμενο χώρο και **SPME** με χρήση προστατευτικής μεμβράνης. Ο κάθε τρόπος χρησιμοποιείται ανάλογα με την πτητικότητα των ουσιών, την συγγένεια των ουσιών με την μήτρα του δείγματος και τέλος την φύση του δείγματος.

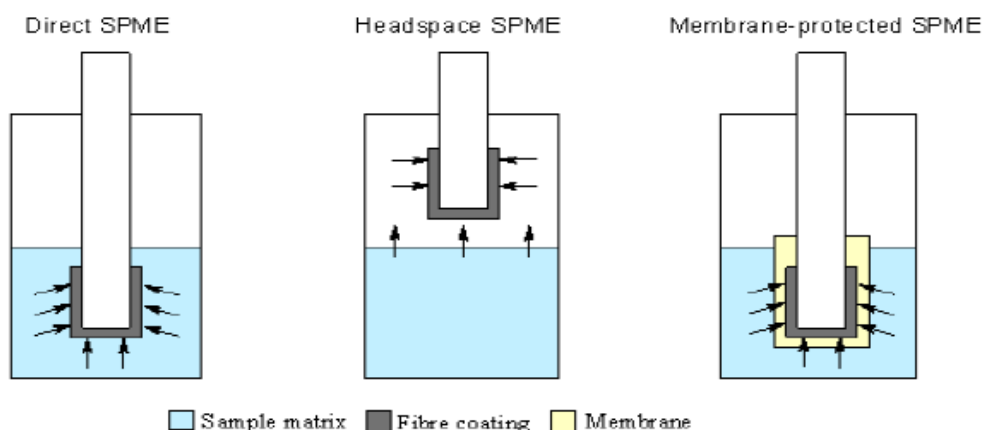
Συνήθως προτιμάται ο υπερκείμενος χώρος (Headspace) λόγω του ότι επιτυγχάνεται σε μικρότερο χρονικό διάστημα ισορροπία. Μεγαλύτερη

επιλεκτικότητα υπάρχει όταν πρόκειται για την εξέταση βρώμικων δειγμάτων. Καθαρά υδάτινα δείγματα όπως τα υπόγεια νερά μπορούν να αναλυθούν με την μέθοδο απευθείας εκχύλισης ειδικά όταν πρόκειται για εκχύλιση ημι- και μη πτητικών ενώσεων. Όταν αναλύουμε πολύ βρώμικα δείγματα, η ίνα μπορεί να προστατευθεί με την χρήση μεμβράνης. Ο πίνακας 2.2 συγκεντρώνει όλα τα κριτήρια για την σωστή επιλογή του υποστρώματος της ίνας.

Πίνακας 2.2 Κριτήρια για την σωστή επιλογή του υποστρώματος της ίνας.

Τρόπος εκχύλισης	Ιδιότητες ενώσεις	Υπόστρωμα
Απευθείας (direct)	Μέτρια με χαμηλή πτητικότητα	Αέρια δείγματα, υγρά (απλά)
Στον υπερκείμενο χώρο του δείγματος (headspace)	Υψηλή με μέτρια πτητικότητα	Υγρά (πολύπλοκα υποστρώματα), στερεά
Με χρήση προστατευτικής μεμβράνης (membrane-protective)	Χαμηλή πτητικότητα	Πολύπλοκα δείγματα

Οι τρεις διαφορετικοί τρόποι εκχύλισης παρουσιάζονται στην Εικόνα 3.



Εικόνα 3: Τρόποι εκχύλισης στην SPME[1].

2.2.3 ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΠΟΥ ΕΞΕΤΑΖΟΝΤΑΙ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ SPME

Για τα σωστά αποτελέσματα της ανάλυσης δειγμάτων με την μέθοδο **SPME** θα πρέπει να βελτιστοποιούνται οι παρακάτω παράμετροι:

- Η θερμοκρασία εκχύλισης
- Ο τύπος της ίνας
- Το pH του δείγματος
- Η ανάδευση του δείγματος

- Ο χρόνος εκχύλισης
- Η προσθήκη άλατος
- Ο όγκος οργανικής φάσης
- Ο χρόνος εκρόφησης

Θερμοκρασία εκχύλισης

Η θερμοκρασία αποτελεί πολύ σημαντικό παράγοντα της εκχύλισης διότι επηρεάζει άμεσα την ευαισθησία αλλά και την κινητική της εκχύλισης και για αυτό σε κάθε ανάλυση θα πρέπει να είναι η βέλτιστη. Πιθανή αύξηση της θερμοκρασίας εκχύλισης προκαλεί αύξηση στον ρυθμό εκχύλισης και ταυτόχρονα μείωση στον συντελεστή κατανομής. Άρα οποιαδήποτε αύξηση της θερμοκρασίας εκχύλισης θα έχει ως αποτέλεσμα να αυξηθεί ο συντελεστής διάχυσης και να μειωθούν οι σταθερές κατανομής κάτι που επιφέρει γρηγορότερους χρόνους εκχύλισης. Λόγω των παραπάνω θα πρέπει να χρησιμοποιείται η υψηλότερη θερμοκρασία που δίνει ικανοποιητική ευαισθησία.

Στην SPME στην υπερκείμενη φάση, η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση της συγκέντρωσης των προς ανάλυση ουσιών, κάτι που βοηθάει στην γρηγορότερη εκχύλιση.

Τύπος της ίνας:

Υπάρχουν διάφορων ειδών ίνες και η επιλογή της καθεμιάς από αυτές γίνεται ανάλογα με την χημική σύσταση της προς ανάλυση ουσίας, την φύση της, το μοριακό της βάρος, το μέγεθος της, το σημείο βρασμού και η τάση ατμών της. Επίσης παίζουν σπουδαίο ρόλο οι χαρακτηριστικές ομάδες της ένωσης και της ίνας, το εύρος των συγκεντρώσεων και ο τύπος του ανιχνευτή. Γενικά όμως ισχύει ένας απλός κανόνας «τα όμοια προσελκύουν όμοια». Μερικές από τις ίνες που διατίθενται στο εμπόριο είναι οι εξής:

- Polydimethylsiloxane/Divinylbenzene (PDMS/DVB)
- Carbowax/Divinylbenzene (CW/DVB)
- Divinylbenzene/Carboxen/ Polydimethylsiloxane (DVB/CAR/PDMS),
- Carboxen/Polydimethylsiloxane (Carboxen/PDMS),
- Polyacrylate (PA).
- Polyethylene Glycol (PEG)
- Polydimethylsiloxane (PDMS)

pH του δείγματος:

Η ισορροπία διαχωρισμού στην υδατική φάση επηρεάζεται σημαντικά από την αύξηση του pH, επίσης η τιμή του pH του δείγματος επηρεάζει την ισορροπία διάστασης σε υδατικά μέσα. Έτσι λοιπόν με την ρύθμιση του pH υπάρχει βελτίωση στην ευαισθησία των όξινων και βασικών ουσιών. Ένα τυπικό εύρος των τιμών του pH όπου χρησιμοποιούνται οι ίνες είναι μεταξύ 2 έως 10.

Ανάδευση του δείγματος:

Η αποτελεσματικότητα της διαδικασίας ανάδευσης καθορίζει τον χρόνο ισορροπίας σε υδατικά διαλύματα και τον ρυθμό της εκχύλισης. Η μαγνητική ανάδευση είναι η συνηθέστερη μέθοδος που χρησιμοποιείται στην SPME καθώς υπάρχει στην πλειοψηφία των αναλυτικών εργαστηρίων και μπορεί να

χρησιμοποιηθεί και στα τρία είδη SPME. Επίσης, η ανάδευση διευκολύνει την ισορροπία μεταξύ του υπερκείμενου χώρου και της υδατικής φάσης κατά την διάρκεια της δειγματοληψίας της SPME για αυτό και μειώνεται η ελάττωση της συγκέντρωσης του υπερκείμενου χώρου.

Χρόνος εκχύλισης:

Για να θεωρηθεί ένα πείραμα της SPME πετυχημένο, θα πρέπει να έρθει το σύστημα σε κατάσταση ισορροπίας. Στην κατάσταση αυτή το σύστημα παραμένει σταθερό και για αυτό η μεταβολή στην μεταφορά της μάζας δεν επηρεάζει τα τελικά αποτελέσματα. Ο χρόνος ισορροπίας ορίζεται ως ο χρόνος μετά τον οποίο το ποσό εκχυλιζόμενων ουσιών παραμένει σταθερό και ανταποκρίνεται, λαμβάνοντας υπόψη και τυχόν πειραματικό σφάλμα, στο ποσό που εκχυλίζεται σε άπειρο χρόνο. Ο χρόνος εκχύλισης μπορεί να προσδιοριστεί με την επίλυση εξισώσεων που περιγράφουν τις συνθήκες μεταφοράς μάζας του συστήματος. Οι κινητικές της διαδικασίας καθορίζουν την ταχύτητα της εκχύλισης. Η θεωρία της μεταφοράς μάζας περιγράφεται με τον 2^ο νόμο του Fick για την διάχυση ο οποίος περιγράφει την ισορροπία της μάζας σ' ένα δυναμικό σύστημα κι ο τύπος του είναι ο εξής [1][3]

$$\partial C / \partial t = D \cdot (\partial^2 C / \partial x^2)$$

όπου C: συγκέντρωση

D: συντελεστής διάχυσης της ουσίας

t: χρόνος διάχυσης

Ο χρόνος εκχύλισης επηρεάζεται από το πάχος της επικάλυψης της ίνας και είναι σημαντικό να χρησιμοποιείται η λεπτότερη επικάλυψη η οποία δίνει αποδεκτή ευαισθησία.

Προσθήκη άλατος:

Είναι μια συνηθισμένη μέθοδος η οποία χρησιμοποιείται προκειμένου να βελτιωθεί η εκχύλιση οργανικών ουσιών από υδατικά διαλύματα. Με την προσθήκη άλατος σε υδατικά διαλύματα πετυχαίνουμε αύξηση της σταθεράς κατανομής ίνας – μήτρας των ουδέτερων οργανικών μορίων. Τα άλατα που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι το NaCl και το NaSO₄. Με την προσθήκη του άλατος μπορεί να αυξηθεί η πολικότητα της ουσίας με αποτέλεσμα να αυξάνει και ο βαθμός της εκχύλισης. Γενικά η ποσότητα που εκχυλίζεται αυξάνει με την αύξηση της ποσότητας του αλατιού και η ευαισθησία αυξάνεται σημαντικά για πολικά συστατικά. Ο κορεσμός με άλας μπορεί όχι μόνο να μειώσει τα όρια ανίχνευσης, αλλά και να κανονικοποιήσει τις τυχαίες συγκεντρώσεις άλατος των φυσικών υποστρωμάτων.

Ο όγκος οργανικής φάσης:

Η παρουσία κάποιου οργανικού διαλύτη μπορεί να αλλάξει το K σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

$$K_{fss} = 2.303 \cdot K_{fw} \exp(P_1 - P_2) / 2 \quad \text{Σχέση 2.1}^{[1]}$$

όπου: K_{fw}: σταθερά κατανομής του καθαρού νερού

P1: P1=10.2

$$P_2 = cPS + (1+c)P_1$$

P_1 : παράμετρος ποικιλότητας του νερού

P_2 : παράμετρος ποικιλότητας νερού/ διαλύτη για ένα διαλύτη συγκέντρωσης c και ποικιλότητας PS .

Η παραπάνω εξίσωση μας δείχνει ότι η συγκέντρωση του διαλύτη πρέπει να είναι πάνω από 1% για να αλλάξει τις ιδιότητες του νερού και την σταθερά κατανομής.^[1]

Ο χρόνος εκρόφησης:

Μετά το τέλος της εκχύλισης των προς ανάλυση ουσιών η ίνα που τις περιέχει μεταφέρεται στην περιοχή εισόδου ενός αέριου χρωματογράφου (GC). Κατά την διάρκεια της διαδικασίας της εκρόφησης, οι προς ανάλυση ουσίες διαχέονται από το επικαλυπτόμενο στρώμα μέσα στο ρεύμα του φέροντος αερίου του GC.

Αναλόγως με την θερμοκρασία του εισαγωγέα έχουμε και τον αντίστοιχο χρόνο εκρόφησης. Θεωρητικά οι χρόνοι εκρόφησης είναι πολύ μικροί καθώς ο συντελεστής διάχυσης των προς ανάλυση ουσιών στην επικάλυψη αυξάνει και ο συντελεστής κατανομής αερίου – επικάλυψης μειώνεται ταχέως με την αύξηση θερμοκρασίας.

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

3.1 ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΕΘΟΔΟΥ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ

Για την εκχύλιση των προς ανάλυση ουσιών αναπτύσσεται η μικροεκχύλιση στερεάς φάσης (SPME) ενώ για την ανίχνευση και ποσοτικοποίηση των ουσιών χρησιμοποιήθηκε η αέρια χρωματογραφία.

3.1.1 ΔΕΙΓΜΑΤΑ - ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Η μέθοδος headspace SPME με αέρια χρωματογραφία χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό χλωριωμένων πτητικών ενώσεων και εφαρμόστηκε σε δείγματα τα οποία ανήκουν σε δύο κατηγορίες. Η πρώτη κατηγορία περιλαμβάνει δείγματα πόσιμου νερού από το δίκτυο ύδρευσης και οι θέσεις δειγματοληψίας όλων των χρησιμοποιούμενων δειγμάτων ήταν στο νομό Χανίων, στο νομό Ηρακλείου καθώς και στο νομό Ρεθύμνου. Η δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνει δείγματα από την χλωριωμένη δευτεροβάθμια εκροή βιολογικών καθαρισμών οι οποίοι βρίσκονται στους προαναφερθέντες νομούς.

Αναλυτικότερα οι θέσεις των δειγματοληψιών παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα σύμφωνα με την χρονολογική σειρά δειγματοληψίας:

Πίνακας 3.1

Θέση δειγματοληψίας	Θέση δειγματοληψίας
Λειβάδια Χανίων	Βιολογικός χανίων/οκτ
Αγ. Ιωάννης	Δήμος χανίων
Δημ. Αγορά	Δήμος χανίων
Νέα Χώρα	Δήμος χανίων
Βιολογικός χανίων - θέρος	Δήμος χανίων
Πλατεία Σπλάτζια	Βιολογικός χανίων/νοεμ
Πλατεία Χορτατζιών	Πόσιμο νερό Ρεθύμνου
Ν. Χώρα 6 ^ο δημοτικό	Πόσιμο νερό Ηρακλείου

3.1.2 ΠΡΟΤΥΠΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

- 500 mg/ml μίγμα ακετονουτριλίων το οποίο περιέχει τριχλωρακετονουτρίλιο (TCAN), διχλωρακετονουτρίλιο (DCAN), διβρωμοακετονουτρίλιο (DBAN), βρωμοχλωρακετονουτρίλιο (BCAN), χλωροπικρίνη (CPN), 1,1διχλωρο ακετόνη (1,1-DCP), 1,1,1τριχλωρο 2προπανόνη (1,1,1TCP), σε ακετόνη του οίκου Chem Service (West center Pennsylvania, USA)
- 200 mg/ml μίγμα τριαλογονομεθάνια (THM) το οποίο περιέχει χλωροφόρμιο, βρωμοφόρμιο, βρωμοδιχλωρομεθάνιο και διβρωμοχλωρομεθάνιο από τον οίκο Supelco.
- 200 mg/ml τετραχλωροαιθυλένιο του οίκου Supelco.
- 200 mg/ml τριχλωροαιθυλένιο του οίκου Supelco.
- 200 mg/ml 1,2 διχλωροαιθάνιο του οίκου Supelco.

3.1.3 ΑΠΟΧΛΩΡΙΩΤΙΚΟ ΜΕΣΟ

Στα δείγματα του πόσιμου νερού γινόταν αποχλωρίωση στο πεδίο. Η αποχλωρίωση γινόταν μεθειοθειικό νάτριο ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) ως εξής: τοποθετούνται στο μπουκάλι δειγματοληψίας όγκου 60ml του οποίου το υλικό είναι γυαλί χρώματος καφέ, έτσι ώστε να αποφεύγεται να το διαπερνάει φως και να μην υπάρχει κίνδυνος δευτερευόντων φωτοχημικών αντιδράσεων, όγκος 24μl $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ συγκέντρωσης 0.1N. Το δείγμα φυλάσσεται στην ψύξη στους 4 °C το πολύ για μια βδομάδα.

3.2 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ HEADSPACE SPME

Η συσκευή που χρησιμοποιείται στην διαδικασία της SPME (SPME holder) καθώς και όλα τα εξαρτήματα των ινών SPME ανήκουν στον οίκο Supelco. Για να μπορέσει να γίνει σωστή εκχύλιση και έπειτα προσρόφηση των ουσιών θα πρέπει στην ίνα την πρώτη φορά της χρήσης της (αλλά και μετά από πολλές φορές χρήσης της ίνας) να γίνει conditioning σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή έτσι ώστε να ενεργοποιηθούν οι πόροι της ίνας.

Τα δείγματα που αναλύθηκαν ήταν αποχλωριωμένα όπως ήδη έχει αναφερθεί μεθειοθειικό νάτριο 24μl 0,1N σε δοχεία των 60ml. Κατά την ανάλυση είχε προστεθεί στο δείγμα διάλυμα με συγκεκριμένη συγκέντρωση και όγκο (1μl από συγκέντρωση των 200ppm) το οποίο εμφανιζόταν σε συγκεκριμένη χρονική στιγμή (12mins) και το οποίο παρασκευάζεται σε διάλυμα ακετόνης και ονομάζεται internal standard. Στο δείγμα η συγκέντρωση του ήταν 10ppb. Όπως όλα τα αντιδραστήρια φυλασσόταν κι αυτό σε ψύξη στους 4 °C.

Η πειραματική διαδικασία όσον αφορά την SPME έχει ως εξής:

- Σε ζυγό ακριβείας ζυγίζεται αλάτι (NaCl) 3,125gr και προστίθεται στο vial 40ml μαζί με μαγνητάκι για ανάδευση διάστασης 30mm και απο υλικό PTFE.
- Στο vial των 40ml προσθέτουμε δείγμα 25ml .
- Προστίθεται και 25μl εσωτερικό πρότυπο (internal standard) συγκεντρώσεως 10ppb και το φιαλίδιο σφραγίζεται με καπάκι Teflon.
- Το φιαλίδιο τυλίγεται με αλουμινόχαρτο έτσι ώστε να αποφεύγεται η επαφή του δείγματος με το φως (λόγω του ότι οι προς ανάλυση ουσίες είναι ευαίσθητες στο φως) και τοποθετείται σε υδατόλουτρο σε θερμοκρασία των 35 °C το οποίο βρίσκεται σε θερμαντικό μαγνητικό αναδευτήρα.
- Η ίνα μικροεκχύλισης τοποθετείται στον κενό χώρο του φιαλιδίου έτσι ώστε να πραγματοποιηθεί η headspace SPME. Η θέση της ίνας θα πρέπει να βρίσκεται πάντα στο ίδιο ύψος.
- Γίνεται εκχύλιση των ουσιών από το δείγμα για μισή ώρα με συνεχή ανάδευση.
- Μετά την ολοκλήρωση της εκχύλισης, η ίνα μεταφέρεται στον εισαγωγέα του αέριου χρωματογράφου (GC) και ξεκινάει η ανάλυση

Για την ανάπτυξη της μεθόδου προσδιορισμού των προς ανάλυση ουσιών μελετήθηκαν κάποιες από τις παραμέτρους, οι οποίες επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της SPME. Μετά από πολλά πειράματα μελετήθηκαν οι παράμετροι που παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα, επίσης σημαντικό ρόλο παίζει και το γεγονός της καλής επαναληψιμότητας (RSD) η οποία κυμαίνεται μεταξύ 0-14%. Η μελέτη διαφόρων παραμέτρων έγινε και στις υπόλοιπες μεθόδους. Αναλυτικότερα παρουσιάζονται στον πίνακα 3.2.

Πίνακας 3.2. Βέλτιστες συνθήκες του GC-ECD και της SPME^[2]

Συνθήκες GC-ECD	
Φέρον αέριο	Άζωτο, 2 mL/min
Make-up αέριο στον ανιχνευτή	Άζωτο, 44 mL/min
Split mode	Splitless
Χρωματογραφική στήλη	DB-5, 60m × 0.32mm εσ. διάμετρο, 0.25 μm πάχος στοιβάδας
Θερμοκρασία εισαγωγέα	250 °C
Θερμοκρασία ζώνης ανιχνευτή	300 °C
Θερμοκρασιακό πρόγραμμα φούρνου	35°C για 15min, με 5°C/min στους 100°C για 1min με 15°C/min στους 260°C για 2min
Software	Clarity Lite 2.1
Συνθήκες SPME	

Μέθοδος SPME	HS-SPME
Ίνα	85µm CAR/PDMS
Όγκος δείγματος προς όγκο υπερκείμενης φάσης	25/15 mL
pH	6
NaCl	3.125 g
Ανάδευση	1090 rpm
Χρόνος εκχύλισης	30 min
Θερμοκρασία εκχύλισης	35°C
Χρόνος εκρόφησης	10 min στους 250 °C

Ο ποιοτικός προσδιορισμός των ουσιών έγινε με βάση τους χρόνους κατακράτησης της κάθε ουσίας, οι οποίοι φαίνονται στο παράρτημα Β.

3.3 ΠΟΙΟΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

Πίνακας 3.5 [2]

Όνομα ουσίας	Linear Range(ng/L)	R ²	RSD%	LOD(ng/l)	LOQ (ng/l)
Chloroform	5-500	0.9998	2.6	1.4	4.6
Bomodichloromethane	5-100	0.9999	0.9	0.7	2.5
Dibromochloromethane	5-250	0.9968	2.0	0.5	1.5
Bromoform	5-250	0.9977	2.6	0.3	1
Trichloroacetonitrile	50-1000	0.9989	0.6	5	16.9
Dichloroacetonitrile	50-2500	0.9925	1.8	5.3	17.8
Bromochloroacetonitrile	100-10000	0.9991	2.2	13.5	45.2
Dibromoacetonitrile	250-10000	0.9972	10.8	23.8	79.3
Chloropicrin	100-2500	0.9969	10.2	3.2	10.8
1,1-Dichloropropanone	25-1000	0.9974	2.3	0.3	1.1
1,1,1 trichloropropanone	50-500	0.9936	0.1	8.3	27.8
1,2 Dichloroethane	250-10000	0.9979	0.6	3.7	12.4
Trichloroethylene	5-100	0.9945	0.6	1.3	4.4
Tetrachloroethylene	0,25-25	0.9995	10.5	0.08	0.25

Όπου στον πίνακα:

Το R² είναι η παράμετρος που καθορίζει την επαναληψιμότητα της μεθόδου.

Το RSD είναι η σχετική σταθερή απόκλιση

Το LOD είναι το όριο ανίχνευσης

Το LOQ είναι το όριο ποσοτικοποίησης

3.4 ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

Παρακάτω παρατίθενται αναλυτικά όλες οι μέθοδοι μέτρησεων των δειγμάτων που χρειάζονται για την ποιοτική και ποσοτική τους ταυτοποίηση. Αυτές είναι η μέτρηση των ολικών αιωρούμενων στερεών, η μέτρηση pH , η

μέτρηση TOC, η μέτρηση των ανιόντων και η μέτρηση του αμμωνιακού αζώτου.

3.4.1 ΜΕΤΡΗΣΗ ΟΛΙΚΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ (MLSS)

Για τον προσδιορισμό των ολικών αιωρούμενων στερεών MLSS αρχικά ζυγίζονται δύο υαλόφιλτρα τύπου GF/C της εταιρείας Pall corporation διαμέτρου 47mm. Στην συνέχεια τοποθετούνται στην συσκευή διήθησης και ακολουθεί διήθηση υπό κενό συγκεκριμένου όγκου (συνήθως 100ml) με απιονισμένο νερό και ακόμα μια διήθηση στο άλλο φίλτρο με τον ίδιο όγκο δείγματος. Μετά τα φίλτρα τοποθετούνται στον φούρνο για ξήρανση στους 105 °C για 30 με 40 λεπτά. Μετά απο το συγκεκριμένο διάστημα ξήρανσης ακολουθεί νέα ζύγιση των φίλτρων και η συγκέντρωση υπολογίζεται από την διαφορά του βάρους και την διαίρεση της με τον όγκο του δείγματος που διηθήθηκε.

3.4.2 ΜΕΤΡΗΣΗ pH

Τα δείγματα θα πρέπει να έχουν τιμή pH μεταξύ των τιμών 6-6.5 κι έχουμε καταλήξει σ' αυτό το εύρος τιμών μετά από πειράματα όπου τελικά το καταλληλότερο pH για την διαδικασία της εκχύλισης του δείγματος αλλά και για την περαιτέρω ανάλυση του με την μέθοδο SPME είναι σ' αυτό το εύρος τιμών. Για να το πετύχουμε αυτό προσθέτουμε όσες σταγόνες χρειαστούν (διαφέρει από δείγμα σε δείγμα) 2N H₂SO₄ ή σταγόνες από 1N H₂SO₄ λόγω του ότι τα δείγματα είναι βασικά κι άρα έχουν μεγαλύτερες τιμές pH και το μετράμε με πεχαμετρο.

3.4.3 ΜΕΤΡΗΣΗ TOC

Η μέτρηση TOC αναφέρεται στην μέτρηση του ολικού οργανικού άνθρακα. Η μέτρηση του TOC γινόταν στο διήθημα που προέκυπτε από συγκεκριμένο όγκο δείγματος σε φίλτρα μεμβράνης με μέγεθος πόρων 0,45μm. Για την διαδικασία αυτή χρησιμοποιήθηκε ειδικός αναλυτής οργανικού άνθρακα της εταιρείας SHIMADZU μοντέλο 5000 A. Η μέθοδος που εφαρμόστηκε είναι η καταλύτική οξειδωση σε μεγάλη θερμοκρασία περίπου στους 105 °C με καταλύτη σφαιρίδια αλουμίνας επικαλυμμένα με πλατίνα. Ο ολικός οργανικός άνθρακας προσδιορίζεται επιλέγοντας την κατάλληλη καμπύλη αναφοράς και οξινίζοντας το δείγμα με υδροχλωρικό οξύ (150μL) εάν ξέρουμε ότι το δείγμα δεν έχει ανόργανο άνθρακα, αλλιώς χρησιμοποιούμε TC (Total Carbon) βάση του οποίου μπορούμε να μετρήσουμε και ολικό οργανικό άνθρακα.

3.4.4 ΜΕΤΡΗΣΗ ΑΝΙΟΝΤΩΝ

Η ιοντική ανάλυση είναι μια διαδικασία βάση της οποίας μπορούμε να προσδιορίσουμε την συγκέντρωση των ιόντων μέσα στο προς ανάλυση δείγμα. Ο ανιχνευτής της ιοντικής ανάλυσης είναι αγωγιμετρικός δηλαδή μετράει την αγωγιμότητα και είναι το μοντέλο ιοντικής DX500. Τα προς ανάλυση ιόντα είναι: (F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}). Το εκλουστικό υγρό που χρησιμοποιείται κατά την ιοντική ανάλυση είναι το ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3) σε όγκο 9ml συγκέντρωσης 0,5N σε 500 ml υπερκάθαρου νερού. Το πρόγραμμα που χρησιμοποιούμε στον υπολογιστή είναι το DX500 και το αέριο που περνάει κατά την διάρκεια της ανάλυσης είναι αέριο άζωτο. Ο προσδιορισμός των ανιόντων βασίζεται στην ιδιότητα που έχει το εκλουστικό διάλυμα της υψηλής αγωγιμότητας. Έτσι πραγματοποιείται ιοανταλλαγή οπότε ανταλλάσσονται κατιόντα νατρίου με ανιόντα H^+ . Μετά την ανταλλαγή ιόντων παράγεται ανθρακικό οξύ και φυσαλίδες οι οποίες είναι CO_2 . Η ανάλυση των ανιόντων έγινε στα προαναφερθέντα δείγματα

. Οι συνθήκες της μεθόδου που εφαρμόστηκε παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.3^[2].

Πίνακας 3.3. Συνθήκες μεθόδου για την Ιοντική Χρωματογραφία

Αντλία	Ισοκρατική, μοντέλο IP20
Ανιχνευτής	Αγωγιμομετρικός, μοντέλο CD20
Χημικός καταστολέας	A SRS-ULRTA
Στήλη ανιόντων	AS9-HC 25cm
Προστήλη ανιόντων	AG9-HC 5cm
Διαλύτης έκλουσης	9 mM Na_2CO_3 1mL/min
Όγκος δείγματος	25 μL
Software	Chemstation

Για την ταυτοποίηση των ανιόντων χρησιμοποιήθηκαν οι χρόνοι συγκράτησης τους, οι οποίοι ήταν 3.7, 6.3, 10.5, 12.3, 16.5 και 18.9 min για τα F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} και SO_4^{2-} , αντίστοιχα. Για την ποσοτικοποίηση εφαρμόστηκε η μέθοδος των ευθειών βαθμονόμησης, με βάση τον πίνακα των συγκεντρώσεων προτύπων διαλυμάτων.[2]

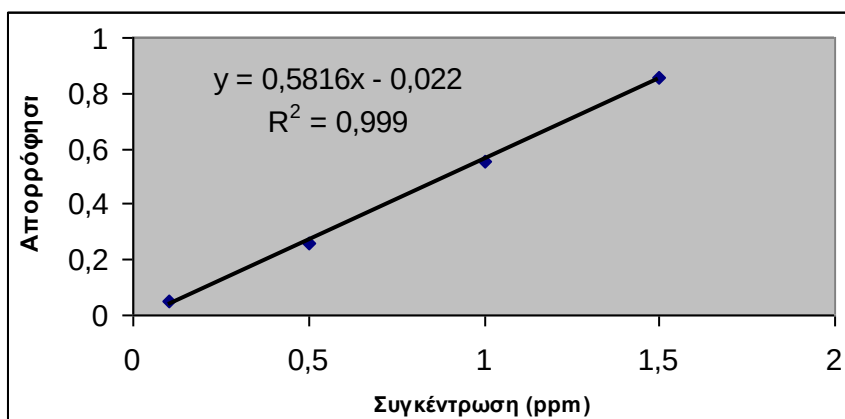
3.4.5 ΜΕΤΡΗΣΗ ΑΜΜΩΝΙΑΚΟΥ ΑΖΩΤΟΥ

Για να γίνει η μέτρηση του αμμωνιακού αζώτου χρησιμοποιούμε πρότυπα τεστ της εταιρείας MERCK. Αυτά είναι σε συγκεντρώσεις 0,010-3,00 mg/l $NH_4^+ -N$. Το δείγμα τοποθετείται σε κυψελίδα η οποία τοποθετείται σε ειδική συσκευή (φασματοφωτόμετρο SHIMADZU μοντέλο UV1200) όπου μετρίεται η απορρόφηση του δείγματος. Έχοντας καταλήξει σε μια καμπύλη αναφοράς μετά υπολογίζουμε την συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου. Το εύρος των τιμών των συγκεντρώσεων περιλαμβάνει τις παρακάτω τιμές: $N-NH_4^+$ 0.013-3.86 ppm

Πίνακας 3.4: Μέτρηση απορρόφησης των NH_4^+ για συγκεντρώσεις 0.013-3.86 ppm^[2]

Συγκέντρωση (ppm)	Απορρόφηση
0.1	0.047
0.5	0.258
1	0.551
1.5	0.859

Σχήμα 1: Καμπύλη βαθμονόμησης των NH_4^+ για συγκεντρώσεις 0.013-3.86 ppm



4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Για να γίνουν οι μετρήσεις των συγκεντρώσεων των προς ανάλυση ουσιών χρειάστηκε η κατασκευή καμπυλών αναφοράς και μέσω των εξισώσεων των ευθειών υπολογίζονταν οι τιμές των συγκεντρώσεων. Οι εξισώσεις από τις καμπύλες αναφοράς των 14 ουσιών παράτιθονται στο παράρτημα Β:

Οι συγκεντρώσεις των οργανοχλωριωμένων παραγώγων προέκυψαν όπως έχει προαναφερθεί από την εμβαδοποίηση των κορυφών που παρουσιάζονται σε συγκεκριμένο χρόνο η κάθε ούσια, στα χρωματογραφήματα. Ένα τυπικό παράδειγμα χρωματογραφήματος παρουσιάζεται παρακάτω καθώς επίσης αρκετά παραδείγματα παρουσιάζονται στο παράρτημα Ζ.

4.2 ΑΝΑΦΟΡΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Οι θέσεις δειγματοληψίας όλων των χρησιμοποιούμενων δειγμάτων ήταν στο νομό Χανίων, στο νομό Ηρακλείου καθώς και στο νομό Ρεθύμνου. Τα δείγματα αποτελούντουσαν κυρίως από πόσιμο νερό καθώς επίσης και από την χλωριωμένη εκροή βιολογικών καθαρισμών οι οποίοι βρίσκονται στους προαναφερθέντες νομούς.

Στα δείγματα του πόσιμου νερού γινόταν αποχλωρίωση στο πεδίο. Η αποχλωρίωση γινόταν με θειοθειικό νάτριο ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) ως εξής: 0.1N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ σε δοχείο 60ml. Το δείγμα φυλάσσονταν στην ψύξη στους 4 °C.

4.3. ΜΕΤΡΗΣΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΟΡΓΑΝΟΧΛΩΡΙΩΜΕΝΩΝ ΣΤΟ ΠΟΣΙΜΟ ΝΕΡΟ

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται τα αποτελέσματα των προς ανάλυση ουσιών συγκεντρωτικά (μέσος όρος των τεσσάρων δειγμάτων σε κάθε μία από τις τέσσερις δειγματολειτουργίες) στο πόσιμο νερό των Χανίων:

Πίνακας 4.1

Μέτρηση οργανοχλωριωμένων στο πόσιμο νερό Χανίων

Ουσία / συγκέντρωση	Αριθμός δειγμάτων που ανιχνεύτηκαν	Μέση τιμή	Μεγιστη – Κατώτατη τιμή
Chloroform(ppt)	12	58.3	109.3 - 7.2
1,2 dichloroethane (ppt)	0	Δ.Α	Δ.Α
Trichloroacetonitrile (ppt)	0	Δ.Α	Δ.Α
Trichloroethylene(ppt)	2	1.3	0,1 – 3.1
Bromodichloromethane (ppt)	12	73	138 - 12
Dichloroacetonitrile (ppt)	0	Δ.Α	Δ.Α
1,1 dichloropropanone (ppt)	0	Δ.Α	Δ.Α
Chloropicrin (ppt)	0	Δ.Α	Δ.Α
Dibromochlorometane (ppt)	12	314.5	529 - 133
Tetrachloroethylene (ppt)	12	1,4	2.1 – 0.5
Bromochloroacetonitrile (ppt)	0	Δ.Α	Δ.Α
1,1,1 trichloroacetone (ppt)	0	Δ.Α	Δ.Α
Bromoform (ppt)	12	416.86	648 - 199
Dibromoacetonitrile (ppt)	0	Δ.Α	Δ.Α

Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων του πόσιμου νερού στους νομούς του Ηρακλείου και του Ρεθύμνου καθώς και τα αποτελέσματα μετά από αραίωση των δειγμάτων.

Πίνακας 4.2

Μέτρηση οραγανοχλωριωμένων στο πόσιμο νερό Ρεθύμνου και Ηρακλείου

Ουσία / συγκέντρωση	Πόσιμο Ηρακλείου	Πόσιμο Ρεθύμνου
Chloroform(ppt)	21,33	640,38
1,2 dichloroethane (ppb)	Δ.Α	Δ.Α
Trichloroacetonitrile (ppt)	Δ.Α	Δ.Α
Trichloroethylene(ppt)	38,83	96,44
Bromodichloromethane (ppt)	11,82	717,34
Dichloroacetonitrile (ppt)	Δ.Α	Δ.Α
1,1 dichloropropanone (ppt)	Δ.Α	Δ.Α
Chloropicrin (ppt)	Δ.Α	Δ.Α
Dibromochloromethane (ppt)	225,46	1631,81
Tetrachloroethylene (ppt)	4,33	16,97
Bromochloroacetonitrile (ppt)	Δ.Α	Δ.Α
1,1,1 trichloropropanone (ppt)	Δ.Α	Δ.Α
Bromoform (ppt)	2662,52	3956,24
Dibromoacetonitrile (ppt)	Δ.Α	Δ.Α

Δ.Α. σημαίνει ότι δεν ανηχνεύτηκαν στα συγκεκριμένα δείγματα οι συγκεκριμένες ουσίες

4.4 ΜΕΤΡΗΣΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΟΡΓΑΝΟΧΛΩΡΙΩΜΕΝΩΝ ΣΤΗΝ ΧΛΩΡΙΩΜΕΝΗ ΕΚΡΟΗ

Στον παρακάτω πίνακα παρατόθονται τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων των οργανοχλωριωμένων συγκεντρωτικά (ο μέσος όρος των τιμών για τις τρεις δειγματοληψίες) στα λύματα της χλωριωμένης εκροής του βιολογικού καθαρισμού των νομών Χανίων και Ηρακλείου :

Μέτρηση οργανοχλωριωμένων στην χλωριωμένη εκροή Χανίων

Πίνακας 4.3

Ουσία / συγκέντρωση	Χλωριωμένη εκροή
Chloroform(ppt)	3244.47
1,2 dichloroethane (ppb)	0,06
Trichloroacetonitrile (ppt)	Δ.Α
Trichloroethylene(ppt)	318.66
Bromodichloromethane (ppt)	492,59
Dichloroacetonitrile (ppt)	985.83
1,1 dichloropropanone (ppt)	194,8
Chloropicrin (ppt)	Δ.Α
Dibromochlorometane (ppt)	412,93
Tetrachloroethylene (ppt)	219,37
Bromochloroacetonitrile (ppt)	Δ.Α
1,1,1 trichloroacetone (ppt)	140,77
Bromoform (ppt)	73,86
Dibromoacetonitrile (ppt)	Δ.Α

*Δ.Π. σημαίνει ότι οι συγκεκριμένες ουσίες δεν ποσοτικοποιήθηκαν.

*Δ.Α. σημαίνει ότι δεν ανηχνεύτηκαν στα συγκεκριμένα δείγματα οι συγκεκριμένες ουσίες.

Μέτρηση οραγανοχλωριωμένων στην χλωριωμένη εκροή Ηρακλείου

Πίνακας 4.4

Ουσία / συγκέντρωση	Χλωριωμένη εκροή Ηρακλείου
Chloroform(ppt)	2163,12
1,2 dichloroethane (ppb)	Δ.Α
Trichloroacetonitrile (ppt)	Δ.Α
Trichloroethylene(ppt)	157,79
Bromodichloromethane (ppt)	306,80
Dichloroacetonitrile (ppt)	352,40
1,1 dichloropropanone (ppt)	22,85
Chloropicrin (ppt)	Δ.Α
Dibromochlorometane (ppt)	197,95
Tetrachloroethylene (ppt)	19,5
Bromochloroacetonitrile (ppt)	Δ.Α
1,1,1 trichloropropanone (ppt)	Δ.Π
Bromoform (ppt)	115,15
Dibromoacetonitrile (ppt)	Δ.Α

*Δ.Π. σημαίνει ότι οι συγκεκριμένες ουσίες δεν ποσοτικοποιήθηκαν.

*Δ.Α. σημαίνει ότι δεν ανηχνεύτηκαν στα συγκεκριμένα δείγματα οι συγκεκριμένες ουσίες.

4.5 ΜΕΤΡΗΣΗ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ (TOC)

Η μέτρηση του ενεργού άνθρακα παρατίθεται στον παρακάτω πίνακα συγκεντρωτικά για την κάθε δειγματοληψία στο πόσιμο νερό του νομού Χανίων καθώς και για τα δείγματα της χλωριωμένης εκροής του βιολογικού καθαρισμού του νομού. Αναλυτικά οι τιμές βρίσκονται στο παράρτημα Ζ.

Για το πόσιμο νερό Χανίων:

Πίνακας 4.5

Σειρές δειγμάτων	Τιμές TOC
Πρώτη σειρά	1.28
Δεύτερη σειρά	1.13
Τρίτη σειρά	0,40

Για την χλωριωμένη εκροή του βιολογικού καθαρισμού Χανίων:

Πίνακας 4.6

Σειρές δειγμάτων	Τιμές TOC
Πρώτη σειρά	9
Δεύτερη σειρά	11,3
Τρίτη σειρά	10,1

Ο ενεργός άνθρακας μετρήθηκε και στο πόσιμο νερό των νομών Ρεθύμνου και Ηρακλείου καθώς και στην χλωριωμένη εκροή του Ηρακλείου.

Πίνακας 4.7

Δείγματα	Τιμές TOC
Πόσιμο νερό Ηρακλείου	0,9
Πόσιμο νερό Ρεθύμνου	0,8

Για την χλωριωμένη εκροή:

Πίνακας 4.8

Δείγμα	Τιμές TOC
Χλωριωμένη εκροή Ηρακλείου	9,9

4.6 ΜΕΤΡΗΣΗ pH

Το pH είναι άλλος ένας σημαντικός παράγοντας που μετρήθηκε και οι τιμές του ήταν για το πόσιμο νερό των Χανίων:

Μέτρηση pH (εργαστηριακά)

Πίνακας 4.9

Δείγματα	Τιμές pH
Πόσιμο νερό Χανίων (1)	7.30
Πόσιμο νερό Χανίων (2)	6,35
Πόσιμο νερό Χανίων (3)	6,65
Πόσιμο Ηρακλείου	6.4
Πόσιμο Ρεθύμνου	6.3

Για την χλωριωμένη εκροή στους νομούς Χανίων και Ηρακλείου:

Πίνακας 4.10

Δείγματα	Τιμές pH
Πρώτη σειρά	6,7
Δεύτερη σειρά	6,5
Τρίτη σειρά	6,5
Χλωριωμένη Ηρακλείου	6,6

4.7 ΜΕΤΡΗΣΗ ΟΛΙΚΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ

Όπως έχει ήδη αναφερθεί η μέτρηση των ολικών στερεών είναι ένας ακόμα σημαντικός παράγοντας στην πειραματική διαδικασία. Η μέτρηση των ολικών στερεών αφορά μόνο τα δείγματα χλωριωμένης εκροής των βιολογικών καθαρισμών των νομών Ηρακλείου και Χανίων. Οι τιμές που βρέθηκαν παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα για όλες τις δειγματοληψίες στους νομούς των Χανίων και Ηρακλείου. Όλες οι μετρήσεις γίναν σε όγκο 1000ml

Πίνακας 4.11

Δείγμα	Τιμές (mg/L)
Χλωριωμένη εκροή Χανίων (1)	18,95
Χλωριωμένη εκροή Χανίων (2)	18.3
Χλωριωμένη εκροή Χανίων (3)	15
Χλωριωμένη εκροή Ηρακλείου	25

4.8 ΜΕΤΡΗΣΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΑΜΜΩΝΙΑΚΩΝ

Η συγκέντρωση των αμμωνιακών βρίσκεται μέσω της καμπύλης αναφοράς που βρίσκεται στο παράρτημα Δ και αφορά μόνο τα δείγματα της χλωριωμένης εκροής του βιολογικού καθαρισμού στους νομούς των Χανίων και του Ηρακλείου.

Οι τιμές παρουσιάζονται στον παρακάτω συγκεντρωτικό πίνακα:

Πίνακας 4.12

Αμμωνιακά για τα δείγματα χλωριωμένης εκροής

Δείγματα	Τιμές αμμωνιακών (mg/L NH ₄ -N)
Σειρά δειγματοληψίας (1)	0,91
Σειρά δειγματοληψίας (2)	0,19
Σειρά δειγματοληψίας (3)	0.38
Χλωριωμένη Ηρακλείου	3,00

4.9 ΙΟΝΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Τα αποτελέσματα της ιοντικής ανάλυσης παρατίθενται στους παρακάτω πίνακες ανάλογα με το είδος του νερού. Στον πρώτο πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται ο μέσος όρος των αποτελεσμάτων για το πόσιμο νερό του νομού Χανίων μεταξύ των δειγμάτων που αναλύθηκαν στις τρεις δειγματοληψίες. Στον δεύτερο πίνακα ακολουθούν οι τιμές των συγκεντρώσεων των ιόντων για το πόσιμο νερό του Ηρακλείου και των Χανίων και στον τρίτο πίνακα οι τιμές των συγκεντρώσεων για τα λύματα της χλωριωμένης εκροής.

Πίνακας 4.13
Ιοντική ανάλυση για πόσιμο Χανίων:

Ιόντα/ συγέντρωση	Πόσιμο νερό (1)	Πόσιμο νερό (2)	Πόσιμο νερό (3)
F-anions8 (ppb)	331,65	426,3	375,3
Cl –anions2 (ppm)	12,28	13,09	12,49
Br-anions8 (ppb)	Δ.Α	37,99	43,85
NO ₃ -anions2 (ppb)	2175,26	2236,51	20,64
PO ₄ ³⁻ - anions2 (ppm)	0,52	Δ.Α	Δ.Α
SO ₄ ²⁻ - anions2 (ppm)	13,9	14,84	14,91

Πίνακας 4.14
Ιοντική ανάλυση για πόσιμο Ηρακλείου και Ρεθύμνου

Ιόντα/ συγέντρωση	Πόσιμο Ηρακλειου	Πόσιμο Ρεθύμνου
F-anions8 (ppb)	118,61	232,11
Cl –anions2 (ppm)	305,58	66,29
Br-anions8 (ppb)	1659,27	74,5
NO ₃ -anions2 (ppm)	7,63	7,44
PO ₄ ³⁻ - anions2 (ppm)	Δ.Α.	Δ.Α
SO ₄ ²⁻ - anions2	88,72	129,55

(ppm)		
-------	--	--

Πίνακας 4.15

Ιοντική ανάλυση για χλωριωμένη εκροή Χανίων και Ηρακλείου:

Ιόντα/ συγέντρωση	Χλωριωμένη εκροή (1)	Χλωριωμένη εκροή (2)	Χλωριωμένη εκροή (3)	Χλωριωμένη εκροή Ηρακλείου
F-anions8 (ppb)	331,55	522,43	316,24	320,18
Cl –anions2 (ppm)	88,13	111,36	101,76	265,09
Br-anions8 (ppb)	529,73	213,81	102,45	847
NO ₃ -anions2 (ppb)	Δ.Α	Δ.Α	Δ.Α	8,69
PO ₄ ³ -anions2 (ppm)	14,82	7,19	6,62	4,97
SO ₄ ² -anions2 (ppm)	56,83	80,79	67,47	152,03

Μετά την ανάλυση όλων των σειρών δειγμάτων βλέπουμε ότι οι προς ανάλυση ουσίες βρίσκονται εντός των ορίων που έχουν θεσπιστεί από την ευρωπαϊκή ένωση και άρα το πόσιμο νερό είναι κατάλληλο και δεν δημιουργεί προβλήματα στην ανθρώπινη υγεία. Επίσης οσον αφορά στην ανάλυση της δευτεροβάθμιας χλωριωμένης εκροής βλέπουμε ότι οι προς ανάλυση ουσίες είναι επίσης εντός των ορίων της ευρωπαϊκής ένωσης και μπορούν να καταλήξουν χωρίς να επιφέρουν οικολογικά προβλήματα σε φυσικούς αποδέκτες. Οι τιμές των τριαλογονομεθανίων (THM) είναι υψηλότερες από τις τιμές άλλων παραπροϊόντων

Οι τιμές του pH είναι στο εύρος των επιθυμητών ορίων χωρίς να έχει προστεθεί μεγάλη ποσότητα οξέος.

Γενικά όλες οι τιμές των συγκεντρώσεων θεωρούνται φυσιολογικές και εντός των θεσπισμένων ορίων τα οποία παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες.

Πίνακας 4.16 (US EPA)

Μέγιστα όρια από US EPA	
THM	80 µg/lit
αλογονομένα ακετονυτρίλια	80 µg/lit
τετραχλωροαιθυλένιο	5 µg/lit
τριχλωροαιθυλένιο	5 µg/lit
1,2 διχλωροαιθάνιο	1,2 µg/lit
τριχλωροακετονυτρίλιο	0,4 µg/lit
διχλωροακετονυτρίλιο	0,4 µg/lit
βρομοχλωροακετονυτρίλιο	0,4 µg/lit
διβρομοακετονυτρίλιο	0,4 µg/lit

Πίνακας 4.17 (ΕΥ 1995)

Μέγιστα όρια από Ευρωπαϊκή Ένωση	
χλωροφόρμιο	40 µg/l
βρωμοδιχλωρομεθάνιο	15 µg/l
τετραχλωροαιθυλένιο	40 µg/l
τριχλωροαιθυλένιο	70 µg/l
1,2 διχλωροαιθάνιο	3 µg/l

Πίνακας 4.18:

Χλωροφόρμιο	30 µg/l	WHO
Τριχλωροαιθυλένιο	5ppb (οργανικός διαλύτης)	EPA
1,2 διχλωροαιθάνιο	5ppb (οργανικός διαλύτης)	EPA

4.10 ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Συμπερασματικά και μετά από την καταγραφή όλων των αποτελεσμάτων οι συγκεντρώσεις των περισσότερων παραπροϊόντων της χλωρίωσης και στο πόσιμο νερό είναι εντός των ορίων που έχει θεσπίσει η ευρωπαϊκή ένωση (παράρτημα Α)

Μετά την διεξαγωγή των πειραμάτων μπορούμε να συγκρίνουμε τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της συγκεκριμένης μεθόδου ανατρέχοντας στην σχετική βιβλιογραφία.

Αναλυτικότερα παρατηρήθηκε ότι η συγκεκριμένη μέθοδος είναι μια από τις μοναδικές που μπορεί και προσδιορίζει 14 συνολικά ουσίες (παραπροϊόντα της χλωρίωσης) με την διεξαγωγή ενός πειράματος. [2]

Οι περισσότερες περιπτώσεις αναλύουν μόνο μια ομάδα παραπροϊόντων όπως αυτή των THM [4]. Έτσι λοιπόν η δική μας μέθοδος πλεονεκτεί γιατί μπορεί και προσδιορίζει 10 επιπλέον ουσίες χωρίς μειονεκτήματα στα ποιοτικά χαρακτηριστικά, κερδίζοντας και στον τομέα χρόνο αλλά και στον οικονομικό τομέα. Στην εργασία αυτή [4] δεν γίνανε μετρήσεις σε χλωριωμένη εκροή αντ'αυτού γίνανε μετρήσεις σε δημόσιες πισίνες κολυμβητηρίων.

Παρατηρήθηκαν και περιπτώσεις στις οποίες με την διαδικασία της SPME εξετάστηκαν 27 ουσίες [5] μερικές πτητικές και μερικές πολύ πτητικές. Έτσι λοιπόν η συγκεκριμένη εργασία υπερτερεί της παρούσας γιατί στον ίδιο χρόνο γίνεται ανάλυση σχεδόν διπλάσιων ουσιών. Βέβαια στο σημείο αυτό αναφέρουμε ότι δεν αναλυονται κάποιες ουσίες που αναλύονται στην παρούσα εργασία. Τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης είναι μεγαλύτερα από τα δικά μας καθώς επίσης και η επαναλαψιμότητα δεν είναι τόσο ακριβής όσο η δική μας.

Εκτός από την μέθοδο SPME υπάρχει και η χρωματογραφία υγρού-υγρού, η οποία είναι κι αυτή μέθοδος εντοπισμού υδρογονανθράκων. Η

SPME έχει πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με αυτή την μέθοδο όπως το ότι είναι πολύ γρηγορότερη και πολύ πιο δαπανηρή.[12], [4].

Στις περισσότερες περιπτώσεις της βιβλιογραφίας που αφορούν στο πόσιμο νερό τα χαρακτηριστικά της μεθόδου όπως οι θερμοκρασίες προσρόφησης, οι χρόνοι και οι ίνες συγκλίνουν.

Σε περιπτώσεις που αφορούν τον εντοπισμό οργανοχλωριωμένων σε επεξεργασμένα λύματα της χλωριωμένης εκροής παρατηρούμε ότι ενώ χρησιμοποιείται η ίδια μέθοδος SPME, υπάρχουν μεγάλες διαφορές στα όρια ποσοτικοποίησης και στην σχετική σταθερή απόκλιση (ποιοτικά χαρακτηριστικά της μεθόδου) καθώς επίσης βλέπουμε ότι μετριοούνται και άλλοι παράγοντες που αφορούν τα λύματα όπως είναι το COD και το BOD. Οι συγκεκριμένοι όμως παράγοντες όπως αναφέρεται δεν επηρέαζαν ποιοτικά το αποτέλεσμα.[9].

Εκτός από την χρησιμοποιούμενη μέθοδο στην συγκεκριμένη εργασία HS- SPME αρχίζουν και αναπτύσσονται με βάση αυτή και άλλες ακόμα πιο σύγχρονες και εξελιγμένες μέθοδοι προσδιορισμού πτητικών υδρογονανθράκων οι οποίες υπόσχονται γρηγορότερες αναλύσεις και με μικρότερα όρια ανίχνευσης. [10]

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Από τις μετρήσεις των συγκεντρώσεων των οργανοχλωριωμένων παραγώγων συμπεραίνουμε ότι όλες οι τιμές βρίσκονται εντός των ορίων που έχει θεσπίσει η Ευρωπαϊκή Ένωση και η Παγκόσμια Οργάνωση Υγείας. Αυτό είναι πολύ σημαντικό γιατί δεν τίθεται σε κίνδυνο η ανθρώπινη υγεία.
- Οι περισσότερες ενώσεις που ανιχνεύτηκαν ποσοτικοποιήθηκαν και όσες δεν ποσοτικοποιήθηκαν, βρίσκόντουσαν στα δείγματα σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις τέτοιες ώστε να μην επηρεάζονται τα αποτελέσματα. Η μέθοδος είναι πολύ ακριβής και ανιχνεύει πολύ μικρές συγκεντρώσεις της τάξεως των $\mu\text{g/L}$ ή και ng/L .
- Οι συγκεντρώσεις που παρατηρούνται περισσότερο αυξημένες είναι εκείνες που ανήκουν στην ομάδα των τριαλογονομεθανίων (THM) παρ'όλα αυτά όμως δεν υπερβαίνουν τα φυσιολογικά όρια.
- Σε όλες τις περιπτώσεις των αναλύσεων του πόσιμου νερού στον νομό Χανίων δεν ανιχνεύτηκε το τριχλωροαιθυλένιο το οποίο έχει πολύ χαμηλά θεσπισμένα όρια από όλες τις οργανώσεις γιατί προκαλεί σοβαρά προβλήματα υγείας. Ανιχνεύτηκε μόνο στο πόσιμο νερό του Ηρακλείου και του Ρεθύμνου αλλά σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις.
- Στο πόσιμο νερό δεν παρατηρήθηκαν σε καμία ανάλυση κανενός νομού ουσίες που ανήκουν στην ομάδα των ακετονυτριλίων.
- Στα δείγματα της χλωριωμένης εκροής παρατηρήθηκαν σχετικά υψηλές οι συγκεντρώσεις των THM. Επίσης ανιχνεύτηκαν ουσίες που ανήκουν στην ομάδα των ακετονυτριλίων, όπως το διχλωροακετονιτρίλιο, η 1,1 διχλωροπροπανόνη και η 1,1,1 τριχλωροακετόνη, όλες οι συγκεντρώσεις βρίσκόντουσαν εντός των επιτρεπτών ορίων.
- Στα δείγματα των πόσιμων νερών όλων των νομών, παρατηρήθηκαν χαμηλές συγκεντρώσεις τετραχλωροαιθυλενίου, όπου στον νομό του Ρεθύμνου παρουσιάστηκε η μεγαλύτερη τιμή συγκέντρωσης.
- Στα δείγματα της χλωριωμένης εκροής η μεγαλύτερη τιμή τετραχλωροαιθυλενίου βρέθηκε στο βιολογικό καθαρισμό Χανίων.

- Στα αποτελέσματα της ιοντικής ανάλυσης παρατηρήθηκαν υψηλές συγκεντρώσεις στα ιόντα βρωμίου και θειικών στον νομό του Ηρακλείου ενώ στα Χανία ήταν πιο αυξημένες οι συγκεντρώσεις των νιτρικών. Γενικά τα ιόντα χλωρίου ήταν αρκετά χαμηλά σε όλους τους νομούς.
- Οι τιμές του pH είναι στο εύρος των επιθυμητών ορίων χωρίς να έχει προστεθεί μεγάλη ποσότητα οξέος.
- Παρουσιάστηκαν υψηλές τιμές αμμωνιακού αζώτου κατά την ανάλυση δειγμάτων από τον βιολογικό καθαρισμό Ηρακλείου.
- Ο οργανικός άνθρακας είναι σε όλα τα δείγματα σε φυσιολογικές και σχετικά χαμηλές τιμές.
- Στον βιολογικό καθαρισμό του Ηρακλείου παρατηρείται αύξηση της τιμής του αμμωνιακού άζωτου σε σχέση με τον βιολογικό καθαρισμό των Χανίων, χωρίς αυτό να σημαίνει όμως ότι η τιμή υπερβαίνει τα επιτρεπτά όρια.
- Η μέθοδος αυτή είναι ακριβής, οικονομική και φιλική προς το περιβάλλον λόγω του ότι δεν χρησιμοποιεί οργανικούς διαλύτες.

6. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

- Η μέθοδος SPME θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σε δείγματα φυσικών αποδεκτών είτε γλυκού νερού είτε αλμυρού (λίμνες, ποτάμια και θάλασσες στις οποίες μπορεί να καταλήγει η εκροή κάποιου βιολογικού καθαρισμού).
- Η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί ακόμα και σε αιματολογικές και ουρολογικές εξετάσεις για να διαπιστωθεί η έκθεση (υπερέκθεση) του ατόμου σε κάποιον από τους οργανοχλωριωμένους υδρογονανθρακες, αρκεί βέβαια το αίμα ή τα ούρα να έχουν υποστεί κάποια ειδική επεξεργασία και να χρησιμοποιείται ο ειδικός ορός αίματος .

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] J. Pawliszyn, Solid phase microextraction: Theory and Practice, Wiley- VCH, New York, 1997

[2] Determination of chlorinated volatile organic compounds in water and municipal wastewater using headspace–solid phase microextraction–ga chromatography

Chrysoula V. Antoniou, Elisavet E. Koukouraki and Evan Diamadopoulos

[3] Critical comparison of automated purge and trap and solid-phase microextraction for routine determination of volatile organic compounds in drinking waters by GC–MS

Azucena Lara-Gonzalo, José Enrique Sánchez-Uría, Eva Segovia-García and Alfredo Sanz-Medel

[4] Measurement of trihalomethanes in potable and recreational waters using solid phase micro extraction with gas chromatography-mass spectrometry

Chemosphere, Volume 41, Issue 11, December 2000, Pages 1821-1826

Mary A. Stack, Gillian Fitzgerald, Sharon O'Connell, Kevin J. James

[5] Fast analysis of volatile organic compounds and disinfection by-products in drinking water using solid-phase microextraction–gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry

Journal of Chromatography A, Volume 1201, Issue 2, 8 August 2008, Pages 222-227

Vadoud H. Niri, Leslie Bragg, Janusz Pawliszyn

[6] Analysis of trihalomethanes in drinking water using headspace-SPME technique with gas chromatography

Water Research, Volume 37, Issue 2, January 2003, Pages 402-408

Deok-Hee Cho, Sung-Ho Kong, Seong-Geun Oh

[7] Fibre selection based on an overall analytical feature comparison for the solid-phase microextraction of

trihalomethanes from drinking water

Journal of Chromatography A, Volume 1139, Issue 1, 12 January 2007, Pages 27-35

Pedro Manuel San Juan, José David Carrillo, María Teresa Tena

[8] Application of solid-phase microextraction to the analysis of volatile organic compounds in water

Journal of Chromatography A, Volume 742, Issues 1-2, 23 August 1996, Pages 181-189

F. J. Santos, M. T. Galceran, D. Fraisse

[9] Trihalomethane occurrence in chlorinated reclaimed water at full-scale wastewater treatment plants in NE Spain

Víctor Matamoros, Rafael Mujeriego and Josep M. Bayona

[10] Development of headspace solid-phase microextraction/attenuated total reflection infrared chemical sensing method for the determination of volatile organic compounds in aqueous solutions

Jyisy Yang and Shu-Sha Tsai

[11] The application of gas chromatography to environmental analysis

F. J. Santos and M. T. Galceran

[12] Μηχανική χημικών διεργασιών

J.M. SMITH , επιμέλεια μετάφρασης Παναγιώτης Ε. Τσιακαρας επικ. Καθηγητής πανεπιστημίου Θεσσαλίας.

[13] Σύγχρονες μέθοδοι στην χημική ανάλυση.

Απόδοση στα ελληνικά Στάυρος Βολιώτης εκδόσεις Πνευματικός.

[14] U.S. Environmental Protection Agency

[15] <http://en.wikipedia.org>

[16] <http://www.sciencedirect.com>

[17] <http://www.who.int/en>

[18] <http://www.minenv.gr>

[19] Οδηγία EU για όρια επικίνδυνων ουσιών

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

Πίνακας 1:

ΕΝΩΣΗ	Ελληνική ονομασία	Συντομογραφία
Chloroform	Χλωροφόρμιο	THM
Bromoform	Βρομοφόρμιο	THM
Bromodichloromethane	Βρομοδιχλωρομεθάνιο	THM
dibromochloromethane	Διβρομοχλωρομεθάνιο	THM
Trichloroethylene	Τριχλωροαιθυλένιο	TCE
Tetrachloroethylene	Τετραχλωροαιθυλένιο	PCE
1,2 dichloroethane	1,2-Διχλωροαιθάνιο	1,2-DCE
Trichloroacetonitrile	Τριχλωροακετονιτρίλιο	TCAN
Dichloroacetonitrile	Διχλωροακετονιτρίλιο	DCAN
Bromochloroacetonitrile	Βρομοχλωροακετονιτρίλιο	BCAN
Dibromoacetonitrile	Διβρομοακετονιτρίλιο	DBAN
Chloropicrin	Χλωροπικρίνη	CPN
1,1-Dichloropropanone	1,1-Διχλωροπροπανόνη	1,1-DCP
1,1,1Trichloropropanone	1,1,1- Τριχλωροπροπανόνη	1,1,1-TCP

Πίνακας 2:

ΕΝΩΣΗ	Retention time (min)	R ²	R ² (νέα καμπύλη αναφοράς)
Chloroform	5.44	0,9981	0,9983
Bromoform	21.67	0,9946	0,9994
Bromodichloromethane	8.02	0,999	0,9995
dibromochloromethane	13.79	0,9989	1
Trichloroethylene	7.73	0,9962	0,9997
Tetrachloroethylene	15.37	0,9986	0,9947
1,2 dichloroethane	6.12	0,9986	0,9963
Trichloroacetonitrile	6.94	0,999	0,9995
Dichloroacetonitrile	8.5	0,9999	0,9986
Bromochloroacetonitrile	15.95	0,9899	0,9999
Dibromoacetonitrile	23.7		
Chloropicrin	12.61	0,9986	0,9943
1,1-Dichloropropanone	9.3	0,9957	0,998
1,1,1Trichloropropanone	18.56	0,9958	0,997

Πίνακας 3:

ΕΝΩΣΗ	ΜΟΡΙΑΚΟ ΒΑΡΟΣ	ΜΟΡΙΑΚΟΣ ΤΥΠΟΣ
Chloroform	119,4	CHCl ₃
Bromoform	253	CHBr ₃
Bromodichloromethane	164	CHCl ₂ Br
Dibromochloromethane	208	CHClBr ₂
Trichloroethylene	131	C ₂ HCl ₃
Tetrachloroethylene	166	C ₂ Cl ₄
1,2 dichloroethane	99	C ₂ H ₄ Cl ₂
Trichloroacetonitrile	144.4	CCl ₃ CN
Dichloroacetonitrile	110	CHCl ₂ CN
Bromochloroacetonitrile	154.4	CHBrClCN
Dibromoacetonitrile	199	CHBr ₂ CN
Chloropicrin	164.4	CCl ₃ NO ₂
1,1-Dichloropropanone	127	C ₃ H ₄ Cl ₂ O
1,1,1Trichloropropanone	161.4	C ₃ H ₃ Cl ₃ O

Πίνακας 4 (US EPA)

Μέγιστα όρια από US EPA	
THM	80 µg/l
αλογονομένα ακετονυτρίλια	80 µg/l
τετραχλωροαιθυλένιο	5 µg/l
τριχλωροαιθυλένιο	5 µg/l
1,2 διχλωροαιθάνιο	1,2 µg/l
τριχλωροακετονυτρίλιο	0,4 µg/l
διχλωροακετονυτρίλιο	0,4 µg/l
βρομοχλωροακετονυτρίλιο	0,4 µg/l
διβρομοακετονυτρίλιο	0,4 µg/l

Πίνακας 5 (EU 1995)

Μέγιστα όρια από Ευρωπαϊκή Ένωση	
χλωροφόρμιο	40 µg/l
βρωμοδιχλωρομεθάνιο	15 µg/l
τετραχλωροαιθυλένιο	40 µg/l
τριχλωροαιθυλένιο	70 µg/l
1,2 διχλωροαιθάνιο	3 µg/l

Πίνακας 6:

Χλωροφόρμιο	30 µg/l	WHO
Τριχλωροαιθυλένιο	5ppb (οργανικός διαλύτης)	EPA
1,2 διχλωροαιθάνιο	5ppb (οργανικός διαλύτης)	EPA

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ:

Οι εξισώσεις από τις καμπύλες αναφοράς των 14 ουσιών είναι οι εξής:

Πίνακας 4.1

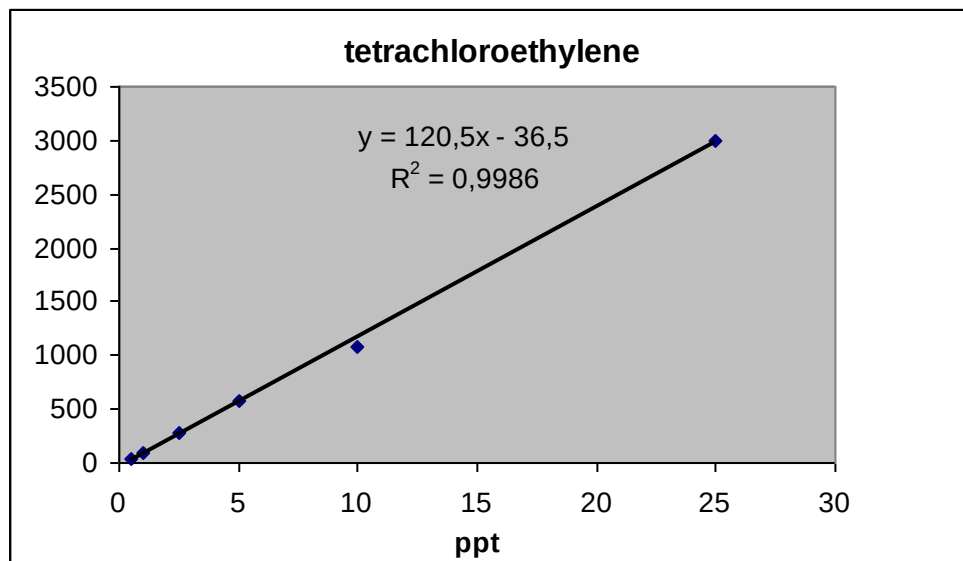
Όνομα ουσίας	Εξίσωση αναφοράς
Chloroform (ppt)	$Y=1.8107x+10.363$
1,2 dichloroethane (ppb)	$Y=66.037x+14$
Trichloroacetonitrile (ppb)	$Y=1467,8x+563.63$
Trichloroethylene (ppb)	$Y=6498x+2.2332$
Bromodichloromethane (ppt)	$Y=18.251x+66.994$
Dichloroacetonitrile (ppb)	$Y=1665.4x+244.93$
1,1 dichloropropanone (ppb)	$Y=5912x+246.66$
Chloropicrin (ppb)	$Y=811.02x+128.12$
Dibromochloromethane (ppt)	$Y=11.216x-26.627$
Tetrachloroethylene (ppt)	$Y=120.5x-36.5$
Bromochloroacetonitrile (ppb)	$Y=987.75x-204.73$
1,1,1 trichloropropanone (ppb)	$Y=1405.2x+89.87$
Bromoform (ppt)	$Y=5.1364x-15.872$
Dibromoacetonitrile (ppb)	$Y=49.724x-11.706$

Και οι νέες εξισώσεις από τις καμπύλες αναφοράς – βαθμονόμησης βάση των οποίων μετρήθηκαν οι σειρές δειγμάτων ΥΔΧ9582 έως τα τελευταία δείγματα είναι οι εξής:

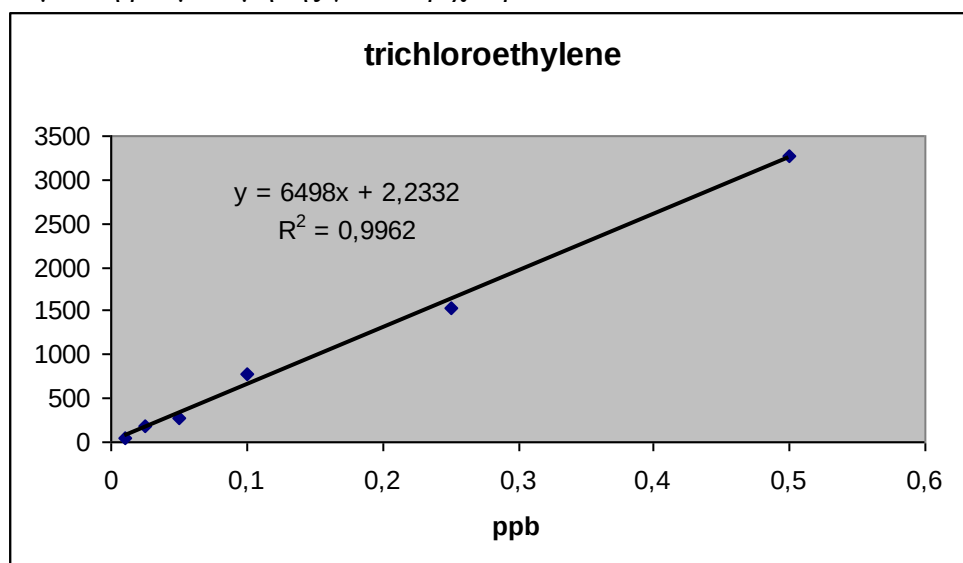
Πίνακας 4.2

ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ	ΕΞΙΣΩΣΗ ΕΥΘΕΙΑΣ
Chloroform (ppt)	$y=1.0875x+6.2896$
Bromodichloro methane (ppt)	$y=19.66x-46.701$
Dibromochloro methane (ppt)	$y=14.437x-9.7193$
Bromoform (ppt)	$y=6.3385-22.991$
Trichloroacetonitrile (ppb)	$y=6.6973x+250.97$
Dichloroacetonitrile (ppb)	$y=7.6576x-7.487$
Bromochloroacetonitrile (ppb)	$y=0.4817x-16.825$
Dibromochloroacetonitrile (ppb)	$y=0.1604x-6.0495$
Chloropicrin (ppb)	$y=1.2113x+207.91$
1,1- Dichloropropanone (ppb)	$y=18.933x+207.91$
1,1,1- Trichloropropanone (ppb)	$y=6.4485x+292.46$
1,2-Dichloroethane (ppb)	$y=72.908x+3.1356$
Trichloroethylene (ppb)	$y=12.928x-29.154$
Tetrachloroethylene (ppt)	$y=100.21+290.33$

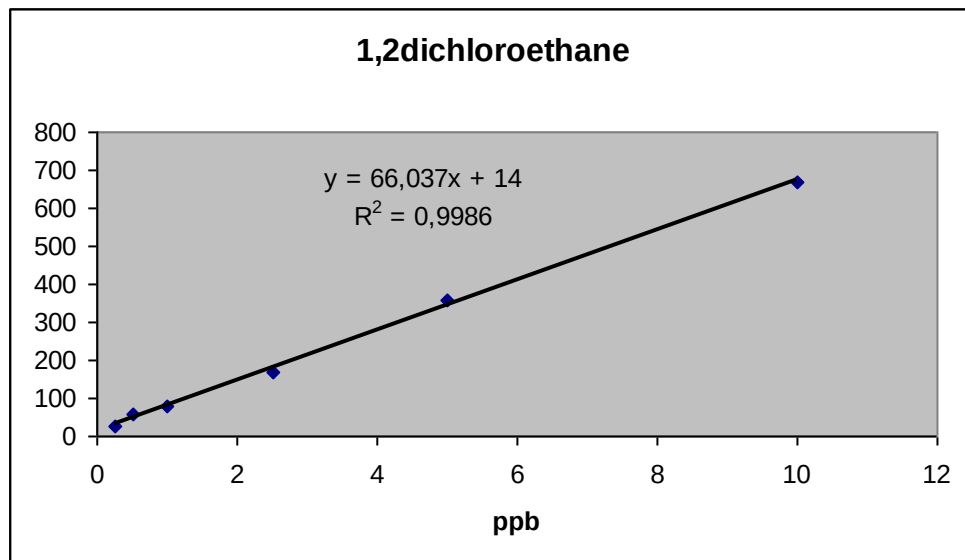
Καμπύλη βαθμονόμησης για το τετραχλωροαιθυλένιο:



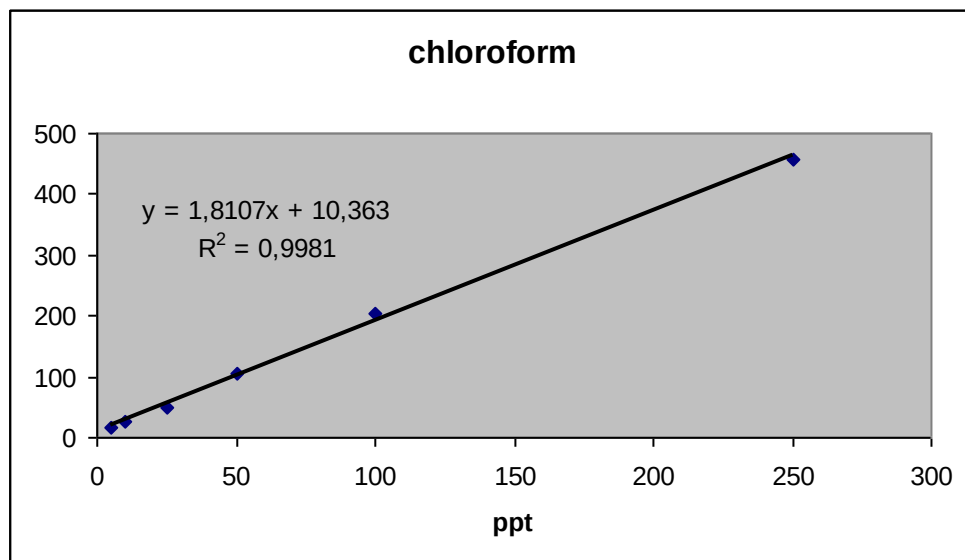
Καμπύλη βαθμονόμησης για το τριχλωροαιθυλένιο:



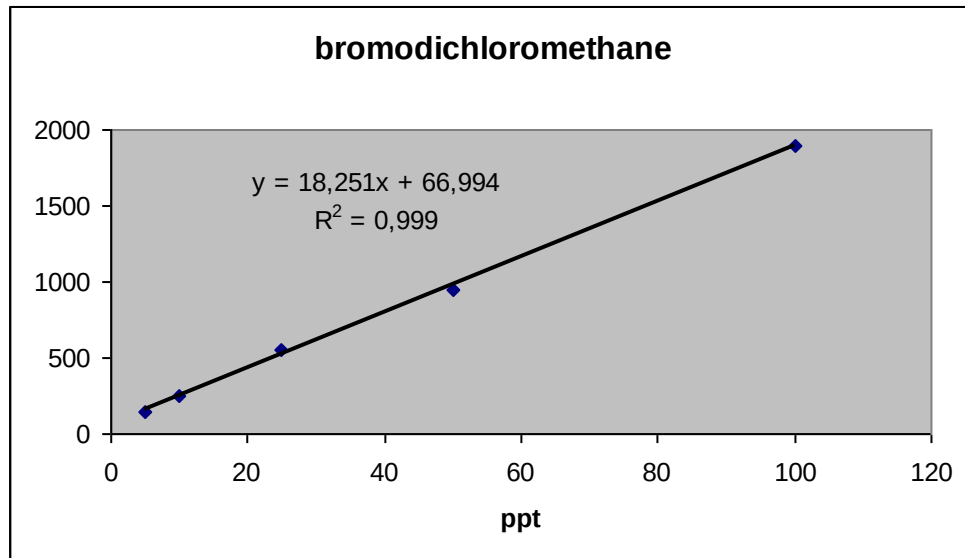
Καμπύλη βαθμονόμησης για το 1,1 διχλωροαιθάνιο:



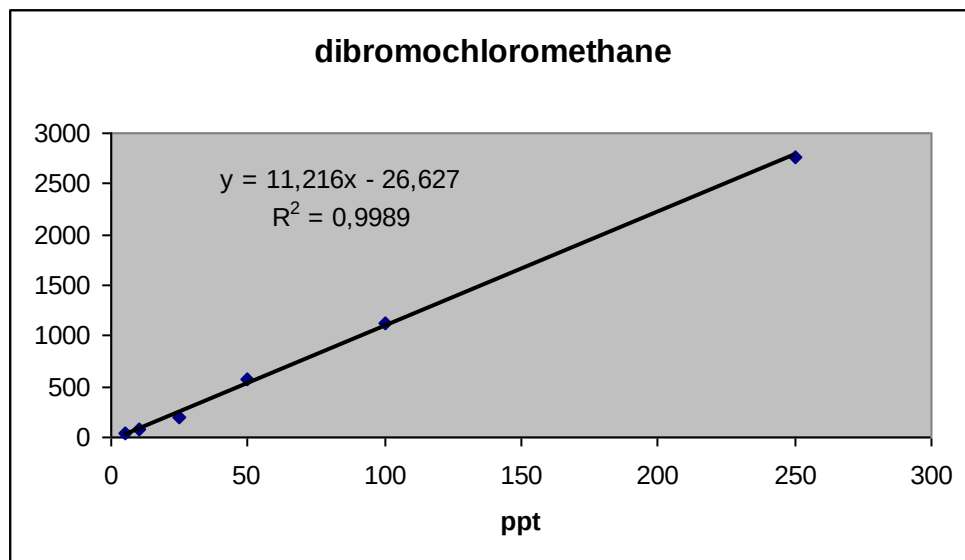
Καμπύλη βαθμονόμησης για το χλωροφόρμιο:



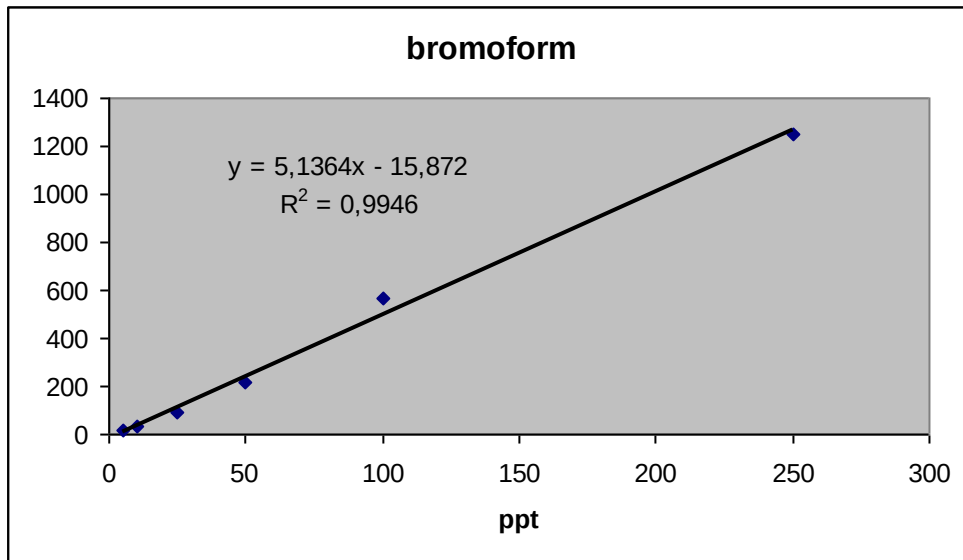
Καμπύλη βαθμονόμησης για το βρωμοδιχλωρομεθάνιο:



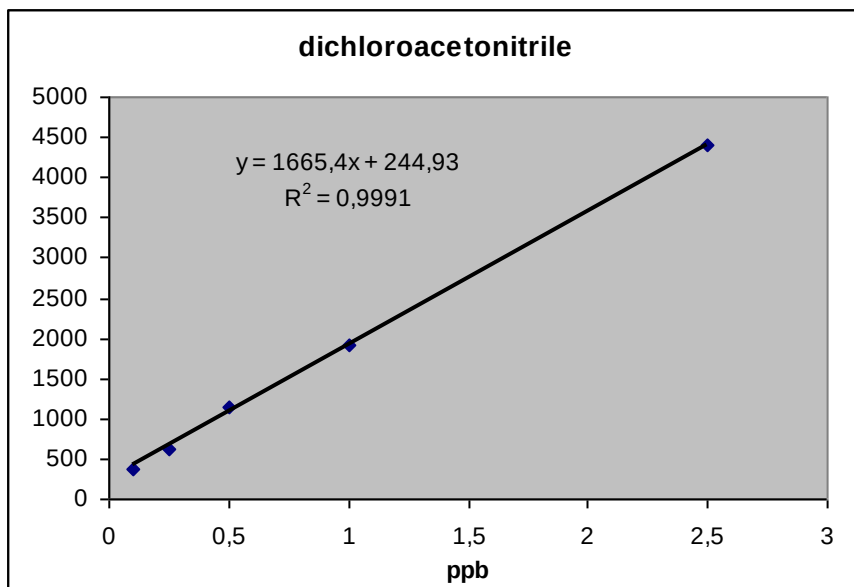
Καμπύλη βαθμονόμησης για το διβρωμοχλωρομεθάνιο :



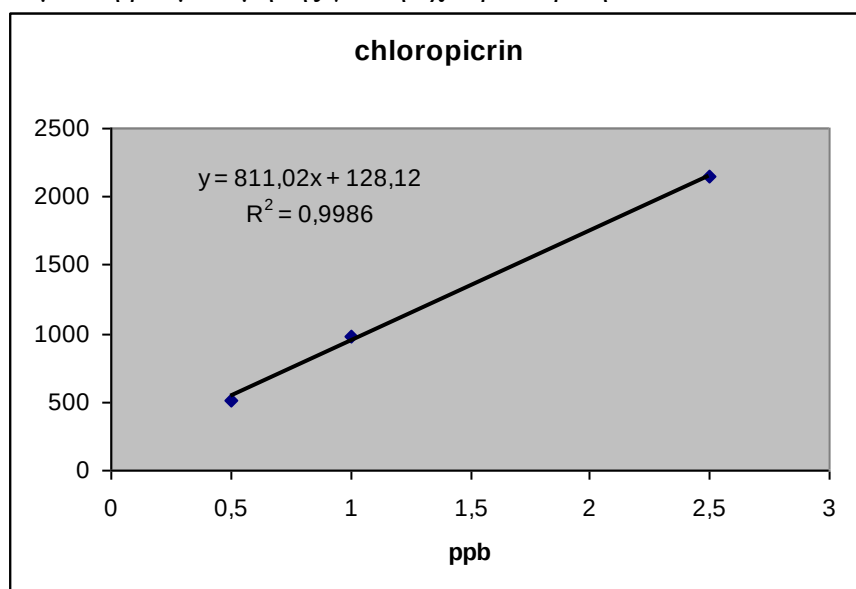
Καμπύλη βαθμονόμησης για το βρομοφόρμιο:



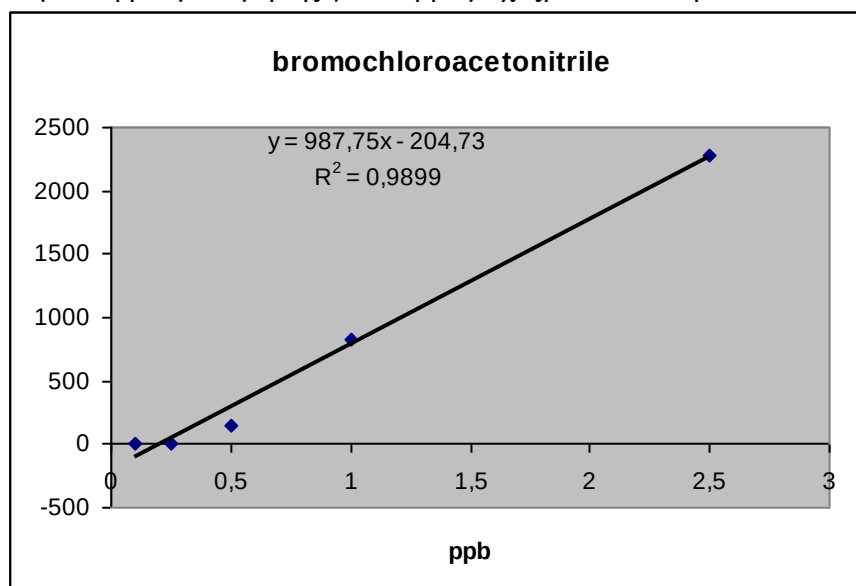
Καμπύλη βαθμονόμησης για το διχλωροακετονιτρίλιο :



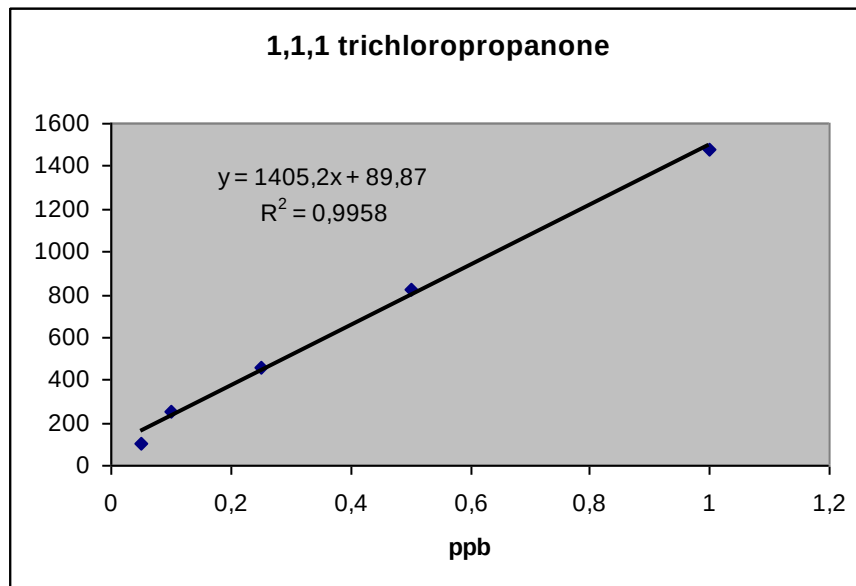
Καμπύλη βαθμονόμησης για την χλωροπικρίνη:



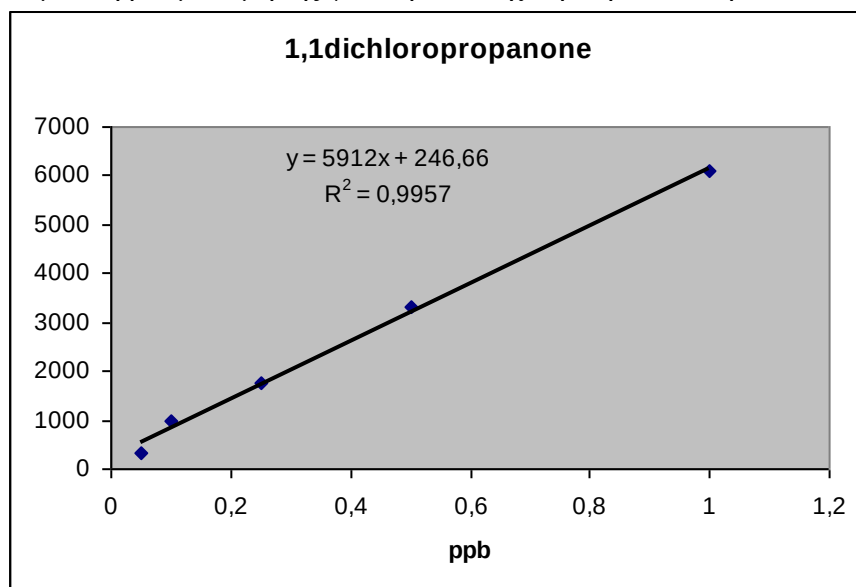
Καμπύλη βαθμονόμησης για το βρωμοχλωροακετονιτρίλιο:



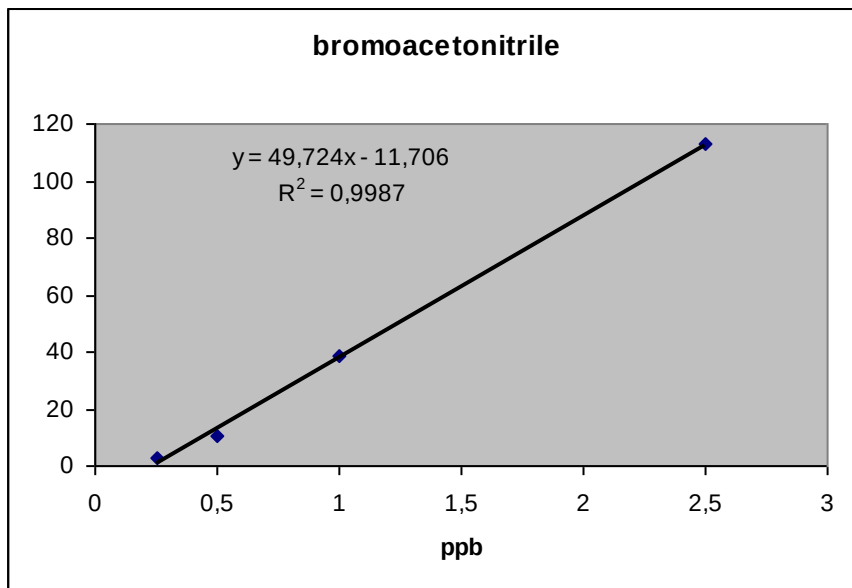
Καμπύλη βαθμονόμησης για την 1,1,1 τριχλωροπροπανόνη:



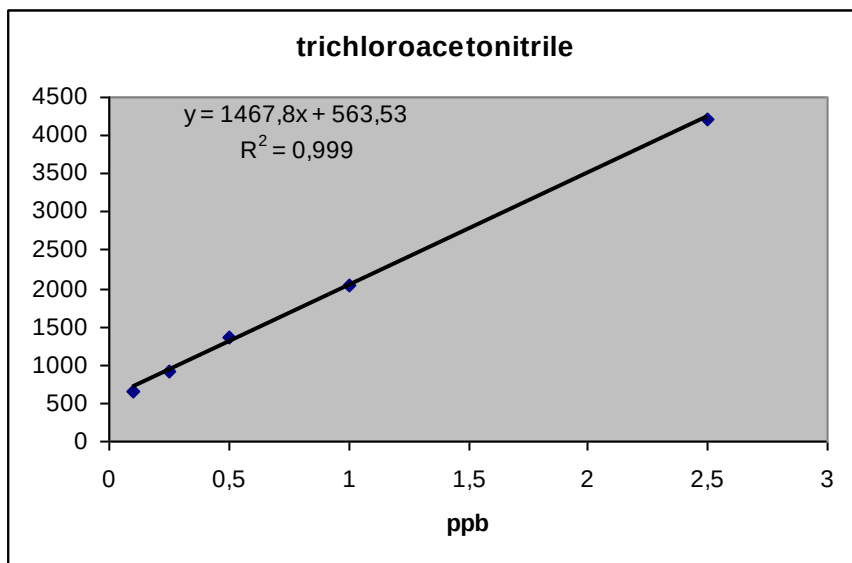
Καμπύλη βαθμονόμησης για την 1,1 διχλωροπροπανόνη:



Καμπύλη βαθμονόμησης για το βρομοακετονιτρίλιο



Καμπύλη βαθμονόμησης για το τριχλωροακετονιτρίλιο:



ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ	ΕΞΙΣΩΣΗ ΕΥΘΕΙΑΣ
Chloroform (ppt)	$y=1,8107x+10.363$
Bromodichloro methane (ppt)	$y=18.251x+66.994$
Dibromochloro methane (ppt)	$y=11.216x-26.627$
Bromoform (ppt)	$y=5.1364x-15.872$
Trichloroacetonitrile (ppb)	$y=1467.8x+563.63$
Dichloroacetonitrile (ppb)	$y=1665.4x+244.93$
Bromochloroacetonitrile (ppb)	$y=987.75x-204.73$
Dibromoacetonitrile (ppb)	$y=49.724x-11.706$
Chloropicrin (ppb)	$y=811.02x+128.12$
1,1- Dichloropropanone (ppb)	$y=5912x+246.66$
1,1,1- Trichloropropanone (ppb)	$y=1405.2x+89.87$
1,2-Dichloroethane (ppb)	$y=66.037x+14$
Trichloroethylene (ppb)	$y=6498x+2.2332$
Tetrachloroethylene (ppt)	$y=120.5x-36.5$

Βάση των παραπάνω καμπύλων βαθμονόμησης υπολογίζονται τα παρακάτω αποτελέσματα όπως εμφανίζονται στον πίνακα:

Οργανική ένωση	YDX 9202		YDX9 203		YDX 9204	
	εμβ	conc	εμβ	conc	εμβ	conc
chloroform	208.276	109,30193	144.932	74,31877	164.689	80,1932
trichloroethylene	0.513	Δ.Α	3.579	Δ.Α	2.847	3,88978
bromodichloromethane	2120.924	112,5379	1259.097	65,31713	1153.307	53,3299
dibromochloromethane	5178.984	464,12366	2942.121	264,6887	3197.565	229,211
tetrachloroethylene	224.025	2,1620332	34.033	0,58534	309.493	1,6525
bromoform	3311.834	647,86738	12841.880	415,7488	2238.491	341,736

Οργανική ένωση	YDX 9205		Χλωρ. εκροή		Χλωρ. Εκροή (dil 1/10)	
	εμβ	conc	εμβ	conc	εμβ	conc
chloroform	155,569	80,193295	2665,944	1466,6046	668,655	3635,57
trichloroethylene	27,509	3,88978147	4328,781	665,827609	1532,218	2354,547
bromodichloromethane	1040,318	53,3298997	6786,515	368,17276	1976,809	1046,417
dibromochloromethane	2544,202	229,21086	1460,48	132,587999	154,747	161,710

tetrachloroethylene	162,62	1,6524481	21478,407	178,54695	7340,341	612,186
bromoform	1739,42	341,73585	446,316	89,982868	35,182	99,39646
dichloroacetonitrile	-	-	1979,678	1041,64045	173,061	-431,542
1,1-dichloropropanone	-	-	619,775	63,1114682	41,112	-347,6793
1,1,1trichloropropanone	-	-	446	238,982164	85,382	416,85961

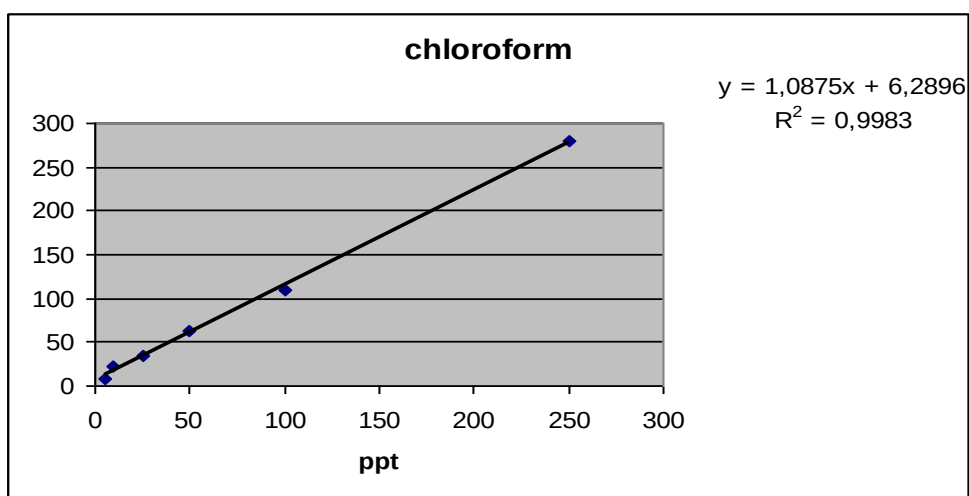
Οργανική ένωση	YDX 9489		YDX 9490		YDX 9491	
	εμβ	conc	εμβ	conc	εμβ	conc
chloroform	111,063	55,61385	132,808	67,62302	50,509	22,17154
bromodichloromethane	2494,18	132,9892	2171,086	115,2864	1198,968	62,02257
dibromochloromethane	5913,605	529,6213	5146,296	461,2093	3779,588	339,3558
tetrachloroethylene	79,257	0,99053	162,173	1,676921	90,589	1,084338
bromoform	2389,665	468,3313	2216,215	434,5625	1987,686	390,0705

Οργανική ένωση	YDX 9492 (dil 1/2)		Χλωρ. εκροή		Χλωρ. Εκροή (dil 1/10)	
	εμβ	conc	εμβ	conc	εμβ	conc
chloroform	15,638	7,283095	5945,965	3278,07	310,243	414,0388
trichloroethylene		-0,34367	928,999	142,6232	48,611	17,84311
bromodichloromethane	155,684	12,14865	8722,676	474,258	775,312	97,02455
dibromochloromethane	739,826	170,8392	3871,78	347,5755	128,453	34,56669
tetrachloroethylene	88,268	2,66281	19430,22	161,1806	1615,353	34,26639

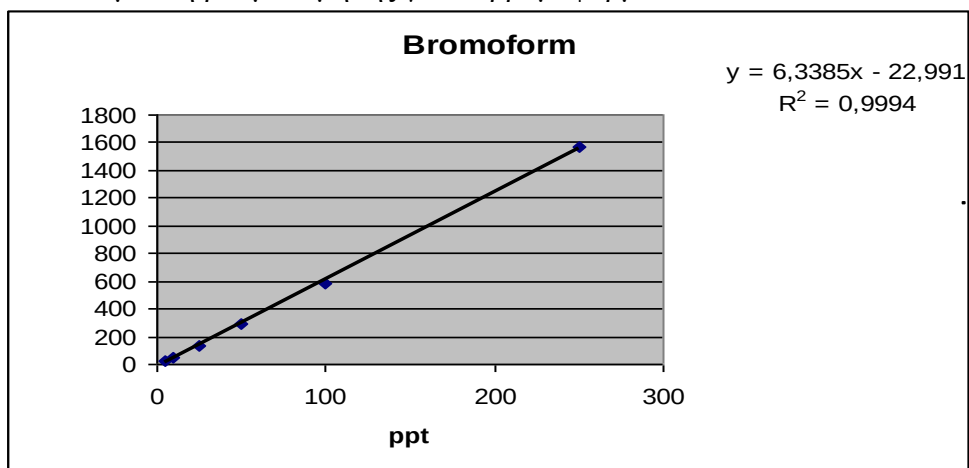
bromoform	488,643	245,5587	168,174	35,83171	168,174	3,090102
dichloroacetonitrile	-	-	1380,383	982,0694		-946,724
1,1-dichloropropanone	-	-	1228,283	395,3406		9,776215
1,1,1trichloropropanone	-	-	591,9	318,8049		-50,2703

Οι νέες καμπύλες βαθμονόμησης είναι οι εξής:

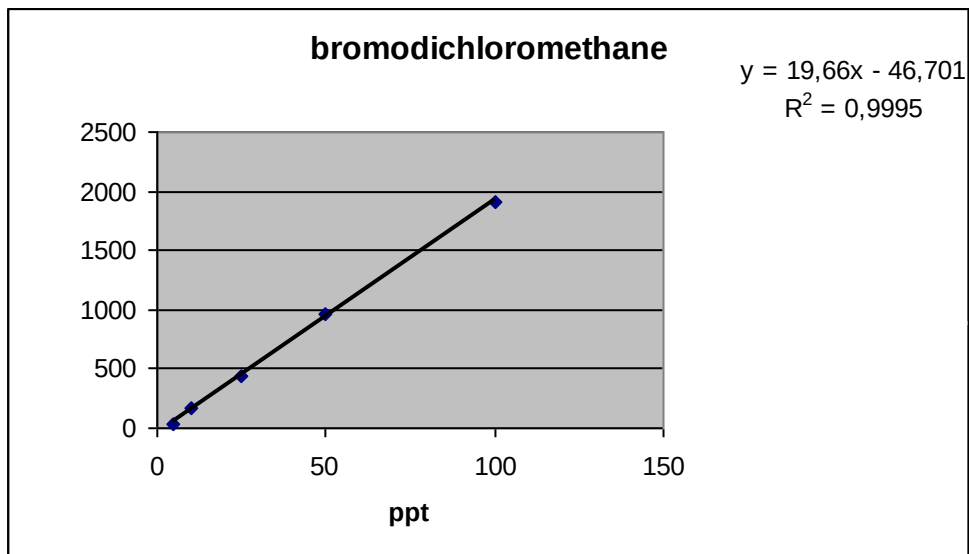
Η νέα καμπύλη βαθμονόμησης για το χλωροφόρμιο:



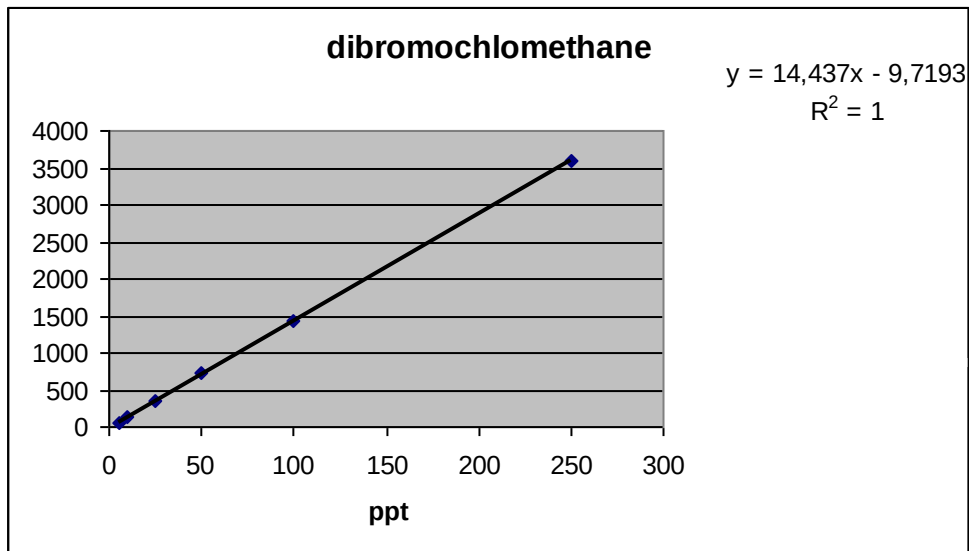
Η νέα καμπύλη βαθμονόμησης για το βρομοφόρμιο:



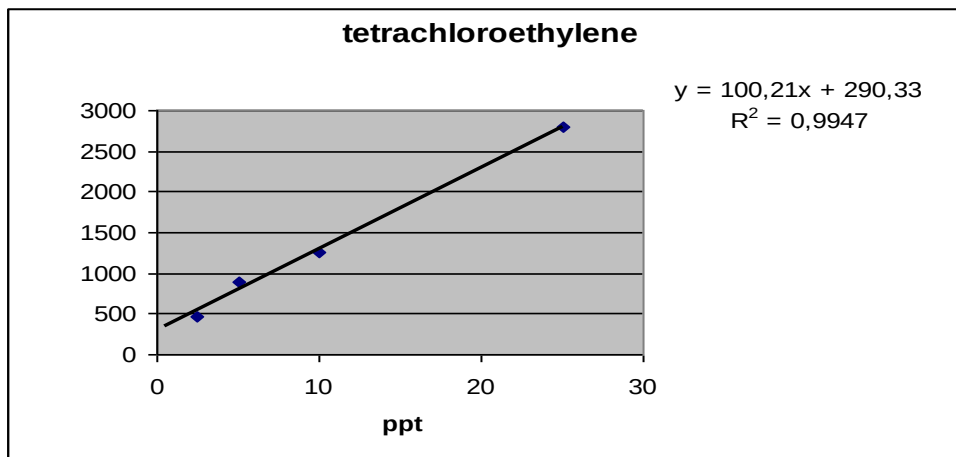
Η νέα καμπύλη βαθμονόμησης για το βρομοδιχλωρομεθάνιο:



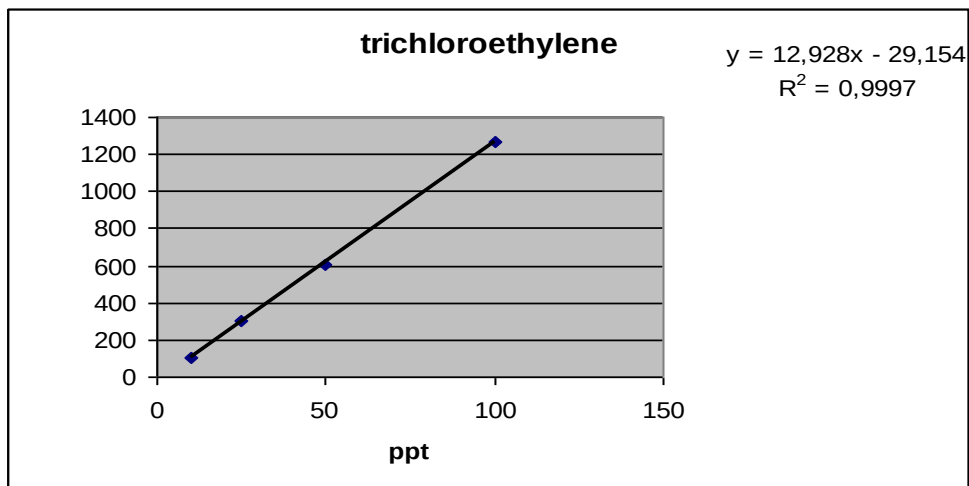
Η νέα καμπύλη βαθμονόμησης για το διβρομοχλωρομεθάνιο:



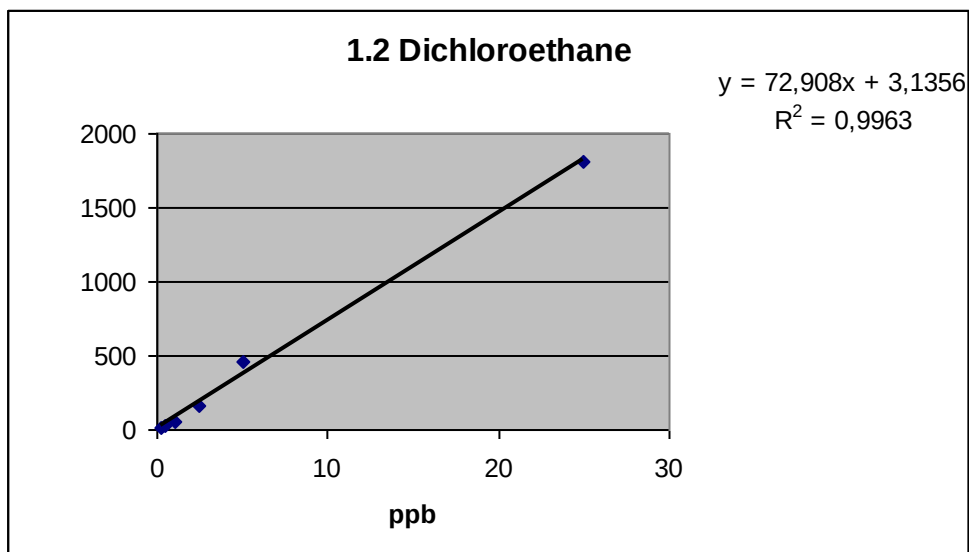
Η νέα καμπύλη βαθμονόμησης για το τετραχλωροαιθυλένιο:



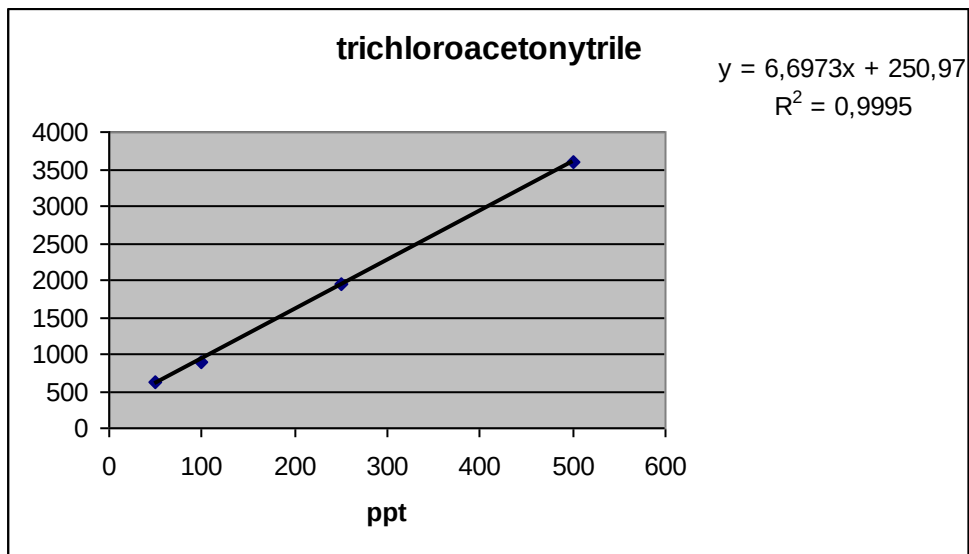
Η νέα καμπύλη βαθμονόμησης για το τριχλωροαιθυλένιο:



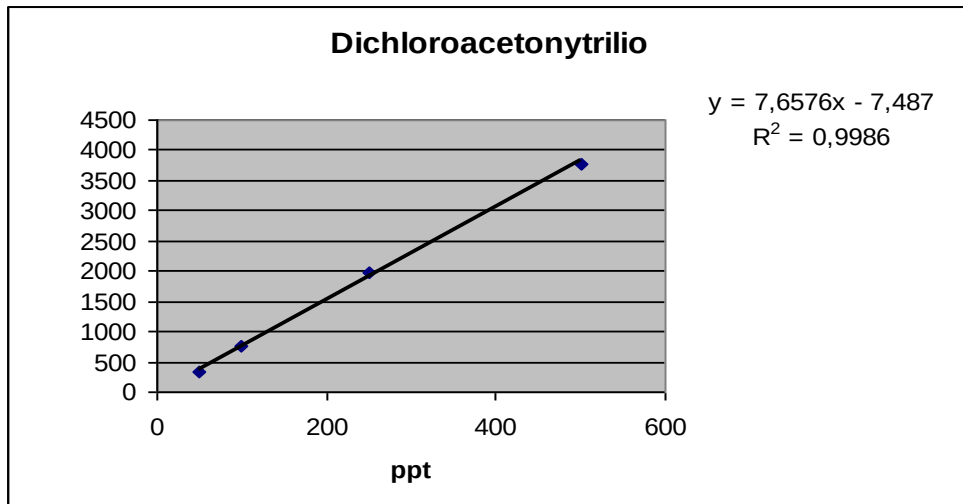
Η νέα καμπύλη βαθμονόμησης για το 1,2 διχλωροαιθάνιο:



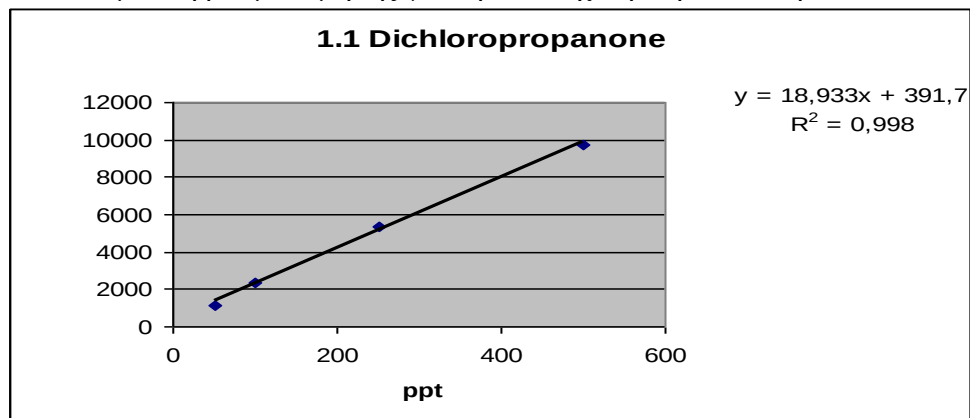
Η νέα καμπύλη βαθμονόμησης για το τριχλωροακετονυτρίλιο:



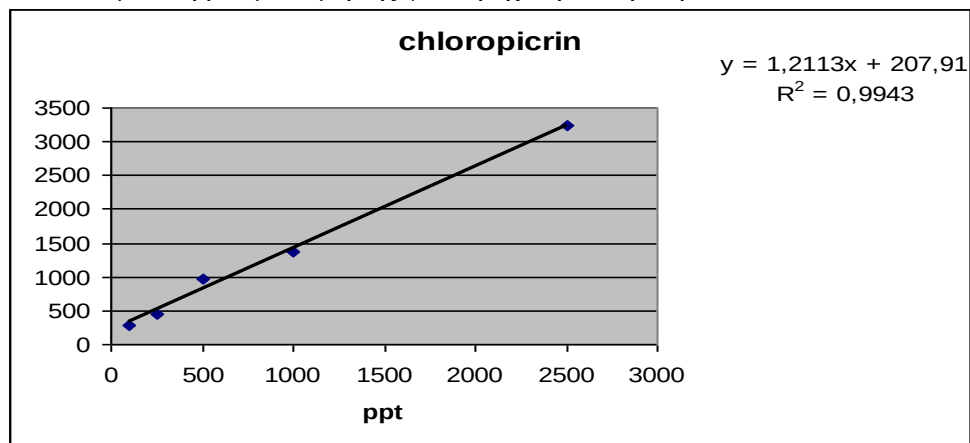
Η νέα καμπύλη βαθμονόμησης για το διχλωροακετονυτρίλιο:



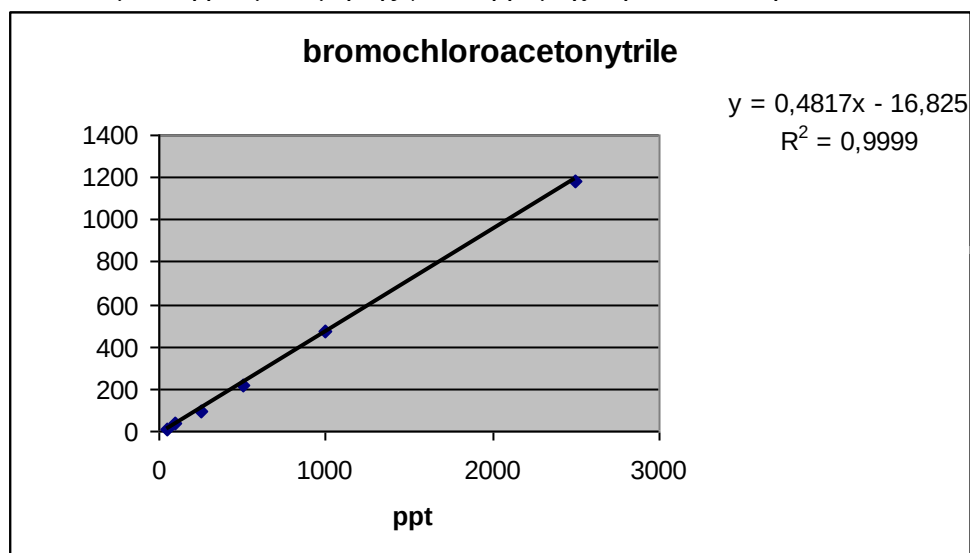
Η νέα καμπύλη βαθμονόμησης για την 1,1 διχλωροπροπανόνη:



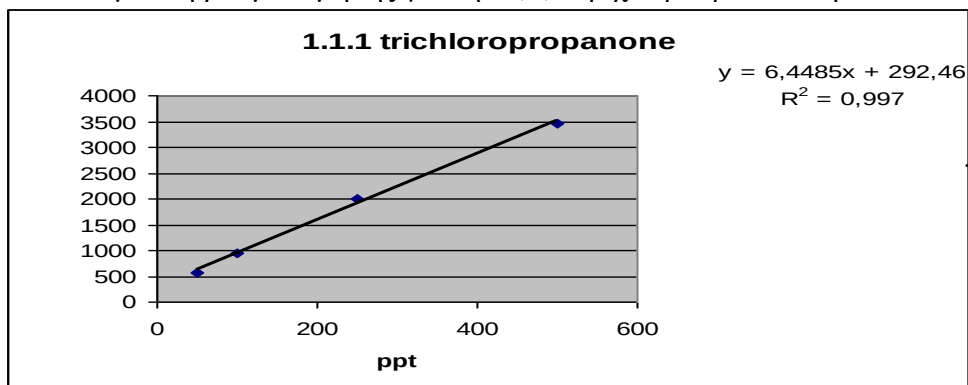
Η νέα καμπύλη βαθμονόμησης για την χλωροπικρίνη:



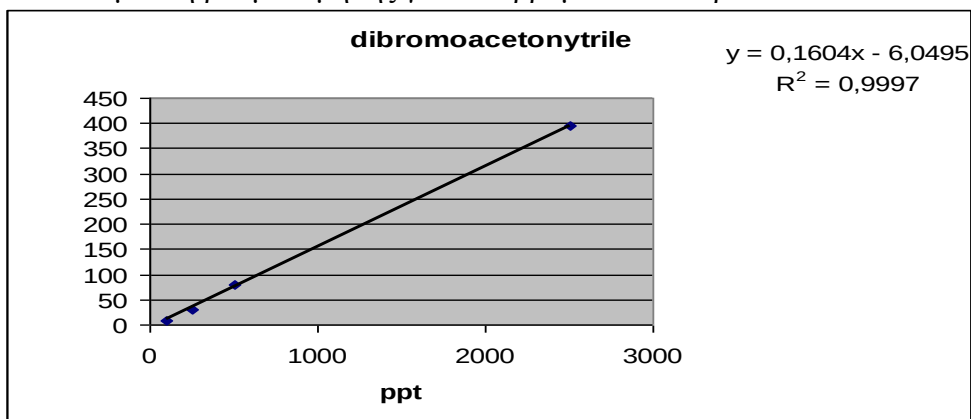
Η νέα καμπύλη βαθμονόμησης για το βρομοχλωροακετονυτρίλιο:



Η νέα καμπύλη βαθμονόμησης για την 1,1,1 τριχλωροπροπανόνη:



Η νέα καμπύλη βαθμονόμησης για το διβρομοακετονυτρίλιο:



Από τις παραπάνω γραφικές παραστάσεις προκύπτουν οι ακόλουθες εξισώσεις ευθείας:

ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ	ΕΞΙΣΩΣΗ ΕΥΘΕΙΑΣ
Chloroform (ppt)	$y=1.0875x+6.2896$
Bromodichloro methane (ppt)	$y=19.66x-46.701$
Dibromochloro methane (ppt)	$y=14.437x-9.7193$
Bromoform (ppt)	$y=6.3385x-22.991$
Trichloroacetonitrile (ppb)	$y=6.6973x+250.97$
Dichloroacetonitrile (ppb)	$y=7.6576x-7.487$
Bromochloroacetonitrile (ppb)	$y=0.4817x-16.825$
Dibromochloroacetonitrile (ppb)	$y=0.1604x-6.0495$
Chloropicrin (ppb)	$y=1.2113x+207.91$
1,1- Dichloropropanone (ppb)	$y=18.933x+207.91$
1,1,1- Trichloropropanone (ppb)	$y=6.4485x+292.46$
1,2-Dichloroethane (ppb)	$y=72.908x+3.1356$
Trichloroethylene (ppb)	$y=12.928x-29.154$
Tetrachloroethylene (ppt)	$y=100.21x+290.33$

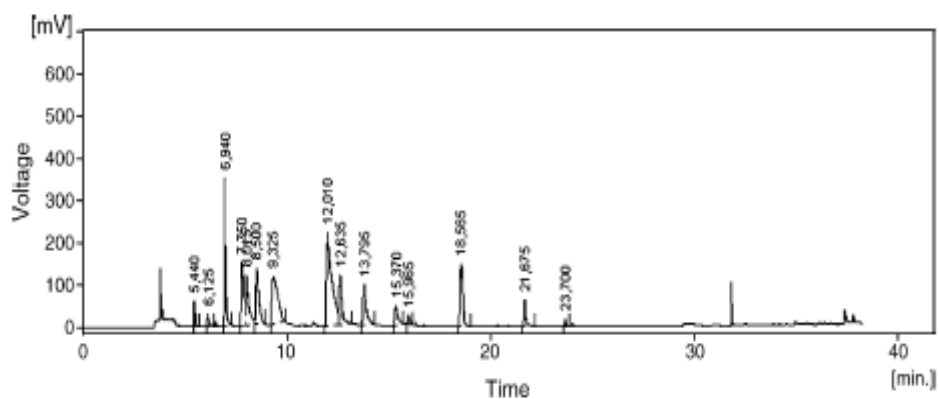
Οργανική ένωση	YDX 9582		YDX 9583		YDX 9584	
	εμβ	conc	εμβ	conc	εμβ	conc
chloroform	21,582	14,06198	87,548	74,72037	40,927	31,85048
bromodichloromethane	564,663	31,09685	1945,868	101,3514	1105,432	58,6029
dibromochloromethane	1977,498	137,6475	4938,217	342,7261	2658,445	184,8143
tetrachloroethylene	254,216	-0,36038	339,353	0,489203	211,567	-0,78598
bromoform	1239,266	199,1413	3326,295	528,4036	1811,821	289,471
trichloroethylene	37,956	5,191058	58,008	6,74211	58,19	6,756188

Οργανική ένωση	YDX 9585		Χλωρ. εκροή		Χλωρ. Εκροή (dil 1/10)	
	εμβ	conc	εμβ	conc	εμβ	conc
chloroform	91,565	78,41416	5431,541	4988,737	1625,861	14892,61
trichloroethylene	74,628	8,027692	1878,505	147,5603	518,762	423,8212
bromodichloromethane	2305,98	119,6684	12443,48	635,3092	5124,742	2630,439
dibromochloromethane	5262,009	365,154	10942,32	758,609	2080,474	1447,803
tetrachloroethylene	387,881	0,973466	32200,83	318,4363	7546,966	724,1429
bromoform	3796,062	602,5168	584,023	95,76619	43,779	105,3404
dichloroacetonitrile	-	-	7143,413	933,8304	667,545	881,519
1,1-dichloropropanone	-	-	2776,664	125,9686	-	-
1,1,1trichloropropanone	-	-	1232,113	145,7165	372,198	123,6536
1,2-dichloroethane	-	-	30,804	0,379497	-	-

trichloroacetonitrile	-	-	44,637	-30,8084	29,154	-33,1202
Οργανική ένωση	Πόσιμο Ηρακλείου		Πόσιμο ηρακλείου (dil 1/10)		Πόσιμο Ρεθύμνου	
	εμβ	conc	εμβ	conc	εμβ	conc
chloroform	29,493	21,33646	16,737	96,06805	702,707	640,3838
bromodichloromethane	185,77	11,82457	10229,09	522,6751	2773,879	717,3398
dibromochloromethane	3245,242	225,4597	78,337	60,99349	23548,74	1631,811
tetrachloroethylene	724,182	4,329428	115,604	-17,436	1991,333	16,97438
bromoform	16853,42	2662,524	1823,022	2912,381	25053,64	3956,241
trichloroethylene	472,812	38,82782	22,501	39,95591	1217,689	96,44516

Οργανική ένωση	Πόσιμο Ρεθύμνου (dil 1/5)		Χλωριωμένη εκροή Ηρακλείου	
	εμβ	conc	εμβ	conc
chloroform	100,891	434,949	2358,681	2163,119
trichloroethylene	224,592	98,13815	2010,693	157,7852
bromodichloromethane	2773,879	717,3398	5985,06	306,8037
dibromochloromethane	10706,16	3711,254	2848,145	197,9542
tetrachloroethylene	661,579	661,579	2244,154	19,4973
bromoform	11719,18	9262,576	706,9	115,152
dichloroacetonitrile	-	-	2691,071	352,4026
1,1-dichloropropanone	-	-	824,263	22,84704
1,1,1trichloropropanone	-	-	162,18	-20,2031

Ένα τυπικό χρωματογράφημα των 14 ουσιών που προσδιορίζονται με αυτή τη μέθοδο παρουσιάζεται στο Σχήμα B1.[2]



Σχήμα B1. Χρωματογράφημα με HS-SPME-GC-ECD των 14 αλογονομένων πτητικών ενώσεων. Στα 12.0 min είναι το εσωτερικό πρότυπο. Οι συγκεντρώσεις των ουσιών είναι: 1 µg/L αλογονομένα ακετονιτρίλια, 0.1 µg/L THMs, 0.01 µg/L PCE, 0.25 µg/L TCE, 5 µg/L 1,2-DCA and 1 µg/L I.S.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ

ΙΟΝΤΙΚΗ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ:

Πίνακας : Συγκεντρώσεις των προτύπων διαλυμάτων 0.05-3 ppm των ανιόντων και οι αντίστοιχες εξισώσεις των ευθειών βαθμονόμησης

Ανιόν	Συγκέντρωση (ppm)	Εμβαδό	Εξίσωση Ευθείας
F ⁻	0.6	960.3	$y = 1.6 x - 69.48$
	0.9	1363.8	
	2.0	3009.5	
	3.0	4827.9	
F ⁻	0.05	195.3	$y = 1.34 x + 138.2$
	0.1	301.5	
	0.2	416.6	
	0.3	502.3	
	0.6	960.3	
Cl ⁻	0.6	1252.1	$y = 1.47 x + 402.5$
	0.9	1776.3	
	2.0	3311.5	
	3.0	4822.4	
Br ⁻	0.1	54.8	$y = 0.52 x - 6.92$
	0.2	98.5	
	0.3	131.1	
	0.6	312.2	
NO ₃ ⁻	0.6	334.5	$y = 0.6 x - 32.88$
	0.9	536.6	
	2.0	1134.3	
	3.0	1820.1	
PO ₄ ³⁻	0.6	205.8	$y = 0.31 x + 20.1$
	0.9	298.5	
	2.0	645.1	
	3.0	949.7	

Πίνακας : Συγκεντρώσεις των προτύπων διαλυμάτων 2.5-160 ppm των ανιόντων και οι αντίστοιχες εξισώσεις των ευθειών βαθμονόμησης

Ανιόν	Συγκέντρωση (ppm)	Εμβαδό	Εξίσωση Ευθείας
Cl ⁻	2.5	156.9	$y = 88.7 x - 176.08$
	5.0	328.3	
	10.0	693.3	
	20.0	1323.5	
	40.0	3080.1	
	80.0	6201.1	
	120.0	9955.0	
NO ₃ ⁻	2.5	83.2	$y = 38.54 x - 113.199$
	5.0	169.1	
	10.0	357.0	
	20.0	610.4	
	40.0	1269.9	
	80.0	2747.1	
	120.0	4540.3	
	160.0	6179.8	
PO ₄ ³⁻	2.5	50.2	$y = 18.89 x - 39.54$
	5.0	80.9	
	10.0	168.8	
	20.0	321.3	
	40.0	684.1	
	80.0	1333.8	
	120.0	2318.4	
	160.0	2991.4	
SO ₄ ²⁻	5.0	206.3	$y = 49.87 x - 162.88$
	10.0	427.3	
	20.0	791.5	
	40.0	1783.5	
	80.0	3545.6	
	120.0	5874.3	
	160.0	7926.6	

Με βάση τις παραπάνω καμπύλες βαθμονόμησης προκύπτουν οι εξής πίνακες αποτελεσμάτων:

δείγμα	FAnions8'	concentration (ppb)	F-Anions2'	concentration (ppm)
YDX9202	583,8	408,3	-	-
YDX9203	291,61	225,68125	-	-
YDX9204	470,1	337,2375	-	-
YDX9205	499,1	355,3625	-	-
Χλωριωμένη εκροή	461	331,55	-	-

δείγμα	Cl Anions2'	concentration (ppm)	Cl- Anions8'	concentration (ppb)
YDX9202	826,8	12,11529633	-	-
YDX9203	841,5	12,29287975	-	-
YDX9204	842,2	12,3013361	-	-
YDX9205	852,5	12,4257653	-	-
Χλωριωμένη εκροή	7119,2	88,13066274	-	-

δείγμα	Br- Anions2'	concentration (ppm)	Br- Anions8'	concentration (ppb)
YDX9202	-	-	-	-
YDX9203	-	-	-	-
YDX9204	-	-	-	-
YDX9205	-	-	-	-
Χλωριωμένη εκροή	-	-	266	529,7273

δείγμα	NO3- Anions2'	concentration (ppm)	NO3- Anions8'	concentration (ppb)
YDX9202	-	-	1337,5	2283,967
YDX9203	-	-	1231,2	2106,8
YDX9204	-	-	1233,9	2111,3
YDX9205	-	-	1286,5	2198,967
Χλωριωμένη εκροή	871,1	25,53967307	-	-

δείγμα	PO43- Anions2'	concentration (ppm)	PO43- Anions8'	concentration (ppb)
YDX9202	0.20	2,09317099	-	-
YDX9203	-	-	-	-
YDX9204	-	-	-	-
YDX9205	-	-	-	-
Χλωριωμένη εκροή	240,4	14,81948121	-	-

δείγμα	SO42- Anions2'	concentration (ppm)	SO42- Anions8'	concentration (ppb)
YDX9202	567,5	14,04377648	-	-
YDX9203	559,8	13,88844059	-	-
YDX9204	564,7	13,9872907	-	-
YDX9205	548,7	13,66451483	-	-
Χλωριωμένη εκροή	2688,6	56,83377043	-	-

δείγμα	F- Anions2'	concentration (ppm)	F- Anions8'	concentration (ppb)
YDX9489	-	-	591,5	413,1125
YDX9490	-	-	552,5	388,7375
YDX9491	-	-	633,4	439,3
YDX9492	-	-	673	464,05
Χλωριωμένη εκροή	-	-	766,4	522,425

δείγμα	Cl Anions2'	concentration (ppm)	Cl- Anions8'	concentration (ppb)
YDX9489	919	13,22911885	-	-
YDX9490	929,3	13,35354804	-	-
YDX9491	855,3	12,45959071	-	-
YDX9492	924,7	13,29797772	-	-
Χλωριωμένη εκροή	9042,3	111,3626809	-	-

δείγμα	Br- Anions2'	concentration (ppm)	Br- Anions8'	concentration (ppb)
YDX9489	-	-	64,2	71,09091
YDX9490	-	-	68,5	80,86364
YDX9491	-	-	-	-
YDX9492	-	-	-	-
Χλωριωμένη εκροή	-	-	127	213,8182

δείγμα	NO3- Anions2'	concentration (ppm)	NO3- Anions8'	concentration (ppb)
YDX9489	-	-	1247,3	2133,633
YDX9490	-	-	1417,2	2416,8
YDX9491	-	-	1368,1	2334,967
YDX9492	-	-	1203,5	2060,633
Χλωριωμένη εκροή	861,5	25,29058121	-	-

δείγμα	PO43- Anions2'	concentration (ppm)	PO43- Anions8'	concentration (ppb)
YDX9489	-	-	-	-
YDX9490	-	-	-	-
YDX9491	-	-	-	-
YDX9492	-	-	-	-
Χλωριωμένη εκροή	96,3	7,191106406	1734,6	5530,684

δείγμα	SO42- Anions2'	concentration (ppm)	SO42- Anions8'	concentration (ppb)
YDX9489	660,5	15,91991124	-	-
YDX9490	646,4	15,635465	-	-
YDX9491	454,3	11,76013718	-	-
YDX9492	667,2	16,05507363	-	-
Χλωριωμένη εκροή	3875,9	80,78575751	-	-

δείγμα	F- Anions2'	concentration (ppm)	F- Anions8'	concentration (ppb)
YDX 9582	-	-	598,9	417,7375
YDX9583	-	-	457,8	329,55
YDX9584	-	-	500	355,925
YDX9585	-	-	567,3	397,9875
Χλωριωμένη εκροή	-	-	436,5	316,2375

δείγμα	Cl Anions2'	concentration (ppm)	Cl- Anions8'	concentration (ppb)
YDX 9582	855	12,45596656	-	-
YDX9583	820,9	12,04402136	-	-
YDX9584	876,3	12,71328131	-	-
YDX9585	878,9	12,74469062	-	-
Χλωριωμένη εκροή	8247,7	101,763512	-	-

δείγμα	Br- Anions2'	concentration (ppm)	Br- Anions8'	concentration (ppb)
YDX9582	-	-	110,1	175,4091
YDX9583	-	-	-	-
YDX9584	-	-	-	-
YDX9585	-	-	-	-
Χλωριωμένη εκροή	-	-	78	102,4545

δείγμα	NO3- Anions2'	concentration (ppm)	NO3- Anions8'	concentration (ppb)
YDX9582	-	-	1183,2	2026,8
YDX9583	-	-	1162,5	1992,3
YDX9584	-	-	1211,3	2073,633
YDX9585	-	-	1266,9	2166,3
Χλωριωμένη εκροή	1614,4	44,8261287	-	-

δείγμα	PO43- Anions2'	concentration (ppm)	PO43- Anions8'	concentration (ppb)
YDX9582	-	-	-	-
YDX9583	-	-	-	-
YDX9584	-	-	-	-
YDX9585	-	-	-	-
Χλωριωμένη εκροή	85,5	6,619375331	2040,2	6516,49

δείγμα	SO42- Anions2'	concentration (ppm)	SO42- Anions8'	concentration (ppb)
YDX9582	601,7	14,73370991	-	-
YDX9583	609	14,8809764	-	-
YDX9584	617,9	15,06052048	-	-
YDX9585	613,4	14,96973976	-	-
Χλωριωμένη εκροή	3215,7	67,46721808	-	-

δείγμα	F- Anions2'	concentration (ppm)	F- Anions8'	concentration (ppb)
Πόσιμο Ηρ.	-	-	120,3	118,6125
Πόσιμο Ρεθ.	-	-	301,9	232,1125
Χλωριωμένη εκροή Ηρ.	-	-	442,8	320,175

δείγμα	Cl Anions2'	concentration (ppm)	Cl- Anions8'	concentration (ppb)
Πόσιμο Ηρ.	25118,9	305,5761193	-	-
Πόσιμο Ρεθ.	5311,4	66,29152673	-	-
Χλωριωμένη εκροή Ηρ.	21767,2	265,0858924	-	-

δείγμα	Br- Anions2'	concentration (ppm)	Br- Anions8'	concentration (ppb)
Πόσιμο Ηρ.	-	-	763	1659,273
Πόσιμο Ρεθ.	-	-	65,7	74,5
Χλωριωμένη εκροή Ηρ.	-	-	405,6	847
δείγμα	NO3- Anions2'	concentration (ppm)	NO3- Anions8'	concentration (ppb)
Πόσιμο Ηρ.	180,9	7,631006746	3499,2	5886,8
Πόσιμο Ρεθ.	173,5	7,438998443	3342,9	5626,3
Χλωριωμένη εκροή Ηρ.	221,6	8,687052413	4475,4	7513,8

δείγμα	PO43- Anions2'	concentration (ppm)	PO43- Anions8'	concentration (ppb)
Πόσιμο Ηρ.	-	-	-	-
Πόσιμο Ρεθ.	-	-	-	-
Χλωριωμένη εκροή Ηρ.	54,3	4,967707782	1160	3677,135

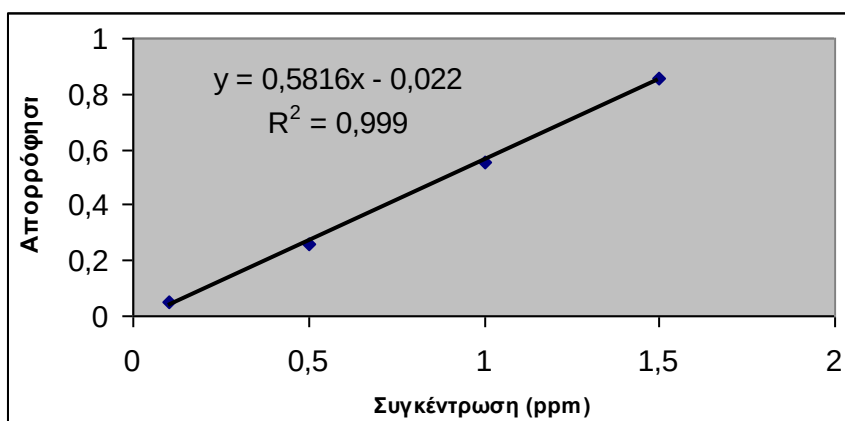
δείγμα	SO42- Anions2'	concentration (ppm)	SO42- Anions8'	concentration (ppb)
Πόσιμο Ηρ.	4269,1	88,71797458	-	-
Πόσιμο Ρεθ.	6292,9	129,5450878	-	-
Χλωριωμένη εκροή Ηρ.	7407,7	152,0344967	-	-

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ

N-NH₄⁺ 0.013-3.86 ppm

Πίνακας 1: Μέτρηση απορρόφησης των NH₄⁺ για συγκεντρώσεις 0.013-3.86 ppm

Συγκέντρωση (ppm)	Απορρόφηση
0.1	0.047
0.5	0.258
1	0.551
1.5	0.859



ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ε

ΜΕΤΡΗΣΗ TOC

ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΡΩΤΗ ΣΕΙΡΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

TOC : καμπύλη αναφοράς $\psi=3698,2x + 128,8$

Δείγματα	Τιμές TOC (ppm)
YDX9202	4.3
YDX9203	0.3
YDX9204	0.2
YDX9205	0.3
Chlorinated	9.0

ΓΙΑ ΤΗΝ ΔΕΥΤΕΡΗ ΣΕΙΡΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

TOC: καμπύλη αναφοράς $\psi=3698,2x + 128,8$

Δείγματα	Τιμές TOC
YDX9489	0.7
YDX9490	1.3
YDX9491	1
YDX9492	1.5
Chlorinated	11.3

ΓΙΑ ΤΗΝ ΤΡΙΤΗ ΣΕΙΡΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

TOC: καμπύλη αναφοράς $\psi=3698,2x + 128,8$

Δείγματα	Τιμές TOC
YDX9582	0.3
YDX9583	0.4
YDX9584	0.5
YDX9585	0.3
Chlorinated	10.1

Ηράκλειο Ρέθυμνο

TOC: καμπύλη αναφοράς $\psi=3698,2x + 128,8$

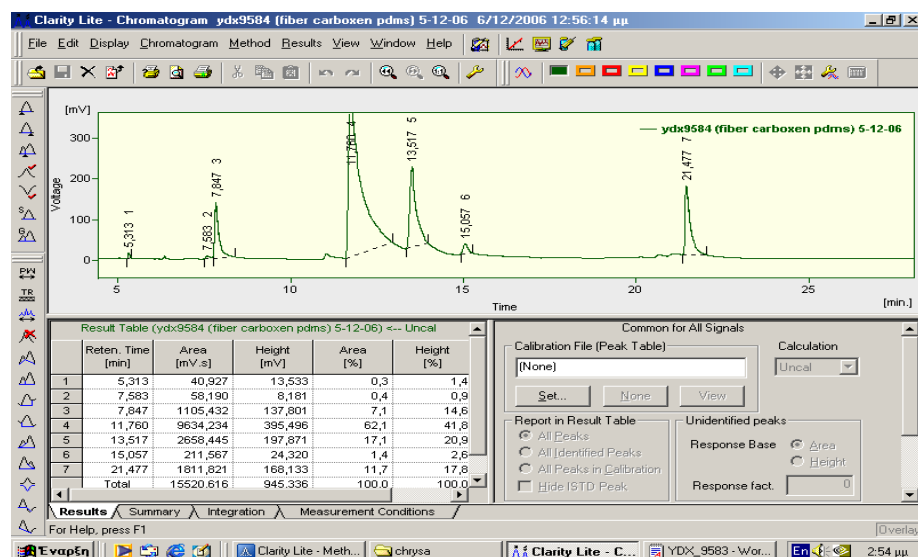
Δείγματα	Τιμές TOC
Πόσιμο νερό Ηρακλείου	0,9
Πόσιμο νερό Ρεθύμνου	0,8
Χλωριωμένη εκροή Ηρακλείου	9,9

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ζ

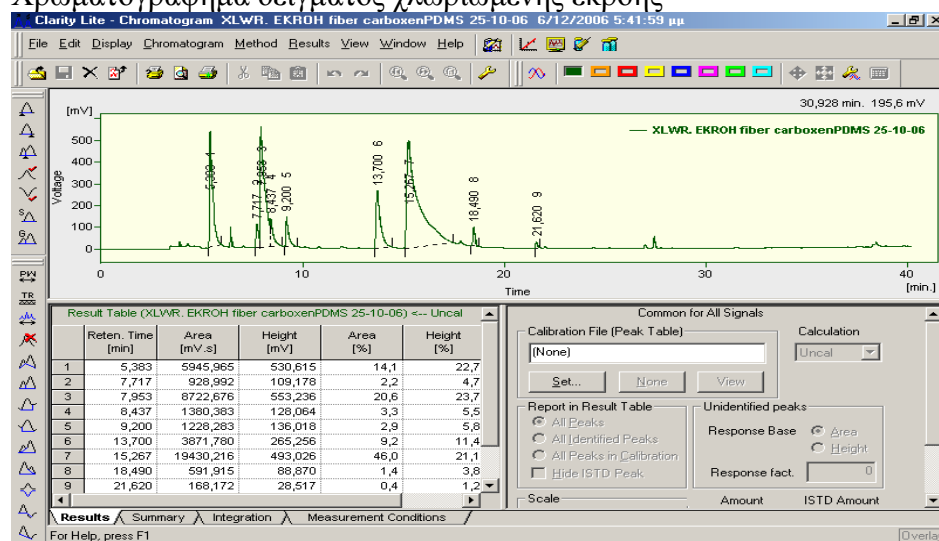
Τυπικά παραδείγματα χρωματογραφημάτων

Για την εύρεση των συγκεντρώσεων των οργανοχλωριωμένων παραγώγων χρησιμοποιήσαμε το υπολογιστικό πρόγραμμα **Clarity Lite**.

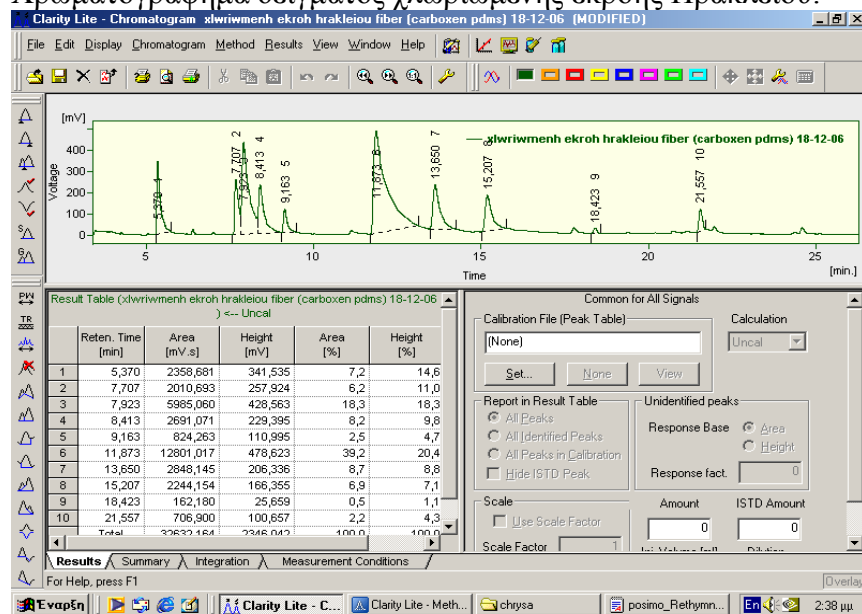
Για το δείγμα 9584 (πόσιμο νερό). Η διαδικασία είναι η ολοκλήρωση και μετά εμβαδοποίηση και μέτρηση των συγκεντρώσεων.



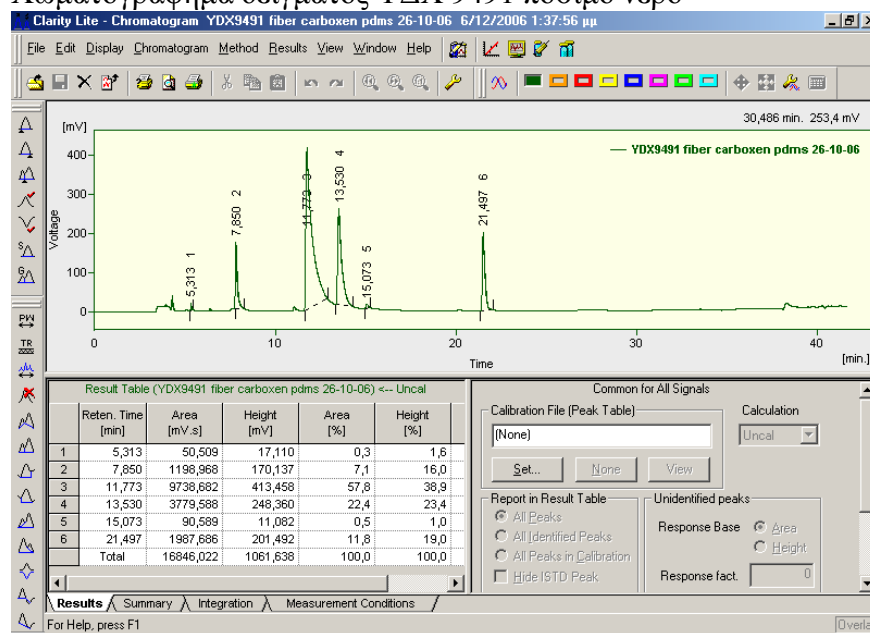
Χρωματογράφημα δείγματος χλωριωμένης εκροής



Χρωματογράφημα δείγματος χλωριωμένης εκροής Ηρακλείου:



Χρωματογράφημα δείγματος ΥΔΧ 9491 πόσιμο νερό



ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Η

Παρενέργειες από την χρήση χλωρίου:

Το χλώριο εξασφαλίζει απολυμαντική δράση, σε περίπτωση περιορισμένης επιμολύνσεως και χρησιμεύει ως άμεσος δείκτης της καλής ποιοτικής κατάστασης του νερού, εφόσον σε περίπτωση μολύνσεως θα εμφανιστεί το δραστικό χλώριο. Όμως εκτός από την θετική πλευρά της συγκεκριμένης διαδικασίας απολύμανσης υπάρχει και η αρνητική η οποία οφείλεται κυρίως σε παρενέργειες που μπορεί να επιφέρει το χλώριο. Αυτές οφείλονται στην ιδιότητα που έχει το χλώριο να αντιδρά με οργανικές και ανόργανες ενώσεις με αποτέλεσμα τον σχηματισμό αλογονοφορμίων, οι οποίες είναι καρκινογόνες ενώσεις.

Η εξέλιξη της τεχνολογίας οδήγησε σε καλύτερες μεθόδους ανίχνευσης των παραπροϊόντων της χλωρίωσης. Χημικές ουσίες διαλυμένες στο νερό (π.χ. χουμικά, φουλβικά ή υδρόφιλα οξέα, αμινοξέα και υδατάνθρακες) είναι δυνατόν να αντιδρούν με το χλώριο και να δημιουργηθούν τριαλομεθάνια (π.χ. χλωροφόρμιο). Η ανησυχία για τις πιθανές επιπτώσεις των τριαλομεθανίων στην ανθρώπινη υγεία, άρχισε με την υπόθεση ότι το χλωροφόρμιο είναι καρκινογόνο. Σήμερα όμως μελετώνται και άλλες παρενέργειες (στερεότητα, επίδραση στα νεφρά ή το συκώτι, επίδραση στο νεφρικό ή αιμοποιητικό σύστημα). Η εκτίμηση της καρκινογένεσης από τη χρήση χλωριωμένου νερού γίνεται με επιδημιολογικές μελέτες και με πειράματα σε πειραματόζωα. Η επιδημιολογική μελέτη παρουσιάζει δυσκολίες, διότι δεν υπάρχουν επαρκή στοιχεία για την χρόνια κατανάλωση νερού με τριαλομεθάνια, ενώ παράγοντες όπως κάπνισμα, άγχος, διατροφή, μόλυνση ατμόσφαιρας ή συνθήκες εργασίας πρέπει να αξιολογηθούν.